Zum Titelbild des Jahrgangs 1990

Makroskopische Quasikristalle

Von P. Kramer und H.-R. Trebin*)

Fünf Jahre ist es her, daß Dan Shechtman (Technion, Haifa) an der Metallegierung $Al_{86}Mn_{14}$ ein scharfes Elektronenbeugungsmuster mit Ikosaedersymmetrie fand. Weitreichende Ordnung, dokumentiert durch Bragg-Reflexe, und nicht-kristallographische Ikosaedersymmetrie mit fünfzähligen Achsen haben die Struktur-Physiker in den Jahren seither veranlaßt, eine Fülle von Modellen für atomare Anordnungen zu entwickeln, die zwischen den periodischen klassischen Kristallen mit Fernordnung und den nur nahgeordneten amorphen Strukturen liegen.

Erste Modellvorstellungen entnahm man den Penrose-Mustern. Sie bilden in zwei Raumdimensionen eine lückenlose Überdeckung der Ebene mit zwei Arten von Zellen in der Form einer spitzen und einer stumpfen Raute. Die Winkel zwischen allen Paaren von Rautenkanten sind ganzzahlige Vielfache von $\pi/5$. Die Rauten müssen nach genauen Anpaßregeln aneinandergelegt werden. Eine andere, äquivalente Konstruktionsmethode erhält man durch Projektion: Ein fünfdimensionales hyperkubisches Gitter wird von einer Ebene so geschnitten, daß die Projektionen der fünf kanonischen Basisvektoren in diese Ebene von einem Punkt zu den Ecken eines Pentagons weisen. Das Penrose-Muster besteht dann aus Projektionen von ausgewählten zweidimensionalen Begrenzungen der Hyperkuben in diese Ebene. In der Streifen-Projektionsmethode [1] führt man einen Hyperkubus parallel zur Schnittebene auf einem Streifen durch das Gitter und wählt alle Zwei-Flächen in diesem Streifen für die Projektion (vgl. Abb. 1).

Eine Füllung des dreidimensionalen Raumes findet man auf analoge Weise: Ein sechsdimensionales hyperkubisches Gitter wird durch einen dreidimensionalen Raum so geschnitten, daß die Projektionen der sechs Basisvektoren im Schnittraum zu sechs fünfzähligen Eckpunkten des Ikosaeders weisen. Man erhält durch Projektion ausgewählter dreidimensionaler Begrenzungen ein Muster

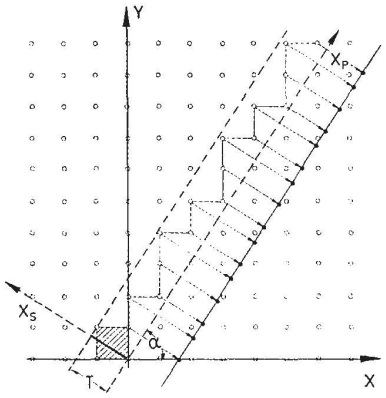

Abb. 1: Konstruktion eines Penrose-Musters mit der Projektionsmethode, vereinfacht dargestellt für den Fall der Dimension $d = 1$. Aus einem hyperkubischen Gitter (hier $d = 2$) wird ein Streifen herausgeschnitten, berandet durch die gestrichelten Linien mit irrationaler Steigung $\tan \alpha$. Alle voll im Streifen liegenden Begrenzungsflächen der Kuben (hier die Kanten der Quadrate) werden auf eine Ebene ($d = 1$) projiziert, so daß diese schließlich mit mehreren Zelltypen aperiodisch überdeckt ist.

oder Quasigitter aus zwei Typen von Rhomboedern mit einem ikosaedrischen Fourier-Spektrum. Der Schnitt erfordert in bezug auf die Basisvektoren irrationale Steigungen, die durch Vielfache der goldenen Schnittzahl $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ charakterisiert sind. Daher ist das entstehende Muster nicht periodisch, sondern nur quasiperiodisch. Wird aber τ durch eine rationale Zahl approximiert, so ergeben sich periodische Projektionen, die dann auch „rationale Approximanten" genannt werden.

In dem dreidimensionalen Muster oder Quasigitter finden sich immer wieder Gruppen aus zwanzig Rhomboedern, die sich zu einem rhombischen Triakontaeder zusammenfügen. Diesen Körper mit ikosaedrischer Symmetrie und dreißig rautenförmigen Flächen hat Kepler zuerst gefunden; Kowalewski erkannte ihn 1938 als Projektionsschatten des sechsdimensionalen Hyperkubus.

Während die ersten ikosaedrischen Phasen im Spinn-Schmelzverfahren hergestellt wurden und nur wenige Mikrometer maßen, ist es ab 1986 gelungen, millimetergroße Proben der ternären Mischung Al_6CuLi_3 zu ziehen [2, 3], die nun tatsächlich in Triakontaederform wachsen. Besonders schön ausgeprägte „Quasi-Einkristalle" konnte das Forschungszentrum von Pechiney züchten. Bilder von ihnen zeigt das Titelblatt der Physikalischen Blätter in diesem Jahr und Abb. 2. Wenn, wie bei periodischen Kristallen, die Morphologie zurückschließen läßt auf die Mikrostruktur, so muß die Atomanordnung in dieser Legierung Strukturelemente der ikosaedrischen Raumfüllung tragen. Inzwischen wurden auch andere Legierungen wie z. B. GaMn in größeren Formen gezogen; sie zeigen Pentagon-Dodekaeder-Morphologie. Das Dodekaeder ist dual zum Ikosaeder und teilt dessen Symmetrie.

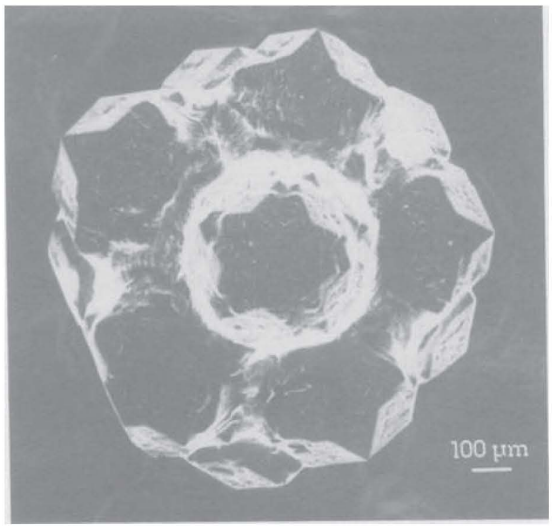

Abb. 2 und Titelbild des Jahrgangs 1990: Ikosaedrische Quasikristalle des Al_6CuLi_3, gezogen aus der Schmelze am Forschungszentrum Pechiney, Frankreich. Die Aufnahme im Rasterelektronenmikroskop zeigt die Form des von 30 Rhomben begrenzten Keplerschen Triakontaeders: Die 5- bzw. 3-zähligen Achsen durchstoßen die gemeinsamen Eckpunkte von je 5 bzw. 3, die 2-zähligen Achsen die Mittelpunkte von je einem der Rhomben. (Foto: Pechiney).

* *Prof. Dr. Peter Kramer, Institut für Theoretische Physik der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 14, 7500 Tübingen. Prof. Dr. Hans-Rainer Trebin, Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57/V1, 7000 Stuttgart 80.*

0031–9279/90/0101–0018 $ 02.50/0 – © Physik-Verlag GmbH, D-6940 Weinheim, 1990

Endliche Breiten der Elektronen-Beugungsmaxima sowie hohe Werte für den elektrischen Widerstand deuten allerdings darauf hin, daß in Quasikristallen noch lokale Unordnung vorliegt. Grund hierfür können eingefrorene Versetzungen sein. In Quasikristallen sind Versetzungen schwer beweglich, da sie wie ein Polaron von neuen Defekttypen – linienförmigen Stapelfehlern – begleitet sind. Durch die Störungen werden vermutlich typische Quasikristalleigenschaften, z. B. die vorhergesagten fraktalen elektronischen Energiebänder, noch verdeckt.

Daher hat kürzlich die Ankündigung Aufsehen erregt, daß mit Legierungen aus $Al_{65}Cu_{20}Ru_{15}$ und $Al_{65}Cu_{20}Fe_{16}$ Quasikristalle gezogen werden konnten, deren Beugungsbilder schärfer sind als die instrumentelle Auflösung [4]. Es besteht die Hoffnung, in diesen Systemen die typischen Quasikristalleigenschaften aufzuspüren und Defekte kontrolliert herzustellen.

Am AlCuFe hat man inzwischen schon mehrere spektakuläre Beobachtungen gemacht: Die Einkristalle, die Frans Spaepen von der Harvard-Universität synthetisiert hat, erscheinen im Rasterelektronenmikroskop als ein Gebirge von aneinandergeklebten Pentagon-Dodekaedern (Abb. 3). Eine Analyse der Winkel ergab, daß einige der Dodekaeder nicht ideal, sondern leicht verzerrt sind, wie man es bei kristallinem Pyrit beobachtet. Spaepen fand nun [5], daß die verzerrten Exemplare rationale Approximanten darstellen mit einem ganzen Spektrum von Approximationen der Zahl τ durch 2, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{3}$.

Trotz der Schärfe der Bragg-Reflexe könnte bei höherer Temperatur in den Quasikristallen eine intrinsische Unordnung vorliegen gemäß der Vorstellung von der „entropischen Stabilisierung" der Quasikristalle [6]. Wenn man die Anpaßregeln lockert, erhöht man zwar die innere Energie, vermehrt aber zugleich die Zahl der möglichen Anordnungen erheblich. Aus der deterministischen Raumfüllung wird eine statistische („Random Tiling"), die Entropie wächst an und kompensiert in der freien Energie $F = U - TS$ den Anstieg der inneren Energie. In der Streifen-Projektionsmethode läßt sich die ungeordnete Raumfüllung bei festgehaltenem Projektionsraum durch Fluktuationen des Streifens um seine Ausgangslage beschreiben. Sind die Fluktuationen beschränkt, so bleibt auch das scharfe Bragg-Spektrum erhalten. Zur Beschreibung der neuen Phase – die keine Anpaßregeln mehr verlangt – werden statistische Theorien der Grenzflächen herangezogen. Die Stabilität und Fernordnung der neuen Phase wurde in zwei Dimensionen in Computersimulation bestätigt ([7] und Referenzen darin). Röntgenstreuexperimente von P. A. Bancel

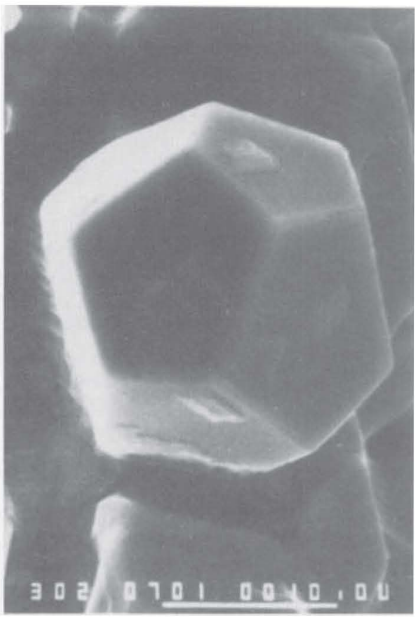

Abb. 3: Flächenzentrierter ikosaedrischer Einkristall aus $Al_{63}Cu_{23.5}Fe_{13.5}$, gewachsen in Form eines Pentagon-Dodekaeders (S. Ebalard und F. Spaepen, Harvard University). Die Strichlänge bedeutet 10 μm.

(IBM, Yorktown Heights) weisen auf eine entropische Stabilisierung von AlCuFe bei höheren Temperaturen hin.

AlCuFe-Quasikristalle zeigen noch eine weitere Besonderheit: Regelmäßige Auslöschungen in den Laue-Diagrammen lassen darauf schließen, daß das hyperkubische Gitter nicht primitiv, sondern flächenzentriert ist. Dies deutet auf eine allgemeinere Beschreibung von Quasikristallen mittels der Kristallographie in höherdimensionalen Räumen hin. Die Streifen-Projektionsmethode führt in der Tat nur auf einen Spezialfall zur Konstruktion quasiperiodischer Funktionen. Allgemeine quasiperiodische Funktionen z. B. für ikosaedrische Quasikristalle stellen dreidimensionale Schnitte durch die Zellen eines Hypergitters dar, die ihrerseits mit einem System dreidimensionaler atomarer Hyperflächenstücke belegt sind. In dieser „Dekoration" der sechsdimensionalen Einheitszelle liegt dann die gesamte Information über die Struktur des Quasikristalls. Französischen Gruppen [8] ist es mit Neutronenstreuung und Kontrastverfahren gelungen, an quasikristallinem AlMnSi das sechsdimensionale Fourier-Spektrum zu bestimmen und daraus atomare Hyperflächen in sechs Dimensionen zu konstruieren. Im Vergleich mit dem eingangs erwähnten Quasigitter besetzen die Atome dann im physikalischen Raum zwar ausgezeichnete Punkte der Rhomboeder, treten dort aber nicht immer, sondern nur mit gewissen, deterministisch bestimmten Häufigkeiten auf.

Klassifikationsversuche der möglichen Anordnungen von atomaren Hyperflächen sind im Gange. André Katz von der Ecole Polytechnique in Palaiseau hat die quasiperiodischen Atomanordnungen eingeteilt in inkommensurabel modulierte periodische Kristalle, denen ein periodisches Gitter zugrundeliegt, in Systeme von sich durchdringenden inkommensurabel modulierten Kristallen „intergrowth structures") und in „echte" Quasikristalle, und er hat gezeigt, wie man mit topologischen Methoden die drei Typen unterscheiden kann [9]. Quasikristallmodelle mit mehreren Zellen, die jeweils feste atomare Dichten tragen, lassen sich durch die Dualisierung der Wigner-Seitz-Zellen allgemeiner Hypergitter konstruieren [10]. Ikosaedrische Quasikristalle von AlCuLi wiederum wurden von Audier und Guyot [11] durch atomare Strukturmodelle beschrieben, in denen feste atomare Cluster-Aggregate in einer Hierarchie von Quasigittern gepackt werden.

Es scheint derzeit, als seien bei Quasikristallen Phasen realisiert, die unterschiedliche Typen von Quasiperiodizität oder deren statistische Varianten darstellen. Ikosaedrische und andere nichtkristallographische Symmetrien prägen diese Phasen von der atomaren Struktur bis zur makroskopischen Form.

Literatur

[1] *K. Urban, P. Kramer* u. *M. Wilkens,* Phys. Bl. **42** (1986) 373.

[2] *B. Dubost, J.-M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort* u. *M. Audier,* Nature **324** (1986) 48.

[3] *K. Urban* u. *H.-R. Nissen,* Phys. Bl. **44** (1988) 144.

[4] *C. A. Guryan* et al., Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 2409.

[5] *F. Spaepen,* erscheint in den Proceedings of the Adriatico Research Conference on Quasicrystals, Triest, Juli 1988.

[6] *Ch. L. Henley,* J. Phys. **A 21** (1988) 1649.

[7] *K. J. Strandburg,* Phys. Rev. **B 40** (1989) 6071.

[8] *J. W. Cahn, D. Gratias* u. *B. Mozer,* J. Phys. (France) **49** (1988) 1225.

[9] *A. Katz,* erscheint in den Proceedings of the Adriatico Research Conference on Quasicrystals, Triest, Juli 1988.

[10] *P. Kramer,* erscheint in: Proc. 3rd Int. Conf. on Quasicrystals and Incommensurate Structures, Vista Hermosa, Mexico, Juni 1989.
P. Kramer u. *M. Schlottmann,* erscheint in J. Phys. **A** (1989).

[11] *M. Audier* u. *P. Guyot,* Phil. Mag. Lett. **58** (1988) 17.