

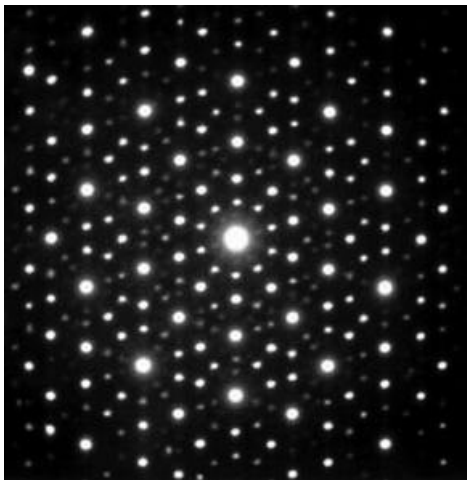
Wykład 4

Kryształy aperiodyczne

Zgodnie z tradycyjnymi przedstawieniami podstawową cechą kryształu jest jego okresowość, która powoduje, że jedynymi możliwymi osiami symetrii w kryształach są osie obrotowe rzędu: 1, 2, 3, 4 i 6. Jednak okazuje się, że w naturze istnieje dość obszerna klasa ciał stałych, która ze względu na utratę symetrii translacyjnej nazywa się grupą *kryształów aperiodycznych*. Aperiodyczne kryształy to są struktury, które nie posiadają symetrii translacyjnej w przestrzeni trzech wymiarowej. Jednak jak okazuje się wszystkie kryształy aperiodyczne można opisać jako struktury okresowe w przestrzeni o odpowiednio wyższym wymiarze. Wtedy rzeczywisty aperiodyczny kryształ otrzymuje się jako rzut tej struktury okresowej na przestrzeń trójwymiarową. To właśnie ogólne podejście do rozważania kryształów aperiodycznych łączy te różne ciała stałe w jedną grupę i usprawiedliwia ich nazwę kryształów. Do grupy kryształów aperiodycznych odnoszą kwazikryształy, struktury modulowane współmiernie i niewspółmiernie oraz (czasami) kompozyty.

Kwazikryształy

W 1984 roku stwierdzono po raz pierwszy, na przykładzie stopu $Al_{0,86}Mn_{0,14}$ możliwość istnienia w ciele stałym osi symetrii piątego rzędu (osi 5). Istnienie ostrych refleksów w dyfraktogramach $Al_{0,86}Mn_{0,14}$ jednoznacznie wskazuje na istnienie w strukturze porządku dalekiego zasięgu, ponieważ to oznacza, że atomy w różnych częściach ciała jednakowo rozpraszają promieni rentgenowskie (rys.4.1).

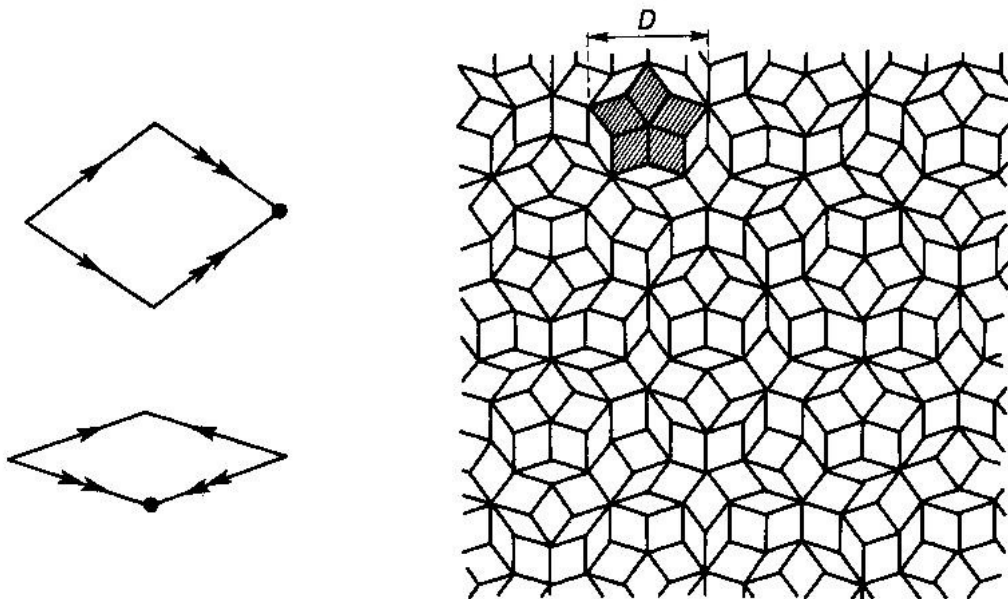


Rys.4.1. Obraz dyfrakcyjny kwazikryształu komórki elementarne.

Później badania wykazały, że w ciałach stałych mogą występować także osie rzędu: 8, 10 i 12. Ciała stałe, wykazujące zabronione dla „klasycznych” kryształów osie symetrii noszą nazwę *kwazikryształów*.

Kwazikryształy, w odróżnieniu od ciał amorficznych i szklistych, są uporządkowane, ale nie posiadają własności translacyjnej, tj. ich strukturę nie można otrzymać dodając do siebie jednakowe „cegły” strukturalne, czyli

Strukturę budowy kwazikryształów można zrozumieć wykorzystując matematyczną **teorię pokryć**. Pokrycia te polegają na wypełnieniu całej płaszczyzny albo całej przestrzeni kilkoma rodzajami figur zastawianych ze sobą zgodnie z zasadami dopasowania. Na rys.4.2 pokazane aperiodycznie pokrycie płaszczyzny, zaproponowane przez Penrose'a. Pokrycie to wykorzystuje dwa rodzaje komórek w kształcie rombów o kątach 36° i 144° („chudy” romb) oraz 72° i 108° („gruby” romb), które należy układać tak, aby zaznaczone na bokach rombów strzałki i oznaczone kropką wierzchołki pokrywały się ze sobą. W nieskończonym pokryciu Penrose'a stosunek liczby „grubych” rombów do ilości „chudych” rombów jest dokładnie równy *złotemu ilorazowi*, czyli liczbie *niewymiernej* – (1,618034...). Właśnie złoty iloraz nieodłącznie jest związany z budową struktury kwazikryształów, ponieważ niewymierność tej liczby nie pozwala wydzielić, podobnie do kryształu, komórkę elementarną zawierającą całkowitą liczbę rombów każdego rodzaju. (W matematyce złotym ilorazem nazywa się rozwiązanie równania $x^2 - x - 1 = 0$).

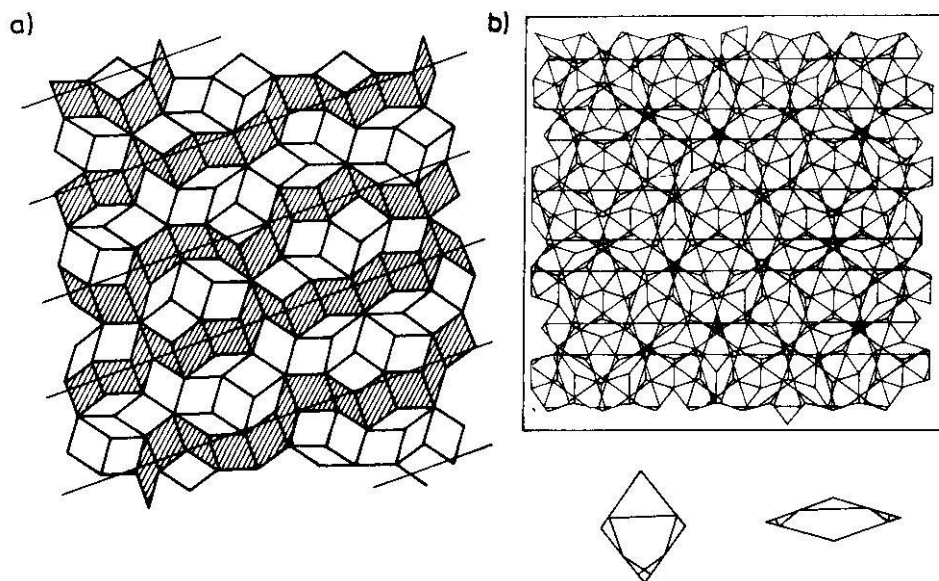


Rys.4.2 Romby wykorzystywane w pokryciu Penrose'a

A zatem pokrycie Penrose'a nie jest pokryciem okresowym - nie istnieją translacje (przemieszczenia), po wykonaniu których pokrycie przechodzi samo w siebie. Jednak w nim istnieje niektóry porządek, ponieważ dowolną wyróżnioną część tego pokrycia można znaleźć w całkowitym pokryciu nieskończenie wiele razy. Z rys.4.2 widać, że pokrycie Penrose'a zawiera osie pięciokrotne, czyli punkty przez które przechodzą osie 5 przy obrocie wokół których o kąt 72° pokrycie przechodzi samo w siebie.

Pokrycie Penrouse'a wykazuje takie cechy jak:

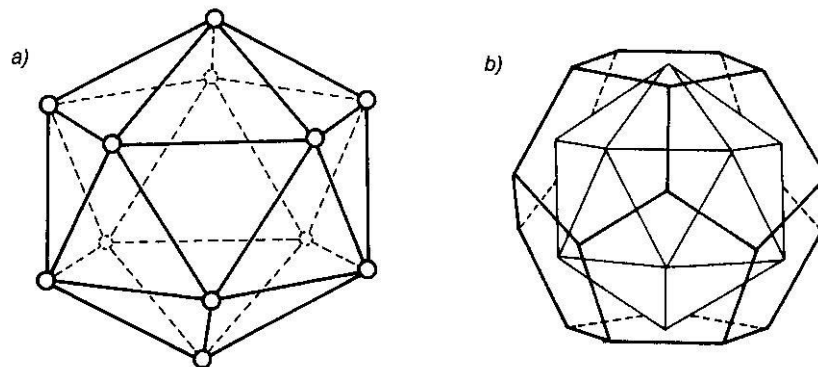
- brak translacyjnej symetrii;
- obecność lokalnych osi symetrii 5 rzędu i 10 rzędu;
- autopodobieństwo – jeżeli zaznaczymy na pokryciu dowolny obszar o średnicy D , to identyczny obszar o takim samym układzie rombów znajduje się najdalej w odległości $2D$ od pierwszego (rys.4.2);
- obecność równoległych linii, które są odpowiednikami płaszczyzn sieciowych kryształów (rys.4.3).



Rys.4.3. Układ równoległych linii występujący w pokryciach Penrouse'a. a) Pasma zakreskowanych rombów o dwóch bokach prostopadłych do narysowanej linii tworzą „płaszczyznę” sieciowe. b) Tak zwana sieć Ammanna o dwóch różnych odległościach między równoległymi liniami

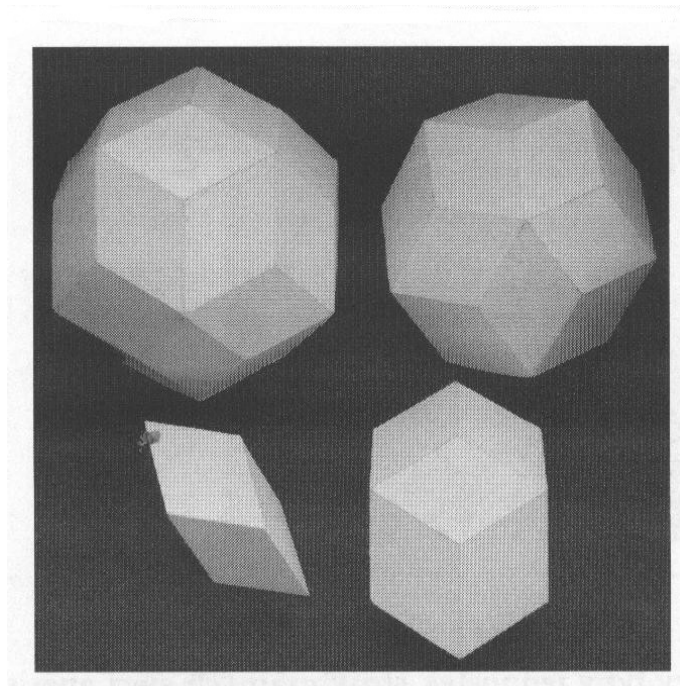
Trójwymiarowe kwazikryształy budują się wykorzystując pokrycia przestrzeni dwoma lub większą liczbą różnych brył geometrycznych: romboedrami, dwunastościanami; dwudziestościanami i trydziestościanami. Większość kwazikryształów na bazie aluminium wykazują symetrię *ikosaedru* (rys.4.4). Bryła ta ma 20 ścian, w postaci trójkątów równobocznych, 12 wierzchołków i 30 krawędzi. Przez środki trójkątów przechodzą osie symetrii trzeciego rzędu. Ich istnieje 10. Przeciwległe wierzchołki łączą osie 5-krotne. Jest ich 6. Istnieje 15 osi 2-krotnych, które przechodzą przez środki przeciwległych krawędzi. Bryła ma również środek inwersji oraz płaszczyznę symetrii.

Ikosaedry nie mogą być elementarnymi komórkami okresowych kryształów, ponieważ szczelnie wypełnić przestrzeń tylko jednymi ikosaedrami nie da się.



Rys.4.4. Przykłady występowania pięciokrotnej osi symetrii. a) Iksaedr. b) Iksaedr wpisany w dwunastościan foremny

Cztery podstawowe jednostki wykorzystywane do opisu wewnętrznej struktury kwazikryształów są przedstawione na rys.4.5.



Rys.4.5. Cztery rodzaje jednostek strukturalnych wykorzystywanych do opisu budowy kwazikryształów. U góry – triakontaedr rombowy i iksaedr rombowy; u dołu – romboedr wydłużony i dodekaedr rombowy

Klasycznym modelem kwazikryształu jednowymiarowego jest łańcuch atomów, odległości między węzłami atomów którego budują się z dwóch odcinków: krótkiego K i długiego D . Odległości między węzłami są tworzone zgodnie z regułą (*złoty podział odcinka*) – długość każdej kolejnej odległości r_{n+1} jest równa sumie dwóch poprzednich

$$r_1 = K, \quad r_2 = D, \quad r_{n+1} = r_n + r_{n-1}, \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (4.1)$$

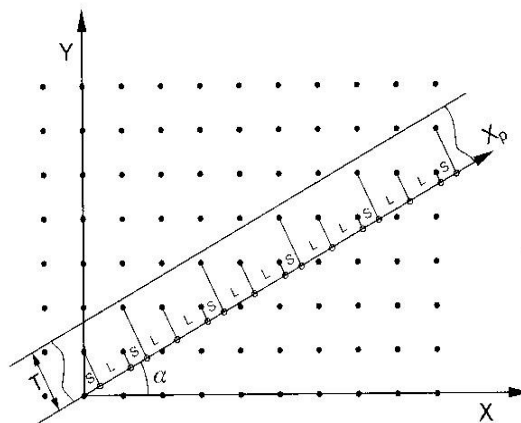
Taki porządek budowy węzłów łańcuchu opisuje sekwencja Fibonacciego

$$K, \quad D, \quad DK, \quad DKD, \quad DKDDK, \quad DKDDKDKD, \quad \dots, \quad (4.2)$$

Okazuje się, że graniczna wartość ilorazu dwóch sąsiednich elementów tego ciągu („złoty iloraz”) jest liczbą irracjonalną Fibonacciego τ

$$\tau = 1,6180339887\dots \quad (4.3)$$

Jednym z szeroko wykorzystywanych metod otrzymywania realnych struktur kwazikrystalicznych jest tzw. metoda *projekcyjna*. Zgodnie z tą metodą kwazikryształy można otrzymać rzutując warstwy translacyjnie inwariantnych (w „klasycznym” sensie) kryształów w przestrzeni sześciowymiarowej na dobrze nam znaną podprzestrzeń trójwymiarowej, w wyniku czego powstaje aperyodyczny kwazikryształ. Ta dość interesująca teoria może być zilustrowana na prostym przykładzie, dokonując projekcji warstwy sieci okresowej w przestrzeni dwuwymiarowej do przestrzeni jednowymiarowej (rys.4.6). Jednowymiarową przestrzeń na tym rysunku przedstawia prosta X_p nachylona pod kątem $\alpha = \arctg A$, gdzie A jest liczbą niewymierną, na przykład $A = \sqrt{5}$. Warstwę o szerokości T tworzy tą warstwę, atomy z której rzutują się na oś X_p . W wyniku tej procedury otrzymujemy na osi X_p punkty, które tworzą jednowymiarową sieć aperyodyczną z różnymi odległościami między sąsiednimi punktami.



Rys.4.6. Projekcja dwuwymiarowej periodycznej sieci na prostą X_p

W przypadku kwazikryształów trójwymiarowych, na przykład ikosaedr można otrzymać rzutując hipersześcian, mający 64 ($2^6 = 64$) naroża na specjalnie zorientowaną przestrzeń trójwymiarową.

Własności fizyczne i zastosowania kwazikryształów

Kwazikryształy są zwykle stopami pierwiastków metalicznych. Jednak fizyczne własności kwazikryształów różnią się od własności innych metalicznych układów.

Rezystancja elektryczna metali rośnie ze wzrostem temperatury, koncentracji domieszek i strukturalnych defektów. Natomiast *rezystancja elektryczna kwazikryształów* w odróżnieniu od metali zmniejsza się ze wzrostem temperatury i koncentracji strukturalnych defektów. Kwazikryształy nie są ani izolatorami, a nie półprzewodnikami. Jednak w odróżnieniu od metali ich rezystancja elektryczna jest anomalnie wysoka w niskich temperaturach. W niektórych kwazikryształach upakowanych w postaci warstw przewodnictwo elektryczne w kierunku prostopadłym do warstw (zwykle to jest w kierunku osi 5) zachowuje się jak w zwykłym przewodniku metalicznym, natomiast w kierunku prostopadłym przewodnictwo jest anomalnym.

Prawie wszystkie kwazikryształy są *diamagnetykami*. Tylko kwazikryształy zawierające mangan, wykazują właściwości paramagnetyczne.

Interesującymi są własności sprężyste i plastyczne kwazikryształów. Względem sprężystym właściwościom kwazikryształy są zbliżone do amorficznych metali niż do kryształów.

Możliwość praktycznego wykorzystywania kwazikryształów określają następujące ich własności: wytrzymałość; niski współczynnik tarcia; niskie przewodnictwo cieplne i nadzwyczajne przewodnictwo elektryczne. Obecnie najważniejszy obszar zastosowania kwazikryształów – wytworzenie różnego rodzaju pokryć (na przykład, na patelni!).

Niskie przewodnictwo cieplne i elektryczne kwazikryształów otwiera możliwość wykorzystywania ich dla wytworzenia materiałów termoelektrycznych, przekształcających ciepłą energię w elektryczną.

Dość długo uważano, że w naturze kwazikryształy nie istnieją. Jednak w 2009 w Rosji na Wchodzie były po raz pierwszy znalezione naturalne kwazikryształy o rozmiarach do 200 μm . One składają się z żelazu, miedzi i aluminium, i mają dość skomplikowaną strukturę z kilkoma (do sześciu sztuk) osiami piątego rzędu.

Struktury modulowane

Ze względu na brak symetrii translacyjnej, kwazikryształy są zbliżone do tzw. struktur modulowanych. *Struktura modulowana* jest to struktura, która zawiera kilka współmiernych albo niewspółmiernych nadstruktur (superstruktur). Nadstruktura może być związana z:

- okresową zmianą obsadzenia danej pozycji krystalograficznej (*modulacja obsadzeniowa*);
- periodyczna zmiana współrzędnych jednego albo kilku atomów, czyli okresowe przesunięcia (modulacja) atomów z położeń, określonych symetrią komórki elementarnej (*modulacja przesunięciowa*);
- okresowa zmiana orientacji momentu magnetycznego w magnetycznie uporządkowanych kryształach (*modulacja magnetyczna*).

Istnienie efektów modulacji struktury ujawnia się pojawieniem dodatkowych refleksów na dyfraktogramach, co świadczy o istnieniu w strukturach modulowanych uporządkowania dalekiego zasięgu.

Struktura modulowanych kryształów traci okresowość w jednym, dwóch albo trzech wymiarach w zależności od ilości i kierunku fal modulacyjnych i udowodniono, że dla odtworzenia okresowości kryształu tutaj, podobnie do kwazikryształów, musimy przejść do odpowiednio przestrzeni o wymiarach $(3 + 1)$, $(3 + 2)$ albo $(3 + 3)$.

Struktury przechodzą w stan struktury modulowanej wskutek przejść fazowych pod wpływem temperatury albo ciśnienia. Są również modulowane struktury w warunkach normalnych.

Kryształy o modulacji przesunięciowej można podzielić na dwie podstawowe grupy:

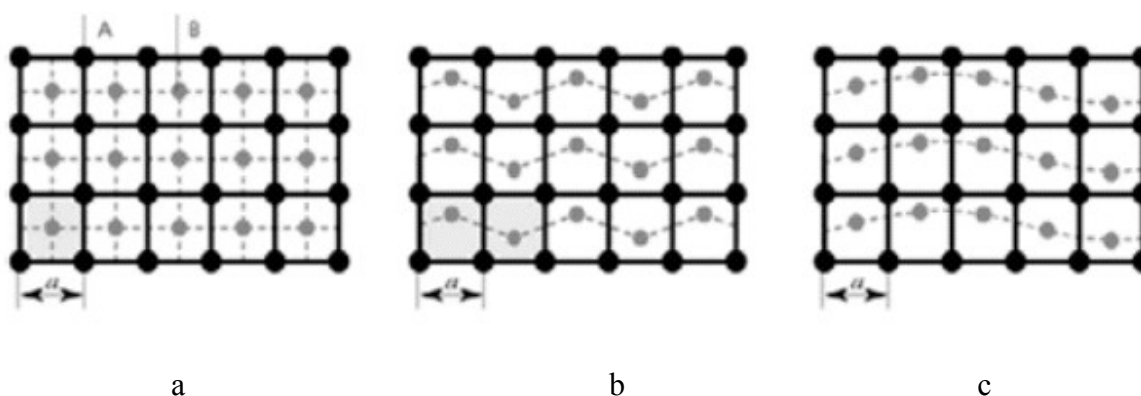
- wymierne kryształy;
- kryształy niewymierne.

Wymiernie modulowane kryształy – to są kryształy, w strukturze których okres fal modulacyjnych po wszystkich kierunkach jest całkowitą liczbą bazowych wektorów translacyjnych sieci krystalicznej. W tych kryształach powstawanie struktury modulowanej prowadzi do zwiększenia podstawowych wektorów translacji w całkowitą ilość razy. Na przykład w wymiernie modulowanej strukturze $Bi_2Sr_{3-x}Ca_xCu_2O_8$ okres modulacji jest w pięć raz większy od stałej sieci krystalicznej a .

Niewymiernie modulowane kryształy – to są kryształy modulowane z okresem fal modulacyjnych, chociażby w jednym kierunku, niewymiernym ze stałymi sieci krystalicznej, co powoduje zwiększenie translacji w irracjonalną ilość razy. Na przykład niewymiernie modulowanymi strukturami są K_2SeO_4 (w zakresie temperatur 93 – 129,5 K); siarka

metaliczna S (przy ciśnieniu wyżej 100 GPa). Chociaż niewymierność okresu modulacji z okresem sieci krystalicznej prowadzi do utraty translacyjnej okresowości atomowej struktury kryształu, jednak „pseudookresowość” zachowuje się, a obraz geometryczny trójwymiarowej sieci zbudowanej z jednakowych komórek elementarnych pozostaje wykorzystywany dla, na przykład, określenia przesunięć atomów.

Powstawanie współmiernej i niewspółmiernej struktury łatwo zrozumieć na prostym przykładzie prostej dwuwymiarowej sieci, zawierającej dwa rodzaje atomów A (czarne krążki) i B (szare krążki) (rys.4.7a). Jeżeli, na przykład wskutek przejścia fazowego, atomy B w sąsiednich komórkach zostały przesunięte od położenia środkowego na jednakową odległość w przeciwnych kierunkach (rys.4.7b), to w nowej fazie niskosymetrycznej komórka elementarna stała równą podwojonej komórce początkowej symetrycznej fazy i zawiera większą ilość atomów w komórce elementarnej, tj. powstała zmiana translacyjnej symetrii kryształu.



Rys.4.7. Schemat tworzenia struktury współmiernej (b) i modulowanej (c)

Z rysunku (4.7c) widać, że połączone z sobą przerywanymi liniami atomy B tworzą falę modulacji (przeszyczeń), okres której jest w dwa większy od okresu sieci krystalicznej fazy początkowej. A zatem, wskutek przejścia fazowego powstała superstruktura z okresem podwojonym w stosunku do początkowej komórki. Nowa faza nosi nazwę współmierną ponieważ iloraz okresu modulacji do okresu sieci krystalicznej jest liczbą racjonalną.

Inna sytuacja powstaje w kryształach, kiedy przesunięcia atomów B względem ich początkowych położenia tworzą w nowej fazie superstrukturę, ale okres fali przeszczeń ma ciągły interwał wartości jak współmiernych, tak i nie z okresem sieci krystalicznej. To oznacza, że stosunek długości fali przeszczeń do parametru komórki elementarnej może być liczbą dowolną, a nawet nieracjonalną. W ostatnim przypadku powstaje faza, która

nazywa się fazą niewspółmierną. W tym przypadku w fazie niewspółmiernej w kryształach nie istnieje okresowość sieci krystalicznej.

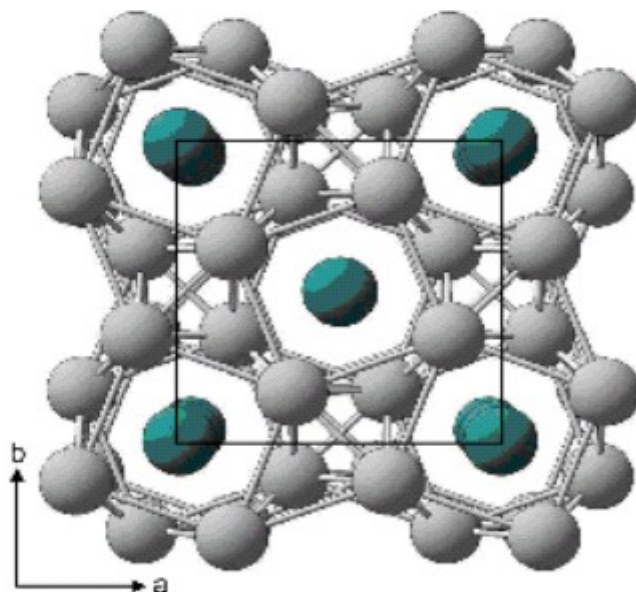
Jeszcze raz podkreślimy, że w kwazikryształach i w strukturach modulowanych istnieje uporządkowanie dalekiego zasięgu, chociaż w tych strukturach nie istnieje symetria translacyjna. O istnieniu uporządkowania dalekiego zasięgu świadczy występowanie ostrych maksimumów braggowskich na rentgenowskich dyfraktogramach. A zatem pojęcie dalekiego zasięgu jest szersze od pojęcia translacyjnej symetrii. Ciała o dalekozasięgowym uporządkowaniu nie muszą wykazywać translacyjnej symetrii. Natomiast jeżeli w strukturze występuje symetria translacyjna, to w takiej strukturze musi istnieć uporządkowanie dalekiego zasięgu.

Kompozyty to są kryształy powstałe wskutek łączenia dwóch okresowych struktur z niewspółmiernymi wzajemnie okresami stałych komórek elementarnych. A zatem kryształy kompozycyjne mają strukturę z dwoma niewspółmiernymi podsieciami.

Pierwszym kompozytem tej klasy jest odkryty w 1974 roku związek $Hg_{3-\delta}AsF_6$, struktura którego składa się z dwóch nierównoważnych podstruktur („gość” i „gospodarz”). W główną strukturę („gospodarz”) wchodzi grupa AsF_6 , które tworzą tetragonalną sieć z pustymi kanałami wzdłuż kierunków a i b . Wewnątrz tych nieprzecinających się kanałów rozmieszczają się łańcuchy atomów Hg („gość”), okresy których nie pokrywają się a okresem głównej sieci (AsF_6 : $a = b = 7,54 \text{ \AA}$, Hg : $a = 7,92 \text{ \AA}$). A zatem podstruktura z $Hg - Hg$ staje się niewspółmiernej w stosunku do podsieci z grup AsF_6 .

Rozróżniają dwa typy struktur kompozycyjnych:

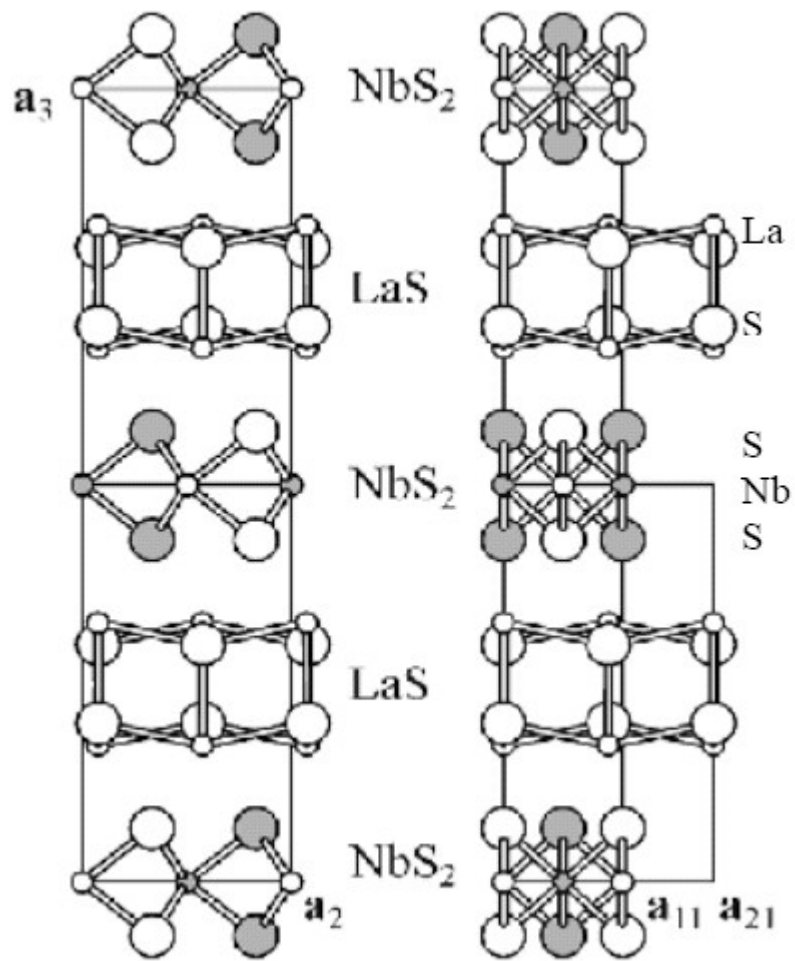
- Do pierwszego typu należą kanałowe struktury kompozycyjne. One mogą składać się jak z dwóch nierównoważnych podstruktur, podobnych do $Hg_{3-\delta}AsF_6$, a również z jednakowych grup atomów (na przykład struktura Bi_xBi (rys.4.8))



Rys.4.8. Struktura kompozytu Bi_xBi

- Do drugiego typu odnoszą się warstwowe związki, składające się z upakowanych na przemian chemicznie nierównoważnych warstw atomowych. Przykładem takiego związku jest kompozyt $[LaS]_{1,14}[NbS_2]$ (rys.4.9), składający się z podsieci LaS ($a_{21} = 5,81 \text{ \AA}$) i NbS_2 ($a_{11} = 3,29 \text{ \AA}$), niewspółmiernych do siebie.

Prawie wszystkie kompozyty są niewspółmierne tylko w jednym krystalograficznym kierunku. Jednak niedawno były znalezione struktury kompozycyjne, w których podsieci są niewspółmierne w trzech kierunkach. Przykładem takiego kompozytu jest $(Rb_x(NH_4)_{1-x})_2SO_4$.



Rys.4.9. Struktura nieorganicznego kompozytu $[LaS]_{14}[NbS_2]$