准　　晶

郭 可 信

(中国科学院北京电子显微镜实验室,北京 100080)

准晶 (Quasicrystal) 是准周期性晶体 (Quasiperiodic crystal) 的简称. 晶体中原子的排列呈三维周期性的关系,可以用一种单胞在空间中的无限重复来描述. 因此,晶体的平移对称可以用 14 种 Bravais 空间点阵概括. 受此制约, 晶体只能有 1、2、3、4、6 次旋转对称, 5 次和 6 次以上的旋转对称都是不允许的. 这是很明显的, 五角形的平移不能布满一个平面. 准晶中的原子分布也有长程序, 但是它的位置序无周期性, 因此可以有 5 次或其他的"不允许"的旋转对称 (见图 1 中所示的由二十个正三角形包起来的二十面体 (a) 及由十二个正五角形包起来的五角十二面体 (b), 都具有包括 5 次、3 次及 2 次旋转对称在内的二十面体对称 $\frac{2}{m}\bar{3}5$). 显然,准晶的发现显著地扩大了晶体的平移对称和旋转对称范畴, 为晶体增添了新鲜内容. 这对所有固体科学都会有深远的影响.

1984 年末, Shechtman 等[1]首先报道在急冷 Al-Mn 合金中发现了一种给出明锐 5 次旋转对称电子衍射图的合金相,称之为具有长程取向序而无平移序的物质. 几乎在同时, Levine 及 Steinhardt[2] 从理论上计算出 5 次衍射图, 并称这种具有 5 次及其它取向而无周期平移序的物质为准晶. 理论和实践的完美结合,充分肯定了 5 次旋转对称的客观存在,在晶体学有关的所有固体科学界产生了很大的震动,立即成为凝聚态物理的热点研究课题, 5 年来已发表近千篇论文.

起初, 人们认为准晶态(具有长程取向序而无周期平移序)是界于具有长程序的晶态与只有短程序的非晶态之间的一种新的物质态. 甚至有人称之为二十面体玻璃 (Icosahedral glass), 二十面体是指它具有二十面体对称,玻璃表示无长程平移序. 另一种极端的看法是它是 5、10 或 20 个同样晶体并列在一起的孪晶. 现在这两种看法都已基本被摒弃了, 多数人认为准晶仍然是晶体,有严格的位置序,只不过是不像经典晶体那样, 没有周期性平移对称关系.

英国数学家 Penrose[3] 在 1974 年设计出一种没有周期平移的 5 次对称拼图(图 2). 它由两种菱形拼成,一种内角是 72° 和 108° (胖菱形),另一种的内角是 36° 和 144° (瘦菱形). 这两种菱形之间的连接虽无周期性但有严格的规定, 排错了就会产生两种菱形的位置颠倒. 这种拼图中菱形的边分别指向 5 个相夹 36° 角的方向,显示 5 次对称特征. 另一方面,这些菱形是按一定规则连接起来的, 如图 3 中平行粗线所示, 胖瘦两种菱形中的粗线分布分别在图上右边画出. 值得指出的是, 这种平行线不但有 5 个方向, 而且间距是宽 (L) 窄 (S) 不等. 前者显示 5 次对称,后者显示 $LSLLSLSL\cdots$排列的准周期性.

Mackay[4] 在 1978—1982 年首先用 Penrose 拼图解释晶体中 5 次对称存在的可能性, 并称之为准点阵 (Quasilattice). 它的特点是有两种单胞(胖、瘦两种菱形),呈非周期性排列.

本文 1990 年 7 月 2 日收到.

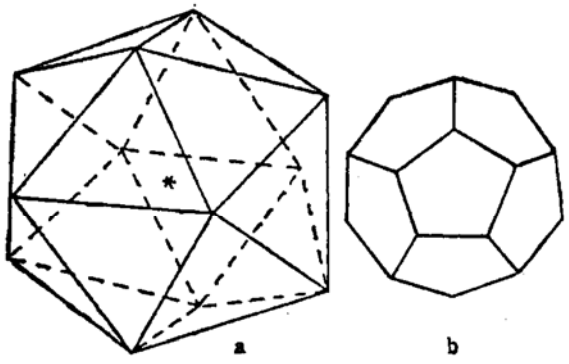

图 1　具有二十面体 $\frac{2}{m}\bar{3}5$ 旋转对称的多面体

a. 二十面体；　b. 五角十二面体

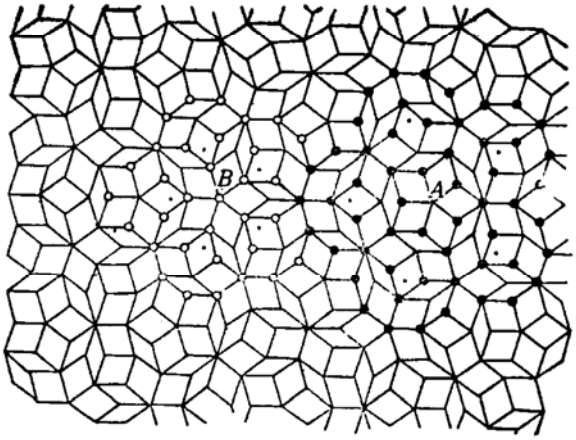

图 2　由顶角为 72° 与 36° 菱形非周期排列构成的 Penrose 图

围绕 A、B 两点有局部的 5 次对称区域

除了得到 Penrose 准点阵的 5 次光学衍射图外，Mackay 还把这种概念推广到三维空间中去，得到具有二十面体对称的三维准点阵，它的两个单胞是胖的和瘦的两种菱面体．由此可见，在准晶发现之前，准点阵概念在晶体学中就已经存在了．准晶的发现进一步促进了准晶晶体学的发展．

准晶在 1984—1985 年几乎同时在美、加、法、中国的几个实验室发现，所使用的急冷合金也不尽相同．一方面是航天工业需要高强度铝合金，通过急冷凝固可以使更多的合金元素固溶于基体铝中达到这个目的．另一方面是非晶态特别是金属玻璃(指非晶态合金)的结构研究逐渐成熟，二十面体原子簇无论从堆积密度大还是从对称性高的角度来看，都是一种稳定的原子组态，作为液体金属和非晶态的基本结构单元，已基本为人所接受．准晶就是由这一类结构

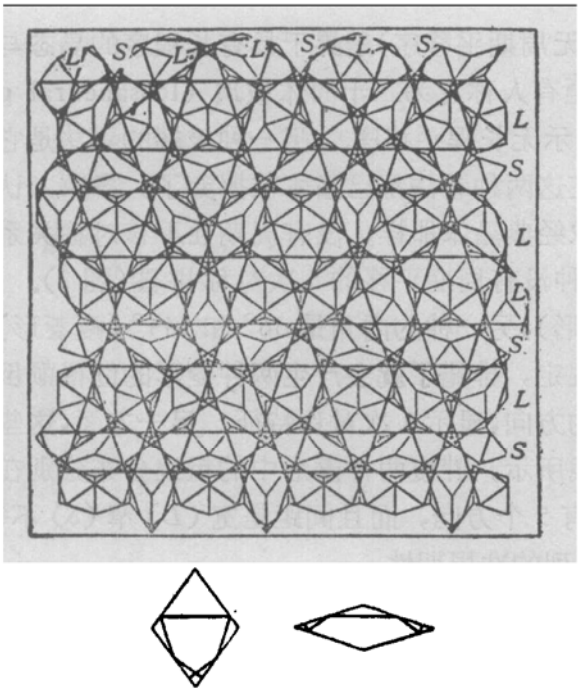

图 3　胖菱形与瘦菱形中的 Ammann 线(图下侧)连接起来，构成五组宽 (L)、窄 (S) 平行线

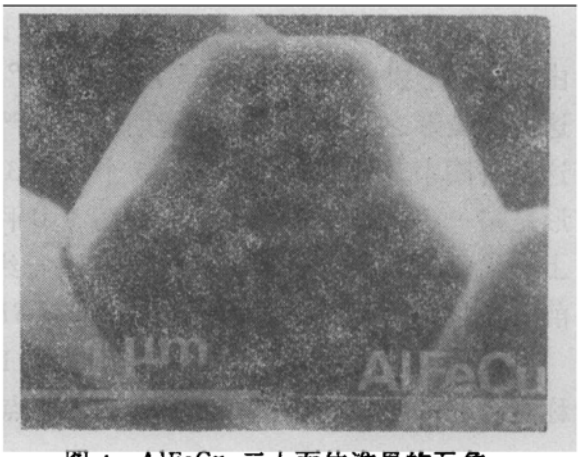

图 4　AlFeCu 二十面体准晶的五角十二面体单晶

单元的非周期性连接而成的.

王大能等[5]在高温合金中的以镍、钛为主要组成元素的合金相中观察到5次对称电子衍射图,在此基础上张泽等[6]在急冷的镍钛合金中得到二十面体准晶. 它的5次、3次、2次对称轴与图1a中所示的二十面体中这三个轴之间的夹角关系相同. 图4是AlFeCu二十面体准晶的扫描电子显微像,外形呈五角十二面体,如图1b所示. 显然,二十面体准晶是三维准晶.

一旦5次旋转这个禁区被突破了,8次[7]、10次[8,9]、12次[10,11]旋转对称准晶相继被发现. 这些准晶都属于二维准晶,在主轴方向呈周期性平移对称,而在与此垂直的二维平面上呈准周期平移对称. 王宁等[7]首先在Cr-Ni-Si合金中观察到8次准晶的电子衍射图. 8次准点阵由45°菱形及正方形两种单胞的非周期性分布构成(图5). 10次准点阵即Penrose图(见图2). 冯国光等[9]在1986年就在Al-Fe合金中发现10次准晶,并指出了它与二十面体准晶间的联系. 稍后,陈焕等[11]在急冷V-Ni-Si合金中发现12次对称准晶.

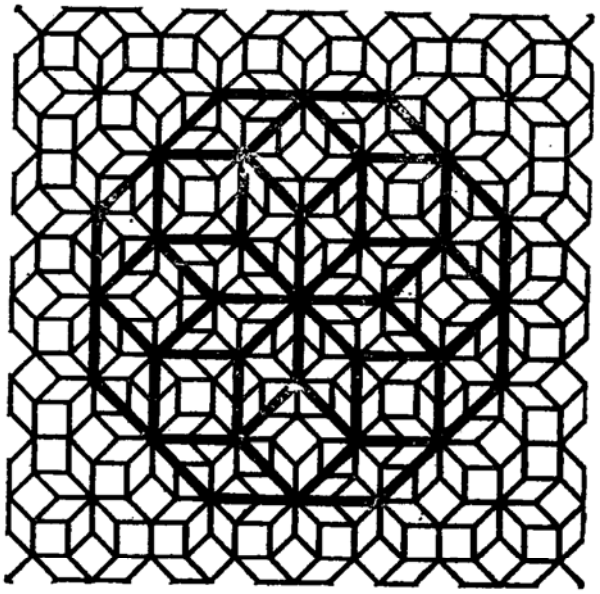

图5 8次准点阵
由粗线与细线画出的正方形与45°菱形的线性长度比是$1+\sqrt{2}$

除了二维与三维准晶外,一维准晶也应存在. 这是一种二维晶层在其法线方向的准周期堆垛结构. 何伦雄等[12]首先在急冷的Al-Co-Cu合金及Al-Ni合金中发现一维准晶.

综上所述,三维、二维和一维准晶在3年内相继被发现,充分说明准晶存在的普遍性. 早期制备准晶大多是用急冷方法,因此准晶颗粒多在微米尺度,后来在缓冷Al-Fe-Cu[13]及Al-Co-Cu[14]合金中得到的准晶已可长大到毫米甚至厘米尺度(图4). 这些准晶甚至可能是高温稳定相.

显然,准晶的特征是准周期性. 图3中平行粗线呈间距宽窄不等的$LSLLS\cdots$分布,这实际上与5次对称的72°角有关. $\cos 72° = \frac{1}{2\tau}$, 而 $\tau = \frac{1}{2}(1+\sqrt{5}) = 1.61803\cdots$是无理数,可用连续两个Fibonacci数的比值$F_{n+1}/F_n$近似. 这个数列是0,1,1,2,3,5,8,13,$\cdots$, F_n, $\cdots$, $F_{n+1} = F_n + F_{n-1}$. 当 $n\to\infty$, $F_{n+1}/F_n \to \tau$.

这个数列是Fibonacci在13世纪时研究兔子繁殖得出的. 假设一个大兔子(L)每月生一个小兔子(S),即 $L\to LS$; 另一方面,小兔子在一个月后长大成一个大兔子(L),即 $S\to L$. 这样繁殖的结果是

	总数	F_{n+1}/F_n
L	1	
LS	2	2/1
LSL	3	3/2

LSLLS	5	5/3
LSLLSLSL	8	8/5
LSLLSLSLLSLLS	13	13/8
·····	∞	τ

值得注意的是，在这个 L，S 系列中，S 总是单个的，L 或单或双．这正是图 3 中平行粗线的宽窄间距规律．

其实，准周期系列并不是任意的．图 6 是二维正方周期点阵，选取其中一个斜率为 $1/\tau$ 的平行条带 $A'B'AB$，由于 τ 是无理数，直线 $A'B'$ 或 AB 只通过一个阵点，宽度正好容纳一个单胞．将这个条带中的阵点垂直投影到斜率也为 $1/\tau$ 的直线 AB 上，这些投影点 $m_1, m_2, \cdots, m_{14}$ 的间距就是上面讨论的 $LSLLSLSL\cdots$准周期系列．若将所选条带的斜率略为改变，如 1/2 (图 6 中 $DFD'F'$)，同样投影到斜率为$1/\tau$直线AB上，则可得到 $n_1, n_2, n_3, \cdots, n_{12}$ 投影点的 $LLSLLS\cdots$周期点列．这一简单投影作图说明：(i) 准周期点阵可以由高维空间的周期点阵得出；或者反过来看，在一周期点阵中，蕴藏着低维的周期准点阵．(ii) 准点阵可用一系列 F_{n+1}/F_n 的周期点阵近似；F_n 越大，周期越长，也更逼近准点阵．从这种对比来看，准周期点阵与准晶也就比较容易理解了．

一维准点阵可以从二维周期点阵的投影得出．同理，二维准点阵可以由四维周期点阵得出，三维准点阵可由六维周期点阵得出．在图 3 中的二维准点阵中，不但 5 组平行粗线宽窄间距符合 τ 比关系，胖、瘦菱形的数目比和面积比也是 τ 比关系．

上述的一维、二维、三维准点阵都与 τ 也就是无理数$\sqrt{5}$有关，这是 5 次旋转的特征．在 8 次准点阵中，两个单胞的夹角都是 45° 的整数倍，与此有关的无理数是$\sqrt{2}$，如正方形与 45° 菱形两种单胞的面积比是 $\sqrt{2}$，高一级单胞的边长增大比是 $1+\sqrt{2}$(见图 5)．同理，12 次准点阵的特征都与 30° 及 $\sqrt{3}$ 有关．

从上面讲到的无理数 τ 与其近似的有理数 F_{n+1}/F_n (图 6) 可以看出，准晶与有关的晶体是由相同的 L 和 S 两种单元组成的．在晶体中，它们呈周期性排列；在准晶中，它们呈准周期排列，而后者并不是任意的．为了进一步说明准晶与有关晶体的异同，下面我们比较 8 次准晶与 β-Mn 结构．

图 7 是经常与 8 次准晶共生的 β-Mn 结构的投影图，它显然具有周期性，每个单胞中有

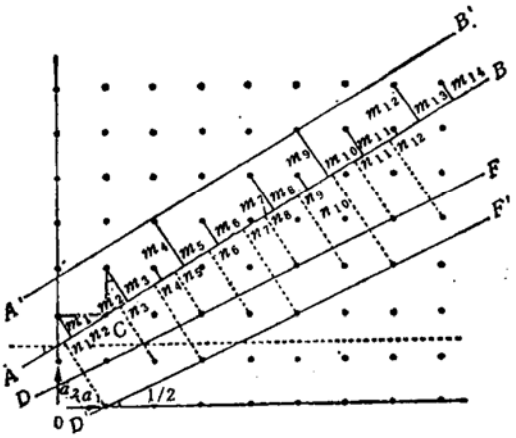

图 6　二维周期点阵投影的一维直线上，可以构成一个非周期点列 $m_1, m_2, \cdots, m_{14}$ 或周期点列 $n_1, n_2, n_3, \cdots, n_{12}$

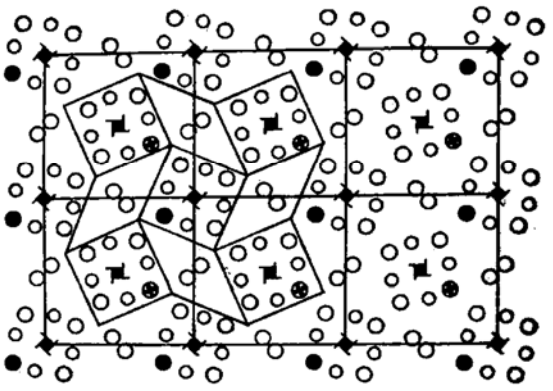

图 7　β-Mn 结构，每个单胞中有 20 个原子，可分解成正方形和 45° 菱形两种结构单元

20 个原子，8 个在立方点阵的顶角附近，用一个正方形表示，另有 8 个在点阵中心附近，也用一个正方形表示，不过这两种正方形的方位不同，相对旋转了 45°. 这两套正方形之间是一些 45° 菱形，每个菱形中有 2 个原子. 显然，β-Mn 结构可以看作是正方形与菱形结构单元的周期性排列，显示 4 次对称. 图 5 中所示的 8 次准点阵也是由正方形与 45° 菱形构成的，只是这两种结构单元的排列是准周期性的，并且显示 8 次对称. 换句话说，这两种结构具有相同的结构单元，只是排列方式不同而已.

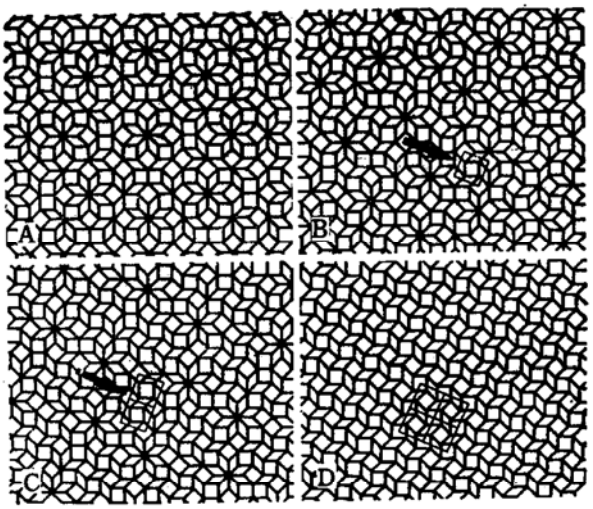

图 8　8 次准晶 (A) 连续转变到 β-Mn 结构 (D)，中间状态 (B) 中有单个，C 中有成双的 β-Mn 单胞

从这个角度来看 8 次准晶到 β-Mn 结构的相变就比较容易理解了. 图 8A 是 8 次准晶的示意图，当其中有些正方形与 45° 菱形易位后，就会构成局部的单个或一对 β-Mn 结构单元(在图 8B 及 C 中用黑线画出). 随着这种错位的增多，β-Mn 结构单元逐渐长大，直到最后变成呈周期性排列的 β-Mn 结构(图 8D). 这种连续转变说明 8 次准晶与 β-Mn 结构之间并没有一道不可逾越的鸿沟. 准晶中总是会有一些单元错排或易位的现象，而这就是晶体相 β-Mn 结构的核胚.

这一现象有助于理解准晶及其生成. 在凝固过程中，原子首先要聚集在一起成为一些排列紧凑的原子簇. 如果有足够时间，这些原子簇便会在三维空间中呈周期性排列，生成晶体. 这时原子簇就会适当调整其中各原子的位置并降低其对称性，以适应各种周期点阵本身的对称性. 如二十面体单元 $\frac{2}{m}\bar{3}5$ 有 120 个对称元素，它经过适当畸变可以变成对称性低的立方、正交及单斜晶体. 很多铝与过渡族金属的合金相就有立方、正交、菱面体点阵，它们的单胞中有大量的二十面体结构单元. 反之，如果凝固过程进展很快，这些原子簇便按其几何特征堆在一起，保留其二十面体对称，但只显示准周期性. 从这个角度来看，准晶的生成就变得很自然的了.

参　考　文　献

[1] Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 1951.
[2] Levine, D., Steinhardt, P.J., *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 2477.
[3] Penrose, R., *Bull. Inst. Math. and Its Appl.*, **10**(1974), 266.
[4] Mackay, A. L., *Phys. Bull.*, 1976, 495; *Physica*, **114A** (1982), 609.
[5] Ye, H. Q., Wang, D.N. and Kuo, K.H., *Ultramicroscopy*, **16**(1985), 273.
[6] Zhang, Z., Ye, H. Q. and Kuo, K. H., *Phil. Mag.*, **A52** (1985), L49.
[7] Wang, N., Chen, H. and Kuo, K.H., *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987), 1010.
[8] Bendersky, L., *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985), 1461.
[9] Fung. K.K., Yang, C.Y., Zhou, Y.Q. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 2060.
[10] Ishimasa, T., Nissen, H.U. and Fukano, Y., *Phys. Rev. Lett.*, **55** (1985), 511.
[11] Chen, H., Li, D.X. and Kuo, K.H., *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 1645.
[12] He, L.X., Li, X.Z., Zhang, Z. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 1116.
[13] Tsai, A.P., Inoue, A. and Masumoto, T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), L1505.
[14] He, L.X., Wu, Y.K., Meng, X. M. et al., *Phil. Mag. Lett.*, **61**(1990), 15.