

## КВАЗИКРИСТАЛЛЫ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Кулаковский Д.С. Братищенко О.И., Шевчик Е.В.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Республика Беларусь

Научный руководитель: Позняк А.А. – канд. физ.-мат. наук, доцент

**Аннотация.** Целью является изучение структуры, свойств и применения квазикристаллов, как особый новый класс материалов, характеризующийся дальним порядком в расположении атомов и симметрией. Исследование квазикристаллов развило представление про кластерную периодическую структуру, дало существенный толчок развития  $n$ -мерной кристаллографии, физики и химии твердого тела, обнаружило новый набор физико-химических свойств. С точки зрения структуры, квазикристаллы имеют промежуточное положение: между кристаллами и аморфными телами. Результатом исследовательской работы является изучение уникальных свойств квазикристаллических материалов, которые могут быть использованы в различных сферах применения.

**Ключевые слова:** квазикристаллы, кристалл,  $n$ -мерная кристаллография, кристаллическая решётка, кристалл-аппроксимант, ось  $n$ -ого порядка, «икосаэдрическая» симметрия, дальний порядок, замещение, ромбы Пенроуза, атомные кластеры, металлический сплав, диаманетик, покрытие.

**Введение.** Создание новых многофункциональных материалов с различными свойствами является заданием и главной целью науки, техники и технологии на данный момент. Конец XX века и начало новой ветви исследований ознаменовали открытия высокотемпературных сверхпроводников, углеродных нанотрубок и квазикристаллов. Квазикристаллы — новый класс материалов, характеризующийся дальним порядком в расположении атомов и симметричным строением. Открытие квазикристаллов поставило принципиально новые вопросы об организации, стабильности и свойств конденсированного состояния материалов. Новые исследования квазикристаллов дали существенный толчок к развитию и исследованию таких областей как кластерная периодическая структура,  $n$ -мерная кристаллография, физика и химия твердых тел, открыв новые физические и химические свойства. Исследования особенностей структуры и свойств квазикристаллов дает новые возможности для дальнейшего развития технологии, изменяющей мир. За открытие квазикристаллов была присуждена нобелевская премия по химии израильскому ученому Дану Шехтману.

**Основная часть.** Кристаллические решетки могут быть приведены в самосовмещение как в результате трансляционных преобразований, так и в результате различных операций с точечными группами симметрии. Типичным примером подобной операции является вращение вокруг оси, проходящей через какую-либо точку решетки. Существуют решетки имеющие оси вращения первого, второго, третьего, четвертого и шестого порядка, с углами поворота соответственно:  $2\pi$ ,  $2\pi/2$ ,  $2\pi/3$ ,  $2\pi/4$ , и  $2\pi/6$ .

Оси вращения иначе называются поворотными осями. Они обозначаются цифрами 1, 2, 3, 4 и 6. Ранее считалось, что не существует кристаллических решеток, имеющих поворотные оси пятого и седьмого порядков [1]. Молекула сама по себе может иметь поворотную ось симметрии любого порядка, в отличие от бесконечной периодической кристаллической решетки. Кристалл может состоять из молекул, каждая из которых имеет поворотную ось пятого порядка, но кристаллическая решетка не будет иметь эту ось. Если попытаться создать периодическую решётку с осью пятого порядка, то выяснится, что пятиугольники не подходят друг к другу вплотную.

12 ноября 1984 г. в статье, опубликованной в одном из самых престижных журналов в области физики: «*Physical Review Letters*», Д. Шехтманом, Я. Блехом из Технического института в Хайфе (Израиль), Дж. У. Каном из Национального бюро стандартов (США) и др. были

предъявлены экспериментальные доказательства существования металлического сплава с исключительными свойствами. «При исследовании методами электронной дифракции этот сплав, по-видимому, проявляет себя как кристалл. Его дифракционная картина составлена из ярких и регулярно расположенных точек, совсем как у кристалла. Однако картина эта также характеризуется наличием «икосаэдрической» симметрии, строго запрещенной в кристалле из геометрических соображений» [2].

Открытие квазикристаллов представляет фундаментальный интерес, потому как оно обобщает и завершает определение кристалла. Теория, основанная на этом понятии, заменяет классическую идею о «структурной единице, повторяемой в пространстве строго периодическим образом» ключевым понятием дальнего порядка.

С точки зрения структуры, квазикристаллы имеют промежуточное положение: между кристаллами и аморфными телами. Этот новый класс материалов отличается от кристаллов тем, что имеют оси со 2-го по 10-й порядок и других порядков, которые запрещены классической кристаллографией. Дифракционная картина, полученная от квазикристаллов, представляет собой набор острых интенсивных отпечатков в пространстве, закономерно связанных соотношением, которое включает иррациональное число  $\tau = 1.618034\dots$ ,  $\tau = 2\cos 36^\circ$ . От аморфных тел квазикристаллы отличаются наличием дальнего порядка в расположении атомов, но при этом на малых расстояниях, в первой координационной сфере большую часть составляют атомы в икосаэдрической координации, как в аморфных телах [3].

Важной проблемой в физике кристаллов является представление об их атомной структуре, которую принято описывать с помощью математической теории замещения. Замещение – это покрытие или заполнение всего пространства без разрывов неперекрывающимися фигурами. Для описания структуры квазикристаллов на сегодня используют в основном две модели: первая – «модель укладывания» или «модель замещения», двумерное пространство без разрывов заполняется ромбами Пенроуза, а свободное пространство заполняется двумя ромбоэдрами [3], вторая – «модель кластеринга» структуры квазикристалла представляемой построением из одинаковых ячеек. В двумерном представлении случая десятиугольника Гумбольдта (рис. 1) [4].

Отдельные авторы предлагают смотреть на эти десятиугольники как на элементарный центр квазикристалла в двумерном пространстве, а ромбические триаконтаэдры – в трехмерном. Соединение триаконтаэдров в трехмерную структуру проводится не встык, как у «нормальных» кристаллов, а с наложением. Существует три способа наложения, представленные на рис. 2.

Из основных критериев формирования стабильных икосаэдрических квазикристаллов, можно выделить следующие [3, 4]:

1. Квазикристаллы образуются только в металлических бинарных  $AmBn$  или тройных  $(A,C)mBn$  системах.

2. Соотношение размеров атомов компонентов не может быть произвольным, а обязано составлять  $rB/rA$  или  $rB/\langle rAC \rangle \approx 1,225$ , что «роднит»  $i$ -фазу с фазами Лавеса.

3. Компоненты и их концентрация подбираются так, что электронная атомная концентрация  $e/am$  составляла 1,75 или 2,0, 2,1. Данный факт делает квазикристаллы родственными электронным фазам Юм-Розери.

Кластеры устроены таким образом, что каждый атом одного сорта окружен икосаэдром или додекаэдром из атомов другого сорта [5]. Различают три вида кластеров: Маккея (54 атома), Бергмана (44–45) и Цая (объединяет в себе два первых). Как видно на рис. 3 атомы расположены в кластерах образуя икосаэдрическую симметрию. Существование кристаллов-аппроксимантов, т. е. фаз структур, включающих в себя два типа кластеров, и которые располагаются в периодическом порядке, подтверждает правильность идентификации структур квазикристаллов [5, 6].

Квазикристаллы, в большинстве случаев – сплавы металлов. Но физические свойства квазикристаллов отличаются от свойств других металлических сплавов. Квазикристаллы не явля-

ются полупроводниками или изоляторами, но в отличие от металлов, обладают аномально большим электросопротивлением при низких температурах, уменьшающимся с ростом температуры и возрастающим по мере увеличения структурного порядка в процессе отжига дефектов. Отжиг дефектов – длительный нагрев, устраняющий дефекты.

Квазикристаллы обладают схожим с металлами свойством – конечный, линейно зависящий от температуры электронный вклад в удельную теплоемкость. По сравнению с металлом это свойство занижено, но указывает на наличие свободных основных носителей заряда. Большинство квазикристаллические сплавы – являются диамагнетиками. Исключение составляют сплавы с марганцем (*Mn*), являющиеся парамагнетиками.

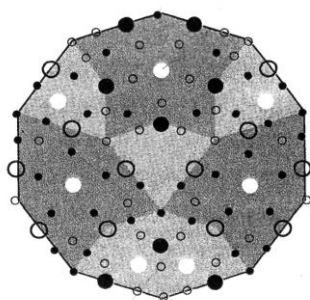


Рисунок 1 – Декорированная модель десятиугольника Гумбольдта

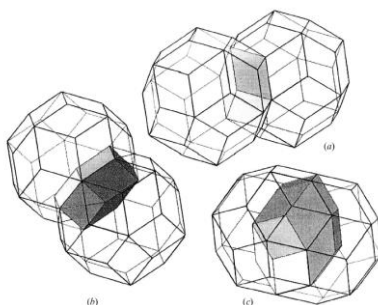


Рисунок 2 – Три способа объединения триконтаэдров в трехмерную квазикристаллическую структуру

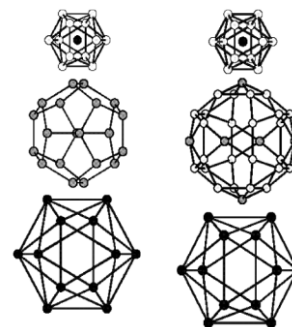


Рисунок 3 – Структура кластеров квазикристаллов икосаэдричного типа Бергмана (1) и Маккея (2) [6]

Так же интересны упругие и пластические свойства квазикристаллов. Упругие модули квазикристаллов меньше модулей близких по составу кристаллических фаз по величине. По упругим свойствам квазикристаллы гораздо ближе к аморфным металлам, чем к классическим кристаллам. На более слабое межатомное взаимодействие указывает пониженное значение упругих модулей, что должно означать, что квазикристаллы будут легче деформироваться, чем их кристаллические аналоги. Но высокая сила сопротивления движению дислокаций (линейных дефектов, ответственных за пластическую деформацию) в квазикристалле делает их менее пластичными и соответственно кандидатами для роли эффективных упрочнителей в металлических сплавах.

На сегодняшний день разработаны новые высокопрочные алюминиевые сплавы, которые укреплены нанодисперсными частицами квазикристаллов, для повышения температур и технологией их получения. Эти сплавы могут быть использованы при температурах до 300°C, в отличие от существующих высокопрочных алюминиевых сплавов, которые деформируются, и применяются только при температуре до 110°C, что необходимо в условиях современной авиации. Такие сплавы с квазикристаллическими частицами имеют рекордные для алюминиевых сплавов характеристики жаропрочности.

Также, сегодня уже разработана технология нанесения квазикристаллических покрытий, которая может быть применима в разных отраслях техники для создания термических барьеров, защитных покрытий и покрытий на инструментах, улучшающих их свойства. На сегодняшний день выяснены условия и методы получения высокопрочных и износостойких композитных слоев на поверхности алюминиевых сплавов за счет образования стабильной квазикристаллической фазы системы Al-Cu-Fe например методом ультразвуковой ударной обработки, в отличие от сплавов системы Al-Fe-Cr, где укрепляющей фазой являются метастабильные квазикристаллические частицы. Доказано, что такие композитные слои имеют существенно повышенную износостойкость по сравнению с не модифицированным материалом.

Исследования доказали, что благодаря своим свойствам, квазикристаллические материалы могут использоваться в таких отраслях как: авиация, автомобилестроение, ядерная, термоядерная и водородная энергетика, космическая техника и др.

**Заключение.** Следующие свойства квазикристаллов делают их возможными для практического применения в различных сферах: прочность, низкий коэффициент трения,

низкая теплопроводность и необычные для кристаллических тел электропроводящие свойства.

На сегодняшний день предполагается несколько областей их применения, такие как: создание покрытий с добавлением квазикристаллических частиц в сплавы и напыления. Наиболее перспективная область применения квазикристаллов – производство покрытий. Что более перспективно на данный момент, чем использование цельных квазикристаллов в различных сферах применения в виду хрупкости последних. При использовании частиц в покрытиях проявляется жесткость квазикристаллических решёток. Другой способ избежать проблемы хрупкости квазикристаллических материалов – использовать икосаэдрические квазикристаллические частицы нанометровых размеров в укреплении сплавов на основе алюминия. Сегодня такие материалы доступны для коммерческого использования в Японии и Швеции. Так же сейчас их используют для изготовления хирургических инструментов глазной и нейрохирургии. Перспективы квазикристаллов широки; в частности, материалы с подобными свойствами нужны в аэрокосмической промышленности.

Низкая тепло и электропроводность квазикристаллов открывает возможность их использования для создания термоэлектрических материалов, конвертирующих тепловую энергию в электрическую, что может помочь более эффективно использовать бросовое тепло, например, в автомобилях и т. п.

Несмотря на обширные полезные свойства квазикристаллов, их практическое применение в промышленности скорее, задача будущего. Промышленное использование в различных отраслях тормозит ряд технических проблем таких как цена и сложность изготовления большого их количества.

### Список литературы

1. Шаскольская, М.П. Кристаллография : учеб. пособие для вузов / М.П. Шаскольская. – М. : Высш. шк., 1984. – 376 с. – С. 35–37.
2. Shechtman, D. *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry* / D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn // *Physical Review Letters*. – 1984. – Vol. 53, №20 – P. 1–4.
3. Janot, C. *Quasicrystals: A Primer* / C. Janot. – Oxford : Clarendon Press, 1997. – 432 p.
4. Lord, E.A. Ranganat S., Kulkarni U.D. *Quasicrystals: tiling versus clustering*/ E.A. Lord, S. Ranganat, U.D. Kulkarni // *Philosophical Magazine A*. – 2001. – Vol. 81, №11. – P.2645–2651.
5. Gratias, D. *Atomic clusters in icosahedral F-type quasicrystals* / D. Gratias, F. Puyraimond, A. Katz // *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Phys.* – 2001. – Vol. 63. – P. 024202/1–024202/16.
6. Kim, W.J. *Structural refinement of 1/1 bcc approximants to quasicrystals: Bergman-type W(TiZrNi) and Mackay-type M(TiZrFe)* / W.J. Kim, P.C. Gibbons, K.F. Kelton., W.B. Yelon – *Physical Review B*. – 1998. – Vol. 58. – №5. – P. 2578–2585.

UDC 669.017:539.22:538.953.405

## QUASICRYSTALS, STRUCTURE AND PROPERTIES FEATURES AND THEIR APPLICATION

*Kulakovsky D.S. Bratischenko O.I., Shevchik E.V.*

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus*

*Poznyak A.A. – Ph.D. in Physics and Mathematics, Associate Professor*

**Annotation.** The aim is to study the structure, properties and application of quasicrystals as a special new class of materials characterized by long-range order in the arrangement of atoms and symmetry. The study of quasicrystals developed the idea of the cluster periodic structure, gave a significant impetus to the development of n-dimensional crystallography, solid state physics and chemistry, and discovered a new set of physicochemical properties. From the point of view of structure, quasicrystals have an intermediate position: between crystals and amorphous bodies. The result of the research is the study of the unique properties of quasicrystalline materials that can be used in various fields of application.

**Keywords.** quasicrystals, crystal, n-dimensional crystallography, crystal lattice, crystal approximant, n-th order axis, "icosahedral" symmetry, long-range order, substitution, penrose rhombuses, atomic clusters, metal alloy, diamagnet, coating.