

Quasikristalle – Schnitte durch den Hyperraum

Walter Steurer*

Intermetallische Phasen · Materialwissenschaften ·
Nobelpreis · Strukturaufklärung · Quasikristalle

Es ist und bleibt ein kristallographisches Gesetz, dass fünfzählige Rotationssymmetrie und dreidimensionale (3D-)Gitterperiodizität inkompatibel sind. Darum traute auch der israelische Materialwissenschaftler Dan Shechtman seinen Augen kaum, als er Elektronenbeugungsaufnahmen rasch abgeschreckter Al-Mn-Proben sichtete. Statt Beugungsbildern mit scharfen Bragg-Reflexen und „kristallographischer Beugungssymmetrie“ 1, 2, 3, 4, oder 6, oder auch nur diffusen Ringen, die auf ein metallisches Glas hinwiesen, sah er das kristallographisch scheinbar Unmögliche: zehnzählige Rotationssymmetrie und scharfe Bragg-Reflexe, also einen klaren Hinweis auf Gitterperiodizität. Shechtman sah sich, von dieser Beobachtung verblüfft, die Beugungssymmetrie näher an und identifizierte sie als ikosaedrisch (Abbildungen 1 und 2).

Seine Kollegen vom National Institute of Standards (NIST) in Gaithersburg, Maryland, wo er (von seiner Heiminstitution, dem Technion in Haifa (Israel) beurlaubt) arbeitete, waren skeptisch. Ihre Reaktion war derjenigen des herausragenden Metallurgen John W. Cahn ähnlich: „Ach lass das, Dany. Das sind Zwillinge, und das ist nicht sonderlich interessant“.^[2] In der Tat ist Verzwillingung ein häufig beobachtetes Phänomen. Sogar so einfache Metalle wie Silber

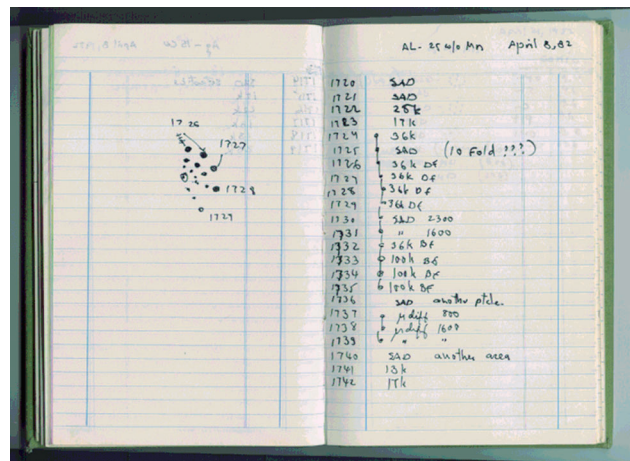


Abbildung 2. Shechtmans Notizen vom 8. April 1982; der Hinweis auf zehnzählige Symmetrie ist mit drei Fragezeichen versehen.

können ikosaedrische Zwillinge bilden, die ikosaedrische Beugungssymmetrie vortäuschen (ein Übersichtsartikel zu fünffacher Verzwillingung: Lit. [3]).

Hitzige Auseinandersetzungen

Shechtman konnte seine unerwarteten Beobachtungen nicht vor November 1984 publizieren.^[1] Drei Koautoren unterstützten ihn dabei: John W. Cahn, der seine Meinung geändert hatte, nachdem der französische Kristallograph Denis Gratias, nun ebenfalls Koautor, Shechtmans Experimente bestätigt hatte; Ilan Blech vom Technion trug mit seiner Interpretation der Beugungsbilder als „Zufallspackung nicht überlappender, paralleler, kantenverknüpfter Ikosaeder“ bei. In ihrem Artikel hatten die Autoren explizit zu formulieren, dass Kristalle nie und nimmermehr ikosaedrische Punktgruppensymmetrie haben könnten.

In den ersten Jahren gab es zahlreiche Skeptiker, mit dem Doppel-Nobelpreisträger Linus Pauling als prominentestem Vertreter, die sich weigerten, die Existenz dieser neuartigen Strukturordnung anzuerkennen. „Die scheinbar ikosaedrische Symmetrie ist Resultat einer Vielfachverzwillingung kubischer Kristalle“^[4] war ihr Mantra. Um der steigenden Qualität der Quasikristalle und ihrer Beugungsbilder gerecht zu werden, musste Pauling jedoch zu immer größeren Elementarzellen in seinem Zwillingsmodell greifen; von ursprünglich 1120 Atomen pro Elementarzelle^[4] gelangte er bis zu beachtlichen 19400.^[5]

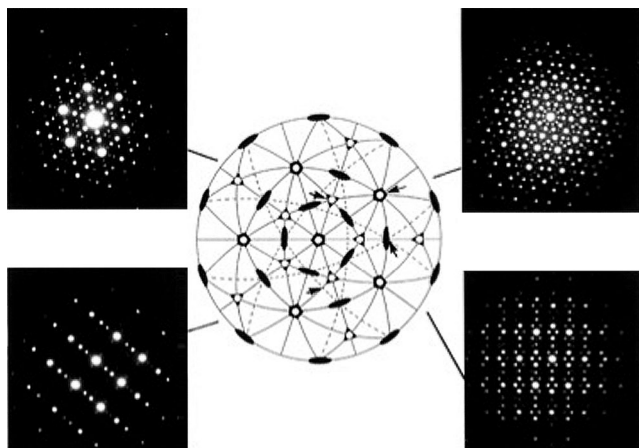


Abbildung 1. Elektronenbeugungsbilder von quasikristallinem Al-Mn in unterschiedlichen Blickrichtungen, auf ikosaedrische Beugungssymmetrie hinweisend. Wiedergabe aus Lit. [1].

[*] Prof. Dr. W. Steurer
Laboratory of Crystallography, ETH Zürich
8093 Zürich (Schweiz)
E-Mail: steurer@mat.ethz.ch

Vorläufer

Im Rückblick ist es schwer nachzuvollziehen, warum es zur vollen Akzeptanz dieses neuen Ordnungszustands der Materie so viel Zeit benötigte. Bereits 1974 hatte ja der britische Mathematiker Roger Penrose quasiperiodische Parkettierungen mit fünfzähliger Orientierungssymmetrie diskutiert.^[6] Martin Gardner popularisierte dann drei Jahre später diese Parkettierungen in seiner Kolumne „*Mathematical Games*“ in der Zeitschrift *Scientific American*.^[7] Der britische Kristallograph Alan L. Mackay war der Erste, der sich Kristallstrukturen auf Grundlage dieser Penrose-Parkettierungen ausmalte. Er führte sogar optische Beugungsexperimente durch, die zum ersten Mal zehnzählige Symmetrie und scharfe Bragg-Reflexe zeigten.^[8] Paul J. Steinhard und sein Mitarbeiter Dov Levine kannten diese Arbeiten und publizierten die Grundlagen einer ersten Theorie der Quasikristalle^[9] nur sechs Wochen später als Shechtman.^[1]

Höherdimensionale Beschreibung

Wie lässt sich nun die scheinbare Verletzung kristallographischer Gesetze, also die Anordnung scharfer Bragg-Reflexe in ikosaedrischer Beugungssymmetrie, erklären? Bereits 1949 hatte der deutsche Kristallograph Carl Hermann die möglichen Punktsymmetrien von höherdimensionalen Gittern diskutiert.^[10] Er fand, dass fünfzählige und ikosaedrische Symmetrien kompatibel mit 4D- bzw. 6D-Hypergittern sind. Betrachtet man nun das 3D-Beugungsbild eines Quasikristalls als Projektion aus dem 6D-reziproken Raum, dann ergibt sich die Quasikristallstruktur als 3D-Schnitt der entsprechenden 6D-Hyperkristallstruktur. Diese heute allgemein verwendete Methode wurde erstmals vom niederländischen Mathematiker Nicolas G. de Bruijn auf quasiperiodische Strukturen angewendet, als er Konstruktionsregeln für die Penrose-Parkettierung definierte.^[11] Das Prinzip ist in Abbildung 3 am Beispiel der 1D-quasiperiodischen Fibonacci-Sequenz (FS) veranschaulicht.

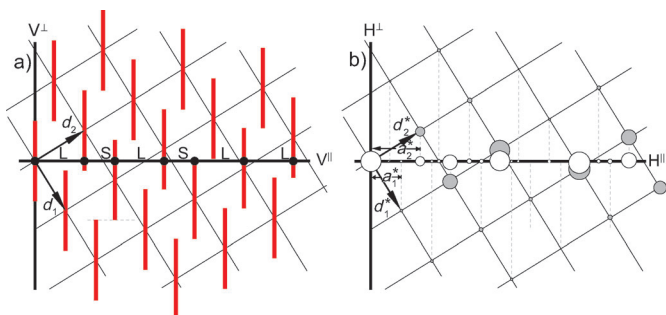


Abbildung 3. 1D-Fibonacci-Sequenz ...LSLSLL... in der 2D-Beschreibung: a) Die FS entsteht als Schnitt des 2D-Hyperkristalls mit dem physikalischen Raum V^{\parallel} , b) seine Fourier-transformierte (Beugungsbild) als Projektion auf den physikalischen reziproken Raum H^{\parallel} .

Vorkommen

Quasikristalle sind binäre oder ternäre Phasen, die bisher in über fünfzig intermetallischen Systemen beobachtet wurden (Abbildung 4). Häufig werden sie von Approximanten begleitet, die aus den gleichen Struktureinheiten („Clustern“^[13]) aufgebaut sind wie die Quasikristalle (Abbildung 5).

Die meisten stabilen Quasikristalle zeigen entweder ikosaedrische oder dekadagonale Beugungssymmetrie und können mit Standardmethoden genauso perfekt gezüchtet werden wie andere Metallkristalle auch. Kürzlich wurden quasiperiodische Strukturen auch in selbstorganisierten kolloidalen Systemen gefunden, sowohl mit 12- als auch mit 18-zähliger Symmetrie (siehe z. B. Lit. [14], zit. Lit.).

Struktur, Eigenschaften und Anwendungen

Ein einfaches Modell einer 2D-quasiperiodischen Struktur erhält man durch geeignete Dekorierung einer quasiperiodischen Parkettierung. Ein solches Modell ist gar nicht so weit weg von der Realität, wie man am Beispiel eines dekadagonalen Quasikristalls im ternären System Al-Co-Ni in Abbildung 6 erkennen kann.

Allgemein kann man quasiperiodische Strukturen als Packungen von teilweise überlappenden Clustern mit nicht-kristallographischer Symmetrie beschreiben. Man kann zeigen, dass die effizienteste Packung unter Beibehaltung der Clustersymmetrie die quasiperiodische ist.^[15,16] Des Weiteren fügen sich dann auch strukturelle Untereinheiten der Cluster exakt aneinander und bilden ein Netzwerk von einander durchdringenden Atomebenen, das sich über den gesamten Kristall erstreckt (Abbildung 7).^[17]

Seltsame Strukturen können Ursprung seltsamer Eigenschaften sein. In der Tat haben Quasikristalle eine spezielle elektronische Struktur, die zu geringer elektrischer und thermischer Leitfähigkeit sowie zu einer niedrigen Oberflächenenergie führt. Bemerkenswerterweise ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit derjenigen normaler Metalle entgegengesetzt.

Bis jetzt kennt man lediglich Nischenanwendungen für Quasikristalle: wegen ihrer Antihafteigenschaften als Bratpfannenbeschichtungen sowie wegen ihrer Alterungsbeständigkeit und Härte in medizinischen Stählen. Mehr Informationen zu Anwendungen finden sich im Buch *Useful Quasicrystals*.^[18]

Die vielleicht vielversprechendsten Anwendungen zeichnen sich im Bereich der photonischen und phononischen Quasikristalle ab.^[19] Die beliebig hohe Symmetrie ermöglicht die Erzeugung richtungsunabhängiger Bandlücken, sogar für Heterostrukturen mit nur niedrigem Kontrast; ihre Quasiperiodizität führt auch zu erhöhter Flexibilität im Bandlückendesign durch gezielte Defektinkorporation. Photonische Kristalle können in optischen Bauelementen im Bereich der Kommunikationsindustrie oder in optischen Computern Verwendung finden. Phononische Kristalle können (auf der Nanometerskala) als thermische Barrieren oder auch (auf der Meterskala) zum Lärmschutz eingesetzt werden.

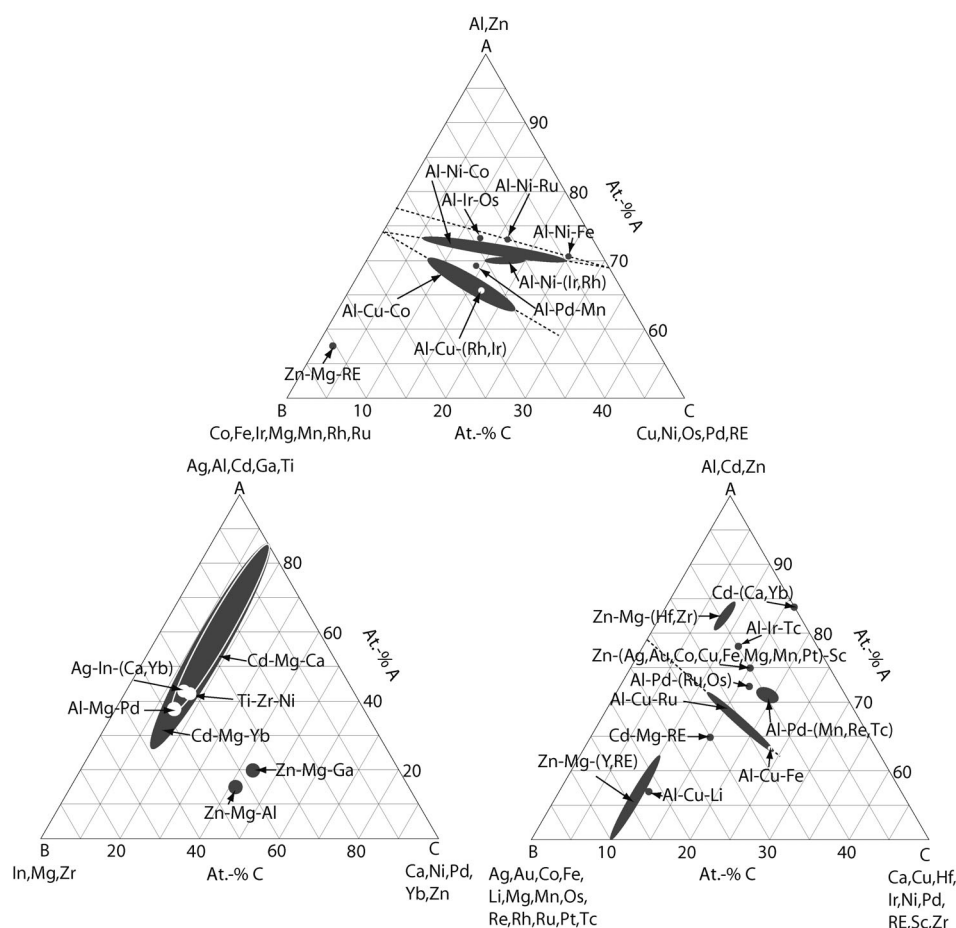


Abbildung 4. Stabilitätsbereiche von dekalagonalen (oben) und ikosaedrischen Quasikristallen (unten). RE bedeutet Lanthanoiden. Nur die A-reichen Teile der Konzentrationsdiagramme sind gezeigt (Wiedergabe aus Lit. [12]).

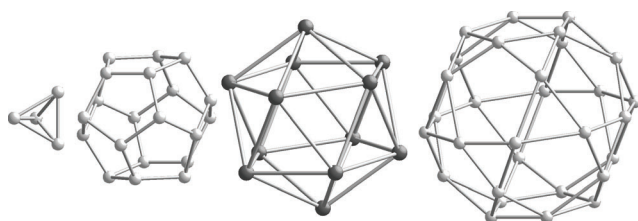


Abbildung 5. Schalenstruktur des $\text{Cd}_{54}\text{Yb}_{12}$ -Tsai-Clusters (Cd helle Kugeln, Yb dunkle Kugeln).

Paradigmenwechsel

In einer Reihe von Lehrbüchern liest man immer noch, dass im thermodynamischen Gleichgewichtszustand alle einphasigen Festkörper kristallin sind, d.h. im zeitlichen und räumlichen Mittel 3D-Gitterperiodizität aufweisen. Die Entdeckung von inkommensurabel modulierten Strukturen und Kompositkristallen in der ersten Hälfte des letzten Jahrhunderts hatte keinen wirklichen Einfluss auf diese klassische Sichtweise. Man konnte diese Fälle eben auch einfach als reguläre Verzerrungen und Verwachsungen periodischer Strukturen ansehen. Nach der Entdeckung der Quasikristalle waren diese Hilfskonstrukte zur Bewahrung der Periodizität jedoch nicht mehr anwendbar. Mit der Ent-

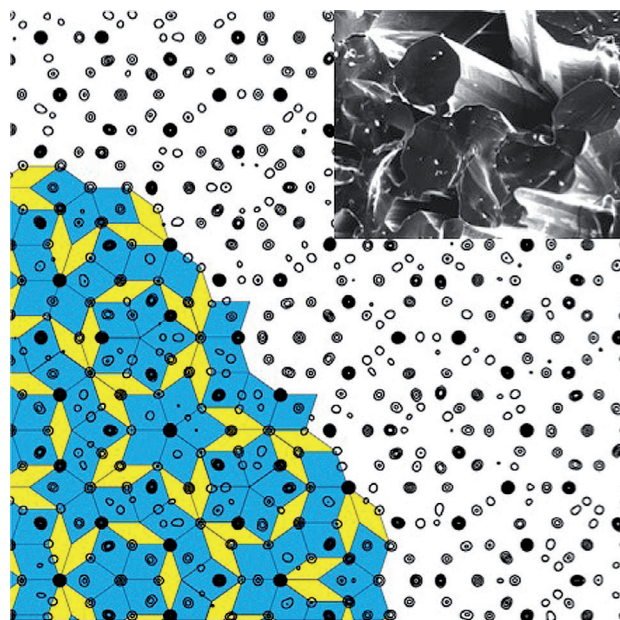


Abbildung 6. Projizierte Elektronendichteverteilungsfunktion von dekalagonalem Al-Co-Ni mit darunterliegender Penrose-Parkettierung. Oben rechts sind einige miteinander verwachsene dekaprismatrische Quasikristalle abgebildet.

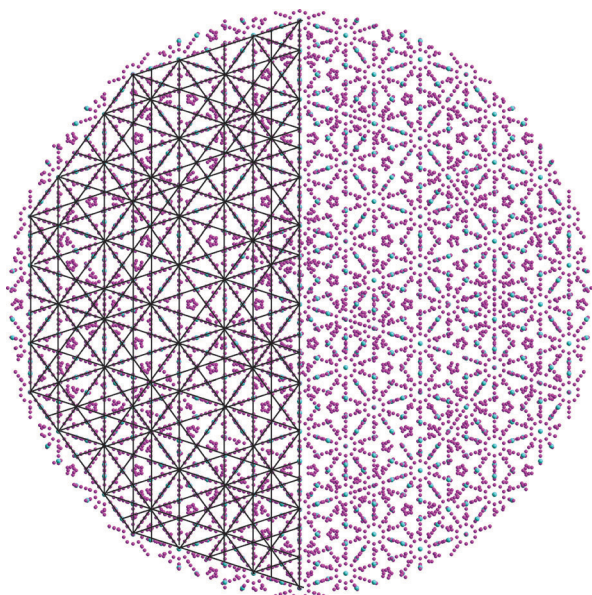


Abbildung 7. Projektion eines kugelförmigen Ausschnitts (Durchmesser 100 Å) der Struktur von ikosaedrischem Cd-Yb^[20] längs einer fünfzähligen Achse. Nahezu alle Atome sind in einem ikosaedrischen Netzwerk von Ebenen angeordnet. Die Atomenebenen durchdringen einander auf eine nur in quasiperiodischen Strukturen mögliche Art und Weise.

deckung der Quasikristalle wurde eine fundamental neue Art von Fernordnung begründet.

Der Ursprung der Quasiperiodizität ist immer noch nicht voll verstanden. Da quasiperiodische Ordnung in Materialien mit völlig unterschiedlichen Wechselwirkungspotentialen – von intermetallischen Phasen über Terpolymere zu selbstorganisierten Kolloiden – auftreten kann, muss es unterschiedliche Ordnungsmechanismen geben. Mehr und detailliertere

Informationen zu allen Fragen der Quasikristalle sind im Buch *Crystallography of Quasicrystals*^[21] zu finden.

Eingegangen am 10. Oktober 2011

Online veröffentlicht am 13. Oktober 2011

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 1951.
- [2] M. La Brecque, *Mosaic* **1987/8**, 18, 2.
- [3] H. Hofmeister, *Cryst. Res. Technol.* **1998**, 33, 3.
- [4] L. Pauling, *Nature* **1985**, 317, 512.
- [5] L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, 86, 8595.
- [6] R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.* **1974**, 10, 266.
- [7] M. Gardner, *Sci. Am.* **1977**, 236, 110.
- [8] A. L. Mackay, *Physica A* **1982**, 114, 609.
- [9] D. Levine, P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 2477.
- [10] C. Hermann, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1949**, 2, 139.
- [11] N. G. De Bruijn, *Proc. Kon. Nederl. Akad. Wetenschap. A* **1981**, 84, 39.
- [12] W. Steurer, S. Deloudi, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 1.
- [13] C. L. Henley, M. de Boissieu, W. Steurer, *Philos. Mag.* **2006**, 86, 1131.
- [14] S. Fischer, A. Exner, K. Zielske, S. Förster, J. Perlich, S. Deloudi, W. Steurer, P. Lindner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, 108, 1810.
- [15] H. C. Jeong, P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 1943.
- [16] W. Steurer, S. Deloudi, *Struct. Chem.* **2011**, DOI: 10.1007/s11224-011-9864-2.
- [17] W. Steurer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2011**, DOI: 10.1002/zaac.201100210.
- [18] J. M. Dubois, *Useful Quasicrystals*, World Scientific, Singapur, **2005**.
- [19] Übersichtsartikel: W. Steurer, D. Sutter-Widmer, *J. Phys. D* **2007**, 40, R229.
- [20] H. Takakura, C. P. Gomez, A. Yamamoto, M. De Boissieu, A. P. Tsai, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 58.
- [21] W. Steurer, S. Deloudi, *Crystallography of Quasicrystals. Concepts, Methods and Structures*, Springer, Heidelberg, **2009** (Springer Series in Materials Science Vol. 126).