

Modelle von Approximanten ikosaedrischer Quasikristalle

Guido Kreiner

Seit der Entdeckung des ersten Quasikristalls [1] im System Al-Mn wurden hunderte weiterer quasiperiodischer Phasen gefunden. Die Strukturbestimmung an einem Quasikristall ist im Vergleich zum Kristall schwierig, da nicht nur der Inhalt einer Elementarzelle, sondern die Nah- und Fernordnung gleichermaßen aus den Intensitätsdaten bestimmt werden muss. Die Beschreibung einer d -dimensionalen quasiperiodischen Struktur als Einbettung einer periodischen Struktur im n -dimensionalen Raum ($n > d$, $n > 3$) erlaubt im Prinzip eine ab-initio Strukturbestimmung, ist bisher aber nur an ganz wenigen Beispielen erfolgreich durchgeführt worden. Eine quasiperiodische Struktur lässt sich alternativ und komplementär als eine mit Atomen dekorierte aperiodische Parkettierung auffassen, d. h. das Aufbauprinzip der Parkettierung und die Dekoration der verschiedenen Parkettsteine müssen bestimmt werden. Informationen über die Nahordnung der Atome in der Parkettierung lassen sich mit Hilfe einer strukturgeometrischen Analyse von Approximanten gewinnen. Dies sind kristalline Phasen mit ähnlichen chemischen, physikalischen und strukturellen Eigenschaften wie der verwandte Quasikristall. Die Synthese und die Strukturklärung einer Sequenz von Approximanten mit steigendem Elementarzellvolumen erlaubt darüber hinaus Aussagen über die langreichweitige Ordnung. Im günstigsten Fall erhält man eine Vorschrift zur Erzeugung der Parkettierung für weitere Approximanten und den Quasikristall. Dies erlaubt eine Strukturmodellierung zur Vorhersage lohnender Syntheseziele. Entsprechende Algorithmen sind für ikosaedrische Quasikristalle und Approximanten entwickelt und auf dem Computer implementiert worden. Die chemische Zusammensetzung der Modelle lässt sich als Randbedingung bei der Synthese einsetzen, während die berechneten Beugungsmuster als Fingerprint zur schnellen Phasenanalyse der Proben verwendet werden.

Ein Beispiel bilden Approximanten des Systems Ga-Mg-Zn nahe der Zusammensetzung $(\text{Ga,Zn})_3\text{Mg}_2$. Experimentelle Untersuchungen im

chemisch verwandten Al-Mg-Zn System weisen den fußballartigen Bergman-Cluster als fundamentale Baugruppe nach. Der fast sphärische Cluster bildet näherungsweise Kugelpackungen. Diese Packungen definieren Zerlegungen des Raums entsprechend kanonischer Zellparkettierungen [2], deren Konstruktionsvorschrift von C. Henley [3] entwickelt worden sind. Untersuchungen im System Ga-Mg-Zn mit Hilfe von Elektronenbeugung zeigen folgende Approximantenphasen [4] (Typ mit Gitterparametern, Raumgruppe): 1/1 mit $a = 14,1 \text{ \AA}$, $Im\bar{3}$; 2/1 mit $a = 22,8 \text{ \AA}$, $Pa\bar{3}$; 3/2-OR mit $a = 36,9 \text{ \AA}$ und $c = 12,2 \text{ \AA}$, $R3m$; 3/2-2/1-2/1 mit $a = 36,9 \text{ \AA}$, $b = 22,8 \text{ \AA}$ und $c = 22,8 \text{ \AA}$, $Cmc2_1$; 3/2 mit $a = 36,9 \text{ \AA}$, $Pa\bar{3}$. Idealisierte Modelle dieser Approximanten erhält man durch die Dekoration geeigneter kanonischer Zellparkettierungen mit dem Bergman-Cluster. Für die obigen Beispiele erhält man folgende Ergebnisse (Typ mit Anzahl der Bergman-Cluster (BC), Formel, Pearsonsymbol): 1/1 mit 2 BC, $(\text{Ga,Zn})_3\text{Mg}_2$, $cP160$; 2/1 mit 8 BC, $(\text{Ga,Zn})_{52}\text{Mg}_{33}$, $cP680$; 3/2-OR mit 9 BC, $(\text{Ga,Zn})_{43}\text{Mg}_{26}$, $hR837$; 3/2-2/1-2/1 mit 12 BC $(\text{Ga,Zn})_{43}\text{Mg}_{26}$, $oC1104$; 3/2 mit 32 BC, $(\text{Ga,Zn})_{224}\text{Mg}_{137}$, $cP2888$.

Unter Berücksichtigung von Dekorationsregeln, die Verzerrungen der Bergman-Cluster berücksichtigen, erhält man ausgezeichnete Vorhersagen (siehe "*The crystal structure of $(\text{Ga,Zn})_{175-8}\text{Mg}_{97+8}$ – A Large 3/2-2/1-2/1 Fibonacci Approximant*"). Ähnliche Algorithmen erlauben die Modellierung von Approximanten ikosaedrischer Quasikristalle des Mackay-Cluster Typs sowie verwandter Systeme.

References

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn. Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1984).
- [2] G. Kreiner, J. Allos Comp. 338, 261 (2002).
- [3] C.L. Henley. Phys. Rev. B-Cond. Mat. 43(1), 993 (1991).
- [4] W. Ohasi, Icosahedral and approximants crystals in the Ga-Mg-Zn system, Doctoral thesis, Harvard University, Cambridge, USA, 1989.

The Modeling of Approximants of Icosahedral Quasicrystals

Guido Kreiner

Since the discovery of the first quasicrystal in the Al-Mn system several hundreds of quasiperiodic phases [1] have been discovered. The structure solution of a quasicrystal is in comparison to an ordinary crystal a sophisticated task. In case of a periodic crystal, the determination of the long range order, i.e. the lattice and the unit cell, is a straightforward operation. The absence of a unit cell for quasicrystals enforces the determination of the short and long range order from the intensity distribution of the diffraction pattern. The d-dimensional aperiodic structure can be defined as an embedding of an n-dimensional ($n > d$, $n > 3$) crystal. However, the application of higher dimensional techniques poses many problems in the course of structure solution and refinement.

An alternative and complementary approach is the structure description by a quasiperiodic tiling with two or more different tiles, and decoration with atoms or atomic clusters. In principle information on the decoration of the tiles with atoms or clusters is available from an approximant, which is a periodic phase in close relationship to the quasicrystal with similar chemical, physical and struc-

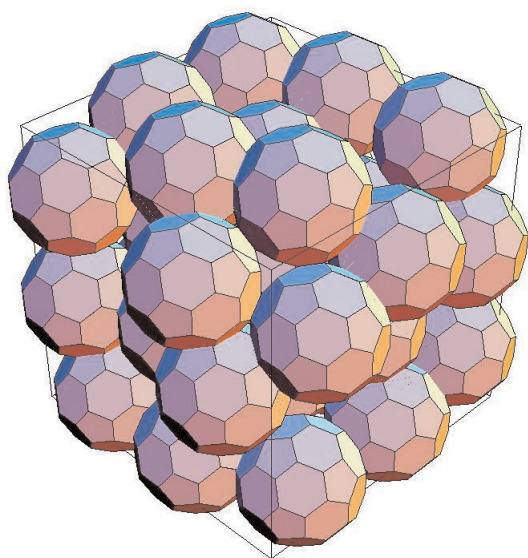


Fig. 1: Idealised model of the approximant $3/2$ - $(\text{Ga,Zn})_{224}\text{Mg}_{137}$.

Abb. 1: Idealisiertes Modell des Approximanten $3/2$ - $(\text{Ga,Zn})_{224}\text{Mg}_{137}$.

tural properties. However, the determination of the building up principle of the aperiodic tiling requires more experimental evidence, e.g. the synthesis and the structure analysis of a sequence of approximants with increasing unit cell volumes converging to the quasicrystal structure.

For the modeling of icosahedral quasicrystals and their corresponding approximants adequate algorithms have been developed and computer implemented. The modeling of hitherto unknown approximants is very advantageous for the rational synthesis. The chemical formula of the model may be used as a boundary condition for the target composition and the calculated powder diffraction pattern as a fingerprint for phase analysis.

An example is the Ga-Mg-Zn system with approximants close to the composition $(\text{Ga,Zn})_3\text{Mg}_2$. In the related Al-Mg-Zn system the Bergman-Cluster with soccer ball shape plays an important role as fundamental structural unit. The nearly spherical cluster approximately defines sphere packings with cluster networks of canonical cell tiling type [2]. The building up principle of canonical cell tilings are known from the work of C. Henley [3].

Experimental investigations in the Ga-Mg-Zn system using electron diffraction techniques show the following approximants [4]: (type with lattice parameters, space group): $1/1$ with $a = 14.1 \text{ \AA}$, $Im\bar{3}$; $2/1$ with $a = 22.8 \text{ \AA}$, $Pa\bar{3}$; $3/2$ -OR with $a = 36.9 \text{ \AA}$ and $c = 12.2 \text{ \AA}$, $R3m$; $3/2$ - $2/1$ - $2/1$ with $a = 36.9 \text{ \AA}$, $b = 22.8 \text{ \AA}$ and $c = 22.8 \text{ \AA}$, $Cmc2_1$; $3/2$ with $a = 36.9 \text{ \AA}$, $Pa\bar{3}$. The decoration of suitable canonical cell tilings with the Bergman-Cluster yields idealized models with the following results for the above mentioned examples: (type with number of Bergman-Cluster (BC), Formula, Pearson symbol): $1/1$ with 2 BC, $(\text{Ga,Zn})_3\text{Mg}_2$, $cP160$; $2/1$ with 8 BC, $(\text{Ga,Zn})_{52}\text{Mg}_{33}$, $cP680$; $3/2$ -OR with 24 BC, $(\text{Ga,Zn})_{43}\text{Mg}_{26}$, $hR837$; $3/2$ - $2/1$ - $2/1$ with 12 BC $(\text{Ga,Zn})_{43}\text{Mg}_{26}$, $oC1104$; $3/2$ with 32 BC, $(\text{Ga,Zn})_{224}\text{Mg}_{137}$, $cP2888$.

Using more advanced decoration rules, which allow to describe the distortion of the Bergman-Cluster, yields excellent forecasts. The structures of Mackay cluster approximants of icosahedral quasicrystals may be modeled using similar algorithms.