

LES QUASICRISTAUX

MATIÈRE À PARADOXES

Christian Janot

Institut Laue-Langevin, Grenoble
Universita di Roma, La Sapienza, Italia

Jean-Marie Dubois

École des Mines, Nancy



7, avenue du Hoggar
Parc d'Activités de Courtabœuf, B.P. 112
91944 Les Ulis cedex A, France

MONOGRAPHIES DE MATÉRIALOGIE

Directeur de collection : Jean PHILIBERT

Ouvrage déjà paru

Mécanique de la rupture

D. Miannay

Ouvrages à paraître

Physique et ingénierie des surfaces des matériaux

A. Cornet et M. Deville

Objets et matériaux polymères : le pourquoi et le comment

M. Carrega



Illustration de couverture : Morphologies « florales » d'une phase approximante de structure décagonale du système AlCuFeCr.

ISBN : 2-86883-314-4

ISSN : 1275-3807

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 1998

*À celles et ceux que nous aimons ...
... s'il leur plaît.*

Table des matières

Prologue	1
-----------------------	---

1 • Pavages et autres histoires

1. Introduction	5
2. Au-delà des pavages faciles des cristaux périodiques	6
2.1. <i>Cas des pavages périodiques du plan</i>	6
2.2. <i>Cas des pavages périodiques de l'espace physique</i>	10
3. Les structures non périodiques	13
3.1. <i>Les structures modulées</i>	13
3.2. <i>Le changement d'espace</i>	16
3.3. <i>Les structures désordonnées</i>	18
4. Il était une fois... les pavages interdits	23
4.1. <i>Croissance d'une structure par substitution</i>	23
4.2. <i>Les pavages « interdits » du plan</i>	26
4.3. <i>Généralisation tridimensionnelle</i>	37
4.4. <i>Notion d'approximants périodiques</i>	38
5. Les quasicristaux à travers les âges	39
5.1. <i>Découverte, science et croyances</i>	39
5.2. <i>Les grandes étapes</i>	43

2 • Où sont les atomes ?

1. Introduction	49
2. L'image périodique des quasicristaux	50
2.1. <i>Diffraction et espace réciproque</i>	50
2.2. <i>Et les quasicristaux ?</i>	54

2.3.	<i>Le théorème de coupe et projection.....</i>	57
2.4.	<i>Les propriétés de base du réseau image et du motif dans l'espace N-dimensionnel.....</i>	59
2.5.	<i>Coupe et projection pour un quasicristal à une dimension.....</i>	62
3.	Grandeurs et servitudes de la quasicristallographie.....	67
3.1.	<i>Comment indexer un diagramme de diffraction ?.....</i>	67
3.2.	<i>Les matrices de projection de l'image périodique sur les espaces physique et complémentaire.....</i>	70
3.3.	<i>Indexation des diagrammes de poudre.....</i>	71
3.4.	<i>Indexation pour les autres structures.....</i>	73
3.5.	<i>Algorithme de coupe et passage dans l'espace physique de la structure.....</i>	74
4.	Les champs de phasons ou le désordre organisé.....	77
4.1.	<i>Des phasons souvent mal nommés.....</i>	77
4.2.	<i>Isomorphisme local.....</i>	78
4.3.	<i>Et si le champ de phasons n'est plus uniforme ?.....</i>	81
4.4.	<i>Champs de phasons linéaires et structures périodiques approximantes.....</i>	82
4.5.	<i>Rôle des champs de phasons dans la stabilité des quasicristaux et les changements de phase.....</i>	90
5.	Mais enfin, où sont les atomes ?.....	91
5.1.	<i>Des diagrammes de diffraction à la structure.....</i>	91
5.2.	<i>On reparle des surfaces atomiques... pour la dernière fois !.....</i>	95
5.3.	<i>La structure du quasicristal AlPdMn : ce qu'on peut en dire.....</i>	98

3 • La métallurgie des quasicristaux

1.	Introduction.....	107
2.	Les vrais quasicristaux et les cristaux qui leur ressemblent.....	109
2.1.	<i>Richesse et diversité.....</i>	109
2.2.	<i>Les quasicristaux à une, deux et trois dimensions.....</i>	121
2.3.	<i>Les quasicristaux stables.....</i>	128
3.	La formation des quasicristaux.....	129
3.1.	<i>Les prémices dans l'état liquide.....</i>	129
3.2.	<i>La formation du quasicristal en direct.....</i>	137
3.3.	<i>La réaction péritectique.....</i>	139
3.4.	<i>Deux exemples de diagrammes de phases.....</i>	140
3.5.	<i>Cinétiques de croissance.....</i>	147
3.6.	<i>Les composés approximants Al-Fe-Cu dérivés du quasicristal icosaédrique.....</i>	151
3.7.	<i>Concentration électronique et sélection des phases.....</i>	153
4.	Méthodes de préparation.....	157
4.1.	<i>Solidification lente.....</i>	157

4.2.	<i>Hypertrempe</i>	158
4.3.	<i>Réactions à l'état solide</i>	162
4.4.	<i>Films et couches minces</i>	164
4.5.	<i>La voie des dépôts épais : poudres atomisées et projection thermique</i>	167
4.6.	<i>Les monocristaux</i>	172
5.	Les quasicristaux tels qu'ils sont	174
5.1.	<i>L'effet des conditions de préparation sur la structure</i>	174
5.2.	<i>Le rôle des impuretés</i>	182
5.3.	<i>La composition de la surface</i>	185
5.4.	<i>La perfection des monocristaux</i>	191
6.	L'évolution des quasicristaux	196
6.1.	<i>Le transport atomique et les sauts de phasons</i>	196
6.2.	<i>L'ordre et le désordre des quasicristaux</i>	200
6.3.	<i>Les transitions de phases sous contrainte</i>	206
6.4.	<i>Les transitions quasicristal-microcristal dans Al-Cu-Fe</i>	212

.....

4 • Des propriétés bizarres

1.	Introduction	221
2.	Le quasicristal est-il un « solide d'amas » ?	224
2.1.	<i>Traitement des propriétés « à la Pauling »</i>	224
2.2.	<i>Retour sur la structure d'un quasicristal : la stabilité des amas</i>	233
2.3.	<i>Contraintes d'autosimilarité sur la composition d'un..... quasicristal et sur la valence des atomes</i>	241
2.4.	<i>Fonctions propres pour des états récurrents</i>	245
3.	Les propriétés électroniques des quasicristaux	247
3.1.	<i>Les principaux résultats expérimentaux</i>	247
3.2.	<i>Mécanisme de transport par sauts hiérarchisés et propriétés d'un solide d'amas</i>	260
4.	Vibrations atomiques et conduction thermique	266
4.1.	<i>Résultats expérimentaux</i>	266
4.2.	<i>Délocalisation assistée des modes d'amas</i>	275
5.	De tout un peu... Pour en finir !	282
5.1.	<i>Les autres propriétés des quasicristaux</i>	282
5.2.	<i>Un mot du transport atomique</i>	284
5.3.	<i>Et les approximants ?</i>	286

5 • Les quasicristaux, pour quoi faire ?

1. Introduction	289
2. Les propriétés mécaniques	291
2.1. <i>Dureté et fragilité</i>	291
2.2. <i>Plasticité à haute température</i>	298
2.3. <i>Le mécanisme de la déformation</i>	304
2.4. <i>La mobilité des défauts</i>	308
3. Le comportement de la surface	315
3.1. <i>La stabilité de la surface</i>	315
3.2. <i>Énergie de surface</i>	317
3.3. <i>Résistance à la corrosion</i>	324
3.4. <i>Propriétés tribologiques</i>	327
4. Quelques domaines d'applications potentielles	331
4.1. <i>Surfaces de cuisson</i>	331
4.2. <i>Réduction du frottement et de l'usure</i>	333
4.3. <i>Barrières thermiques</i>	338
4.4. <i>Films minces pour l'absorption du rayonnement solaire</i>	342
4.5. <i>Le stockage de l'hydrogène</i>	345
4.6. <i>Les catalyseurs</i>	347
4.7. <i>Composites à matrice métallique</i>	347
4.8. <i>Outils chirurgicaux</i>	351
5. Perspectives	353
5.1. <i>La surface, incomprise mais prometteuse</i>	353
5.2. <i>Les pièces massives</i>	356
5.3. <i>Un si long voyage</i>	361
Épilogue	363



Prologue

*« Le succès n'est pas un but,
c'est un résultat »*

Gustave Flaubert

Les quasicristaux n'en finissent pas de contrarier les habitudes les mieux établies. Dès la publication de leur découverte en 1984 par Shechtman, Blech, Gratias et Cahn, ils bousculent un interdit fondamental de la cristallographie par leur structure paradoxale où les atomes sont ordonnés à longue distance avec des symétries d'ordre cinq. C'est maintenant leurs propriétés étonnantes qui suscitent stupeur, intérêt et parfois convoitise.

On sait par exemple que l'aluminium est un métal qui conduit très bien l'électricité et la chaleur. La plupart des quasicristaux contiennent environ 70 % d'aluminium, plus un ou deux autres métaux tels que cuivre, fer, chrome, manganèse, palladium, ... On pourrait donc s'attendre à ce qu'ils soient aussi de bons conducteurs. Il n'en est rien. Leur résistance électrique à basse température peut être jusqu'à quelques millions de fois plus forte que celle de l'aluminium et ils rivalisent aussi avec les meilleurs des isolants thermiques habituels (zircone, par exemple). L'effet de la température ou/et des défauts est également l'inverse de ce que l'on observe pour un métal : le quasicristal devient un peu plus conducteur lorsqu'on le chauffe, s'il est impur ou contient des défauts. Les physiciens commencent seulement à comprendre ces comportements et à les relier à la structure atomique des quasicristaux.

Mais, avec ce matériau dérangeant, les curiosités ne s'arrêtent pas là. D'autres propriétés étonnantes s'associent avec bonheur pour conduire à des comportements très utiles. La surface des quasicristaux est par exemple difficilement mouillable (ce qui n'est pas le cas de l'aluminium). Cela signifie qu'une goutte de liquide ne s'y étale pas en une fine couche uniforme. Cette propriété, associée au comportement thermique déjà cité et à une très grande dureté mécanique, en font un revêtement rêvé pour les fonds de casseroles ou poêles à frire : les aliments collent moins que sur des surfaces métalliques ou émaillées, la cuisson est idéale et le résultat culinaire de meilleure qualité car les

couches de caléfaction sont éliminées ; de plus, le revêtement résiste bien au nettoyage !

Ce n'est pas tout. Les coefficients de frottement sur la surface d'un quasicristal peuvent être jusqu'à trois fois plus faibles que sur la surface d'un acier. Frottements réduits et dureté accrue sont des qualités appréciées lorsqu'il s'agit de protéger des pièces mécaniques en contact mobile. Un tel usage des quasicristaux pour certaines parties des moteurs de voiture réduirait fortement la consommation de carburant et de lubrifiant (et la pollution !) tout en augmentant la longévité des moteurs. Résistants à la corrosion, devenant ductiles et même superplastiques à haute température, leur faible conductivité thermique fait aussi des quasicristaux des candidats de choix pour la réalisation de barrières thermiques (moteurs, fusées, ...).

On peut encore citer une autre bizarrerie des quasicristaux, dans le domaine de l'optique cette fois. Si on réalise un « sandwich » d'une couche mince de quasicristal entre deux isolants bien choisis et d'épaisseur convenable, on obtient une sorte de filtre de lumière sélectif. On peut par exemple s'arranger pour que le « sandwich » (ou plusieurs sandwiches superposés) absorbe la lumière visible dans le spectre solaire (jusqu'à des longueurs d'onde tout juste inférieures à 1 μm environ) et réfléchisse au contraire parfaitement le rayonnement de longueurs d'onde plus grandes (infrarouge et au-delà). Une application de cette propriété est évidente puisqu'elle permet la « capture » de l'énergie solaire, pour tout usage ultérieur imaginable.

Alors oui, pourquoi ne pas le dire, les quasicristaux sont tout à fait fascinants. La réalité, bien sûr, s'acharne à jeter ici et là « de l'eau froide » sur ce bel enthousiasme. Il n'est pas facile de transférer à l'échelle d'une production industrielle la maîtrise de fabrication des quasicristaux, et cela reste un matériau plutôt coûteux. La mise en forme pour des applications éventuelles risque aussi de limiter leur usage, à la fois parce qu'elle n'est pas simple le plus souvent, parce qu'elle est coûteuse et parce qu'il faut être certain que cela vaut la peine d'envoyer à la ferraille les procédés et les matériaux que l'on prétend remplacer. Enfin, les études restent encore trop rares pour que les résultats puissent être considérés comme définitifs, et peut-être surtout, il y a tant de comportements des quasicristaux qui demeurent mal ou pas expliqués qu'il faut bien, pour un temps encore, se résoudre à la prudence et à la modestie ! Certainement, à peine plus de dix ans après leur apparition, les quasicristaux n'ont pas fini de surprendre.

Ce livre que nous leur consacrons risque de surprendre également. Nous essayons certes d'y raconter les quasicristaux, mais tout de même avec une certaine partialité, pour ne pas dire parti pris. Nous avons décidé de renoncer à une « approche bibliographique » qui tenterait de faire plaisir à chacun en citant toute chose et son contraire. Ce type de travail, nécessaire et utile, a été entrepris avec succès et a donné lieu à la production d'assez nombreux livres, pour la plupart remarquables, dont nous donnons une liste à la fin de cet

ouvrage. Le lecteur y trouvera toute la documentation scientifique désirée. Notre livre n'est donc pas une monographie complète du sujet et ne fournit que de rares références aux articles originaux. Nous y développons les outils nécessaires à une approche générale de la structure et des propriétés des quasicristaux en essayant de convaincre le lecteur que notre façon de les voir n'est pas déraisonnable, même si ce n'est certainement pas la seule approche possible. L'idée forte, discutable certes, est que nous sommes en présence de « solides d'amas atomiques », d'un type un peu spécial toutefois, car leurs arrangements seraient légèrement fluctuants pour que s'établisse (à très basse énergie) un équilibre plus dynamique que statique. Ces amas possèdent une grande stabilité et se comportent comme des puits quantiques pour les électrons de valence des atomes. Enfin, il nous a été sans doute difficile de cacher complètement notre bonheur de voir émerger très rapidement un matériau « applicable » à partir des démarches de pensée propres à la recherche fondamentale, avec ses espaces de liberté et sa part de rêve, trop souvent abandonnés ailleurs sous prétexte de réalisme et d'impératifs de société.

Le contenu du livre se distribue en cinq chapitres. Le premier est un peu une longue introduction, aussi peu mathématique qu'il est permis, plutôt écrite au fil de la plume. Il fait un inventaire descriptif des différents types de structures propres à la matière condensée, introduit les pavages quasipériodiques (un peu les autres aussi) et résume l'histoire des quasicristaux à travers les âges. Le second chapitre entre dans le vif du sujet de la structure des quasicristaux réels, en passant par les concepts de base et un aperçu des techniques nécessaires. Dans un troisième chapitre assez complet, nous avons rassemblé tout ce qu'il est permis de raconter sur la métallurgie des quasicristaux, leur diversité, les méthodes de préparation, les diagrammes de phases, les caractérisations nécessaires, les limites et les espoirs. Le quatrième chapitre parle des propriétés, assez peu sous la forme d'un catalogue, plutôt à travers des illustrations à large spectre et en essayant de relier les comportements à ce que la structure nous suggère, souvent en référence à une culture connue des mêmes sujets dans les cristaux ordinaires. Le dernier chapitre enfin s'intitule « Les quasicristaux, pour quoi faire ? », et nous laissons au lecteur le soin de deviner son contenu, ou de bondir immédiatement à la fin du livre, comme l'on fait habituellement pour lever le voile sur l'intrigue d'un roman policier !

La lecture de ce livre peut être tentée à différents niveaux. Nous avons essayé de ne rendre aucun passage indispensable à la compréhension de la suite. Le lecteur peut donc, en principe, « sauter » les paragraphes obscurs et/ou ennuyeux pour poursuivre son exploration plus loin dans le texte !

Nous espérons que la communauté des chercheurs (de France et d'ailleurs) sur les quasicristaux se reconnaîtra dans « deux de ses enfants » ! Nous les remercions tous, en tout cas, pour leurs contributions (même involontaires et non citées) à ce livre qui n'aurait évidemment pas vu le jour sans leurs travaux remarquables. La création d'un groupement de recherche (GDR-CINQ) par le

Centre National de la Recherche Scientifique a été, et reste, la base efficace de nos contacts permanents avec cette communauté.

Notre reconnaissance s'adresse également à celles et à ceux qui, par leur aide matérielle et morale, nous ont accompagnés tout au long de cet exercice de rédaction.

Il nous est enfin plaisant de remercier particulièrement Dan Shechtman et, plus près de nous géographiquement, Denis Gratias : ils nous ont ouvert les portes d'un grand plaisir quotidiennement renouvelé.

C. Janot

J.M. Dubois

1

Pavages et autres histoires

*« La liberté, c'est d'abord
celle de celui qui pense autrement »*

Rosa Luxemburg

1. Introduction

Jusqu'à un passé récent, l'histoire de la matière condensée telle qu'on la raconte dans les livres s'est singulièrement confondue avec celle des solides cristallins. Ce que l'on appelle physique du solide n'est rien de plus que la physique des cristaux, ou peu s'en faut. Il est vrai que les cristaux présentent d'intéressantes symétries de translation qui simplifient bien la vie des expérimentateurs et des théoriciens. Et pourtant, ces cristaux ne constituent qu'une toute petite partie de l'Univers, dont plus de 99 % est sous forme de plasmas et le reste est surtout fait de matière non cristalline, plus ou moins bien organisée. Les liquides, les verres, ou autres solides amorphes, n'ont qu'un ordre atomique très local et, en tout cas, les symétries de translations n'y existent pas. Plus près du cristal, on a découvert plusieurs types de « structures modulées » où on peut encore définir un réseau périodique sous-jacent mais où les atomes sont « déplacés » par rapport aux sites de ce réseau, de manière régulière et plus ou moins compliquée selon les types de modulation.

Les structures quasipériodiques, ou quasicristaux, sont d'émergence récente sur le plan expérimental (à peine plus d'une douzaine d'années) mais le « concept » date de presque un millénaire avec la fameuse série de Leonardo Fibonacci (1175-1240), et l'étude mathématique des fonctions quasipériodiques et presque périodiques fait l'objet de publications dès le début de ce siècle. Les quasicristaux ont des structures strictement ordonnées, c'est-à-dire que les positions atomiques peuvent être déduites d'opérations parfaitement déterminées. Néanmoins, on n'y observe aucune trace de périodicité. Cet aspect structural, ordre parfait sans périodicité, fut pendant un temps refusé par la cristallographie

classique. C'est le propre des idées neuves d'avoir à combattre les réticences du conservatisme naturel !

Ce premier chapitre est destiné à familiariser le lecteur avec les aspects les plus élémentaires de la géométrie des pavages qui est à la base de toute structure atomique. Un cristal, un quasicristal, peuvent être vus comme des pavages de l'espace, chimiquement décorés par des atomes. Beaucoup de contraintes sur les propriétés des solides sont liées à la géométrie des pavages. On ne fera pas ici une « leçon de cristallographie ». Ce n'est pas l'objet du livre. Mais les différents types de structures seront cependant évoqués, ne serait-ce que pour mieux situer les pavages quasipériodiques dans cet ensemble. La structure des quasicristaux réels et les techniques d'études sont renvoyées au second chapitre.

Ce premier chapitre se terminera sur la belle histoire de D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn et sur leur énergique combat pour faire accepter l'idée que les solides peuvent avoir des symétries d'ordre cinq en même temps qu'un ordre atomique à grande distance !

2. Au-delà des pavages faciles des cristaux périodiques

Paver l'espace, c'est simplement être capable de trouver un nombre réduit de types d'objets, les pavés, et de remplir ensuite l'espace, ou un morceau d'espace, avec des copies de ces pavés. On parlera de pavages si les deux conditions suivantes sont remplies :

- on n'utilise qu'un nombre limité, petit de préférence (1, 2, 3 ...), de formes différentes pour les pavés. Si on n'impose pas cette condition la notion de pavage est caduque de toute évidence puisqu'il est toujours possible de découper l'espace en petits morceaux de formes quelconques ;
- les pavés ne doivent pas se chevaucher et ne laisser aucun espace libre (trous) entre eux.

Les pavages périodiques du plan (deux dimensions) et de l'espace physique (trois dimensions) sont à la fois bien répertoriés et peu diversifiés. C'est que la contrainte d'être périodique impose aux pavages de n'utiliser qu'un seul type de pavé de base que l'on recopie à l'infini, et force la géométrie de ce pavé à n'obéir qu'à un très petit nombre d'opérations de symétries différentes.

2.1. Cas des pavages périodiques du plan

A priori, les types de pavés plans sont infiniment nombreux. Pourtant, l'observation des carrelages de cuisine ou de salle de bains nous incite fortement à

douter que toutes les formes de polygone (à 3, 4, 5, 6, 7... n ... côtés égaux ou non) peuvent s'arranger en pavages périodiques du plan. Les pavages périodiques de base constituent des réseaux de points qui sont des sommets communs à plusieurs pavés. Les opérations de symétrie du pavé prototype doivent aussi conserver l'ensemble du réseau. C'est cette condition, tout à fait évidente, qui limite les cas de figures possibles.

La première caractéristique d'un réseau périodique est que chaque point du réseau est un centre de symétrie (ou centre d'inversion) pour l'ensemble de la structure car deux translations opposées doivent aboutir à des points équivalents. Il en résulte que le pavé de base doit lui aussi avoir un centre de symétrie : ce sera sa symétrie minimale. À cela, on peut ajouter, en principe, tout axe de rotation. En fait, cette rotation d'angle $2\pi/n$ autour de tout point du réseau doit transformer un pavé quelconque de la structure en un autre pavé équivalent. Il faut donc que les angles aux sommets du pavé de base soient une fraction entière de 2π . Ce pavé de base peut donc être :

- un parallélogramme quelconque ; le pavage résulte simplement d'un maillage du plan par deux familles de droites parallèles équidistantes ; le seul élément de symétrie superposé aux translations est une inversion ;
- un rectangle ayant pour angle au sommet $\pi/2 = 2\pi/4$ et un axe de rotation d'ordre 2 (structure conservée par des rotations d'ordre 2) ;
- un losange régulier équivalent à deux triangles équilatéraux : rotation d'ordre 3 et angles aux sommets $\pi/3 = 2\pi/6$;
- un carré : rotation d'ordre 4 et angles aux sommets $\pi/2 = 2\pi/4$;
- un hexagone : rotation d'ordre 6 et angles aux sommets $2\pi/3$.

La rotation d'ordre 5, qui fournit un pavé pentagonal, est inacceptable pour un pavage périodique car l'angle au sommet d'un pentagone régulier, égal à 108° , est contenu 3,333... fois dans 2π ; ce n'est pas un nombre entier. D'une manière générale, l'angle aux sommets d'un polygone régulier de n côtés est égal à $\pi(n-2)/n$; on doit avoir :

$$\frac{\pi(n-2)}{n} = \frac{2\pi}{p}, \text{ soit } \frac{2n}{n-2} = p, \quad (1.1)$$

où p est un entier positif. On voit immédiatement que n ne peut être égal qu'à 3, 4 et 6 correspondant respectivement à $p=6$, 4 et 3. En conclusion, les réseaux correspondant à des pavages périodiques plans ne peuvent être constitués que de pavés ayant un centre d'inversion et des rotations d'ordre 2, 3, 4 et 6 exclusivement. Cette conclusion est résumée et illustrée sur la figure 1.1 qui montre les cinq réseaux plans périodiques possibles.

La décoration des pavés de base par des motifs augmente la diversité des réseaux plans, dont le nombre peut alors passer de 5 à 17, qui représentent ce que l'on appelle les groupes d'espace alors que les 5 pavages de base constituent les réseaux de Bravais du plan.

Il existe de nombreuses constructions géométriques qui permettent de se convaincre que le « pavage pentagonal » ne peut pas être périodique. Considérons par exemple le pavé pentagonal de la figure 1.2.

Supposons que le centre O et le sommet P du pentagone soient des points du réseau périodique. Le vecteur $\mathbf{r}_1 = \mathbf{OP}$ est donc une translation du réseau ; le vecteur $-\mathbf{r}_1 = \mathbf{OP}'$ soit être aussi une translation du réseau et P' être un point de ce réseau. On voit bien qu'il n'en n'est rien. On peut s'obstiner et décider que pour inclure P' et les points homologues dans le réseau, il faut partir d'un pavé décagonal (en pointillé sur la Fig. 1.2) ; mais alors il faudrait que des points P'' tels que $\mathbf{OP}'' = \mathbf{r}_2$ (arête du décagone) appartiennent au réseau. Ce n'est pas le cas.

Une approche plus physique consiste à se dire qu'un pavage aura une chance de représenter une structure réaliste si on peut y définir une distance minimale entre points du réseau. Ceci est évidemment imposé par la taille des

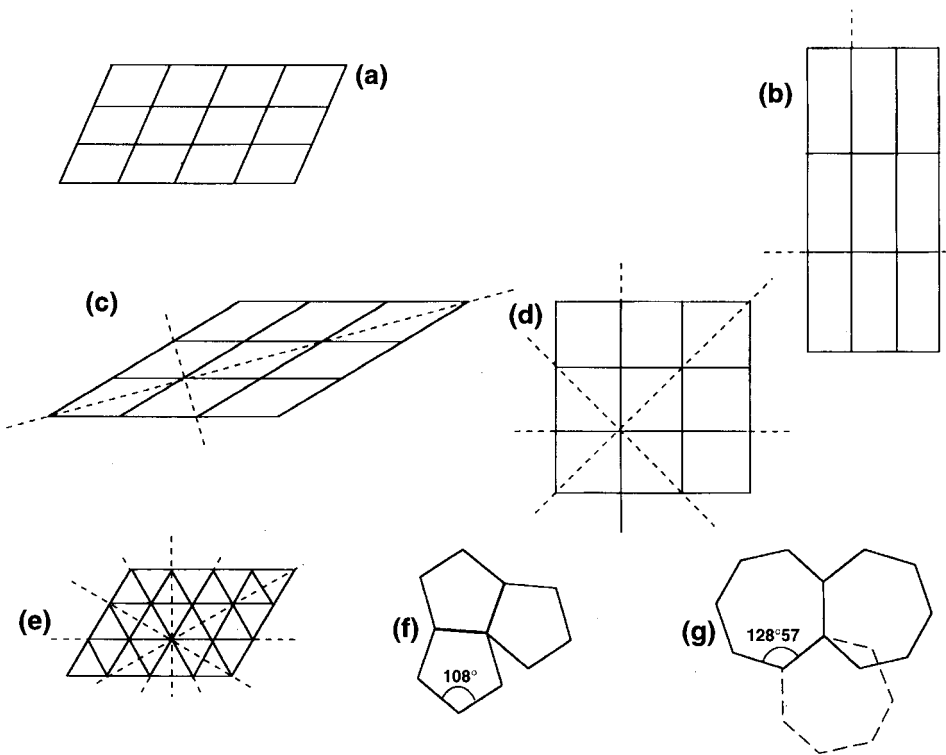


Fig. 1.1. Pavages périodiques du plan avec des pavés en forme de parallélogramme (a), de rectangle (b), de losange (c), de carré (d) et d'hexagone régulier (e) ; les pavages périodiques par des pentagones réguliers (f) ou des polygones réguliers ayant 7 côtés (g) ou plus sont impossibles.

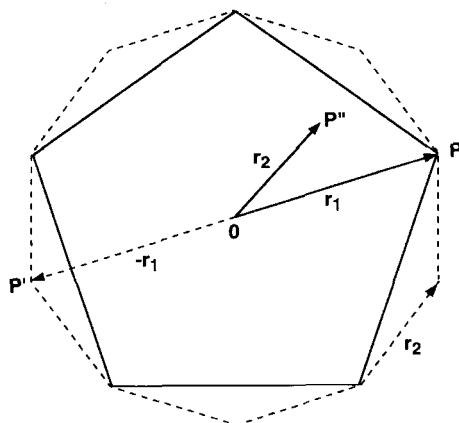


Fig. 1.2. Un pavé pentagonal ou décagonal n'est pas compatible avec une symétrie de translation.

atomes. Si le réseau est périodique, il n'y a aucune difficulté à identifier cette distance minimale. Examinons si un pavage de pentagones est compatible avec cette notion. Supposons donc qu'une structure soit périodique, possède une symétrie d'ordre 5 et que nous ayons identifié deux points A et B séparés par la plus petite distance entre deux points du réseau correspondant (Fig. 1.3).

A étant un point du réseau, les points déduits de B, par rotations d'ordre 5, forment un pentagone centré sur A et appartiennent aussi au réseau. Il en est de même des sommets du pentagone centré sur B et passant par A. Les points C et D (indiqués sur la figure) définissent à l'évidence une distance CD plus courte que AB. On peut recommencer la même construction de deux pentagones à partir de C et D, ce qui nous donnera deux nouveaux points du réseau E et F tels que $EF < CD$, et ainsi de suite. Il n'y a donc pas de plus petite

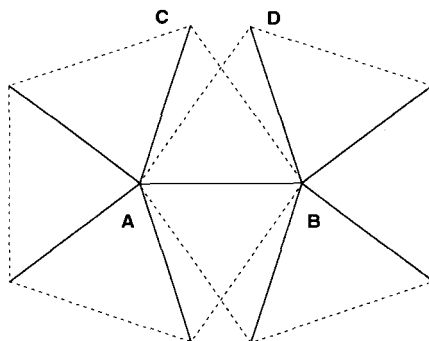


Fig. 1.3. La périodicité et la symétrie d'ordre 5 ne peuvent coexister.

distance identifiable, le réseau de points générés progressivement forme un ensemble dense dans le plan et ne peut être périodique.

A contrario, on devine dès maintenant que s'imposer des symétries d'ordre 5 risque d'être une bonne stratégie initiale si on veut construire des pavages du plan qui ne soient pas périodiques : la symétrie locale *forcerait* donc le type d'ordre à grande distance. Nous reviendrons sur cette remarque plus loin dans l'ouvrage. Elle fut en tout cas à la base de l'invention des pavages de Penrose par son auteur. Les mêmes conclusions valent aussi pour d'autres symétries non cristallographiques.

2.2. Cas des pavages périodiques de l'espace physique

L'analyse faite au paragraphe précédent pour les réseaux périodiques du plan se généralise sans difficultés dans l'espace physique à trois dimensions. La cristallographie classique identifie ainsi les 14 réseaux de Bravais (Fig. 1.4) qui correspondent à 230 groupes d'espace (227 d'entre eux ont été trouvés dans des cristaux naturels).

Comme pour le plan, les réseaux périodiques à trois dimensions n'acceptent que les rotations d'ordre 2, 3, 4 et 6.

Il faut noter que, d'une manière générale, la construction des pavages est plus complexe que celle des réseaux sur lesquels ils peuvent éventuellement s'articuler. En fait, il semblerait même que c'est seulement la réalisation d'un pavage qui permet de conclure qu'un polygone (dans le plan) ou un polyèdre (dans l'espace physique) est capable de paver l'espace. Dans le cas où on ne sait pas réaliser un pavage, on ne sait pas prouver qu'il ne pave pas. Il reste donc du pain sur la planche pour les mathématiciens paveurs !

Passer de deux à trois dimensions ne change pas fondamentalement les choses tant que l'on s'intéresse uniquement aux pavages périodiques. Il en va différemment si cette contrainte de périodicité disparaît. Il y a en effet une limitation supplémentaire due au fait qu'il existe seulement cinq polyèdres (pavés tridimensionnels) réguliers alors qu'on peut construire une infinité de polygones réguliers. Ce petit nombre de polyèdres réguliers est imposé par la relation d'Euler. Si on désigne respectivement par F , A et S les nombres de faces, d'arêtes et de sommets d'un polyèdre régulier ou non, on peut vérifier que :

$$F - A + S = 2 \quad (1.2)$$

Les polyèdres réguliers convexes sont évidemment appelés à jouer des rôles particuliers dans les structures atomiques. Les faces d'un polyèdre régulier convexe sont toutes identiques, les arêtes sont toutes égales et « la valence » des sommets est constante ; les circonstances sont donc favorables pour placer des atomes sur ces sommets. Désignons par V le nombre d'arêtes arrivant à

un sommet (valence) et par n le nombre d'arêtes bordant une face. Une arête relie deux sommets voisins et elle est commune à deux faces adjacentes ; il en résulte que :

$$A = \frac{SV}{2} = \frac{Fn}{2}. \quad (1.3)$$

Les équations (1.3) permettent d'exprimer S et F pour introduire V et n dans la relation d'Euler (1.2), soit :

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{V} + \frac{1}{n} - \frac{1}{2} \quad (1.4)$$

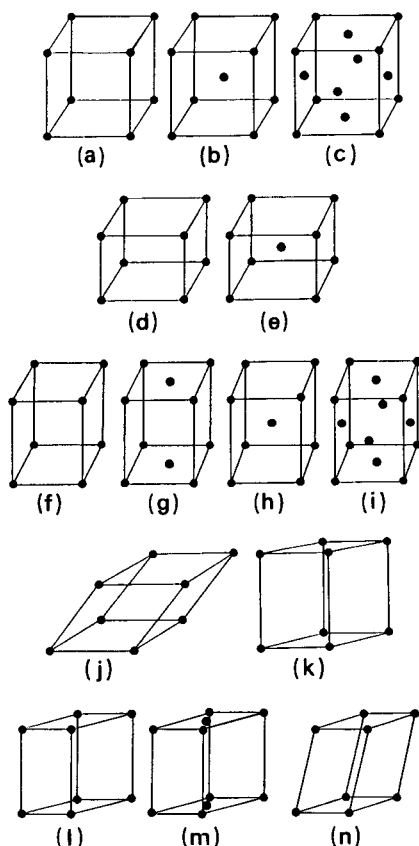


Fig. 1.4. Les 14 réseaux de Bravais de l'espace physique : cubiques (a, b, c), tétragonaux (d, e) orthorhombiques (f, g, h, i), rhomboédriques (j, k) monocliniques (l, m) et triclinique (n).

V et n sont supérieurs ou égaux à 3 car les faces sont au moins des triangles et il faut qu'au moins 3 arêtes arrivent à un sommet pour que le volume se développe à trois dimensions ; A étant positif (et fini) on a :

$$\frac{1}{V} + \frac{1}{n} > \frac{1}{2} \quad (\text{strictement}). \quad (1.5)$$

Lorsque V a sa valeur minimale 3, n a sa valeur maximale qui doit être plus petite que 6 pour respecter l'inégalité (1.5) ; pour les mêmes raisons, V doit rester strictement inférieur à 6 ; finalement, V et n ne peuvent prendre que les trois valeurs 3, 4 et 5. En ne gardant que les couples de valeurs qui satisfont bien l'inégalité (1.5), on obtient seulement les 5 situations rassemblées dans le tableau 1.1 et illustrées sur la figure 1.5. Il s'agit des cinq polyèdres réguliers identifiés par Platon il y a bien longtemps.

Les faces sont des triangles équilatéraux (tétraèdre régulier, octaèdre, icosaèdre), des carrés (cube) et des pentagones (dodécaèdre). Les symétries de rotations sont des axes d'ordre 2, 3, 4 et 5 ; les 3 premiers font partie des symétries cristallographiques à part entière et sont seuls présents dans le tétraèdre, le cube et l'octaèdre (groupes ponctuels $\bar{4}3m$, $m\bar{3}m$ et $m\bar{3}m$, respectivement) ; l'axe d'ordre cinq apparaît dans le dodécaèdre et l'icosaèdre (groupe $\bar{5}3m$: 6 axes d'ordre 5, 10 axes d'ordre 3, 15 axes d'ordre 2 et un centre d'inversion). On peut ensuite déduire de ces polyèdres de base des familles nombreuses de morphologies associées, à partir des mêmes groupes de symétrie. L'absence de polyèdres réguliers possédant des axes de symétrie d'ordre 7, ou plus grand, limite la recherche de pavages non périodiques éventuels : leurs structures ne peuvent appartenir qu'au groupe de l'icosaèdre. Par contre, les structures obtenues par empilement périodique de pavages plans non périodiques peuvent être construites *a priori* à partir de polygones quelconques (si le pavage plan existe). On verra que les quasicristaux réellement observés semblent respecter cette classification, avec quelques restrictions supplémentaires. En particulier,

Tableau 1.1. Définition des cinq solides de Platon par l'application de la relation d'Euler (les notations sont celles du texte).

V	n	A	S	F	Polyèdre
3	3	6	4	4	tétraèdre
3	4	12	8	6	cube
3	5	30	20	12	dodécaèdre
4	3	12	6	8	octaèdre
5	3	30	12	20	icosaèdre

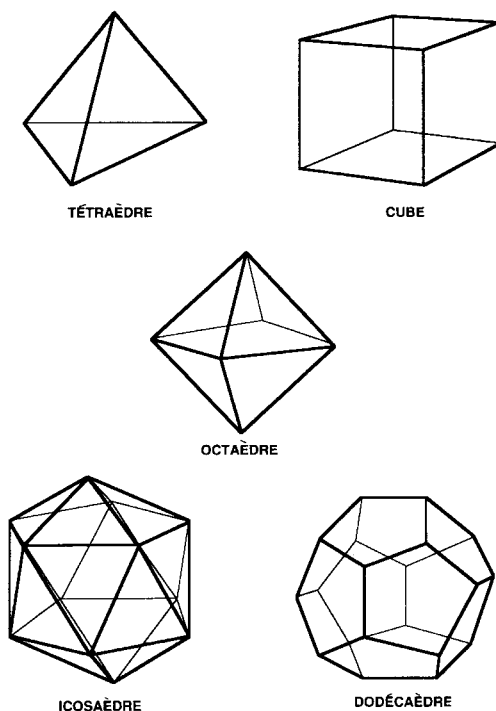


Fig. 1.5. Les cinq polyèdres réguliers de Platon.

les seules structures réelles quasipériodiques dans toutes les directions de l'espace physique appartiennent bien au groupe de l'icosaèdre.

3. Les structures non périodiques

3.1. Les structures modulées

Les structures modulées constituent dans leur principe la plus faible perturbation structurale appliquée à une structure périodique, pour détruire cependant cette périodicité de base. Le concept de *crystal modulé* implique l'existence d'un réseau périodique sous-jacent et le terme modulation doit être compris dans son sens le plus large pour décrire toute distorsion ou toute perturbation statique caractérisée par sa propre périodicité indépendante de celle du réseau de base. Pour illustrer le propos, considérons l'exemple simple d'un réseau plan carré où les atomes sont écartés des sites, parallèlement aux rangées

horizontales et d'une distance variant sinusoidalement le long de la rangée. Cet exemple est représenté à la figure 1.6.

Dans la structure du réseau carré, les positions des sites sont données par la relation :

$$\mathbf{r}_n = a(n_1 \mathbf{e}_1 + n_2 \mathbf{e}_2) \quad (1.6)$$

où a est le paramètre du réseau carré, \mathbf{e}_1 et \mathbf{e}_2 sont deux vecteurs unitaires orthogonaux, n_1 et n_2 sont des nombres entiers. La modulation déplace les atomes en

$$\mathbf{r}'_n = a[(n_1 + \varepsilon \sin qn_1 a) \mathbf{e}_1 + n_2 \mathbf{e}_2] \quad (1.7)$$

ε et q définissent respectivement l'amplitude et le vecteur d'onde de la modulation. En introduisant la période αa de la modulation, le vecteur d'onde s'écrit $q = 2\pi/\alpha a$. Selon que le nombre α est rationnel ou non, la structure modulée reste périodique (avec une cellule élémentaire augmentée) ou non. Dans le premier cas, on dit que l'on a une structure modulée commensurable ou superstructure ($\alpha = 2$ sur la Fig. 1.7) ; dans le second cas, la modulation est dite incommensurable (Fig. 1.7).

On trouve des structures modulées dans les minéraux naturels de la famille des argiles ou dans des phases mixtes intermétalliques du type MA_xTe_2 (où M est un métal comme Ta ou Nb et A est un semi-conducteur comme Si et Ge) avec un domaine de composition tel que $0,3 \leq x \leq 0,5$; les structures modulées se rencontrent aussi dans une assez grande variété d'oxydes tels que $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$, dans des composés à propriétés conductrices supérieures, des

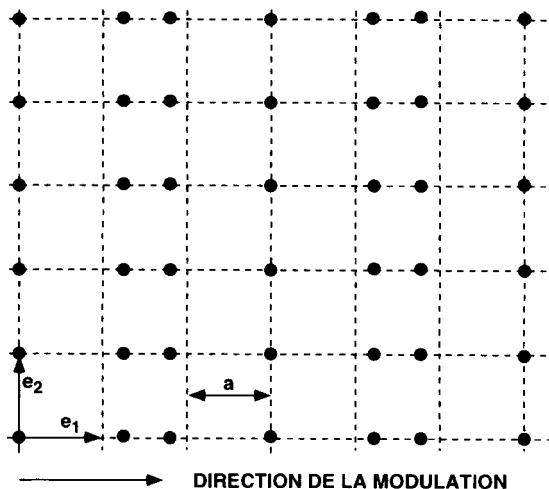


Fig. 1.6. Réseau carré avec une modulation horizontale périodique commensurable.

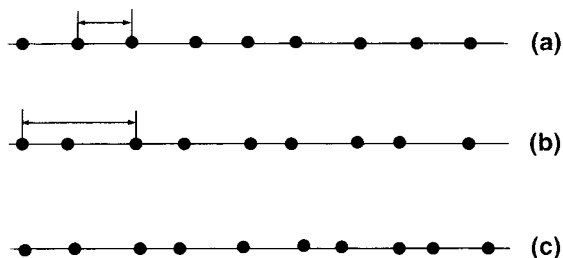


Fig. 1.7. Une chaîne périodique d'atomes (a) se transforme en une autre chaîne périodique de période plus grande (b) sous l'effet d'une modulation commensurable ou en une chaîne non périodique (c) si la modulation est incommensurable. Les flèches en (a) et (b) montrent la cellule unitaire des structures.

oxinitures, des pérovskites ordonnées et certains supra-conducteurs à haute température de transition.

Il existe aussi deux familles de structures modulées un peu plus complexes, les structures dites composites et les structures polytypes. Les structures composites résultent de l'intercroissance simultanée de deux ou même plusieurs phases, dans un système unique, dont les périodes cristallines diffèrent dans la direction de croissance. Il en résulte que chaque phase est en quelque sorte forcée de moduler sa structure initiale par la périodicité de l'autre ou des autres phases présentes. Ces intermodulations peuvent être commensurables ou incommensurables. Il existe une grande variété de ces structures composites, en particulier dans les sulfures mixtes du type $(MS)_xTS_2$ où M et T sont deux métaux.

Les structures polytypes peuvent apparaître dans certains composés, dont les structures résultent de séquences de plans atomiques bien déterminées, et où des transformations structurales s'accompagnent de réarrangements dans la séquence des plans. La coexistence de deux ou plusieurs types de séquences constitue ce que l'on appelle le polytypisme. Il a été observé dans les phyllosilicates naturels (serpentine, kaolin, mica, pyrophyllite, talc, ...), dans les composés SiC, ZnS, CdI₂ ou PbI₂, dans des alliages de cobalt, des phases martensitiques CuZn, CuZnAl, ou plus récemment dans les fullerènes.

Ces différentes familles de structures modulées appartiennent à des matériaux dont les propriétés sont intéressantes et préfigurent parfois celles des quasicristaux, traitées en détail plus loin dans le livre. On y observe des changements de phase entre états périodiques et états aperiodiques avec des discontinuités ou des variations de propriétés intéressantes : transitions fragile-ductile,

isolant-conducteur, ferro-nonferromagnétique, *etc.* L'état non périodique possède presque toujours une anisotropie de propriétés plus ou moins marquée, avec un certain caractère non-centrosymétrique, tel qu'on l'observera également dans les phases décagonales des quasicristaux pseudo-bidimensionnels.

Ces types de structures sont très probablement une direction fructueuse de recherche pour réaliser des matériaux avec une densité élevée d'atomes en situation « exotique » de type interfaces ou parois interphases, des nanostructures naturelles en quelque sorte.

3.2. Le changement d'espace

Les structures modulées sont un bon exemple pour introduire « sans douleur » la notion d'image périodique, dans un espace de dimensions supérieures, d'une structure qui est aperiodique dans notre espace physique. On verra plus loin que cette notion d'image périodique est générique et qu'elle est indépendante de la nature du système physique concerné. Pour illustrer le propos, considérons le cas très simple d'une structure modulée incommensurable qui résulte de la modulation sinusoïdale d'une chaîne périodique, les périodes de la modulation et de la chaîne initiale étant incommensurables l'une à l'autre. *A priori*, la position relative ou phase de la fonction modulation par rapport à la chaîne peut être choisie arbitrairement. En modifiant cette phase par valeurs discrètes, on génère autant de structures modulées correspondant à des réarrangements des atomes dans de nouvelles configurations toutes aussi stables les unes que les autres et possédant toutes par conséquent la même énergie libre d'équilibre. Une variation continue de la phase génère donc un nombre infini de structures incommensurables qu'aucune méthode expérimentale d'observation ne peut différencier : elles ont le même diagramme de diffraction, les mêmes propriétés physiques, les mêmes paramètres thermodynamiques, *etc.* Ces différentes « configurations identiques » de la chaîne modulée peuvent être visualisées simultanément en les « empilant » verticalement, sur des axes parallèles à la direction initiale de la chaîne. On définit ainsi un espace complémentaire, dit aussi perpendiculaire ou externe pour des raisons évidentes ; l'espace physique qui contient la direction de la chaîne est aussi rebaptisé espace parallèle ou interne. On peut alors par exemple suivre dans l'espace perpendiculaire la « trajectoire » d'un point de la chaîne lorsqu'elle se transforme en toutes ses « indifférentiables variétés » configurationnelles. Cette trajectoire n'est évidemment rien d'autre qu'une représentation « verticale » de la fonction modulation. On peut ainsi dessiner les trajectoires de chaque point (atome) de la chaîne, ainsi qu'un maillage bipériodique du plan (hyperplan) ayant les périodes de l'ensemble de ces trajectoires. C'est ce que représente la figure 1.8.

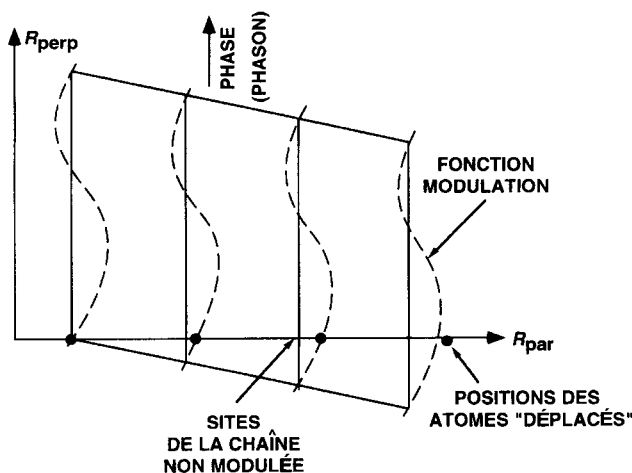


Fig. 1.8. Représentation périodique dans un espace plan d'une structure modulée linéaire (les détails sont donnés dans le texte).

Chaque configuration de la chaîne modulée est alors simplement obtenue en coupant l'image périodique à deux dimensions par l'espace physique (unidimensionnel ici). L'espace perpendiculaire contient l'information sur la phase de la fonction de modulation. Toute translation contenue dans l'espace perpendiculaire, de module variable ou non en fonction de la position dans l'espace physique, est appelée un mode de phason, ou simplement phason ; le terme phonon est réservé aux modes de déformation contenus dans l'espace physique.

Ces notions se généralisent facilement aux structures tridimensionnelles, d'autant plus que la plupart des structures modulées résultent de modulation dans une direction seulement, tout au plus dans deux directions parfois. Les espaces où l'image périodique est représentée sont donc en général de dimension 4, exceptionnellement 5, et l'espace des phase (complémentaire) reste essentiellement unidimensionnel. Il faut noter enfin que la modulation abaisse la symétrie d'une structure qui, dans les cas observés pratiquement, est déjà plutôt basse. C'est une différence de taille avec les quasicristaux icosaédriques qui possèdent le groupe ponctuel de symétrie maximale. Les autres aspects qui nous permettront de différencier nettement structures modulées et quasicristaux concernent la continuité de la décoration (surfaces atomiques) de l'hyper-réseau périodique, l'existence d'un réseau moyen sous-jacent, avec une cellule atomique moyenne, et des distances interatomiques moyennes, toutes choses qui ne seront pas retrouvées pour les quasicristaux tridimensionnels.

3.3. Les structures désordonnées

Le qualificatif « désordonné » est couramment employé pour décrire toute structure atomique non cristalline. Il est bien souvent mal choisi et peu représentatif de la réalité. Nous le conserverons ici pour l'ensemble des structures autres que les cristaux périodiques, les structures modulées et les quasicristaux, c'est-à-dire pour les structures qui à des degrés divers ne relèvent pas d'un algorithme strict de développement à des distances infinies. Cette catégorie ainsi définie concerne bien sûr les verres et les solides amorphes, mais aussi les petits agrégats et les systèmes nanoscopiques, les structures poreuses (« anti-agrégats »), les fractales, les polymères à désordre de position ou/et d'orientation des molécules, ou encore les cristaux liquides. Chacun de ces types de structure sous-tend des classes typiques de propriétés dues aux différents degrés de l'absence d'ordre à grande distance.

Formellement, l'ordre cristallin parfait est contenu dans l'expression de tout vecteur \mathbf{R} du réseau périodique, soit :

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad (1.8)$$

où \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} sont trois vecteurs de base linéairement indépendants par valeurs entières ; n_1 , n_2 , n_3 sont trois entiers. Il en résulte que, dans un cristal parfait infiniment étendu, toute observable physique F (densité électronique, potentiels, aimantation, *etc.*) est strictement périodique et obéit donc à une relation du type :

$$F(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (1.9)$$

pour tout vecteur \mathbf{R} du réseau et en point quelconque \mathbf{r} de l'espace. Lorsque la matière condensée devient « désordonnée » d'une manière ou d'une autre, les contraintes de densité et de liaisons chimiques empêchent le désordre d'être total comme dans un gaz parfait, et préservent les propriétés locales ou à « courte distance » jusqu'à un certain point. Le « solide désordonné » doit donc être plutôt vu comme une distribution spatiale de petits « paquets » d'atomes, ou agrégats, bien définis, appartenant à seulement quelques types différents (1, 2, 3), « cimentés » par une « glue » interstitielle minoritaire dans la structure et présentant de larges fluctuations géométriques et fonctionnelles. On peut donc prévoir, ou pour le moins conjecturer, que la relation (1.9) soit partiellement conservée, sous une forme affaiblie, telle que :

$$F(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i) \simeq F(\mathbf{r}) \quad (1.10)$$

pour certaines valeurs de \mathbf{r}_i (quelque chose comme les distances moyennes entre agrégats) et pour des distances $|\mathbf{r}|$ plus petites que quelques rayons atomiques. La justification physique d'un tel raisonnement est contenue dans la comparaison des différentes contributions énergétiques stabilisant un solide : l'essentiel

vient de sa densité et des liaisons chimiques de voisinage dans cet ordre ; le gain supplémentaire dû à la périodicité est typiquement deux ordres de grandeur plus faible.

La relation (1.8) donnant les points du réseau périodique cesse par contre d'être valable dans un système désordonné. La structure doit alors être décrite en termes de paramètres statistiques. Formellement, ces paramètres sont les densités à n -corps définies par les probabilités de trouver des sites atomiques en n points donnés, moyennées sur l'ensemble des configurations possibles de même densité moyenne. Expérimentalement, il n'est pas facile d'accéder aux corrélations atomiques d'ordre supérieur à deux, et l'on doit bien souvent se contenter des fonctions de distributions radiales de paires $g(r)$ qui donnent la probabilité de trouver deux atomes séparés par une distance r dans la structure. La notion de fonction de distributions radiales de paires est illustrée à la figure 1.9, pour différents types de structures :

- dans un gaz parfait, sans interactions, toutes les distances de paires sont également probables pour $r \geq d$ et inexistantes pour $r < d$ où d est relié au diamètre atomique ;
- dans un cristal parfait, $g(r)$ est un pic de Dirac quand $r = |\mathbf{R}|$ (donné par la relation 1.8) et $g(r) = 0$ entre ces pics dont l'intensité varie comme le nombre d'atomes trouvés aux distances $|\mathbf{R}|$;
- dans une poudre cristalline, les pics $g(r)$ du cristal parfait sont élargis par des effets d'orientation préférentielle, de désordre local, *etc.* ;
- dans un solide amorphe, l'absence d'ordre à grande distance et les fluctuations relativement faibles des courtes distances interatomiques conduisent à un $g(r)$ tendant progressivement vers 1 quand r augmente (densité \sim densité moyenne) avec quelques pics élargis visibles aux courtes distances de paires. La figure 1.10 illustre ce que l'on peut apprendre de la fonction de distribution radiale de paires sur la structure correspondante.

Bien évidemment, même si on peut le regretter, la connaissance de $g(r)$ ne permet pas de remonter à la structure atomique de façon univoque. On peut juste imaginer des modèles qui ont ce $g(r)$. La description du désordre par les fonctions $g(r)$ est bien appropriée pour les verres ou les alliages amorphes qui sont des solides métastables obtenus par refroidissement du liquide à des vitesses ne permettant pas l'évolution de la structure vers celle d'un cristal périodique. Leurs propriétés sont celles que l'on peut normalement attacher à une grande homogénéité et/ou une isotropie parfaite : les verres sont transparents, fragiles et résistent à la corrosion ; les alliages métalliques amorphes sont peu conducteurs, doux lorsqu'il sont ferromagnétiques et plutôt inoxydables.

Il est aussi possible de détruire l'ordre à grande distance d'un cristal tout simplement en empêchant les cristallites de croître au-delà d'amas contenant une dizaine ou quelques dizaines d'atomes. C'est le domaine des agrégats dont la structure ne pose pas formellement de problème particulier puisqu'il s'agit

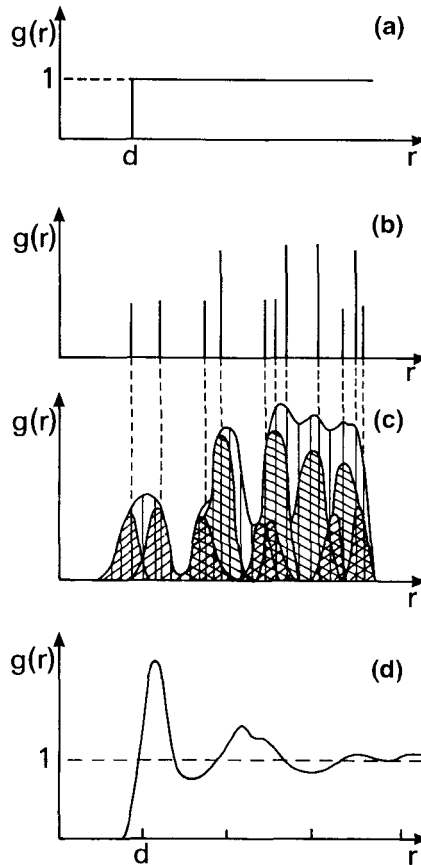


Fig. 1.9. Représentation schématique de fonctions de distributions radiales de paires pour un gaz parfait (a), un cristal parfait (b), une poudre cristalline (c) et un alliage amorphe (d).

de traiter un nombre fini, assez petit, de coordonnées atomiques. De tels agrégats peuvent être produits en condensant brutalement des vapeurs métalliques dans un jet de gaz rare très froid, ou encore en arrachant des « paquets » d'atomes à un solide à l'aide de faisceau d'ions. Les contraintes de stabilité de l'agrégat le conduisent à adopter des morphologies de symétrie élevée, c'est-à-dire icosaédriques (sous toutes ses formes polyédriques). Du point de vue électronique, les agrégats se conduisent comme des puits quantiques et seront donc d'autant plus stables que les électrons participant aux liaisons atomiques dans l'amas seront juste assez nombreux pour saturer un nombre entier d'états du puits (Fig. 1.11) : ce sont les nombres dits « magiques ».

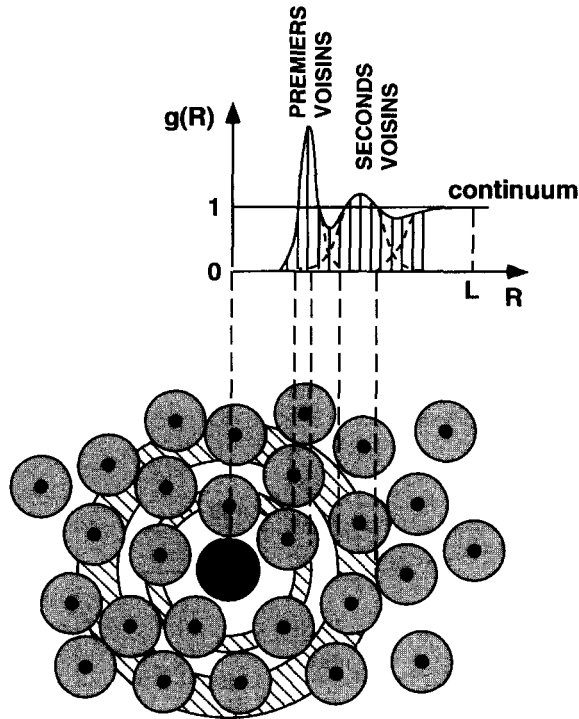


Fig. 1.10. La fonction de distribution radiale de paires donne les distances moyennes entre paires d'atomes (position des maxima), les fluctuations moyennes sur ces distances (largeur des pics), les nombres de coordination moyens (surface des pics) et la longueur moyenne de cohérence L (atténuation des oscillations de densité).

Cela fixe la taille et/ou la composition des amas stables. Il en résulte que les « solides d'agrégats » devraient être, quoique « métalliques », peu réactifs, peu conducteurs, fragiles, diamagnétiques, ..., un peu comme des atomes géants de gaz rare.

Les « solides d'anti-agrégats » que sont les systèmes poreux (exemple : le silicium poreux) peuvent aussi être considérés comme des systèmes de puits quantiques, avec beaucoup d'atomes en « situation de surface ». Là aussi les propriétés nouvelles peuvent être assez spectaculaires : le silicium poreux, par exemple, est photo-luminescent et réémet dans le bleu lorsqu'on le place dans un faisceau laser rouge.

Il est possible de modéliser certains types de désordre par les structures à géométrie fractale, lorsque la matière condensée croît en suivant des processus de ramifications multiples en cascades dans toutes les directions. L'espace physique à trois dimensions est ainsi peu à peu envahi, mais en suivant des

séquences de croissance qui ne sont pas tridimensionnelles : la quantité de matière croît moins vite que le volume qu'elle occupe. Ainsi, dans un solide parfaitement dense de forme cubique, la quantité de matière croît comme L^3 si les dimensions du cube croissent comme L . Si la géométrie de ce solide est fractale, cette quantité de matière va croître comme L^α avec $\alpha < 3$: on dit que l'objet fractal a une dimensionalité plus petite que celle de l'espace où il se forme. Une autre particularité intéressante d'un objet fractal et que l'on retrouvera dans les quasicristaux est que sa structure est autosimilaire. Cela signifie

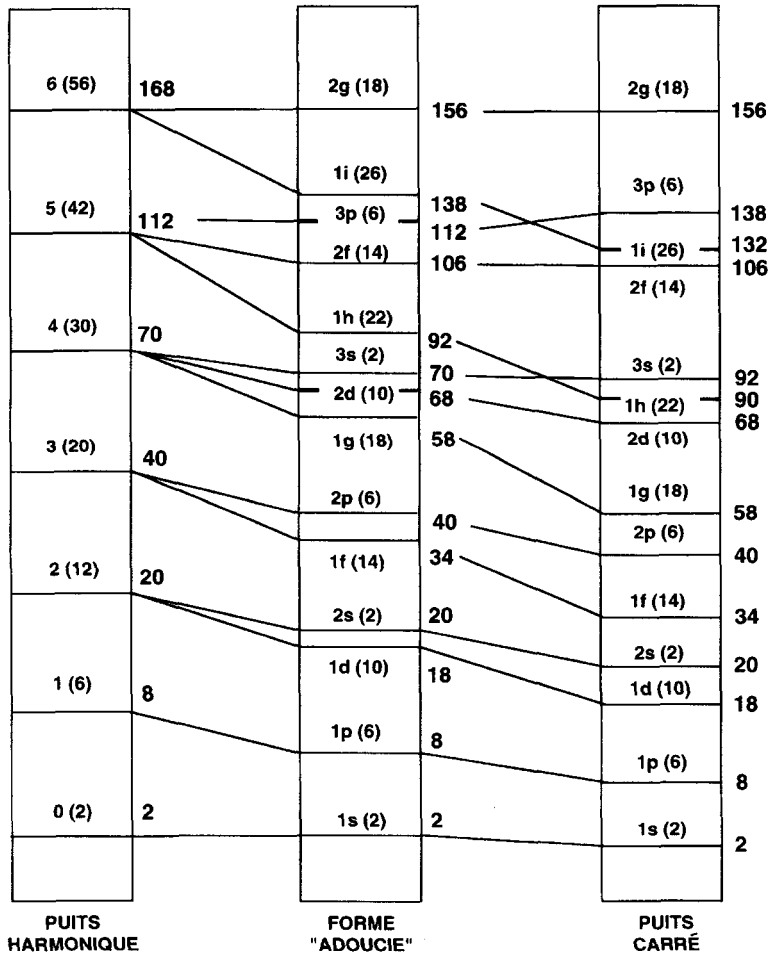


Fig. 1.11. Représentation schématique des niveaux d'énergie pour des puits sphériques de différentes formes. Les nombres figurant sur ces niveaux correspondent aux états disponibles (nombres dits magiques).

que chaque partie, si petite soit-elle, est exactement identique au tout, à un facteur d'échelle près : chaque détail de la structure fractale est homothétique de l'ensemble (Fig. 1.12).

On a pu ainsi comprendre les propriétés de la matière résultant de mécanismes de croissance divisée, comme celles des structures filamenteuses, des mousses, des amas d'une phase dans une autre (dendrites), ou encore l'organisation des particules dans les fumées, la formation des gels, *etc.* La nature très divisée des structures fractales limite en particulier les phénomènes de propagation à ceux mettant en jeu des ondes de grandes longueurs d'onde. On peut cependant mettre en évidence des mécanismes de transport par sauts assistés (interactions fracton-phonon, par exemple) sur lesquels nous reviendrons à propos de la conductivité (thermique et électrique) des quasicristaux.

Nous n'insisterons pas ici sur le désordre orientationnel que l'on peut rencontrer dans des solides constitués de molécules allongées (certains polymères et les cristaux liquides). Ces structures ont certes leur intérêt propre mais ont peu de résonance avec les quasicristaux (sujet de ce livre !) où les molécules, si molécules il y a, sont plutôt de type sphérique.

4. Il était une fois... les pavages interdits

4.1. Croissance d'une structure par substitution

Ainsi que nous l'avons déjà signalé, construire une structure atomique se ramène toujours à une histoire de pavages : on décore un polyèdre par des atomes,

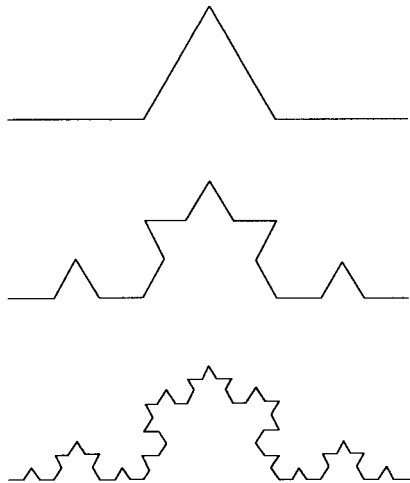


Fig. 1.12. Construction d'un objet fractal.

d'une seule ou de plusieurs espèces chimiques, puis on empile ces polyèdres l'un sur l'autre. Le pavage est ... un pavage, seulement si l'empilement des polyèdres se fait sans recouvrements et sans laisser de trous. La cristallographie classique, issue de l'observation des cristaux naturels, traite du cas le plus simple des processus de pavage : on prend un seul type de polyèdre et on le recopie par translation jusqu'à l'infini. On peut bien sûr s'étonner – après coup, c'est toujours plus facile – que pendant si longtemps on s'en soit tenu à cette forme plutôt simpliste de génération d'ordre à grande distance. Il était pourtant possible de faire mieux en remplaçant par exemple la règle d'addition des pavés par une règle de substitution itérative. Pour illustrer le propos, supposons que l'on puisse disposer d'une double réserve inépuisable de segments de droite dits longs (L) et courts (C). En utilisant une règle d'addition, on peut construire une structure périodique (un cristal) de période $L + C$ en ajoutant bout à bout et alternativement des segments L et C ; on obtient la structure :

$$LC LC LC LC LC \dots$$

On peut aussi procéder de façon un peu plus compliquée en posant d'abord LC puis en décidant de faire croître la structure en remplaçant L par LC et C par L et en répétant itérativement cette opération de substitution. On obtient successivement des arrangements (L, C) de longueurs croissantes tels que :

- départ : LC
- 1^{re} substitution : LCL
- 2^e " : $LCLLC$
- 3^e " : $LCLLCLCL$
- 4^e " : $LCLLCLCLLCLLC$, etc.

Cette structure n'est pas périodique mais elle est ordonnée à l'infini car déterminée dès le départ ; chaque arrangement S_n à l'étape n est la somme $S_{n-1} + S_{n-2}$. Elle est évidemment autosimilaire puisqu'elle se développe par un processus d'inflation ; ainsi par exemple, l'étape $n + 1$ du développement est strictement similaire à l'état n de ce développement, à un facteur d'échelle près si on remplace LC par \mathcal{L} et L par \mathcal{C} (le lecteur peut vérifier que, dans la liste des étapes de croissance données ci-dessus, la 4^e étape s'identifie formellement au résultat de la 3^e si on effectue la substitution). L'exemple choisi ici correspond à la construction d'une chaîne de Fibonacci. Elle possède quelques propriétés intéressantes qui se généralisent assez bien à certains pavages en deux ou trois dimensions ; elle permet aussi d'introduire une notion des contraintes auxquelles doivent satisfaire les quasicristaux réels.

On remarque tout d'abord que le nombre de segments (pavés) longs et courts présents dans les séquences successives de la croissance sont précisément les nombres de la suite de Fibonacci :

• départ	:	1 L	1 C
• 1 ^{re} substitution	:	2 L	1 C
• 2 ^e "	:	3 L	2 C
• 3 ^e "	:	5 L	3 C
• 4 ^e "	:	8 L	5 C, etc.

Le nombre de L (ou C) à chaque étape est la somme des L (ou C) présents aux deux étapes précédentes. Le rapport (nombre de L /nombre de C) prend les valeurs successives $1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, 13/8, etc.$ et tend vers le nombre d'or [$\tau = (1 + \sqrt{5})/2 = 2 \cos 36^\circ$] lorsque l'on fait croître la chaîne jusqu'à l'infini. Cette constatation pourrait ne pas être innocente et se révéler à la source de contraintes fortes sur la composition des quasicristaux réels. Supposons en effet que la chaîne de Fibonacci ci-dessus soit « décorée » par des atomes. On note immédiatement que cette chaîne ne saurait en aucun cas être mono-atomique ; il faut à l'évidence un petit atome A pour décorer les segments courts C et un gros atome B pour décorer les segments longs L . Les tailles de ces atomes (ou molécules après tout !) ne peuvent même pas être quelconques. La règle de substitution en effet impose que :

$$\frac{L}{C} = \frac{L+C}{L} \quad \text{ou} \quad x^2 = x+1$$

en posant $x = L/C$; la solution de cette équation est $x = \tau$ (le nombre d'or déjà cité). Et l'on voit aussi que la perfection du quasicristal de Fibonacci ne se réalisera que pour des concentrations C_A, C_B des deux espèces telles que $C_B/C_A = \tau$. Comme τ est un nombre irrationnel, il y a là une source de difficulté expérimentale ; le rapport C_B/C_A ne peut en fait être, expérimentalement, que proche de τ et égal à un de ses approximants $2/1, 3/2, 5/3, \dots$; plus on ira loin dans la suite, plus le système ressemblera à un quasicristal. Notons enfin que le rapport des volumes occupés par les deux espèces dans l'exemple ci-dessus est égal à $\left(\frac{L C_B}{C C_A}\right) = \tau^2$.

La contrainte très forte qui existe sur les nombres de segments L et C dans la chaîne de Fibonacci peut être traduite en règle de croissance de la structure. Si on impose en effet que les fluctuations de densité en cours de croissance autour de la valeur moyenne de la chaîne infinie doivent être minimales, on peut faire croître la séquence convenablement. Le choix d'ajouter un segment L ou un segment C est alors contraint par l'obligation pour le rapport nombre de L /nombre de C d'être le plus proche possible du nombre τ . Par exemple, à partir d'un germe LC , on peut obtenir LCL avec $\text{nb}(L)/\text{nb}(C) = 2$ ou LCC

avec $\text{nb}(L)/\text{nb}(C) = 0,5$; c'est la séquence *LCL* que l'on retient car 2 est plus proche de τ que 0,5. On peut alors faire croître *LCL* en *LCLL* avec $\text{nb}(L)/\text{nb}(C) = 3$ ou en *LCLC* avec $\text{nb}(L)/\text{nb}(C) = 1$; c'est *LCLC* qu'il faut retenir. Le lecteur vérifiera sans difficultés que la séquence de Fibonacci peut effectivement être obtenue en continuant ce type de croissance.

La construction de structures par substitution autosimilaire peut dès maintenant être aussi suspectée de produire éventuellement des systèmes physiques dont les propriétés risquent de différer fortement de celles des cristaux périodiques. Considérons le cas des systèmes à base d'atomes réputés métalliques (puisqu'aussi bien les quasicristaux obtenus jusqu'à maintenant appartiennent à cette catégorie). S'il s'agit d'un cristal périodique, tous les sites d'un même type (atomes) sont strictement équivalents. Si l'on injecte des particules ou/et de l'énergie quelque part dans ce cristal, il n'y a aucune raison pour que ces particules (ou cette énergie) se localisent sur un site particulier. On va au contraire observer des propagations faciles dans toutes les directions. Les conséquences d'une telle situation sont bien connues pour les métaux et ont pour noms bonne conductivité (thermique et électrique), isotropie, transport facile, réactivité, plasticité, *etc.* On peut vérifier et même démontrer que la croissance par substitution, comme celle conduisant à la chaîne de Fibonacci, interdit qu'il y ait des sites strictement équivalents, si on regarde les positions atomiques qui l'entourent jusqu'à l'infini. On peut donc s'attendre à des phénomènes de localisation récurrente dans des hiérarchies de sites différenciés dans l'échelle des énergies. Dans la pratique, les choses risquent d'être à la fois moins restrictives et moins simples. Les structures obtenues par une règle de substitution sont en effet telles que tout amas de sites sélectionné quelque soit sa taille est retrouvé ailleurs dans la structure à des distances récurrentes égales à environ deux fois cette taille. On vérifie aisément par exemple que l'on observe bien cette propriété dans la chaîne de Fibonacci, pour des amas pas trop petits (plus de 3 ou 4 segments). On peut donc espérer voir des mécanismes de propagation par sauts assistés entre sites presque identiques, à l'intérieur des familles hiérarchisées de tels sites. Nous reviendrons plus en détail sur ces aspects lorsque les propriétés et la structure des quasicristaux réels seront abordées.

4.2. Les pavages « interdits » du plan

Le pavage d'un espace unidimensionnel par la chaîne de Fibonacci ou toute autre règle de substitution risque de n'être qu'un exercice purement mathématique. Il est en effet difficile d'imaginer comment la nature pourrait être conduite à préférer ces opérations de substitution, somme toute assez compliquées, et donc prenant du temps et/ou de l'énergie, alors que la chaîne périodique est de croissance si facile ! On peut donc conjecturer sans crainte que les

quasicristaux sont instables vis-à-vis des cristaux dans l'espace à une dimension. Par contre, à deux ou trois dimensions, la croissance par substitution peut être la seule voie possible. C'est le cas, par exemple, comme on l'a expliqué, lorsqu'on ne dispose que de pavés pentagonaux ou icosaédriques dont les symétries d'ordre cinq ne peuvent s'accommoder de périodicité. Les structures quasipériodiques deviennent alors les formes ordonnées stables du système. Des travaux de simulation en dynamique moléculaire montrent bien en effet que, si on laisse évoluer une collection d'atomes dans des potentiels qui forcent la constitution du plus grand nombre possible d'amas à morphologies icosaédriques (ou pentagonaux), on obtient des quasicristaux. Nous préciserons également ce point plus loin dans le livre.

La construction par substitution s'applique sans problèmes de principe à deux ou trois dimensions. L'interdit sur les symétries peut alors être partiellement levé. L'exemple de la figure 1.13 montre comment, à partir d'un pentagone initial, on peut faire croître un pavage par substitution. Six pentagones de seconde génération et cinq triangles isocèles se partagent la surface du pentagone initial. Le découpage des pentagones de seconde génération fait apparaître en plus des pavés en forme de « bateaux en papier ». Le découpage, ou substitution, peut alors se poursuivre ainsi qu'il apparaît sur la figure 1.14.

Roger Penrose a montré qu'il faut (et suffit de) quatre pavés différents pour poursuivre ce type de pavage par inflation : le pentagone, le triangle isocèle et le « bateau en papier » déjà cité, plus une étoile à cinq branches. Plus précisément, les nouveaux trous qui apparaissent lors de la croissance du pavage peuvent toujours être comblés à l'aide de ces quatre pavés de la même génération.

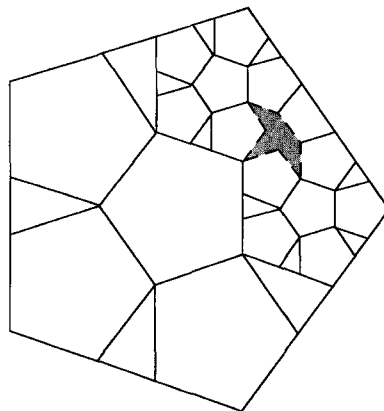


Fig. 1.13. Si on renonce à la périodicité et que l'on accepte plus d'un pavé élémentaire, la symétrie d'ordre 5 peut se propager dans un pavage du plan.

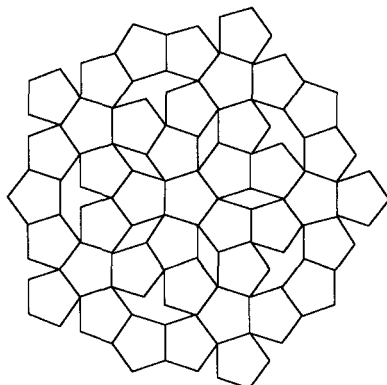


Fig. 1.14. Extension du pavage initié sur la figure 1.13.

Il est facile de voir qu'à chaque étape l'échelle des pavés, c'est-à-dire la longueur de leurs côtés, est réduite d'un facteur identique égal à $\tau^2 = 2,618$ et leur surface est donc réduite dans le rapport $\tau^4 = 6,854$. Au lieu de paver toujours le même pentagone de départ avec des pavés de plus en plus nombreux et de plus en plus petits, on peut aussi imaginer que l'on agrandit chaque nouvelle construction (remise à l'échelle) de manière à utiliser des pavés de tailles identiques. On obtient alors un pavage de plus en plus grand impliquant des pavés identiques à chaque étape. Si on place maintenant des atomes sur les nœuds du réseau non périodique ainsi construit et que l'on calcule le diagramme de diffraction résultant d'une telle structure, on obtient bien une distribution de pics de Bragg où simultanément apparaissent l'ordre à grande distance et la symétrie d'ordre 5 (Fig. 1.15).

Penrose a aussi montré que si on choisissait bien la forme des pavés, il était possible de restreindre à deux les pavés prototypes pour réaliser un pavage plan propageant une symétrie d'ordre cinq. La figure 1.16 en donne un exemple où le point de départ de la croissance par substitution itérative est tout simplement constitué de deux triangles isocèles, d'angles aux sommets respectivement $\pi/5$ et $2\pi/5$. Le rapport de leur surface est égal à τ précédemment défini. On peut alors faire croître la structure par inflation, avec les règles d'associations illustrées sur la figure 1.16 : le petit triangle de seconde génération (B_2) associe un petit ($B_1 = B$) et un grand ($A_1 = A$) triangles de départ ($B_2 = AB$), et le grand triangle de seconde génération (A_2) associe deux grands et un petit triangles de départ ($A_2 = ABA$), et ainsi de suite pour les générations suivantes. On vérifie facilement que les dimensions linéaires des générations successives croissent suivant une loi de puissance de τ et l'on a $B_{n+1} = \tau^2 B_n$ ou $A_{n+1} = \tau^2 A_n$.

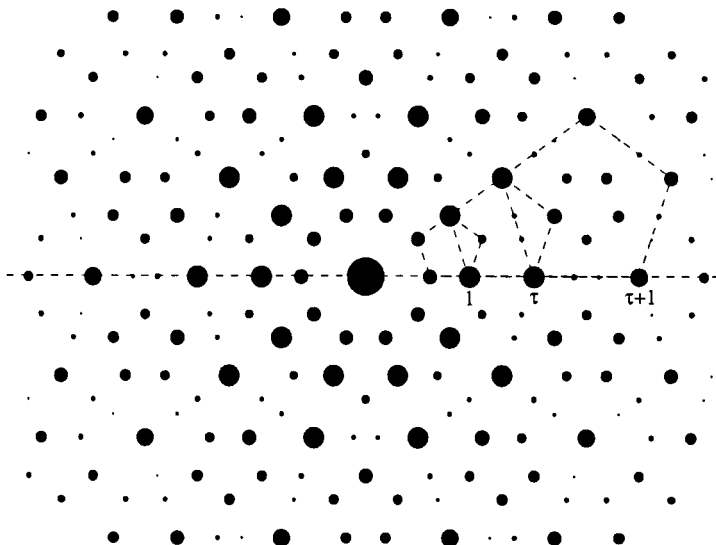


Fig. 1.15. Diagramme de diffraction calculé pour un pavage tel que celui montré sur les figures 1.13 et 1.14.

(en surface). Il s'agit donc d'une structure autosimilaire, ou fractale déterministe, avec une dimension fractale d_f telle que :

$$d_f = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln (A_{n+1}/A_n)}{\ln \tau} = 2$$

égale à la dimensionnalité de l'espace. Le pavage est donc homogène et parfait.

Une autre variante célèbre de pavage non périodique binaire utilise deux sortes de pavés appelés les losanges de Penrose. La figure 1.17 montre ces losanges convenablement décorés pour induire des règles d'associations assez simples. Ces règles d'assemblage consistent, d'une part, à compléter les secteurs de disques entièrement blancs ou entièrement noirs et, d'autre part, à faire coïncider le sens des flèches sur les bords communs des losanges. Les pavages de Penrose présentent des propriétés fascinantes, la principale étant bien sûr qu'ils ne peuvent pas être périodiques, ce qui était effectivement le but recherché initialement par leur inventeur. En dépit de cela, on remarque facilement que certains assemblages de quelques losanges se répètent plusieurs fois dans la figure 1.18 qui représente un morceau de pavage ; par exemple, l'étoile formée de cinq gros losanges. On peut en fait démontrer que n'importe quel assemblage d'un nombre fini de losanges (ce nombre peut être aussi grand que l'on veut) se retrouve une infinité de fois dans un pavage infini. La distance à

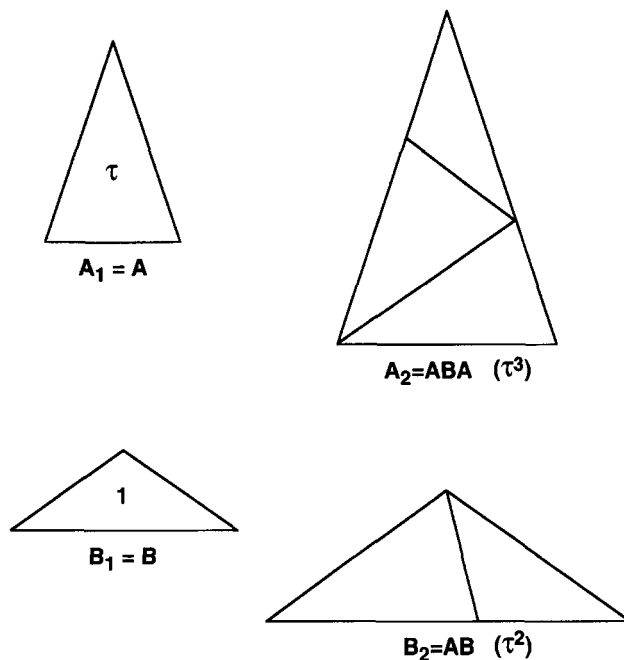


Fig. 1.16. Construction d'un pavage de symétrie d'ordre 5 à partir de deux triangles isocèles d'angles aux sommets $\pi/5$ et $2\pi/5$ respectivement, avec la règle de substitution itérative illustrée sur la partie droite de la figure (1^{re} étape d'inflation).

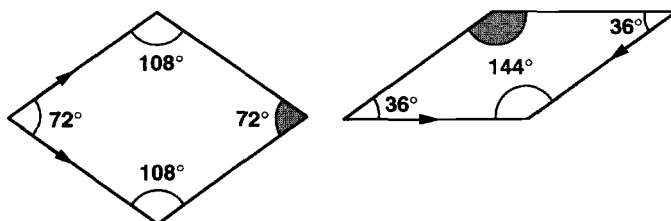


Fig. 1.17. Représentation des losanges élémentaires utilisés pour la construction d'un pavage de Penrose, avec leurs symboles d'assemblage décrits dans le texte.

laquelle on peut retrouver une copie d'un assemblage donné est environ deux fois son diamètre, comme on le vérifiera sans problème sur la figure 1.18 avec un double décimètre !

La figure 1.19 est une illustration de l'équivalence entre les règles d'assemblage de Penrose et la croissance de la structure par substitution itérative et inflation.

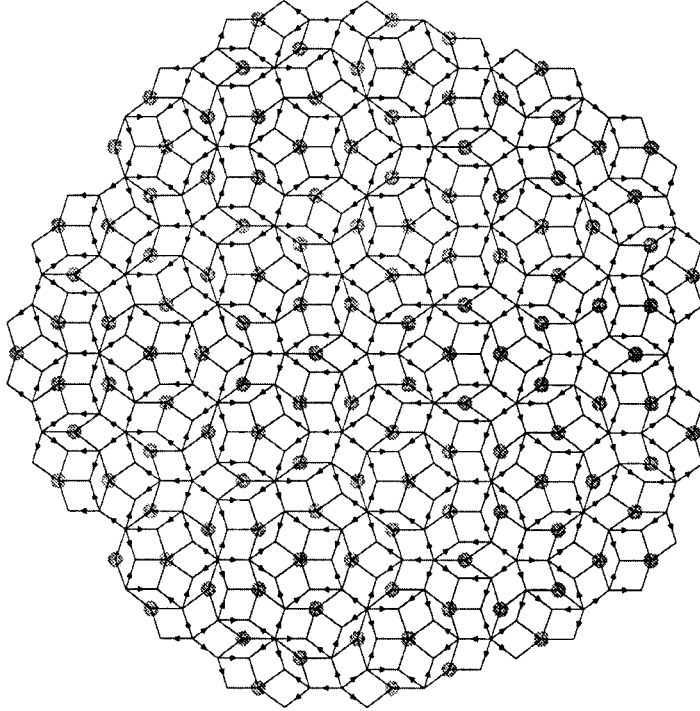


Fig. 1.18. Partie d'un pavage de Penrose construit avec les losanges décorés représentés sur la figure 1.17.

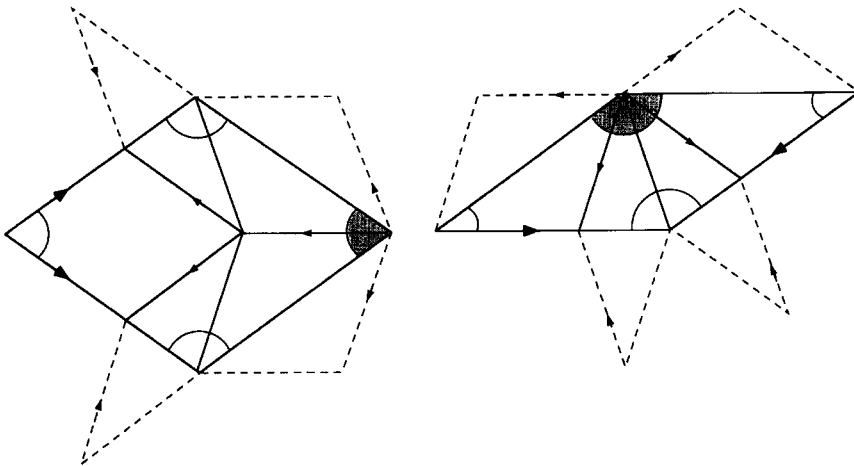


Fig. 1.19. Règle de substitution itérative permettant de faire croître un pavage de Penrose à partir d'un des losanges prototype.

Tous les pavages binaires obtenus par substitution contiennent un nombre bien déterminé de chaque type de pavés. Si on reprend par exemple l'assemblage de triangles isocèles (Fig. 1.16), on remarque que :

- A_1 contient 1 A et 0 B
- B_2 contient 1 A et 1 B
- A_2 contient 2 A et 1 B
- B_3 contient 3 A et 2 B
- A_3 contient 5 A et 3 B, *etc.*

Les rapports successifs du nombre de triangles A au nombre de triangles B sont donc $1/0, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, 13/8, \dots$; de nouveau, ces rapports forment une suite de Fibonacci et convergent donc vers la valeur τ pour un pavage infini. On retrouve donc, à deux dimensions, la contrainte de composition et de volume atomique déjà mentionnée à propos de la chaîne de Fibonacci. À ce niveau, on peut certainement oser une généralisation. Les règles de substitution itérative mentionnées jusqu'ici pour la croissance des pavages plans ont été limitées à celles qui génèrent des pavages binaires de « composition chimique » $\alpha_\tau\beta$. Mais la décoration « atomique » peut être plus compliquée. Avec un système ternaire, on peut par exemple imaginer une décoration du pavage triangulaire telle que celle présentée sur la figure 1.20.

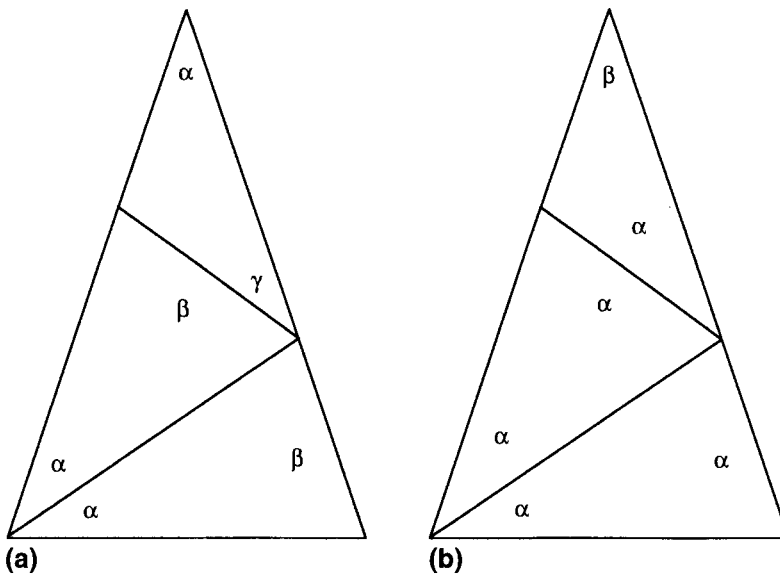


Fig. 1.20. Décoration du pavage triangulaire de symétrie pentagonale conduisant à des systèmes de composition $\alpha_{\tau^2}\beta_{\tau}\gamma$ (a) et $\alpha_{\tau^3}\beta$ (b).

Il est facile de voir que la composition correspondante sera telle que $\alpha_{\tau^2}\beta_{\tau}\gamma$ ($\tau^2 = \tau + 1$). Sur cette même figure 1.20, on voit aussi une décoration binaire du triangle qui conduit à la composition $\alpha_{\tau^3}\beta$. Il semblerait donc bien que les concentrations des différentes espèces chimiques dans un système à symétries d'ordre cinq soient dans des rapports égaux aux puissances τ^n du nombre d'or (on rappelle la propriété du nombre d'or : $\tau^{n+1} = \tau^n + \tau^{n-1}$).

[Ce comportement n'est rien d'autre que le prolongement des relations entre structure et composition couramment observées dans les systèmes cristallins ; ainsi, des composés intermétalliques de type $\alpha\beta$ cristallisent plus volontiers en cubique centré, alors que $\alpha_3\beta$ s'arrange mieux d'un cubique faces centrées pour des raisons évidentes.]

En fait, il est plus exact de dire que ce sont les rapports des volumes occupés par les différentes espèces chimiques qui sont égaux aux puissances τ^n du nombre d'or ; la réduction de cette propriété aux concentrations intervient lorsque les volumes atomiques sont identiques.

Le fait que le rapport du nombre des gros pavés (losange ou triangle) à celui des petits pavés soit un nombre irrationnel (ce n'est pas le quotient de deux nombres entiers) prouve aussi que ces pavages ne sont pas périodiques. S'ils l'étaient, ils seraient la répétition d'un motif et le rapport ci-dessus serait le même pour l'ensemble du pavage que pour le motif, c'est-à-dire le quotient de deux nombres entiers.

Le pavage de Penrose, obtenu à partir de l'assemblage de deux types de losanges tel qu'illustré sur les figures 1.17 et 1.18, permet aussi de mettre en évidence une propriété assez étonnante : on peut en fait construire une infinité de pavages qu'il est impossible de superposer exactement, bien que toute partie de l'un soit contenue une infinité de fois dans les autres. L'explication de cette curiosité est contenue dans l'image périodique du pavage, comme on le verra dans le chapitre 2.

Les méthodes géométriques de construction des pavages de Penrose sont facilement adaptables pour obtenir des pavages plans de symétrie quelconque. Il y a en fait une infinité de symétries de rotations qui ne sont compatibles avec aucune périodicité ; les seules exceptions concernent, comme on l'a vu, les rotations d'ordre 2, 3, 4 et 6. La figure 1.21 représente des pavages de symétries 9 et 13 dont on peut apprécier les qualités esthétiques.

Il est intéressant, et sans doute curieux, de constater que les quasicristaux réels de structures pseudo-planaires (empilements périodiques de pavages plans quasipériodiques) semblent n'accepter que les rotations d'ordre 5 (structure pentagonale), 8 (structure octogonale), 10 (structure décagonale) ou 12 (structure dodécagonale). Il se trouve que ces symétries préférées par la nature sont exactement celles qui correspondent à des polygones réguliers dont les constructions à la règle et au compas sont les plus simples. La raison de cette règle de sélection tient peut-être à ce qu'une géométrie simple des pavés est

requis pour éviter que les motifs atomiques différents deviennent trop nombreux et se répètent trop rarement ; ce qui enlèverait beaucoup à la notion d'ordre à grande distance de la structure et rendrait la croissance physique quasiment impossible.

Les règles de substitution itérative, même les plus simples, semblent imposer (mais ce n'est pas rigoureusement démontré) que les pavages quasipériodiques plans ne peuvent pas être réalisés à partir d'un seul type de pavé. On peut cependant recouvrir ces pavages avec un seul motif comme cela est illustré sur la figure 1.22 pour le pavage de Penrose. Dans les pavages de Penrose, on peut en effet repérer des arrangements géométriques ayant une forme extérieure décagonale et une décoration interne telle que celle représentée sur la partie (a) de la figure 1.22. On peut alors proposer une décoration alternative de ce motif décagonal en regroupant les éléments géométriques pour faire apparaître des « cerfs-volants » et des « fusées ». Il est alors possible de montrer que le pavage de Penrose peut être entièrement recouvert par ce motif à condition

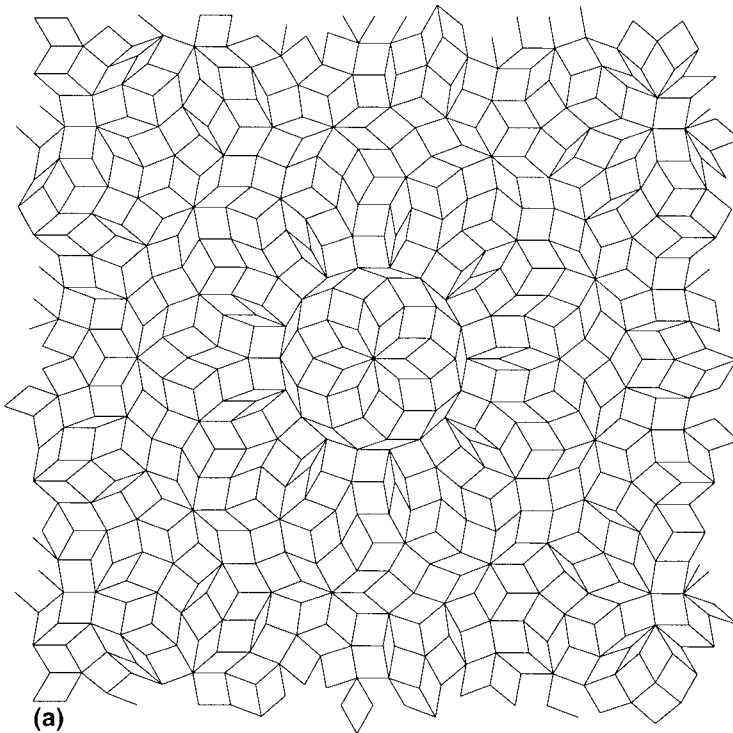


Fig. 1.21. Pavages plans quasipériodiques présentant des symétries récurrentes d'ordre 9 (a) et d'ordre 13 (b) (dessins de Michel Duneau, École Polytechnique, Palaiseau).

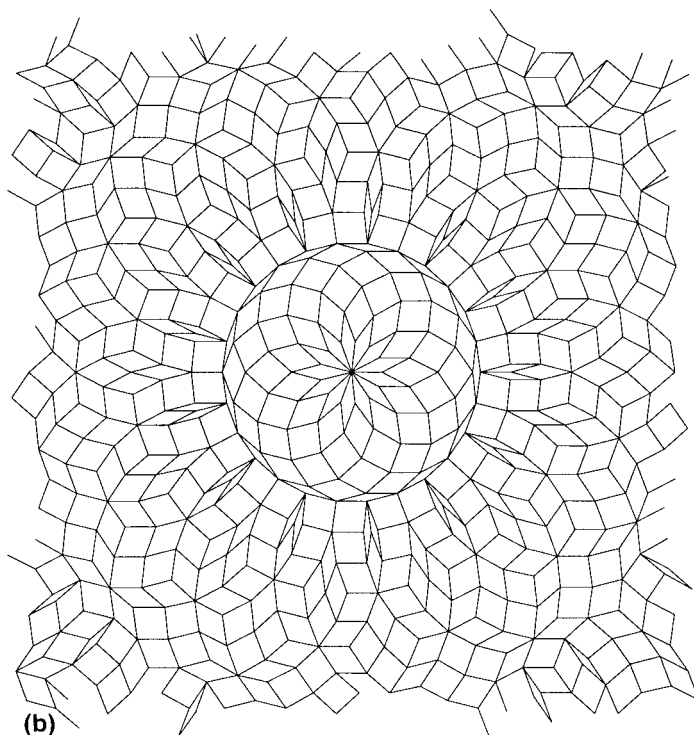


Fig. 1.21. (Suite).

d'accepter les cinq types de recouvrement représentés sur la partie (b) de la figure 1.22. La différence entre pavé et motif vient de ce que, contrairement au pavé, un motif est formé de points et que les motifs peuvent se superposer partiellement ; le motif présente des trous par rapport au pavage et ces trous sont comblés par les points des motifs voisins. Cet aspect des pavages quasipériodiques permet, on le verra plus loin, de décrire les quasicristaux réels de manière à peine plus compliquée que les cristaux, à partir d'enchevêtrements autosimilaires de motifs atomiques tous identiques quant à leurs formes, avec des effets d'ordre chimique superposés. Ces motifs, partiellement recouvrants, joueraient, pour les quasicristaux, le rôle de mailles cristallines dans les cristaux.

Il est enfin possible de faire croître un amas, de symétrie non cristallographique, en imposant une géométrie locale et des contraintes de densité. On peut, par exemple, décider que chaque site ajouté à l'amas doit être déduit d'un site existant par un des cinq vecteurs aboutissant aux sommets d'un pentagone d'orientation fixée ; sur les cinq nouvelles positions atomiques

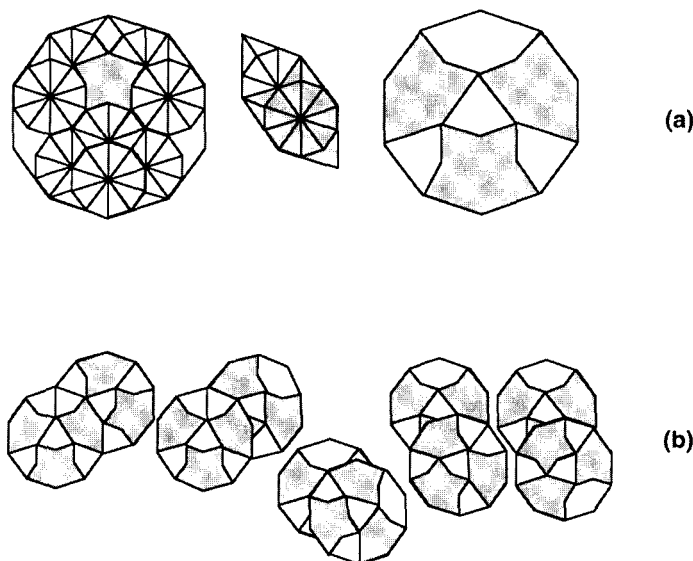


Fig. 1.22. Exemple de recouvrement d'un pavage périodique avec un seul type de motif. La partie (a) de la figure montre un motif décagonal isolé d'un pavage de Penrose, « flèche et cerfs-volants » se transformant en « cerfs-volants et fusées ». La partie (b) montre tous les recouvrements possibles et nécessaires pour générer le pavage (avec la permission de Petra Gummelt).

possibles, on ne garde que celles qui ne génèrent pas de distances entre sites plus courtes qu'une valeur donnée. Un tel algorithme de croissance est à l'évidence très physique puisque les atomes sont ajoutés un à un et il permet de remplir l'espace avec une densité choisie. Il n'est cependant pas démontré que le résultat puisse être une structure quasipériodique ; il est même évident que cela ne peut pas toujours être le cas.

Les deux structures représentées sur la figure 1.23 illustrent le propos. Ces deux structures ont été obtenues par le mécanisme d'addition atome par atome qui vient d'être décrit. Le « germe » initial est dans les deux cas un pentagone régulier centré de six atomes, dont les cinq rayons vecteurs, de longueur unité, joignant le centre aux sommets définissent les translations autorisées pour ajouter des positions atomiques aux sites préexistants et faire ainsi croître l'amas. L'addition peut se faire en explorant le pourtour de l'amas uniformément par rotation dans le sens trigonométrique (c'est une convention). Les structures de la figure 1.23 diffèrent uniquement par le choix de la distance entre atomes proches voisins qui empêche le remplissage dense, non physique de l'espace, en éliminant, à chaque étape de la croissance, les sites créés qui introduisent des paires d'atomes plus proches que cette distance choisie. La structure 1.23a

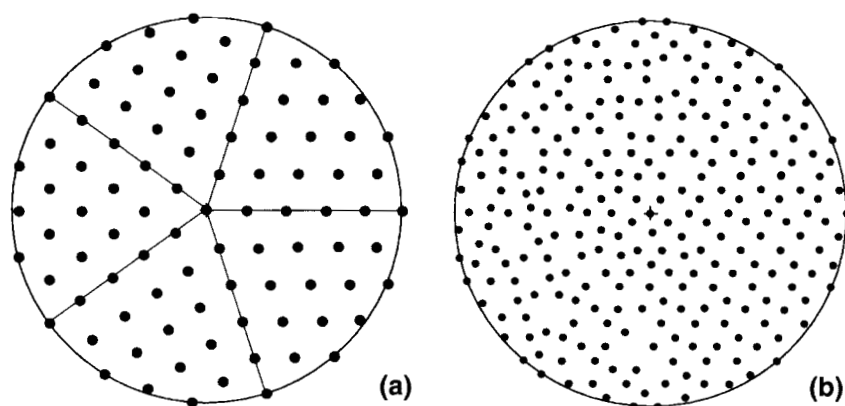


Fig. 1.23. Croissance atome par atome de structures non périodiques, de symétries pentagonales, par fixation *a priori* des distances entre atomes proches voisins : (a) égale à 1 et (b) égale à 0,4 (l'unité est le rayon du germe pentagonal).

correspond à une distance minimale égale à 1 ; c'est à l'évidence une macle multiple d'ordre 5 d'un cristal périodique. La structure 1.23b a une distance minimale égale à 0,4 ; l'ensemble est ordonné et n'a, semble-t-il, plus rien à voir avec un maillage de cristal.

On peut aussi décider que le choix des sites de croissances sur le pourtour de l'amas se fait au hasard ; on obtient alors une infinité de structures légèrement différentes les unes des autres (pour une distance de paires proches donnée) qui ne sont en général pas des macles cristallines même pour la distance de paires proches égale à l'unité. Un tel mécanisme de croissance atome par atome peut aussi être évoqué pour construire des structures non cristallographiques dans l'espace physique tridimensionnel, en partant par exemple d'un amas icosaédrique de 13 atomes ou même d'un amas plus gros de type Mackay.

4.3. Généralisation tridimensionnelle

Dans l'espace à trois dimensions, la situation est très différente. Évidemment, les symétries planaires que nous venons de voir sont réalisables simplement, par empilement de couches identiques le long de l'axe de symétrie. Par contre, dès que l'on essaie de combiner plusieurs axes de symétries différents, les choses se compliquent. On peut se représenter le résultat d'une telle combinaison en observant comment un point de départ donné peut être transformé lorsqu'on lui applique successivement toutes les rotations possibles. Si les axes de rotations sont choisis n'importe comment, le point initial va engendrer une infinité de

points différents et l'on dit que sa trajectoire est infinie. C'est aussi ce qui se produit si les ordres des rotations sont trop grands. Par exemple, la combinaison d'un axe d'ordre 4 avec un axe d'ordre 7 conduit inmanquablement à une infinité de rotations différentes. Pour certaines combinaisons de rotations seulement, le point initial ne parcourt qu'une trajectoire finie. Dans le cas du groupe de symétrie du cube, les trajectoires ont, au plus, quarante-huit points. Toutes les autres possibilités sont connues depuis fort longtemps. Les trente-deux groupes de rotations qui sont compatibles avec une structure périodique en font partie. Mais, en dehors de ceux-là, on démontre qu'il n'en existe que deux autres. Ce sont justement les deux groupes de symétrie de l'icosaèdre : le premier ne contient que des vraies rotations au nombre de soixante, le second contient en plus des symétries par rapport à des plans et contient cent vingt transformations.

Si l'on interdit la périodicité dans les trois dimensions de l'espace, la situation est donc remarquablement simple : il n'y a qu'un seul système de rotations qui soit incompatible avec une propriété de périodicité. Ce groupe de rotations est facile à définir sinon à visualiser. Il s'agit de toutes les rotations qui superposent un icosaèdre sur lui-même. L'icosaèdre est, comme le cube, l'octaèdre, le tétraèdre et le dodécaèdre, un polygone régulier. L'icosaèdre et le dodécaèdre partagent les mêmes symétries de rotations et se déduisent l'un de l'autre en échangeant le rôle des sommets et des faces (polyèdres duaux).

On peut réaliser des pavages non périodiques de l'espace ayant les symétries de l'icosaèdre en généralisant la technique des pavages de Penrose bidimensionnels. Les blocs élémentaires sont alors des rhomboèdres, dits de Amman, dont l'un est plus aplati que l'autre. Toutes les arêtes sont d'égales longueurs ; toutes les faces sont des losanges d'angles intérieurs égaux à $63,43^\circ$ et $116,57^\circ$, ceux-là mêmes que l'on trouve entre les axes d'ordre 5 passant par les sommets d'un icosaèdre. Les pavages d'Amman, aussi appelés pavages de Penrose à trois dimensions, obéissent à des règles d'assemblage du même genre que celles que nous avons déjà vues. Les six faces et les huit sommets des rhomboèdres sont décorés par des motifs différents qu'il s'agit de superposer exactement, à chaque fois que deux pavés ont une face ou un sommet en commun. La construction d'un pavage par cette méthode se heurte à des difficultés concrètes bien supérieures à celles des pavages du plan. Les modèles que l'on réalise ainsi fournissent des diagrammes de diffraction simulés qui reproduisent qualitativement les observations expérimentales.

4.4. Notion d'approximants périodiques

Les pavages par règle de substitution itérative, inflation ou déflation, tels que ceux décrits plus haut, peuvent aussi conduire à des structures périodiques. Un

cas particulièrement intéressant est celui qui correspond à une interruption de la croissance par substitution pour la poursuivre par répétition. On peut illustrer cette situation en reprenant l'exemple à une dimension des assemblages de segments L et C , en utilisant les séquences de substitutions successives comme mailles élémentaires du pavage périodique. On aura ainsi :

- répétition de L
- répétition de LC
- répétition de LCL
- répétition de $LCLLC$
- répétition de $LCLLCLCL$, *etc.*

La taille de la maille élémentaire des structures périodiques ainsi construites est de plus en plus grande et l'ordre local se rapproche de plus en plus de celui du pavage non-périodique limite. Enfin, le rapport n_L/n_C des nombres de segments longs et courts évolue comme $1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, \dots$ et tend vers τ . Ces structures périodiques particulières, qui ressemblent de plus en plus au pavage non périodique binaire, sont dites structures approximantes, ou approximants périodiques, du quasicristal. On les caractérise par leur nombre n_L/n_C (approximant $1/1, 2/1, 3/2, \dots 144/89, \dots$) qui est dit ordre de l'approximant. Expérimentalement, il n'est pas toujours très facile, et parfois impossible, de distinguer un quasicristal de ses approximants d'ordres élevés. Cela complique un peu les choses lorsqu'il s'agit de préciser les comportements typiques d'un quasicristal. Mais la constatation expérimentale de l'existence de ces séquences de phases approximantes est aussi une belle justification de l'état quasicristallin lui-même.

5. Les quasicristaux à travers les âges

5.1. Découverte, science et croyances

La préhistoire des quasicristaux inclut, comme on l'a déjà dit, les « presque » millénaires amusements mathématiques de Fibonacci, les « presque » centennaires études plus sérieuses de mathématiciens mais aussi, bien sûr et plus récemment, les pavages de Penrose ou encore des « évasions » cristallographiques vers des structures plus exotiques que les cristaux et que l'on peut trouver dans le monde animal, végétal et ... artistique.

La science des quasicristaux commence en fait de façon un peu cachée, en avril 1982, quand Dan Shechtman observe avec beaucoup d'incrédulité et pour la première fois ce qui s'avérera être une phase icosaédrique. L'histoire officielle des quasicristaux commence, elle, en novembre 1984 quand apparaît dans la littérature un diagramme de diffraction électronique semblable, en moins joli, à celui reproduit sur la figure 1.24.

On y observe deux aspects qui, selon les critères bien établis de la cristallographie, ne peuvent pas cohabiter. La finesse des pics de diffraction indique en effet que la structure correspondante est ordonnée à grande distance, avec une cohérence spatiale aussi parfaite que celle obtenue dans les meilleurs monocristaux de silicium. Mais, horreur, la répartition des taches de diffraction n'est pas périodique et les axes de symétrie sont ceux d'un icosaèdre, toutes choses qu'il est impossible de rencontrer dans une structure cristalline digne de ce nom. On parle à l'époque au mieux de paradoxe, au pire d'expérience mal conduite et/ou mal interprétée, à oublier au plus vite. On sait maintenant qu'il fallait seulement repenser un tout petit nombre de concepts élémentaires pour accepter et comprendre ce résultat, ainsi que cela a été illustré plus haut dans ce chapitre.

La découverte des quasicristaux, qualifiés de paradoxes par ceux qui refusaient de comprendre, n'a certes pas eu un caractère aussi dramatique que l'avènement de la mécanique quantique ou de la théorie relativiste d'Einstein. Cette découverte fut cependant assez révélatrice de notre difficulté constante à remettre en cause ce que nous tenons pour vérité démontrée. Il faut dire que la forteresse attaquée n'était rien moins que bâtie sur les principes de base de la cristallographie, solidement scellés dans plusieurs décennies de succès

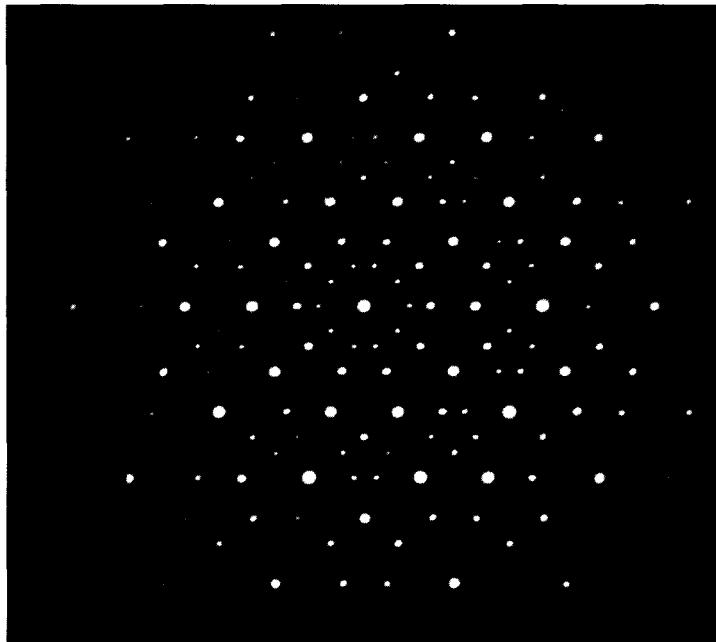


Fig. 1.24. Diagramme de diffraction électronique d'un quasicristal icosaédrique du système AlFe-Cu, suivant un axe d'ordre 5 (avec la permission de Marc Audier).

spectaculaires. Les interprétations alternatives qui peuvent être proposées pour comprendre un diagramme de diffraction tel que celui de la figure 1.24 furent essentiellement évoquées par Linus C. Pauling, double Prix Nobel de Chimie et de la Paix. Avec toute l'autorité que lui conférait naturellement sa valeur scientifique et humaine, il mit beaucoup de vigueur à solidifier le conservatisme ambiant et, pendant un temps, réussit à freiner l'essor d'un pan nouveau de la découverte.

La première explication classique d'un diagramme de diffraction faisant apparaître des axes d'ordre 5 implique une structure micro-cristalline dite multimaclée, comme celle qui est schématisée sur la figure 1.25.

Les auteurs de l'article initial y avaient bien pensé et l'un d'eux (John Cahn) est même un spécialiste reconnu de cette question. Pauling proposait donc une interprétation quantitative de la diffraction pour le système AlMn de Shechtman *et al.*, à partir d'une phase cubique à grande maille (paramètre de 26,7 Å et environ 1120 atomes dans la maille) avec maillage d'ordre cinq. La qualité médiocre des premiers échantillons de quasicristaux rendait en fait difficile l'élimination définitive d'une telle approche. C'était en tout cas un point de vue suffisamment rassurant que beaucoup adoptèrent par économie de pensée ! Mais l'épreuve du temps, l'amélioration des échantillons et l'habileté des microscopistes eurent finalement raison du multimaillage. Outre que, même à une échelle de quelques milliers d'atomes (tailles de la maille supposée de Pauling), il était impossible d'éliminer les « effets d'ordre 5 » et de faire apparaître une périodicité, les images haute résolution (Fig. 1.26) montrèrent bientôt des arrangements atomiques qui étaient clairement non cristallins.

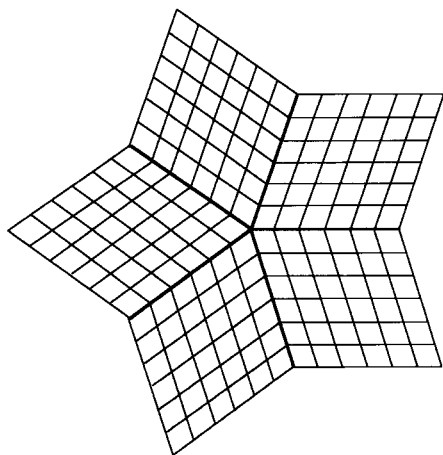


Fig. 1.25. Assemblage de microcristaux présentant une symétrie apparente globale d'ordre 5.

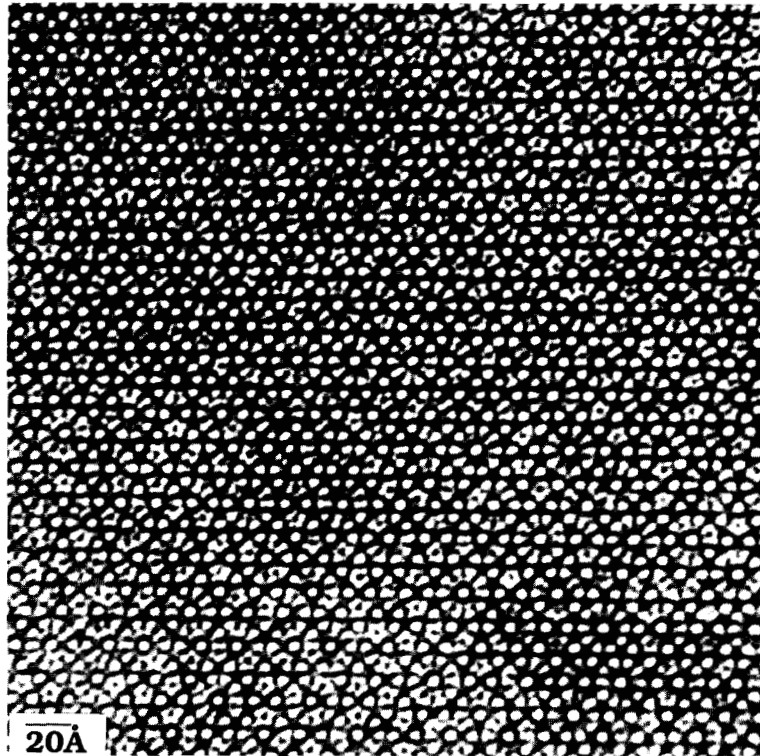


Fig. 1.26. Image haute résolution en microscopie électronique à transmission d'un quasicristal du système AlPdMn, vue suivant une direction d'ordre 5 (photo Marc Audier, LTPCM Grenoble).

Les observations de ce type les plus récentes font plus que suggérer la présence d'amas d'atomes icosaédriques, dont les sections visibles sont des décagones et des rangées d'atomes distribuées suivant des espacements répétant ceux d'une chaîne de Fibonacci. Diffraction et images haute résolution électronique ont été, et restent, le passage obligé de la réelle caractérisation d'un état quasicristallin. Cela est parfois oublié par ceux trop pressés d'effectuer telle mesure de propriété physique qui est leur but final.

Le multimaclage n'étant finalement plus crédible (comme si la science pouvait être une histoire de croyance !), on imagina (c'est-à-dire encore Linus Pauling) d'indexer les diagrammes de diffraction à partir de cristaux périodiques aux mailles gigantesques. Formellement, cela revient progressivement à jouer à une loterie où l'on peut gagner à tous les coups ! En effet, avec des mailles contenant plusieurs milliers d'atomes, on dispose de milliers de paramètres ajustables pour adapter la structure aux diagrammes de diffraction expérimentaux.

De nouveau, seuls les quasicristaux de grande perfection structurale permirent de battre en brèche également ce type de description, même s'il reste vrai que la distinction définitive entre un quasicristal et un de ses approximations d'ordre assez élevé reste le plus souvent une gageure sur le plan expérimental. Cependant, lorsque des taches de diffraction, obtenues avec la meilleure des résolutions expérimentales, ne sont pas plus larges que celles d'un monocristal de silicium, s'alignent parfaitement en rangées et forment des pentagones sans distorsions géométriques, on se dit qu'il est peut-être raisonnable d'accepter les symétries icosaédriques. Si, de plus, on observe des pics de diffraction, peu intenses certes mais bien présents tout de même, à des vecteurs d'ondes aussi petits que $q = 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, qui seraient donc dus à une maille cristalline de paramètre a plus grand que 600 \AA ($q \geq 2\pi/a$) contenant jusqu'à presque 10 millions d'atomes, on se dit que cela n'est plus sérieux, que des motifs atomiques de cette taille posent certainement plus de problèmes qu'ils ne pourraient en résoudre... et qu'il est temps d'accepter les évidences expérimentales, que la solution se trouve hors des sentiers battus et des « croyances » établies.

Pour la « petite » histoire, on peut aussi rappeler que le premier quasicristal, identifié comme tel, fut réellement découvert « par hasard » au sens où Dan Shechtman était occupé à chercher tout autre chose. En utilisant les méthodes de trempe ultra-rapide du métal liquide, mises au point pour l'élaboration d'alliages métalliques amorphes, il tentait en fait d'obtenir des alliages légers à base d'aluminium ayant les propriétés mécaniques requises pour des applications aéronautiques. Le maintien du manganèse en solution solide très sursaturée était susceptible de conduire au résultat recherché. L'apparition soudaine des diagrammes de diffraction quasipériodique fut la surprise du chef ! Là où le « hasard » cesse de tout expliquer, c'est que Dan Shechtman, excellent métallurgiste et microscopiste, pouvait être convaincu que ce qu'il observait n'était pas un artefact. Il fallait donc chercher une explication, ce qu'il fit avec ses collaborateurs... et le succès que l'on connaît et dont nous nous réjouissons encore après plus d'une décennie.

5.2. Les grandes étapes

Il y a toujours un grand mérite à être le premier, même pour un matériau. C'était le cas de « l'alliage de Shechtman », ou Shechtmanite comme il fut même écrit. Cependant, ce système AlMn présentait quelques inconvénients, un peu trop incontournables pour en faire un quasicristal de référence... et convaincre les incrédules qui ne voulaient voir que les défauts. Le premier inconvénient de ce système est qu'il ne peut être obtenu que par trempe rapide et qu'il est instable : il se transforme en mélange de phases cristallines lorsqu'on le chauffe ou si on le laisse vieillir assez longtemps à la température ambiante.

Le second défaut est, si l'on peut dire, encore plus rédhibitoire : les pics qui apparaissent dans un diagramme de diffraction de ces matériaux AlMn sont, certes, plutôt étroits, beaucoup moins larges en tout cas que ceux des fonctions d'interférences mesurées sur des verres ou alliages amorphes, mais ils gardent une largeur finie avec des queues de diffusion étendues à leurs bases. On ne peut bien sûr pas faire croître de monocristaux de taille raisonnable. De tels aspects étaient bien évidemment des arguments de taille pour que les cristallographes ne voient aucun intérêt à se pencher sur cette matière plutôt sale et « mal cristallisée ». Il ne s'agissait toutefois pas d'un verre, et une structure icosaédrique moyenne leur a été tout de même attribuée sur la base de résultats de diffraction neutronique avec variation de contraste. On peut dire que, aussi imparfaits soient-ils, ces « quasicristaux » AlMn, ou plutôt AlMnSi, servirent à la mise au point des techniques de quasicristallographie qui seront évoquées un peu plus longuement dans un chapitre ultérieur. On peut sans doute dire aussi aujourd'hui que l'alliage AlMn trempé rapidement est plus proche de ce que l'on appelle un verre d'amas icosaédriques orientés que d'un vrai quasicristal. La figure 1.27 donne une idée bidimensionnelle de ce que peut être un tel verre icosaédrique : des amas icosaédriques d'atomes reliés entre eux « presque » au hasard, avec la seule contrainte de propager un ordre d'orientation en fixant par exemple les directions des axes d'ordre 5.

Des calculs de simulation du diagramme de diffraction ont montré que ce verre icosaédrique interprétait très convenablement les données expérimentales, en particulier pour ce qui concerne la largeur des pics. Dan Shechtman

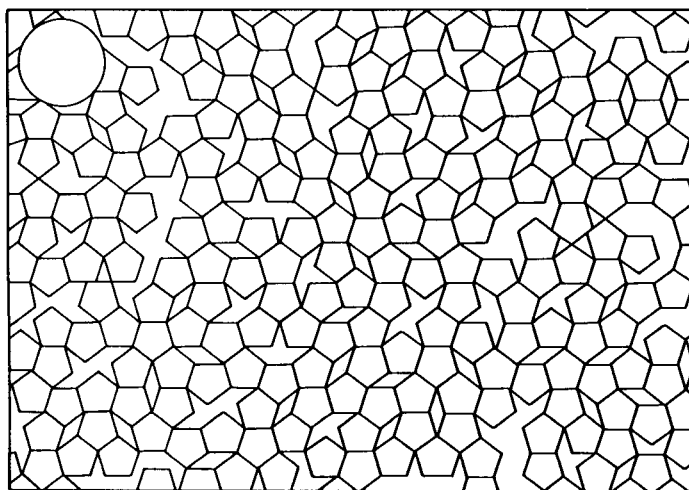


Fig. 1.27. « Verre pentatonal », image à deux dimensions des verres icosaédriques, avec des amas en forme de pentagones dont les orientations sont imposées.

a d'ailleurs lui-même proposé un modèle atomique de ce type. Il avait là encore raison, mais c'est heureux que l'on n'en soit pas resté là !

En 1986, on crut bien avoir réalisé un progrès considérable avec l'apparition des quasicristaux du système AlLiCu , se formant à l'équilibre par solidification lente et pouvant être obtenus en petits monograins de morphologie triacontaédrale (Fig. 1.28) atteignant des tailles de presque un milli- mètre.

Cet alliage, qui semblait béni des dieux, est de plus très bien adapté aux mesures de diffraction avec variations de contraste (neutrons) car le lithium et le cuivre possèdent chacun deux isotopes stables avec même des phases opposées pour la diffusion par les isotopes du lithium. Il est difficile de rêver mieux. La déception relative vint de l'impossibilité, par quelque traitement thermique que ce soit, d'améliorer assez la qualité quasicristalline des échantillons pour que les pics de Bragg soient... des vrais pics de Bragg. Leurs largeurs restent toujours finies. La nouveauté est que le verre icosaoédrique ne permet plus de rendre compte de ces largeurs. Les modèles dits de pavages aléatoires, ou de distorsions phasoniques, semblent mieux convenir. Nous reviendrons sur ces aspects un peu plus loin. On peut simplement donner ici une notion de ce que sont des « défauts de phason » ou « défauts de basculons » dans les quasicristaux : il s'agit de généralisations tridimensionnelles des défauts de structure générés dans une chaîne de Fibonacci lorsqu'on inverse une ou des séquences LC en CL . Ces défauts de phason sont aussi à l'origine de l'idée que l'état quasicristallin pourrait être stabilisé pour des raisons entropiques plutôt qu'énergétiques.

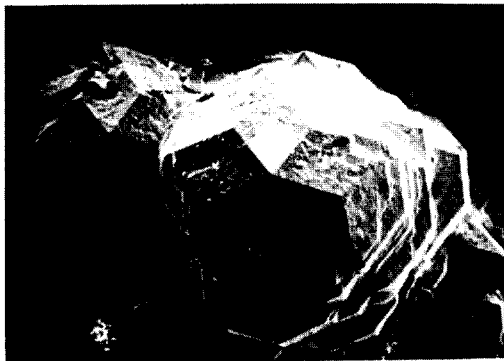


Fig. 1.28. Vue en microscopie électronique à balayage d'un grain de quasicristal AlLiCu facetté en forme de triacontaèdre. Un sommet d'ordre 5 est visible en avant de la figure, avec 5 facettes losanges et les 5 arêtes qui y convergent (photo Marc Audier, LTPCM Grenoble).

Les systèmes « quasicristallins » de type AlMn trempé ont failli gâcher beaucoup de choses. Alors que les réflexions théoriques conjecturaient allégrement que l'ordre quasipériodique serait à la source de propriétés physiques nouvelles, en tout cas spéciales, voire curieuses, les expériences de résistivité électrique, de chaleur spécifique, de magnétisme, *etc.*, étaient plutôt décevantes dans la mesure où les résultats ne s'écartaient que modérément de ceux enregistrés quelques années auparavant avec des alliages métalliques amorphes. C'était bien en fait principalement un effet de grand désordre qui hélas, prédominait !

La situation changea de nouveau du tout au tout à partir de 1988 qui marque l'avènement des quasicristaux « parfaits » (pourquoi arrêter le rêve quand il est si beau ?) : les systèmes AlFeCu, puis AlPdMn et enfin AlPdRe, ainsi que toute une famille de quasicristaux à structure décagonale. L'état de l'art est que l'on dispose maintenant de plusieurs systèmes quasicristallins qui sont des phases stables obtenues par les procédés métallurgiques habituels. Faire croître des monograins n'est plus une performance rare, même si elle demande beaucoup de précautions. On les obtient le plus souvent facettés suivant des plans denses de la structure (ordre 5 pour AlFeCu et AlPdMn), comme pour les cristaux périodiques. Ils ont la forme de petits dodécaèdres pentagonaux lorsqu'ils résultent de croissance homogène libre dans un lingot mais peuvent atteindre plusieurs centimètres grâce aux techniques de tirage de type Czokralsky habituellement utilisées pour les semiconducteurs ou les cristaux ioniques (Figs. 1.29 et 1.30).

Ces monograins de quasicristaux méritent leur appellation de parfaits au sens de la diffraction : les pics de Bragg sont bien réellement Bragg avec des largeurs à mi-hauteur égales à la résolution de l'instrument, aussi bonne soit-elle ; les mosaïcités mesurées par diffraction de rayons gamma rivalisent avec celles des meilleurs cristaux de silicium pour atteindre les minima théoriques ; les effets de diffraction dynamique tels que l'effet Bormann et la transmission anormale sont même observés sur des échantillons de dimensions macroscopiques. Tout semblerait donc être bien dans le meilleur des mondes quasicristallins. C'est sans doute vrai pour ce qui concerne le rejet définitif des modèles de structures soit de type verre icosaédrique, soit issus de la cristallographie classique par le biais de multimaclage et/ou des paramètres de mailles géantes. C'est vrai aussi en référence à des propriétés maintenant bien clairement curieuses, voire surprenantes et intéressantes. Ces alliages intermétalliques, contenant en gros 70 % d'aluminium et des métaux de transition (deux en général), sont plus isolants que conducteurs (pour la chaleur comme pour l'électricité) ; ils peuvent améliorer leur conductivité grâce à des défauts ou/et la température ; ils sont diamagnétiques ; leur surface est dure mais à frottement doux, peu corrodable, peu adhésive, peu bio-réactive ; le transport atomique semble s'y faire mal, *etc.* Il y a bien ici matière à paradoxe et à réflexions !

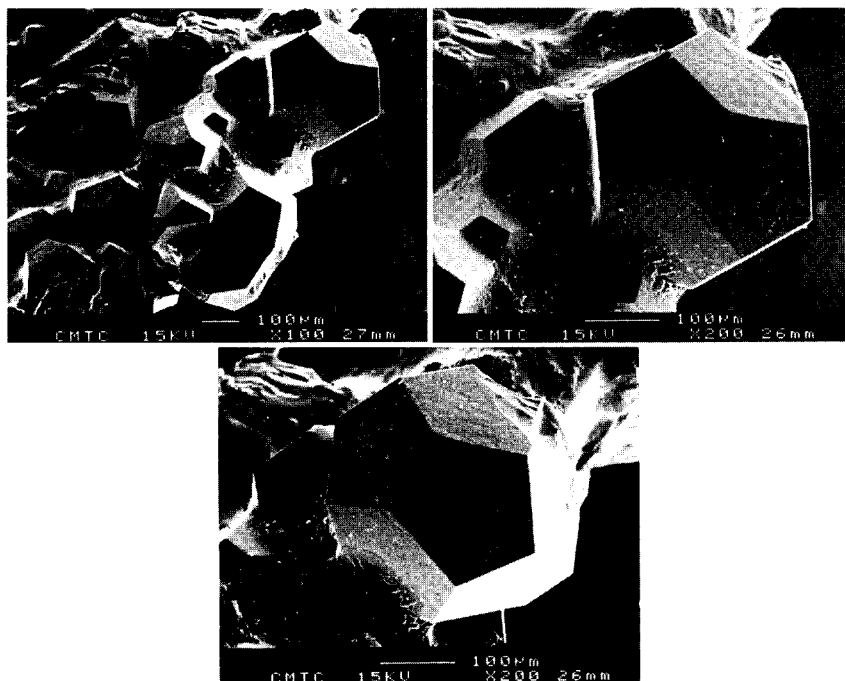


Fig. 1.29. Monograin de quasicristal du système AlFeCu, en forme de dodécaèdre pentagonal presque parfait (photo Marc Audier, LTPCM, Grenoble).

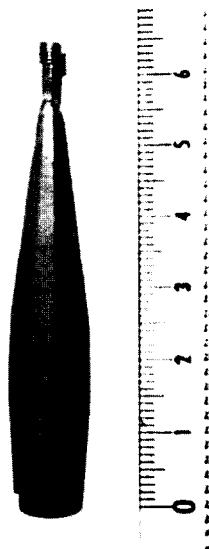


Fig. 1.30. Micrographie optique d'un monograin de phase icosaédrique AlPdMn obtenu par croissance Czokralsky. L'échelle est en centimètres (photo Michel Boudard, ILL et LTPCM, Grenoble).

Il reste un travail énorme à faire, tant théorique qu'expérimental, mais ce qui a été déjà acquis sur à peine plus de dix années est assez impressionnant.

Il reste cependant que même la perfection peut être graduée. En effet, il n'est pas possible de décider à partir des observations diffractométriques réalisables que, par exemple, les quasicristaux du système AlFeCu sont meilleurs ou moins bons que ceux du système AlPdMn ou AlPdRe . Il y a pourtant des ordres de grandeurs entre les résistivités, toujours grandes, de ces différents systèmes. Ou encore, différents échantillons du même système AlPdMn issus des mêmes préparations, ayant les mêmes compositions et diffractant de la même manière peuvent être soit diamagnétiques, soit paramagnétiques, ou même présenter des écarts de résistivité entre eux. Cela signifie, bien sûr, que la fabrication de ces matériaux ternaires, à fusion non congruente, n'est pas facile à maîtriser. L'étude détaillée, et combien laborieuse, des diagrammes de phases y contribue... et révèle toute une zoologie de phases cristallines intermétalliques, approximantes ou non, de compositions plus ou moins voisines, qui ne demandent qu'à se former en même temps que le quasicristal, quand ce n'est pas à sa place.

L'étude directe des structures des quasicristaux parfaits semble être maintenant raisonnablement maîtrisée et on semble aussi bien connaître ses limites, qui sont pour l'essentiel conceptuelles. Il n'est pas impossible que, même parfaits, les quasicristaux possèdent une partie de leurs spectres de Fourier sous forme de diffusion répartie, presque continue (diffuse), mais modulée pour respecter les symétries. C'est une contribution que l'on ne sait pas prendre en compte simultanément à l'intensité diffractée dans les pics de Bragg. L'origine pourrait en être une dynamique de très basse énergie de type phasonique ou des défauts intrinsèques stabilisant la structure. Il est toutefois possible de décrire la structure des quasicristaux de façon relativement simple et assez complète, plus en termes de motifs qu'en termes de pavages, pour en évaluer les conséquences sur les propriétés. C'est aux détails de ces différents aspects des quasicristaux que nous allons consacrer la suite de cet ouvrage.

Où sont les atomes ?

*« Il faut inventer la route
avant de se mettre en chemin »*

Jean-François Bernardini (I Muvrini)

1. Introduction

L'étude des structures de la matière condensée passe, depuis Max von Laue en 1912, par la détermination expérimentale de diagrammes de diffraction (électrons, rayons X ou neutrons), qui fournissent les composantes de Fourier de ces structures. L'ordre à grande distance se traduit alors par une distribution discrète de composantes (pics de diffraction) extrêmement étroites. Dans les cristaux, ces composantes de Fourier se répartissent périodiquement dans un espace, dual de l'espace physique, qui porte l'appellation d'espace réciproque. Le réseau de Bravais fixe donc la position des pics de diffraction, dits pics de Bragg, dans le diagramme. Leurs intensités relatives dépendent des positions et de la nature des atomes qui composent le motif. Tout écart à la périodicité (désordre chimique, défauts, amorphisation, modulation, ...) se traduit par une modification des pics de Bragg (perte d'intensité et/ou élargissement) et/ou par l'apparition d'intensité en dehors des pics de Bragg, due aux composantes de Fourier « parasites » générées dans la structure du cristal, donnant lieu à de la diffusion diffuse plus ou moins homogène ou/et à des pics satellites de diffraction.

Les positions des pics de Bragg d'une structure périodique parfaite définissent dans l'espace réciproque un réseau (périodique) de points. On y définit les zones de Brillouin qui jouent un rôle majeur dans la description des phénomènes de propagation et des propriétés.

Formellement, ces notions s'appliquent plus ou moins facilement à la détermination des structures pour les systèmes quasipériodiques. On peut qualitativement « prévoir » (c'est facile puisque c'est ce que montre l'expérience !) que les diagrammes de diffraction des quasicristaux seront constitués de pics

étroits et répartis dans un espace réciproque avec les symétries de la structure. Mais bien évidemment, il n'y aura pas de réseau réciproque périodique. Il a donc fallu « inventer la route » de la quasicristallographie « avant de se mettre en chemin » et essayer de préciser où étaient les atomes dans les quasicristaux réels.

2. L'image périodique des quasicristaux

2.1 Diffraction et espace réciproque

Ainsi qu'il a été brièvement rappelé dans le chapitre 1, les 14 réseaux de Bravais constituent l'ingrédient de base des structures cristallines périodiques. Les points qui constituent l'un quelconque de ces réseaux de Bravais sont aux extrémités de vecteurs \mathbf{R} tels que :

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.1)$$

où les vecteurs \mathbf{a}_i , linéairement indépendants, sont les vecteurs de base et définissent la maille élémentaire du réseau ; les nombres n_i sont des entiers. La périodicité spatiale de la structure des cristaux implique que toute grandeur physique mesurable $F(\mathbf{r})$ est invariante par toute translation \mathbf{R} (Éq. (2.1)), c'est-à-dire :

$$F(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = F(\mathbf{r}) \quad \forall \mathbf{r}$$

Cette propriété est en particulier vérifiée par la distribution de la densité atomique $\rho(\mathbf{r})$, de telle sorte que :

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

y compris lorsque la variable continue \mathbf{r} varie seulement par valeurs discrètes pour décrire les points du réseau (on peut d'ailleurs considérer ici que $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction nulle partout, sauf là où il y a effectivement des atomes réduits à leur approximation ponctuelle). La fonction $\rho(\mathbf{R})$ étant périodique, elle se développe facilement en série de Fourier :

$$\rho(\mathbf{R}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{G}} F(\mathbf{G}) \exp(i \mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

qui s'inverse en :

$$F(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{R}} \rho(\mathbf{R}) \exp(-i \mathbf{G} \cdot \mathbf{R}). \quad (2.4)$$

Si \mathbf{G} est un vecteur quelconque, le membre de droite de l'équation (2.4) est nul. Pour éviter cela, il faut impérativement que le produit $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}$ soit égal à un

produit entier de fois 2π . La forme (2.1) du vecteur \mathbf{R} impose alors que :

$$\mathbf{G} = h \mathbf{a}_1^* + k \mathbf{a}_2^* + \ell \mathbf{a}_3^* \quad (2.5)$$

où h, k, ℓ sont des entiers (les indices de Miller, composantes de la normale à une famille de plans atomiques dans la structure) et les \mathbf{a}_i^* sont reliés aux vecteurs de base \mathbf{a}_i (Éq. (2.1)) par les expressions :

$$\begin{cases} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_i^* = 2\pi \\ \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 0 \end{cases} \quad \text{si } i \neq j. \quad (2.6)$$

Les relations (2.5-2.6) définissent un réseau périodique de points, le réseau réciproque (dual) du réseau de Bravais considéré, ainsi que les positions relatives des pics de Bragg dans le diagramme de diffraction d'un monocristal. La densité $\rho(\mathbf{r})$, en dehors des points du réseau de Bravais est due au motif. Elle est égale au produit de convolution de $\rho(\mathbf{R})$ par un terme qui ne dépend que du motif. La composante de Fourier $F(\mathbf{G})$, exprimée par (2.4), doit donc être multipliée par la transformée de Fourier du motif qui est appelée facteur de structure F_{hkl} . Le calcul du facteur de structure ne nécessite que la connaissance de la maille élémentaire (nature et position des atomes du motif). La somme sur \mathbf{R} dans l'équation (2.4) est seulement la répétition de cette contribution de la maille. On a donc :

$$F_{hkl} \propto \sum_j f_j \exp [i 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (2.7)$$

où la relation à \mathbf{G} intervient par ses composantes h, k, ℓ dans le réseau réciproque ; x_j, y_j, z_j et f_j sont respectivement les 3 coordonnées et le facteur de diffusion atomique (ou longueur de cohérence, ou facteur de forme, soit la transformée de Fourier) de l'atome en position j dans la maille. La somme \sum_j s'effectue sur tous les atomes contenus dans la maille. Il apparaît donc clairement que réseau de Bravais et motif sont respectivement responsables de la position et de l'intensité des composantes de Fourier. Il reste à voir comment cela est relié aux diagrammes de diffraction. La réponse à cette question est en fait d'une grande simplicité. Si un rayonnement de vecteur d'onde \mathbf{k} « éclaire » un atome en position \mathbf{r}_j par rapport à un site origine choisi arbitrairement, la fraction de rayonnement diffusée dans une direction définie par le vecteur d'onde \mathbf{k}' sera déphasée d'une quantité $(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_j$ et aura une amplitude proportionnelle à f_j ; en prenant en compte tous les atomes concernés, le signal diffusé dans cette direction sera donc égal à $\sum_j f_j \exp [(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_j]$. Ce signal sera nul dans presque toutes les directions, par effets d'interférences destructives, sauf si les phases sont des multiples entiers de 2π . Il en sera ainsi si, et seulement si, $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ est un vecteur \mathbf{G} du réseau réciproque. Cet énoncé

n'est ni plus ni moins que la loi de Bragg :

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}_{hkl} \quad (2.8)$$

dont l'illustration graphique donne lieu à la construction de Ewald (Fig. 2.1).

On peut encore déduire deux variantes de la loi de Bragg. Si on désigne par 2θ l'angle entre les faisceaux incidents et diffractés [$2\theta = (\mathbf{k}, \mathbf{k}')$], \mathbf{k} et \mathbf{k}' font un angle $\frac{\pi}{2} - \theta$ avec \mathbf{G}_{hkl} et l'on a :

$$2|\mathbf{k}| \sin \theta = |\mathbf{G}_{hkl}|.$$

La définition de \mathbf{G}_{hkl} permet d'établir que son module est égal à $2\pi/d_{hkl}$ (où d_{hkl} est la distance entre deux plans atomiques voisins de la famille associée à \mathbf{G}_{hkl}).

Comme $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ (λ longueur d'onde du rayonnement utilisé), on parvient à la forme « historique » de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda. \quad (2.9)$$

On peut aussi transformer la relation (2.8) en multipliant les deux membres par \mathbf{G}_{hkl} , soit :

$$2\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{k} - |\mathbf{G}_{hkl}|^2 = 0. \quad (2.10)$$

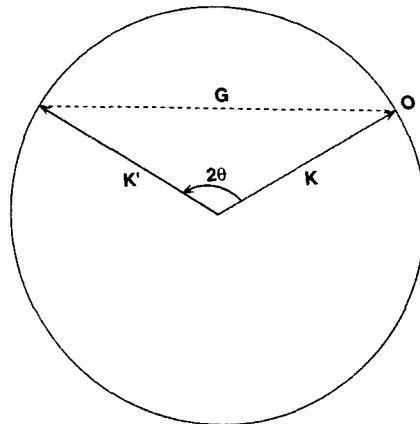


Fig. 2.1. La sphère et la construction de Ewald. On place le vecteur d'onde \mathbf{k} du faisceau incident dans le réseau réciproque de telle sorte que son extrémité pointe sur l'origine O choisie dans ce réseau. On trace alors une sphère de rayon $|\mathbf{k}|$ passant par O ; il y a diffraction s'il existe un ou des vecteurs \mathbf{k}' tels que $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$, joignant le centre de la sphère à un ou des points du réseau réciproque situés sur la sphère.

L'équation (2.10) est très importante ; elle donne l'information que toute onde de vecteur \mathbf{k} est totalement diffractée (et donc ne se propage pas), si et seulement si \mathbf{k} , ayant son origine sur celle du réseau réciproque, a son extrémité dans le plan médiateur d'un vecteur \mathbf{G}_{hkl} issu de l'origine. L'ensemble de ces plans forme un volume fermé autour de l'origine qui constitue la première zone de Brillouin. Les vecteurs \mathbf{k} qui pointent non pas sur les bords mais à l'intérieur de cette zone correspondent à des ondes se propageant dans le cristal. Les vecteurs \mathbf{k} pointant à l'extérieur de la zone sont ramenés à l'intérieur grâce à l'invariance par translation du réseau réciproque.

Les effets parasites les plus notables, liés à différents écarts à la périodicité du cristal, sont les suivants :

a) *L'effet de taille.*

Si le cristal n'occupe pas l'espace jusqu'à l'infini, les faisceaux incident et diffracté sont vus à travers une fenêtre ayant la taille du cristallite. La figure de diffraction est alors convoluée par la transformée de Fourier de cette fenêtre. Les pics sont élargis, éventuellement de façon non isotrope, de quantités environ égales à $2\pi/\varnothing$ (\varnothing dimension linéaire du cristallite). Il faut une bonne résolution expérimentale et/ou des grains très fins pour voir cet effet. La présence de pores conduit aux mêmes effets (théorème de Babinet).

b) *Les effets de désordre.*

Si des atomes sont placés à l'écart des sites de la structure, les signaux qu'ils diffusent dans les directions de Bragg ne sont pas en phase et ne contribuent pas à l'intensité des pics. Ces pics sont donc atténués et la diffusion par les défauts se répartit de façon diffuse et isotrope entre les pics, avec une modulation éventuelle si le « désordre » n'est pas totalement aléatoire. Si la structure est amorphe, il n'y a que de la diffusion diffuse, modulée par les effets d'ordre à courte distance éventuels (larges ondulations avec un maximum principal à relativement petit angle de diffraction relié aux distances moyennes entre proches voisins).

c) *Les effets de modulation.*

Si l'on considère une structure modulée simple telle que celles définie par la relation (1.7) ou représentées sur les figures 1.6 et 1.7b, il est facile de calculer leur transformée de Fourier :

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{Q}) &= \sum_{\mathbf{r}_m} \int \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_n - \mathbf{e}_1 \varepsilon \sin(qn_1a)] d\mathbf{r} \\
 &= \sum_{m=-\infty}^{+\infty} [J_m(Q\varepsilon) \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G} - m\mathbf{q})]
 \end{aligned}
 \tag{2.11}$$

où \mathbf{Q} est le vecteur de diffraction $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$, \mathbf{G} les vecteurs du réseau réciproque de la structure non modulée et $J_m(Q\varepsilon)$ les fonctions de Bessel d'ordre entier m (Fig. 2.2).

On a bien des pics de diffraction en $\mathbf{Q} = \mathbf{G}$ pour $m = 0$, aux mêmes positions donc que pour le cristal non modulé mais avec des intensités atténuées par $J_0(G\varepsilon)$. Il apparaît en plus des pics qualifiés de satellites aux positions $\mathbf{G} + m\mathbf{q}$ (avec m variant par valeurs entières de $-\infty$ à $+\infty$) dont les intensités, définies par $J_m(\varepsilon|\mathbf{G} + m\mathbf{q}|)$, décroissent rapidement quand m augmente. La partition des espaces entre pics principaux, par les pics satellites est exacte ou non selon que la modulation est commensurable ou non. Un des effets importants de la modulation est qu'elle réduit les phénomènes de propagation puisque la diffraction se produit pour des vecteurs d'onde pointant à l'intérieur de la première zone de Brillouin. On a franchi ici un pas décisif vers la situation que l'on va rencontrer pour les quasicristaux.

2.2. Et les quasicristaux ?

Le diagramme de diffraction électronique de la figure 1.24, qui est typique de ce que l'on observe avec un quasicristal, ne peut à l'évidence pas être décrit par la relation (2.5). Si on l'étudie avec soin, conjointement avec d'autres sections planes de l'espace de diffraction, on constate cependant qu'il y a assez peu de choses à changer. Les positions des pics de Bragg font en effet toutes parties d'un ensemble défini par des vecteurs \mathbf{G} tels que :

$$\mathbf{G} = n_1\mathbf{a}_1^* + n_2\mathbf{a}_2^* + n_3\mathbf{a}_3^* + n_4\mathbf{a}_4^* + n_5\mathbf{a}_5^* + n_6\mathbf{a}_6^* \quad (2.12)$$

où les n_i sont des nombres entiers et les \mathbf{a}_i^* sont des vecteurs de modules égaux et portés par les 6 axes d'ordre 5 d'un icosaèdre. La relation (2.12) n'est pas réductible à (2.5) par une projection des vecteurs \mathbf{a}_i^* sur un système de trois axes bien choisis ; cette opération se solde toujours par des h, k, ℓ de Miller non entiers. Les \mathbf{a}_i^* font en effet entre eux des angles de $63,43^\circ$ ou $116,57^\circ$ dont les

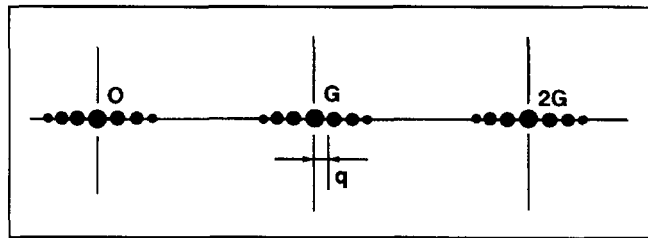


Fig. 2.2. Représentation schématique de la figure de diffraction d'une chaîne modulée telle que celle de la figure 1.7b. On y voit les pics principaux flanqués de satellites.

cosinus, ou sinus sont des nombres irrationnels. Les six vecteurs \mathbf{a}_i^* ne peuvent donc pas donner simultanément des contributions entières par projection sur un même système d'axes. Un simple examen géométrique de la situation (Fig. 2.3) montre par contre que les composantes de ces \mathbf{a}_i^* sont de la forme $(\pm 1, \pm\tau, 0)$ ou permutations, si on choisit un repère trirectangle utilisant trois des quinze axes d'ordre 2 de l'icosaèdre.

En substituant les \mathbf{a}_i^* dans l'expression (2.12), on peut bien exprimer les vecteurs \mathbf{G} à l'aide de « trois vecteurs de base » seulement, comme il est raisonnable pour notre monde tridimensionnel, mais le prix de cette transformation sera l'apparition d'indices de Miller non entiers et irrationnels tels que :

$$\mathbf{G} \begin{cases} h + \tau h' \\ k + \tau k' \\ \ell + \tau \ell' \end{cases} \quad (2.13)$$

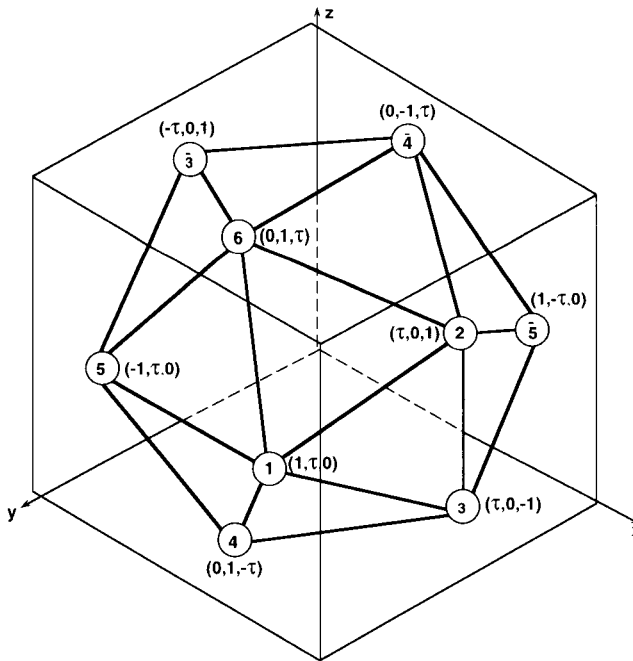


Fig. 2.3. Les vecteurs \mathbf{a}_i^* parallèles aux axes d'ordre 5 de l'icosaèdre ont des composantes irrationnelles sur un repère trirectangle formé par trois axes d'ordre 2 bien choisis : $\mathbf{a}_1^* = (1, \tau, 0)$; $\mathbf{a}_2^* = (\tau, 0, 1)$; $\mathbf{a}_3^* = (\tau, 0, -1)$; $\mathbf{a}_4^* = (0, 1, -\tau)$; $\mathbf{a}_5^* = (-1, \tau, 0)$; $\mathbf{a}_6^* = (0, 1, \tau)$.

où $h, h', k, k', \ell, \ell'$ sont six nombres entiers. L'analyse qui vient d'être faite n'est bien sûr strictement valable que pour les quasicristaux icosaédriques. Mais le résultat s'étend sans difficultés aux cas des quasicristaux pseudo-bidimensionnels de structures pentagonale, décagonale, octogonale et dodécagonale. Par exemple, la structure pentagonale exige quatre vecteurs pour définir le pentagone élémentaire du plan pavé quasipériodiquement, plus un cinquième vecteur pour l'empilement périodique de ces plans ; il faut donc cinq vecteurs de base indépendants pour définir \mathbf{G} dans l'espace réciproque, ou choisir d'opérer avec deux indices de Miller irrationnels $h + \tau h'$ et $k + \tau k'$ plus un indice entier ℓ .

Les conséquences liées aux formes (2.12) ou (2.13) du vecteur \mathbf{G} pour les quasicristaux sont d'une grande importance et sont résumées ci-après :

a) Il n'y a pas de réseau réciproque à proprement parler au sens où les vecteurs \mathbf{G} remplissent l'espace de façon dense. Il n'y a en particulier pas de plus petit vecteur \mathbf{G} (comme dans le cas des cristaux où il est égal à l'inverse du paramètre de maille multiplié par 2π). La démonstration est celle faite au chapitre 1 et illustrée sur la figure 1.13. Cela tient évidemment à ce que des nombres de type $h + \tau h'$ peuvent être aussi petits que l'on veut et aussi proches l'un de l'autre que l'on veut, le caractère irrationnel de τ leur conférant des parties fractionnaires qui remplissent de façon dense l'intervalle $[0, 1]$. À titre d'illustration, $h + \tau h'$ devient aussi petit que $1,754 \times 10^{-7}$ quand h et h' prennent des valeurs des nombres de la suite de Fibonacci 2584 et -1597 . Et on peut bien sûr faire mieux ! L'absence de définition précise d'un « plus petit vecteur \mathbf{G} » est la source de difficultés pour indexer les diagrammes de diffraction expérimentaux, en l'absence d'une véritable origine précise pour faire coïncider les schémas formel (Éqs. (2.12) et (2.13)) et expérimental. Heureusement, la faible intensité d'une grande partie des pics de Bragg aide cependant à résoudre ce problème.

b) Le diagramme de diffraction d'un quasicristal est autosimilaire et se développe par inflation. Par exemple, s'il n'y a pas de restriction sur les entiers, $h, h', k, k', \ell, \ell'$ (qui peuvent venir de règles d'extinction), τ est un facteur d'échelle du diagramme. En effet, considérons le vecteur $\tau\mathbf{G}$ tel que :

$$\tau\mathbf{G} \begin{cases} \tau h + \tau^2 h' \\ \tau k + \tau^2 k' \\ \tau \ell + \tau^2 \ell'. \end{cases}$$

L'écriture de chacune de ses composantes peut être reformulée pour tenir compte de la propriété $\tau^2 = \tau + 1$, soit :

$$\tau\mathbf{G} \begin{cases} \tau h + (\tau + 1)h' = h' + \tau(h + h') \\ \tau k + (\tau + 1)k' = k' + \tau(k + k') \\ \tau \ell + (\tau + 1)\ell' = \ell' + \tau(\ell + \ell') \end{cases}$$

et $\tau\mathbf{G} = \mathbf{G}'$ appartient aussi à l'ensemble défini par (2.13). Cette contrainte très forte de l'autosimilarité du diagramme de diffraction pour un quasicristal doit être systématiquement vérifiée, et très précisément, si on veut caractériser la structure avec confiance. Suivant les structures rencontrées, les facteurs d'inflation peuvent être différents de τ ; pour les quasicristaux icosaédriques réels, ce facteur d'inflation est égal à τ^3 ou τ suivant la structure comme on le montrera un peu plus loin dans ce chapitre.

c) La comparaison des équations (2.5) et (2.12) suggère que l'espace des vecteurs \mathbf{G} se décrit formellement de façons identiques pour les cristaux périodiques et les quasicristaux ; dans les deux cas, le calcul de \mathbf{G} requiert une base de vecteurs \mathbf{a}_i^* linéairement indépendants et une combinaison par valeurs entières de ces vecteurs. Donc, si l'équation (2.5) peut être mise à profit, comme il est bien évident, pour construire un réseau de points tridimensionnel périodique, on peut de même utiliser l'équation (2.12) pour construire un réseau de points périodique dans un espace à *six dimensions*. On relie alors entre eux ce réseau réciproque périodique à six dimensions R_6^* aux valeurs de \mathbf{G} de l'espace réciproque tridimensionnel R_3^* en définissant des vecteurs \mathbf{e}_i^* de R_6^* qui se projettent dans R_3^* justement sur les vecteurs \mathbf{a}_i^* . Il en résulte alors que l'ensemble des vecteurs $\mathcal{G} = \sum_{i=1}^6 n_i \mathbf{e}_i^*$ décrit R_6^* quand $\mathbf{G} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i^*$ décrit R_3^* et tout \mathcal{G} de R_6^* a une projection \mathbf{G} et une seule dans R_3^* .

On peut dire que R_6^* contient une *image périodique* de l'espace réciproque dense R_3^* du quasicristal. Si cette notion d'image périodique peut se transposer dans l'espace direct de la structure, le gain sera considérable puisqu'on sera de nouveau ramené à la simple description d'une maille élémentaire que l'on recopie à l'infini par translation.

2.3. Le théorème de coupe et projection

Le paragraphe précédent s'achève sur l'introduction d'une image périodique de l'espace réciproque dense R_3^* associé à la structure d'un quasicristal. Cette image périodique est un réseau de points défini dans un espace R_6^* ayant plus de trois dimensions (six pour les quasicristaux icosaédriques). Les points de R_3^* associés à la structure sont les projections du réseau image périodique de R_6^* .

À la distribution dense de vecteurs \mathbf{G} définissant autant de composantes de Fourier dans R_3^* , correspond une distribution de densité ρ_3 dans un espace direct R_3 dual de R_3^* ; R_3 est notre espace physique et ρ_3 est la structure du quasicristal. Le réseau périodique image des vecteurs \mathcal{G} dans R_6^* correspond naturellement à un réseau périodique dans un espace direct R_6 contenant une distribution de densité ρ_6 que l'on peut qualifier d'image périodique de ρ_3 .

On sait passer de \mathcal{G} à \mathbf{G} par projection de R_6^* sur R_3^* en conservant les composantes de Fourier. Il reste à résoudre le problème de la relation entre ρ_6 et ρ_3 .

À cet effet, considérons une distribution $F(\mathbf{q})$ dans un espace R_N^* à N dimensions et soit $g(\mathbf{q}_{//})$ la projection de $F(\mathbf{q})$ sur un sous-espace $R_{//}^*$ de R_N^* . Soit encore R_{\perp}^* le complément de $R_{//}^*$ dans R_N^* . Nous allons montrer que la transformée de Fourier $\rho_3(\mathbf{r}_{//})$ de $g(\mathbf{q}_{//})$ dans $R_{//}$ dual de $R_{//}^*$ est l'intersection par $R_{//}$ de la transformée de Fourier $\rho_N(\mathbf{r})$ de $F(\mathbf{q})$ dans R_N dual de R_N^* . Si on pose $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{//} + \mathbf{q}_{\perp}$, où $\mathbf{q}_{//}$ et \mathbf{q}_{\perp} sont les composantes de \mathbf{q} , vecteurs de $R_{//}^*$, respectivement dans $R_{//}^*$ et R_{\perp}^* de $F(\mathbf{q})$, la projection orthogonale de $F(\mathbf{q})$ sur $R_{//}^*$ s'écrit :

$$g(\mathbf{q}_{//}) = \int_{\mathbf{q}_{\perp}} F(\mathbf{q}_{//} + \mathbf{q}_{\perp}) d\mathbf{q}_{\perp}. \quad (2.14)$$

En désignant par \mathbf{r} la variable conjuguée de \mathbf{q} , la transformée de Fourier $\rho_N(\mathbf{r})$ de $F(\mathbf{q})$ s'exprime par :

$$\rho_N(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{q}} F(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{q}$$

ou encore :

$$\rho_N(\mathbf{r}_{//} + \mathbf{r}_{\perp}) = \int_{\mathbf{q}_{//}} \int_{\mathbf{q}_{\perp}} F(\mathbf{q}_{//} + \mathbf{q}_{\perp}) \exp[i(\mathbf{q}_{//} + \mathbf{q}_{\perp})(\mathbf{r}_{//} + \mathbf{r}_{\perp})] d\mathbf{q}_{//} d\mathbf{q}_{\perp} \quad (2.15)$$

où $\mathbf{r}_{//}$ et \mathbf{r}_{\perp} sont les composantes de \mathbf{r} , respectivement dans $R_{//}$ et dans R_{\perp} ; $R_{//}$ et R_{\perp} sont sous-espaces complémentaires dans R_N .

Si on développe l'argument de l'exponentiel au second membre de (2.15), en tenant compte de $\mathbf{q}_{//} \cdot \mathbf{r}_{\perp} = \mathbf{q}_{\perp} \cdot \mathbf{r}_{//} = 0$, il reste :

$$\rho_N(\mathbf{r}_{//} + \mathbf{r}_{\perp}) = \int_{\mathbf{q}_{//}} \left[\int_{\mathbf{q}_{\perp}} F(\mathbf{q}_{//} + \mathbf{q}_{\perp}) \exp(i\mathbf{q}_{\perp} \cdot \mathbf{r}_{\perp}) d\mathbf{q}_{\perp} \right] \exp(i\mathbf{q}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//}) d\mathbf{q}_{//}. \quad (2.16)$$

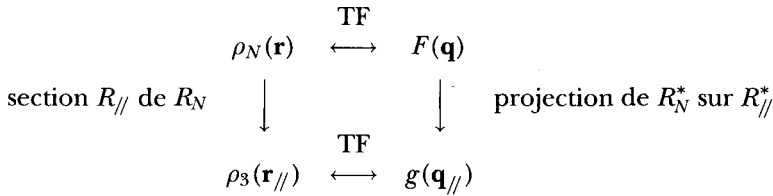
La section de $\rho_N(\mathbf{r})$ par le sous-espace $R_{//}$ des $\mathbf{r}_{//}$ s'obtient en posant $\mathbf{r}_{\perp} = \mathbf{0}$ dans la relation (2.16), soit :

$$\rho_N(\mathbf{r}_{//} + \mathbf{0}) = \int_{\mathbf{q}_{//}} \left[\int_{\mathbf{q}_{\perp}} F(\mathbf{q}_{//} + \mathbf{q}_{\perp}) d\mathbf{q}_{\perp} \right] \exp(i\mathbf{q}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//}) d\mathbf{q}_{//}. \quad (2.17)$$

L'expression entre crochets dans (2.17) exprime la projection de $F(\mathbf{q})$ dans $R_{//}^*$ telle que définie en (2.14). Donc :

$$\rho_N(\mathbf{r}_{//} + \mathbf{0}) = \int_{\mathbf{q}_{//}} g(\mathbf{q}_{//}) \exp(i\mathbf{q}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//}) d\mathbf{q}_{//}$$

où le membre de droite n'est autre que la transformée de Fourier $\rho_3(\mathbf{r}_{//})$ de $g(\mathbf{q}_{//})$ dans $R_{//}$. Donc, on peut résumer les relations entre les différentes distributions par le schéma suivant :



(où TF signifie naturellement transformée de Fourier). Ce schéma porte en lui la succession des étapes à franchir pour déterminer la structure d'un quasicristal : des mesures de diffraction fournissent $g(\mathbf{q}_{//})$; l'observation des symétries de ce diagramme permet d'indexer les pics de diffraction avec N indices entiers, puis de « remonter » $g(\mathbf{q}_{//})$ dans R_N^* pour obtenir $F(\mathbf{q})$; la transformée de Fourier de $F(\mathbf{q})$ conduit à l'image N -dimensionnelle $\rho_N(\mathbf{r})$ de la densité dont la coupe par l'espace physique $R_{//}$ donne la structure $\rho_3(\mathbf{r}_{//})$ du quasicristal. Voici donc la route inventée, mais le chemin reste semé de quelques embûches que nous découvrirons après avoir illustré les principes introduits ci-dessus à partir de l'exemple simple d'une chaîne quasipériodique. Il convient cependant de préciser auparavant les principales caractéristiques de la densité $\rho_N(\mathbf{r})$ dans l'image périodique du quasicristal.

2.4. Les propriétés de base du réseau image et du motif dans l'espace N -dimensionnel

Afin de simplifier le langage et la formulation, le propos sera illustré ici à l'aide des quasicristaux icosaédriques. L'espace image R_N devient alors R_6 (6 dimensions car, rappelons-le, il faut 6 vecteurs pour construire un icosaèdre), son dual est R_6^* , l'espace physique tridimensionnel est $R_{3//}$ (espace parallèle ou interne) avec un espace réciproque associé $R_{3//}^*$ et l'espace complémentaire (ou perpendiculaire, ou externe) de $R_{3//}$ dans R_6 est $R_{3\perp}$, associé à un espace dual $R_{3\perp}^*$.

Nous avons vu plus haut que l'espace $R_{3//}^*$ contient un ensemble dense de points, extrémités de vecteurs \mathbf{G} définis par l'équation (2.12). Supposons que,

pour un quasicristal icosaédrique donné, tous les vecteurs \mathbf{G} soient effectivement obtenus à partir des \mathbf{a}_i^* qui sont de modules égaux et dirigés suivant les 6 axes d'ordre 5 d'un icosaèdre. Dans le schéma de l'image 6-dimensionnelle, chaque \mathbf{a}_i^* s'identifie à la composante $\mathbf{e}_{i//}^*$ d'un vecteur \mathbf{e}_i^* qui appartient à la base du réseau réciproque dans R_6^* . Pour que l'image joue pleinement son rôle, il ne doit y avoir qu'un seul vecteur \mathbf{e}_i^* de R_6^* qui corresponde à un vecteur $\mathbf{e}_{i//}^* = \mathbf{a}_i^*$ donné dans $R_{3//}$ et réciproquement. De plus, à toute opération de symétrie qui conserve $\mathbf{e}_{i//}^* = \mathbf{a}_i^*$ et la distribution de \mathbf{G} dans $R_{3//}$, doit correspondre une opération de symétrie qui conserve \mathbf{e}_i^* et le réseau réciproque dans R_6^* . Il en résulte que ce réseau périodique réciproque dans R_6^* est invariant dans toute opération qui conserve les deux vecteurs $\mathbf{e}_{i//}^*$ et $\mathbf{e}_{i\perp}^*$ projections de \mathbf{e}_i^* sur les deux sous-espaces complémentaires dans R_6^* . Le plan $(\mathbf{e}_{i//}^*, \mathbf{e}_{i\perp}^*)$ est donc un plan miroir du réseau réciproque de l'hyperespace. Il en existe évidemment six du même type puisque l'indice i peut prendre six valeurs. Le réseau de Bravais associé ne peut donc être que cubique (un N -cube a toujours N plans-miroirs perpendiculaires à ses N axes de rotations de symétrie la plus élevée). Dans le cas choisi ici, on démontre de la même manière que le réseau de Bravais image possède aussi dix plans miroirs d'ordre trois et quinze plans miroirs d'ordre deux. En bref, pour chaque rotation qui laisse l'espace $R_{3//}$ invariant, il existe une opération de symétrie dans R_6 qui laisse le réseau image invariant. Le groupe ponctuel du réseau dans R_6 est dit isomorphe du groupe ponctuel de l'icosaèdre. Les sous-espaces $R_{3//}$ et $R_{3\perp}$ sont indépendamment invariants par les mêmes opérations de symétrie qui sont celles du groupe ponctuel de l'icosaèdre.

Globalement, le réseau périodique image et la densité $\rho_6(\mathbf{r})$ sont donc invariants, dans le cas particulier du choix fait pour les vecteurs \mathbf{a}_i^* , par translations six-dimensionnelles et réflexions d'ordre 2, 3 et 5. Cet ensemble d'opérations définit le groupe d'espace de la structure périodique image ; c'est celui d'une structure cubique simple ou primitive à six dimensions. Par analogie avec les notations utilisées habituellement pour les cristaux, on le désigne par P352 ou SI ou PI (pour simple icosaédrique ou primitif icosaédrique).

Un icosaèdre peut être construit non seulement, comme plus haut, à partir de ses 6 axes d'ordre 5, mais aussi à partir de 15 paires d'arêtes (axes 2) ou encore à partir de ses 10 axes d'ordre 3 (dirigés vers les centres des faces triangulaires). Cela fournit deux bases alternatives pour décrire l'espace des vecteurs \mathbf{G} et le réseau réciproque périodique image dans R_6^* qui reste évidemment cubique dans tous les cas. Si la base est prise sur les arêtes d'un icosaèdre (Fig. 2.3), chaque \mathbf{a}_i^* est la somme ou la différence de deux vecteurs portés par des axes d'ordre 5. Les images de ces derniers étant sur les arêtes du 6-cube, les \mathbf{e}_i^* sont alors dirigés vers 30 centres de faces de ce 6-cube. Le réseau réciproque image dans R_6^* est donc 6-cubique faces centrées (on dit aussi icosaédrique faces centrées, noté FCI). Le réseau direct image sera donc

6-cubique centré (BCI) de groupe d'espace C235. La base des \mathbf{a}_i^* dirigés sur les axes 3 conduit à un réseau réciproque BCI et à un réseau direct FCI de groupe d'espace F235.

Parmi les quasicristaux icosaédriques réels, ceux des familles AlMn ou AlLiCu sont des cubiques P235 alors que ceux des familles AlFeCu, AlPdMn ou ZnMgRE (RE = terre rare Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) qui constituent les « quasicristaux parfaits » sont cubiques faces centrées F235 (réseau réciproque C235). Curieusement, on n'a pas encore fabriqué de quasicristaux dont la structure corresponde au groupe d'espace C235 (réseau réciproque F235).

À quoi doit maintenant ressembler la distribution de densité $\rho_6(\mathbf{r})$ dans le réseau cubique de R_6 pour générer par coupe une distribution ponctuelle d'atomes dans $R_{3//}$? La question contient en elle-même une partie de la réponse : $\rho_6(\mathbf{r})$ doit avoir « une épaisseur nulle » dans l'espace physique $R_{3//}$; elle doit donc, soit être une distribution ponctuelle dans R_6 , soit être constituée d'objets « plats » par rapport à $R_{3//}$ et donc être complètement contenue dans l'espace complémentaire tridimensionnel $R_{3\perp}$. La solution de distribution ponctuelle n'est pas acceptable car elle ne génère que des coupes vides dans $R_{3//}$ en dehors des sections périodiques. Désignons donc par $A_{3\perp}$ les objets distribués périodiquement qui constituent $\rho_6(\mathbf{r})$. On les désigne habituellement par le nom de « Surfaces Atomiques » ; ce sont en réalité des volumes polyédriques tridimensionnels. Ils doivent être invariants par les opérations du groupe d'espace, c'est-à-dire être distribués périodiquement dans le réseau cubique image et avoir individuellement ou globalement les symétries du groupe ponctuel de l'icosaèdre (*morphologie icosaédrique*). Les $A_{3\perp}$ placés sur des sites voisins dans R_6 ne peuvent pas être en contact, ni même être trop proches l'un de l'autre, pour éviter que la coupe par $R_{3\perp}$ ne génère des distances atomiques non-physiques parce que trop courtes eu égard aux tailles des atomes. C'est ce que l'on appelle la condition de « cœur dur ». L'opération de coupe de $\rho_6(\mathbf{r})$ par $R_{3//}$ ne fixe que la direction des \mathbf{a}_i^* et \mathbf{e}_i^* dans R_6 mais laisse libre le choix de l'origine du repère de $R_{3//}$ dans R_6 . La translation de cette origine le long de $R_{3\perp}$ ne doit pas modifier la densité moyenne $\langle \rho_3(\mathbf{r}_{//}) \rangle$; il ne doit y avoir ni création ni annihilation d'atomes au cours de cette opération ; seules des positions atomiques peuvent être échangées de telle sorte que les configurations thermodynamiquement équivalentes de la même structure soient générées (revoir la description analogue pour les phases modulées). Les $A_{3\perp}$ doivent donc être distribués en sous-ensembles *continus par morceaux* : au cours d'une translation de l'origine de $R_{3//}$ le long de $R_{3\perp}$, sans déformation, la « sortie » d'un $A_{3\perp}$ hors de l'espace de coupe doit s'accompagner simultanément de « l'entrée » dans cette coupe d'un autre $A_{3\perp}$ équivalent par symétrie. Ceci correspond à la *condition dite de fermeture*. Enfin, les $A_{3\perp}$ sont astreints à des *contraintes de densité et de composition chimique* : le volume des $A_{3\perp}$, attribué dans la structure périodique image à une espèce chimique donnée

(par exemple Al dans AlFeCu), divisé par le volume de la maille 6-cube, doit être égal à la densité atomique moyenne de cette espèce chimique dans le quasicristal (nombre d'atomes Al dans l'unité de volume de AlFeCu pour l'exemple choisi). L'ensemble de ces conditions permet d'espérer des déterminations assez précises des positions et des tailles des $A_{3\perp}$ mais laisse beaucoup de liberté quant au choix des détails de leurs formes. Nous reviendrons plus loin sur les aspects pratiques qui surgissent alors dans les approches expérimentales de structures.

2.5. Coupe et projection pour un quasicristal à une dimension

La chaîne quasipériodique la plus simple est une séquence (non périodique) d'au moins deux types de segments L et C (un long et un court). La restriction à un seul segment génère évidemment une chaîne périodique. L'espace contenant l'image périodique de cette chaîne quasipériodique est donc au moins bidimensionnel. Comme la chaîne n'a pas les contraintes liées à l'existence d'un groupe ponctuel, le réseau image peut être l'un quelconque des cinq réseaux de Bravais de la figure 1.1. Choisissons un réseau carré pour être au plus près d'une analogie avec les images 6-cubiques des quasi-cristaux icosaédriques. Ce réseau carré doit maintenant être « décoré » par des surfaces atomiques A_{\perp} qui sont contenues dans le sous-espace $R_{1\perp}$ perpendiculaire à la direction de la chaîne ; elles se réduisent donc à de simples segments de droite de longueur Δ . La position de l'espace physique de coupe $R_{1//}$ dans l'espace image R_2 est entièrement déterminée par la pente de la chaîne dans R_2 ; désignons par α l'angle de $R_{1//}$ avec une rangée « horizontale » du réseau carré (Fig. 2.4) et par a le paramètre de ce réseau carré. On peut choisir de placer l'origine commune du réseau carré et de la chaîne sur un site du réseau carré. Si α correspond à une pente rationnelle, la chaîne passera par d'autres sites du réseau carré et sa structure sera périodique. Si cette pente est irrationnelle, $R_{1//}$ ne passe par aucun autre site du réseau carré en dehors de l'origine et coupe la distribution des segments A_{\perp} en générant une distribution non périodique de distances $L = a \cos \alpha$ et $C = a \sin \alpha$. La condition de fermeture, qui impose que les segments A_{\perp} s'associent pour former des lignes continues par morceaux, limite ainsi les segments A_{\perp} qui émergent à l'intérieur de la maille carrée individualisée sur la figure 2.4, de telle sorte que leurs extrémités les plus proches soient sur une ligne parallèle à $R_{1//}$, en pointillés sur la figure 2.4. Il en résulte que l'on doit avoir :

$$\Delta = a(\cos \alpha + \sin \alpha).$$

La contrainte sur la densité impose alors que le nombre d'atomes par unité de longueur sur la chaîne soit égal en moyenne à Δ/a^2 soit $(\cos \alpha + \sin \alpha)/a$.

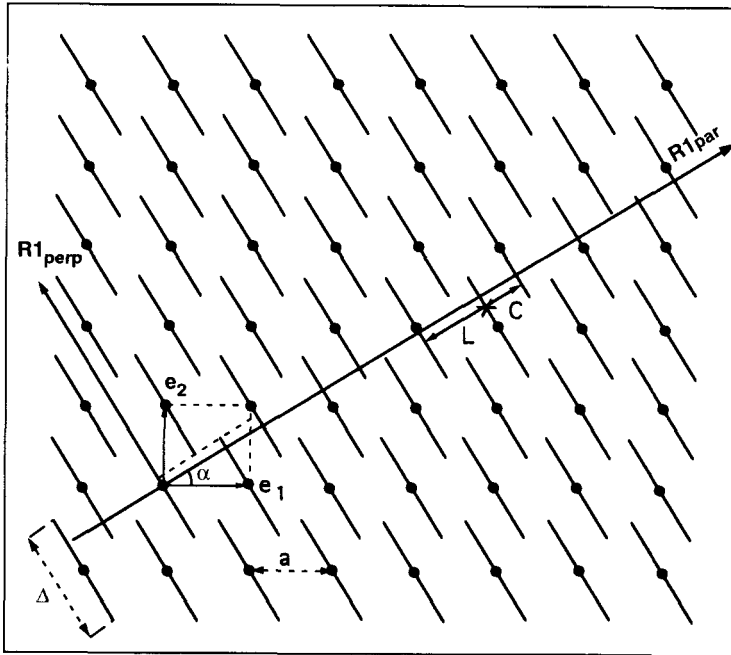


Fig. 2.4. Illustration de l'algorithme de coupe pour générer une structure quasipériodique. Un réseau carré est décoré par des segments de droite ; la coupe de cette structure par l'espace physique à une dimension donne une distribution de points (voir texte).

On peut aussi vérifier que si l'on choisit α pour que $\cos \alpha / \sin \alpha = \tau$, soit $L/C = \tau$, la coupe génère une chaîne de Fibonacci (c'est la situation représentée sur la Fig. 2.4).

Formellement, la distribution de densité sur le réseau carré peut s'écrire :

$$\rho_2(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) * A_{\perp} \quad (2.18)$$

où $*$ indique qu'il s'agit d'un produit de convolution et $\mathbf{R} = a(n_1\mathbf{e}_1 + n_2\mathbf{e}_2)$, les n_i étant des entiers. La relation (2.18) se généralise sans peine au cas précédemment décrit des quasicristaux icosaédriques, soit :

$$\rho_6(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) * A_{3\perp j} \quad (2.19)$$

avec $\mathbf{R}_j = a \sum_{i=1}^6 n_i \mathbf{e}_i + \mathbf{l}_j$ où \mathbf{l}_j peut prendre différentes valeurs pour tenir compte d'une diversité des surfaces atomiques (types et positions) en relation avec la présence de plusieurs espèces chimiques dans le quasicristal.

La transformée de Fourier de $\rho_2(\mathbf{r})$ va fournir le réseau réciproque et sa décoration par des pics reproduisant l'amplitude des composantes de Fourier de la structure, soit :

$$F(\mathbf{Q}) = a^2 \sum_{hh'} \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{G}_{hh'}) \cdot \Gamma(\mathbf{Q}_\perp) \quad (2.20)$$

où $\Gamma(\mathbf{Q}_\perp)$ est la transformée de Fourier du segment $A_\perp(\mathbf{r}_\perp)$ dans $R_{1\perp}$ et les $\mathbf{G}_{hh'}$ sont les vecteurs du réseau réciproque associé au réseau carré de paramètre a .

On a donc ici :

$$\mathbf{G}_{hh'} = \frac{2\pi}{a} (h\mathbf{e}_1^* + h'\mathbf{e}_2^*) \quad (2.21a)$$

où h, h' sont des entiers, $\mathbf{e}_1^*, \mathbf{e}_2^*$ des vecteurs unitaires et :

$$\Gamma(\mathbf{Q}_\perp) = \frac{\sin \frac{Q_\perp \Delta}{2}}{\frac{Q_\perp \Delta}{2}}. \quad (2.21b)$$

Les espaces réciproques $R_{1//}^*$ et $R_{1\perp}^*$ sont aussi positionnés dans R_2^* par l'angle α (Fig. 2.5).

On a donc, en particulier :

$$G_{//}^{hh'} = \frac{2\pi}{a} (h \sin \alpha + h' \cos \alpha)$$

$$G_\perp^{hh'} = \frac{2\pi}{a} (h \cos \alpha - h' \sin \alpha).$$

En utilisant $\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha = 1$ et si $\cos \alpha = \tau \sin \alpha$ (chaîne de Fibonacci), on obtient :

$$\sin \alpha = 1/(2 + \tau)^{1/2}$$

$$\cos \alpha = \tau/(2 + \tau)^{1/2}.$$

Il en résulte que :

$$G_{//}^{hh'} = \frac{2\pi}{a} \frac{1}{(2 + \tau)^{1/2}} (h + \tau h') \quad (2.22)$$

$$G_\perp^{hh'} = \frac{2\pi}{a} \frac{1}{(2 + \tau)^{1/2}} (-h' + \tau h).$$

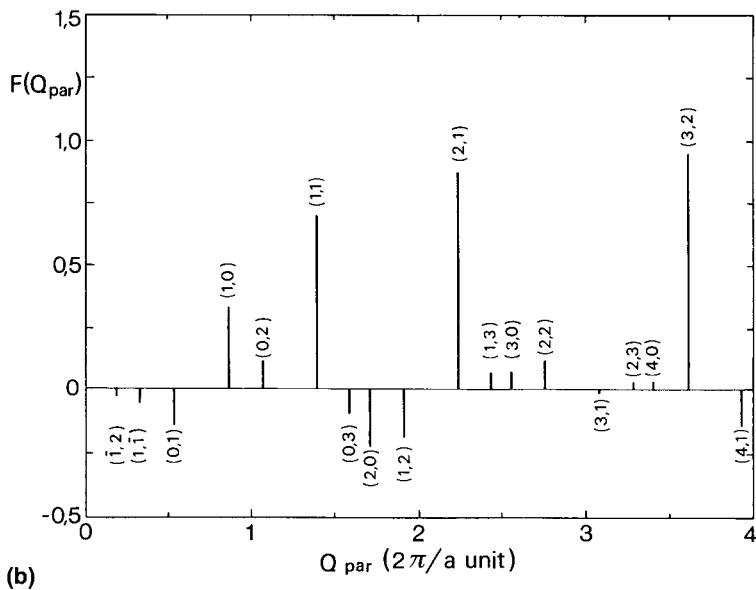
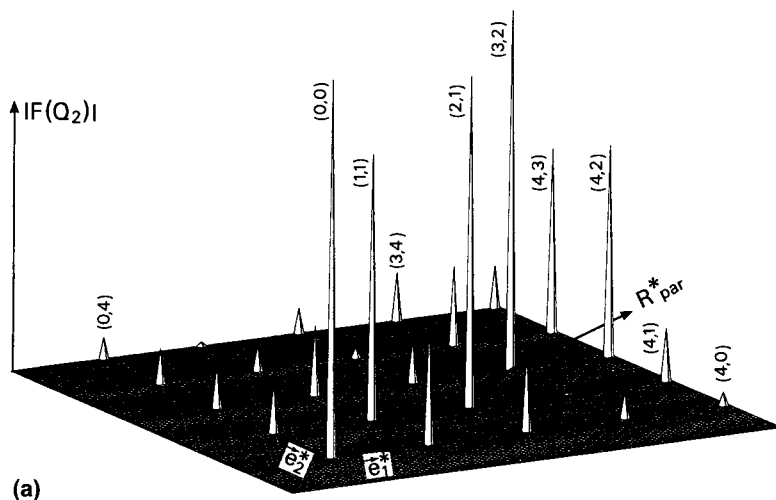


Fig. 2.5. Représentation schématique de la transformée de Fourier des structures de la figure 2.4 (a) : les pics sont sur un réseau carré de paramètre $2\pi/a$ avec des intensités modulées par $\Gamma(Q_{\perp})$. La projection sur $R_{1//}^*$ fournit le diagramme de diffraction de la chaîne (b).

Le théorème de coupe et projection nous indique alors que la transformée de Fourier de la chaîne de Fibonacci est la projection de $F(\mathbf{Q})$ sur $R_{1//}^*$ soit :

$$F(Q_{//}) = a^2 \sum_{hh'} \delta(Q_{//} - G_{//}^{hh'}) \Gamma(G_{\perp}^{hh'}). \quad (2.23)$$

Le diagramme de diffraction correspondant s'indexe donc avec deux indices entiers h et h' . Les pics tels que $G_{\perp}^{hh'}$ soit grand n'ont qu'une faible intensité (voir Éqs. (2.21b) et (2.23)). Tous ces résultats se généralisent formellement au cas des quasicristaux réels tridimensionnels. On peut donc maintenant deviner la route que devra suivre formellement le quasicristallographe (si on nous permet ce néologisme à connotation un peu péjorative) :

- mesurer un diagramme de diffraction ;
- l'indexer à 2 indices pour une chaîne, 6 indices pour une structure icosaédrique, avec des vecteurs de diffraction $G_{//}^{hh'}$ tels que décrits dans la formule (2.22) ;
- « remonter » le diagramme dans son image périodique de grandes dimensions ;
- obtenir par transformée de Fourier l'image périodique $\rho_N(\mathbf{r})$ de la structure ;
- couper $\rho_N(\mathbf{r})$ par l'espace physique pour générer les positions des atomes.

Il n'échappe certainement pas au lecteur que le principal avantage de cette méthode d'approche de la structure des quasicristaux est qu'il est ainsi permis d'adopter une description et une méthodologie complètement calquées sur celles qui ont cours pour les cristaux périodiques. Grâce à l'image périodique, le quasicristal relève tout à fait classiquement d'un groupe d'espace et d'une métrique (paramètre) ; la distribution de densité atomique qui lui est propre est entièrement contenue dans la décoration de la maille élémentaire de l'image périodique. Il reste, comme nous l'avons déjà souligné, que le processus d'indexation est moins simple que pour les cristaux et que les surfaces atomiques sont des objets tridimensionnels et non des points. D'évidence, il y a là source de complications ; ce sera l'objet de la prochaine partie de ce chapitre.

Les concepts développés plus haut constituent un canevas tout à fait générique qui s'applique aussi aux quasicristaux pseudo-bidimensionnels. Simple-ment, les réseaux de Bravais images ne sont plus cubiques mais tétra-gonaux ; les dimensions minimales de cette image ne sont ni 2 (Fibonacci) ni 6 (quasi-cristaux icosaédriques), mais définies par l'ordre de l'axialité. Il faut par exemple 4 vecteurs indépendants pour construire un pentagone, un décagone

ou un octogone régulier, ou encore 5 vecteurs pour un dodécagone ; en ajoutant le vecteur de module différent permettant l'empilement périodique dans la troisième dimension, on aboutit donc à des images définies dans des espaces respectivement à 5 ou 6 dimensions, avec des surfaces atomiques qui sont de dimensions 2 ou 3.

3. Grandeurs et servitudes de la quasicristallographie

3.1. Comment indexer un diagramme de diffraction ?

L'indexation des diagrammes de diffraction passe par le choix d'un système de référence. Dans le cas des quasicristaux, ce choix est multiple et a donc donné lieu à des propositions d'indexation assez variées. Nous nous en tiendrons ici au schéma proposé par J.W. Cahn *et al.*⁽¹⁾. Tout schéma d'indexation essaie *a priori* de tirer parti des symétries pour simplifier l'approche cristallographique. Ainsi, pour les systèmes axiaux (un seul axe de rotation), il est évident qu'il faut choisir l'axe du système comme axe Oz par exemple. Pour les quasicristaux icosaédriques, les axes de haute symétrie sont d'ordres 5 (il y en a 6), 3 (il y en a 10) et 2 (il y en a 15). Si on décide de prendre un des axes 5 comme axe Oz, les cinq autres axes d'ordre 5 se distribuent alors en « parapluie » à $63^\circ 43'$ de Oz et en faisant des angles aigus ou obtus entre eux. Ce n'est pas très facile à utiliser pour y définir des coordonnées atomiques ou des indexations de pics. De même, on peut se rendre compte en regardant un icosaèdre que choisir un axe d'ordre 3 pour Oz conduirait à une base rhomboédrique (avec des axes d'ordre 5 en complément), ou à une base hexagonale (avec 3 axes d'ordre 2 en complément). Le plus simple semble être de choisir un système de coordonnées cubiques en plaçant les vecteurs de base sur 3 axes d'ordre 2 orthogonaux entre eux. Les 15 axes d'ordre 2 de l'icosaèdre se distribuent en effet sur 5 sous-ensembles de 3 axes orthogonaux, qui sont équivalents par rotations d'ordre 5 (Fig. 2.6).

Un des avantages majeurs d'un système de coordonnées cubiques est qu'un plan et sa normale se repèrent par les mêmes indices. Dans un tel système de référence, les indices de « Miller » des plans ou des axes sont respectivement de la forme $(1\tau 0)$ pour l'ordre 5, (111) pour 4 axes d'ordre 3 et $(\tau^2 10)$ pour les 6 autres, (001) pour 3 axes d'ordre 2 et $(\tau\tau\bar{1})$ pour les 12 autres. La forme générale de l'indexation, comme déjà suggéré plus haut dans ce chapitre, est

(1) Cahn J.W., Shechtman D. et Gratias D., *J. Mat. Res.* 1 (1986) 13-26.

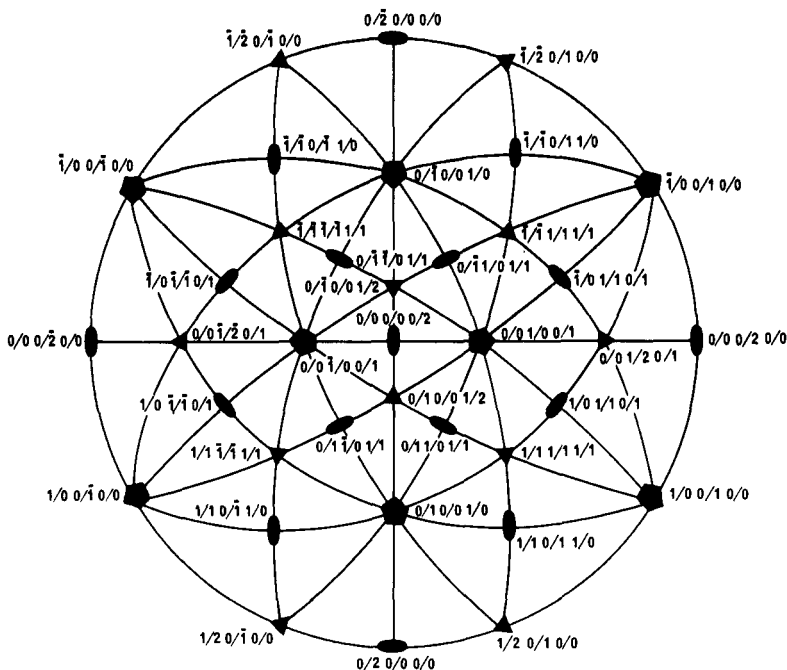


Fig. 2.6. Projection stéréographique standard pour le groupe ponctuel icosaédrique, avec un repère orthogonal de trois axes d'ordre 2, dans un plan d'ordre 2. Les notations sont décrites dans le texte.

donc $(h + \tau h', k + \tau k', \ell + \tau \ell')$ que l'on écrit conventionnellement $(h/h', k/k', \ell/\ell')$; $h, h', k, k', \ell, \ell'$ sont six entiers et correspondent aux indices de Miller pour l'image périodique à six dimensions de la structure du quasicristal icosaédrique. Ces six indices doivent, comme en cristallographie classique, obéir à des règles d'extinction propres au groupe d'espace. Nous allons, à titre d'exemple, détailler ce problème dans le cas d'un réseau cubique simple P352, où les vecteurs de l'espace réciproque $\mathbf{G} = \mathbf{Q}_{//}$ sont des combinaisons de six vecteurs d'ordre 5 telles que

$$\mathbf{Q}_{//} = \sum_{i=1}^6 n_i \mathbf{q}_i. \quad (2.24)$$

Les n_i sont des entiers et les \mathbf{q}_i peuvent être indexés en $(h/h', k/k', \ell/\ell')$, soit :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{q}_1 &= (1/0, 0/1, 0/0) \\
 \mathbf{q}_2 &= (0/1, 0/0, 1/0) \\
 \mathbf{q}_3 &= (0/0, 1/0, 0/1) \\
 \mathbf{q}_4 &= (\bar{1}/0, 0/1, 0/0) \\
 \mathbf{q}_5 &= (0/1, 0/0, \bar{1}/0) \\
 \mathbf{q}_6 &= (0/0, \bar{1}/0, 0/1).
 \end{aligned}
 \tag{2.25}$$

En substituant les expressions (2.25) dans l'équation (2.24), on obtient sans difficulté l'indexation des $\mathbf{Q}_{//}$ sous la forme :

$$\mathbf{Q}_{//} = (h/h', k/k', \ell/\ell')$$

$$\begin{array}{lll}
 \text{avec} & h = n_1 - n_4 & h' = n_2 + n_5 \\
 & k = n_3 - n_6 & k' = n_1 + n_4 \\
 & \ell = n_2 - n_5 & \ell' = n_3 + n_6
 \end{array}
 \tag{2.26a}$$

ou inversement :

$$\begin{array}{lll}
 2 n_1 = h + k' & 2 n_4 = -h + k' \\
 2 n_2 = \ell + h' & 2 n_5 = -\ell + h' \\
 2 n_3 = k + \ell' & 2 n_6 = -k + \ell'.
 \end{array}
 \tag{2.26b}$$

Les contraintes correspondantes sur les six indices de Miller conduisent à des règles d'extinction. Ces règles imposent visiblement que les couples d'indices (h, k') , (ℓ, h') et (k, ℓ') soient de même parité pour que leurs sommes, telle $(h + k')$, et leurs différences, telle $(-h + k')$, soient simultanément paires comme l'exprime les relations (2.26b). Les seules combinaisons possibles sont :

- les six indices $h, h', k, k', \ell, \ell'$ sont tous pairs ;
- les six indices sont tous impairs ;
- deux indices tels h et k' sont pairs et les quatre autres sont impairs, associés suivant la séquence (pair/impair, impair/pair, impair/impair) et les permutations par couple (impair/pair, impair/impair, pair/impair) et (impair/impair, pair/impair, impair/pair) ;
- quatre indices sont pairs et les deux autres sont impairs (h et k' par exemple), associés suivant les séquences (impair/pair, pair/impair, pair/pair) et permutations par couples.

Par exemple, les seuls vecteurs $\mathbf{Q}_{//}$ ayant des indices 0 ou 1 exclusivement seront du type : $(0/0, 0/0, 0/0)$, $(1/1, 1/1, 1/1)$, $(0/1, 1/0, 1/1)$, $(1/0, 0/1, 0/0)$ et les permutations par couples.

Les règles d'extinction résultent du type de structure envisagé et, en particulier, sont directement reliées à la valeur du facteur d'inflation de l'arrangement atomique autosimilaire. Pour que le vecteur $\tau^n \mathbf{Q}_{//}$ fasse partie des vecteurs réciproques de la structure, il faut que ses indices satisfassent les règles d'extinction ; par inflation τ^n , la composante $h + \tau h'$ de $\mathbf{Q}_{//}$, devient $\tau^n h + \tau^{n+1} h'$. Avec $n = 1$, les composantes de $\tau \mathbf{Q}_{//}$ sont :

$$\begin{aligned} h + h' + \tau h' \\ k + k' + \tau k' \\ \ell + \ell' + \tau \ell'. \end{aligned}$$

Les règles de parité ne sont conservées que si les six indices $hh'kk'\ell\ell'$ sont tous pairs ; donc la structure n'est pas invariante par inflation de facteur τ . Avec τ^2 , on a :

$$\begin{aligned} h + h' + \tau(h + 2h') \\ k + k' + \tau(k + 2k') \\ \ell + \ell' + \tau(\ell + 2\ell') \end{aligned}$$

et de nouveau la parité n'est conservée que pour les couples d'indices pairs. Si $n = 3$, les composantes « inflatées » sont :

$$\begin{aligned} h + 2h' + \tau(2h + 3h') \\ k + 2k' + \tau(2k + 3k') \\ \ell + 2\ell' + \tau(2\ell + 3\ell'). \end{aligned}$$

Il est facile de vérifier que dans ce cas toutes les parités se conservent : si h et h' sont tous deux pairs, tous deux impairs ou l'un pair, l'autre impair, $h + 2h'$ et $2h + 3h'$ le sont également, respectivement. La structure icosaédrique P352 est donc autosimilaire par un facteur τ^3 (et toute puissance de τ multiple de 3).

3.2. Les matrices de projection de l'image périodique sur les espaces physique et complémentaire

Les vecteurs \mathbf{q}_i qui interviennent dans l'expression (2.24) de $\mathbf{Q}_{//}$ sont dirigés suivant les six axes d'ordre cinq dans l'espace réciproque physique. Ils ne sont donc pas orthogonaux mais sont les composantes dans $R_{3//}^*$ de six vecteurs orthogonaux dans R_6^* dirigés le long des arêtes du 6-cube de l'image périodique. Les six nombres n_i de (2.24) sont donc aussi les composantes d'un vecteur \mathbf{Q} de R_6^* dont $\mathbf{Q}_{//}$ est la composante dans $R_{3//}^*$. Les relations (2.26a) permettent alors de relier les composantes de $\mathbf{Q}_{//}$ dans $R_{3//}^*$ à celles de \mathbf{Q}

dans R_6^* et d'en déduire la matrice de projection de R_6^* sur $R_{3//}^*$. On a (d'après 2.26a) :

$$\begin{aligned} h + \tau h' &= (n_1 - n_4) + \tau(n_2 + n_5) \\ k + \tau k' &= (n_3 - n_6) + \tau(n_1 + n_4) \\ \ell + \tau \ell' &= (n_2 - n_5) + \tau(n_3 + n_6) \end{aligned} \quad (2.27)$$

dont l'expression matricielle est :

$$\mathbf{Q}_{//} = \begin{pmatrix} h + \tau h' \\ k + \tau k' \\ \ell + \tau \ell' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \tau & 0 & -1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & \tau & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau & 0 & -1 & \tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \\ n_5 \\ n_6 \end{pmatrix}. \quad (2.28)$$

Il est facile de montrer que la composante \mathbf{Q}_{\perp} de \mathbf{Q} dans $R_{3\perp}^*$ s'exprime de manière similaire :

$$\mathbf{Q}_{\perp} = \begin{pmatrix} h' - \tau h \\ k' - \tau k \\ \ell' - \tau \ell \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \\ n_5 \\ n_6 \end{pmatrix}. \quad (2.29)$$

En regroupant les matrices (3×6) des équations (2.28) et (2.29), on obtient la matrice de rotation qui permet de passer dans R_6^* de la base des vecteurs dirigés sur les arêtes du 6-cube à une base de vecteurs dirigés sur 6 axes d'ordre 2 (3 orthogonaux dans chacun des sous-espaces physique et complémentaire). Après renormalisation appropriée, cette matrice de rotation \mathcal{R} s'écrit :

$$\mathcal{R} = \frac{1}{[2(2 + \tau)]^{1/2}} \begin{pmatrix} 1 & \tau & 0 & -1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & \tau & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau & 0 & -1 & \tau \\ -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.30)$$

Elle permet de faire tous les passages nécessaires entre l'espace image et l'espace physique ou/et l'espace complémentaire.

3.3. Indexation des diagrammes de poudre

Si on ne dispose pas de mono(quasi)cristaux, il est impossible de mesurer les pics de diffraction correspondant aux vecteurs $\mathbf{Q}_{//}$ individuellement. Dans le diagramme de poudre, toutes les composantes de Fourier de la structure correspondant à des vecteurs $\mathbf{Q}_{//}$ de même module $|\mathbf{Q}_{//}|$, quelles que soient leurs

directions, sont regroupées en un seul pic de diffraction. En réintroduisant les facteurs d'échelle, les vecteurs $\mathbf{Q}_{//}$ s'expriment par :

$$\mathbf{Q}_{//} = \mathbf{Q}_{\text{exp}} = \frac{2\pi}{a} \frac{1}{[2(2+\tau)]^{1/2}} (h/h', k/k', \ell/\ell'). \quad (2.31)$$

On peut calculer $|\mathbf{Q}_{//}|^2$ en sommant le carré des composantes $(h+\tau h')^2 + (k+\tau k')^2 + (\ell+\tau \ell')^2$ et on obtient :

$$|\mathbf{Q}_{//}|^2 = \frac{2\pi^2}{a^2} \frac{1}{2+\tau} (N + \tau M) \quad (2.32)$$

avec :

$$\begin{aligned} N &= h^2 + k^2 + \ell^2 + h'^2 + k'^2 + \ell'^2 \\ M &= h'^2 + k'^2 + \ell'^2 + 2(hh' + kk' + \ell\ell'). \end{aligned} \quad (2.33)$$

Les pics de diagrammes de poudre peuvent donc être indexés par les deux nombres entiers N et M qui obéissent à certaines règles :

(i) N est toujours un entier positif pair. En effet, les relations (2.26a) permettent d'exprimer N en fonction des composantes n_i du vecteur \mathbf{Q} dans R_6^* , soit :

$$N = 2 \sum_{i=1}^6 n_i^2 = \frac{2|\mathbf{Q}|^2}{\frac{4\pi^2}{a^2}}.$$

On peut en déduire aussi que

$$|\mathbf{Q}|^2 = \frac{2\pi^2}{a^2} N$$

$$\text{et} \quad |\mathbf{Q}_{\perp}|^2 = |\mathbf{Q}|^2 - |\mathbf{Q}_{//}|^2 = \frac{2\pi^2}{a^2} \frac{\tau}{2+\tau} (\tau N - M). \quad (2.34)$$

(ii) Si les six indices $hh'kk'\ell\ell'$ sont tous pairs N et M sont des multiples de 4, ainsi qu'il apparaît dans les équations (2.33). N et M sont aussi des multiples de 4 si deux des indices sont pairs et les 4 autres impairs (le carré d'un impair est impair mais la somme de deux nombres impairs est paire et la somme de deux nombres pairs est un multiple de 4).

(iii) Si les six indices sont impairs ou si 4 indices sur 6 sont impairs on a $N = 4m + 2$ et $M = 4m + 1$ (m , entier).

(iv) L'expression (2.32) de $|\mathbf{Q}_{//}|^2$ indique que $N + \tau M > 0$, donc $M > -N/\tau$. De même, l'expression (2.34) de $|\mathbf{Q}_{\perp}|^2$ impose que $\tau N - M > 0$, soit $M < \tau N$; pour une valeur donnée de N , M varie donc par valeurs entières entre un minimum négatif $-N/\tau$ et un maximum positif $+\tau N$.

Les nombres N prennent donc les valeurs de la suite des nombres 2, 4, 6, 8, 10, 12, ... À chaque valeur de N correspond des valeurs de M ayant la

forme $4m$ ou $4m + 1$, selon que N est multiple de $4(4, 8, 12, 16, \dots)$ ou simplement pair $(2, 6, 10, 14, 18, \dots)$, entre les bornes $[-N/\tau, \tau N]$.

■ *Exemple 1 :*

$$N = 8 \text{ (multiple de 4)}$$

$$-4,94\dots < M = 4m < 12,94\dots$$

M prend donc les valeurs $-4, 0, 4, 8, 12$. Le pic le plus intense correspond à la plus petite valeur possible de Q_{\perp} , c'est-à-dire M le plus proche possible de τN donc $M = 12$ sa valeur maximale ; le pic $(8, 8)$ est déjà d'intensité négligeable par rapport au pic $(8, 12)$.

■ *Exemple 2 :*

$$N = 10 \text{ (n'est pas multiple de 4)}$$

$$-6,180\dots < M = 4m + 1 < 11,618\dots$$

M prend donc les valeurs $-3, 1, 5, 9$. Le pic le plus intense de cette famille correspond à $(N, M) = (10, 9)$ qui est très faible par rapport à $(8, 12)$ car le $|Q_{\perp}|$ est environ 7 fois plus grand.

De façon plus générale, les pics les plus intenses correspondent à des nombres (N, M) tels que M/N soit un approximant du nombre τ (nombre successif de la suite de Fibonacci). La multiplicité du couple (M, N) influence également l'intensité des pics.

On peut enfin remarquer que M ne peut prendre la valeur zéro que dans les cas où N est un multiple de 4. C'est la claire illustration que le diagramme de diffraction ne peut pas être séparé en deux sous-ensembles de pics fondamentaux ($N \neq 0, M = 0$) environnés de pics satellites ($M \neq 0$). Les quasicristaux ne sont donc pas une simple extension des structures modulées incommensurables, au sens où on ne peut pas invoquer un réseau périodique sous-jacent à la structure quasipériodique tridimensionnelle (à une dimension, la différence s'estompe).

3.4. Indexation pour les autres structures

Nous nous en sommes tenus dans les paragraphes précédents au cas des quasicristaux ayant une image cubique simple (PI, SI, P352). On peut évidemment faire la même approche pour les autres groupes d'espace, en particulier pour les formes FCI et BCI (groupe d'espace C235 et F235 respectivement) des quasicristaux icosaédriques. Les différences entre P352, C235 et F235 apparaissent dans les règles d'extinction et, corrélativement, dans les valeurs du facteur d'inflation de la structure. Ainsi, un facteur d'échelle égal à τ (au lieu du τ^3 obtenu pour P352) conserve les règles de parités pour les groupes d'espace

Tableau 2.1. Règles d'extinctions pour les groupes d'espace des structures icosaédriques (les notations sont définies dans le texte).

Plan d'indices (paramètres)			
Indices n_i	tous entiers	$\sum_{i=1}^6 n_i = 2n$	tous pairs ou tous impairs
$h/h'k/k'\ell/\ell'$	$\left. \begin{array}{l} h+k' \\ k+\ell' \\ \ell+h' \end{array} \right\}$ nombres pairs	comme pour P352 et $\left. \begin{array}{l} k+k+\ell \\ h'+k'+\ell' \end{array} \right\}$ pairs	tous pairs et $\left. \begin{array}{l} h+\ell+h'+k' \\ h+k+\ell'+k' \\ \ell+k+h'+\ell' \end{array} \right\}$ multiple de 4
Plan d'indices (paramètres)			

C235 et F235. Les règles d'extinction pour les trois groupes d'espaces icosaédriques sont données sans calcul dans le tableau 2.1.

3.5. Algorithme de coupe et passage dans l'espace physique de la structure

On peut noter que l'expression des composantes de Fourier de la structure telle que formulée dans la relation (2.23), et facilement généralisable aux cas tridimensionnels, montre que les intensités des pics de diffraction pour un quasicristal varient en fonction de \mathbf{Q}_\perp comme la transformée de Fourier des surfaces atomiques (facteur de forme). Ces courbes $\Gamma(\mathbf{Q}_\perp)$, proprement séparées en leurs contributions par espèces chimiques sont donc formellement la source d'information devant conduire aux tailles et formes des surfaces atomiques. Ainsi, quoique de façon sensiblement plus complexe, on retrouve une situation analogue à celle de la cristallographie classique avec un réseau de Bravais (forme de la maille élémentaire) déduit de la position des pics de diffraction (indexation) et une description du motif (surfaces atomiques ici) à partir des intensités de ses pics. Supposons dans un premier temps que l'on puisse obtenir sans problème le réseau cubique à 6 dimensions, donc la valeur de son paramètre, ainsi que la description géométrique des surfaces atomiques qui le

décorent. Comment passer pratiquement à la structure du quasicristal pour répondre à la question : où sont les atomes ?

Illustrons tout d'abord le propos avec l'exemple simple de la chaîne de Fibonacci obtenue à partir de la coupe physique d'un réseau carré (Fig. 2.4). Les nœuds du réseau carré ont des coordonnées $(Ha, H'a)$ sur la base $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$, H et H' étant des entiers. Ce nœud (H, H') a aussi des coordonnées $r_{//}$ et r_{\perp} respectivement dans les espaces physique $R_{//}$ et complémentaire R_{\perp} . Une arithmétique élémentaire, avec les notations déjà introduites plus haut, conduit aux relations :

$$\begin{aligned} L &= \tau = a \cos \alpha \\ C &= 1 = a \sin \alpha \\ a^2 &= 1 + \tau^2 = 2 + \tau \\ r_{//} &= Ha \cos \alpha + H'a \sin \alpha \\ &= H\tau + H' \\ r_{\perp} &= H'a - Ha \sin \alpha \\ &= H'\tau - H \end{aligned}$$

ou encore, en réintroduisant la métrique :

$$\begin{cases} r_{//} = \frac{a}{(2 + \tau)^{1/2}} (H\tau + H') \\ r_{\perp} = \frac{a}{(2 + \tau)^{1/2}} (H'\tau - H). \end{cases} \quad (2.35)$$

Les « positions des atomes » sur la chaîne de Fibonacci sont incluses dans l'ensemble des valeurs $r_{//}$ de (2.35) ; mais toutes ces valeurs ne conviennent pas. Pour que $r_{//}$ corresponde à une coupe réelle d'une surface atomique par $R_{//}$ il faut que la valeur associée r_{\perp} soit inférieure à la moitié $\Delta/2$ du segment A_{\perp} . On a donc des « atomes » en positions :

$$x = \frac{a}{(2 + \tau)^{1/2}} (H\tau + H')$$

pour tout couple (H, H') tel que

$$|(H'\tau - H)| \leq \tau^2/2 (= 1,303016994\dots).$$

Le lecteur construira ainsi facilement, quoique un peu laborieusement, une chaîne de Fibonacci en cherchant les valeurs permises pour H' associées aux valeurs successives de $H = 1, 2, 3, \dots$

Le procédé peut être étendu sans difficulté de principe aux structures quasipériodiques tridimensionnelles. Il s'agit toujours, pour s'exprimer de façon un peu générale, de sélectionner parmi toutes les composantes $r_{//}$ des nœuds du réseau périodique image celles qui ont des valeurs associées r_{\perp} situées à l'intérieur d'un *domaine* « d'acceptance » de l'espace complémentaire. Considérons

par exemple le cas d'école que constitue un réseau cubique simple six-dimensionnel dont chaque nœud est décoré par la même sphère de rayon r_0 du sous-espace complémentaire. En désignant par H, K, L, H', K', L' , les composantes d'un vecteur \mathbf{r}_6 de ce réseau cubique sur trois axes d'ordre 2 orthogonaux de $R_{3//}$ et 3 axes d'ordre 2 orthogonaux de $R_{3\perp}$, toutes les relations écrites de (2.31) à (2.34) ont leurs analogues dans l'espace direct, soit :

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_{//} &= \frac{a}{[2(2+\tau)]^{1/2}} (H/H', K/K', L/L') \\ |\mathbf{r}_{//}|^2 &= \frac{a^2}{2(2+\tau)} (S + \tau T) \\ |\mathbf{r}_{\perp}|^2 &= \frac{a^2}{2(2+\tau)} (\tau S - T)\end{aligned}\quad (2.36)$$

avec $S = H^2 + K^2 + L^2 + H'^2 + K'^2 + L'^2$

$$T = H'^2 + K'^2 + L'^2 + 2(HH' + KK' + LL').$$

Les positions atomiques sont alors données par l'expression de $\mathbf{r}_{//}$ à la condition que les H, H', K, K', L, L' correspondants permettent de respecter la condition $|\mathbf{r}_{\perp}| \leq r_0$. Pour aller plus loin, on peut essayer de voir comment ces surfaces atomiques sphériques répondent aux conditions imposées par les caractéristiques de l'image périodique d'un quasicristal (paragraphe 2.4 du présent chapitre). Ce sont bien des objets « plats » pour $R_{3//}$ et contenus dans $R_{3\perp}$. Sphériques, ils possèdent toutes les symétries de rotation, donc plus d'invariances que l'icosaèdre. Il est malheureusement facile de constater ici que le mieux peut être l'ennemi du bien. Cet excès de symétries empêche les sphères de satisfaire aux conditions de cœur dur et de fermeture : il apparaît par coupe des distances atomiques trop courtes, et un glissement uniforme perpendiculaire de l'espace de coupe peut faire fluctuer la densité moyenne. On peut par contre imposer que la densité de volume dans R_6 , c'est-à-dire $\frac{4\pi}{3} r_0^3 / a^6$, soit égale à la densité atomique moyenne dans $R_{3//}$. Pour des formes de surfaces atomiques plus réalistes, le procédé reste formellement le même sauf que le domaine d'acceptance pour \mathbf{r}_{\perp} dépend maintenant de la direction. Il existe des programmes de calcul pour faire ce travail. Un algorithme général permettant de générer un réseau quasipériodique à partir de son image périodique a été publié par Vogg et Ryder⁽²⁾. Il reste cependant que la détermination des formes exactes des surfaces atomiques pour les quasicristaux est un point qui pose problème. Il n'est pas certain qu'il faille s'en alarmer. Avant de revenir sur cet aspect des surfaces atomiques, il serait utile d'introduire à ce niveau les notions de mode et de champs de phasons.

(2) Vogg et Ryder, *J. Non Cryst. Solids* **194** (1996) 135.

4. Les champs de phasons ou le désordre organisé

4.1. Des phasons souvent mal nommés

La figure 1.8 du premier chapitre permet une illustration simple de la notion de phason dans le cas des structures modulées. On a souligné à ce propos que la représentation de la figure 1.8 était une habile manière de faire apparaître simultanément toutes les configurations atomiques résultant d'une variation continue de la phase de l'onde de modulation par rapport à la structure initiale non modulée. Pour obtenir toutes ces configurations, il suffit de déplacer la direction de coupe (celle de la direction de modulation) perpendiculairement à elle-même. On pourrait appeler cette opération un déplacement de phase. Dans le cas précis des structures modulées, des couplages entre phonons (vibrations des atomes) peuvent conduire à des excitations au cours desquelles la phase « vibre » harmoniquement dans le temps : on dit alors, de façon appropriée, qu'il s'agit d'un mode de phason. On a malheureusement tendance à extrapoler cette terminologie à des situations où les aspects dynamiques sont exclus. En dépit des confusions qui en découlent, l'usage nous oblige à conserver le terme de phason pour tout changement de la structure qui découle d'une variation de la phase de modulation, qu'elle soit de nature dynamique ou statique. Nous emploierons aussi le terme basculon qui a été introduit plus récemment.

La comparaison des figures 1.8 déjà citée et 2.4 du présent chapitre, répétée en 2.7 avec quelques modifications, permet de voir que la notion de phason peut être facilement étendue aux quasicristaux. On voit bien sur la figure 2.7 que si l'on déplace la direction de coupe perpendiculairement à elle-même, on ne change pas la longueur des segments L et C de la chaîne quasipériodique, mais on modifie la distribution de ces segments dans la séquence.

Ces modifications se produisent par inversion occasionnelle de paires LC en CL ; on peut aussi dire que des « positions atomiques » disparaissent quand d'autres sont créées en nombre égal. C'est de là que vient le terme « basculons » pour ces inversions locales de LC en CL . La notion peut être étendue sans difficultés aux cas de pavages quasipériodiques à deux ou trois dimensions. Les schémas de la figure 2.8 illustrent cette extension en montrant des exemples de « basculons » dans un pavage de Penrose et dans un dodécaèdre rhombique.

Les basculons isolés violent les règles d'associations des pavages et introduisent des défauts. Ce n'est pas le cas si ces basculons résultent de la translation globale de l'espace de coupe.

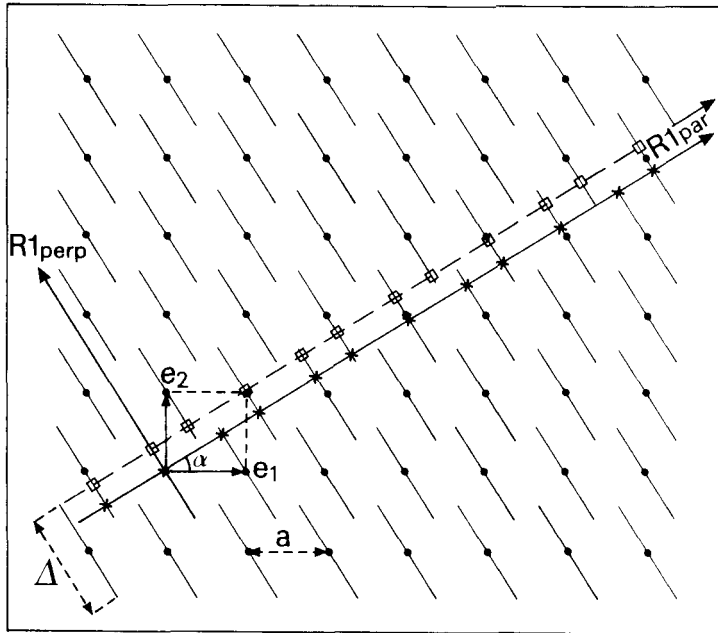


Fig. 2.7. Les configurations obtenues en déplaçant l'espace de coupe perpendiculairement à lui-même sont thermodynamiquement équivalentes sans être identiques : elles sont dites localement isomorphes et se déduisent l'une de l'autre par un champ de phason uniforme, constant en tout point de la coupe.

4.2. Isomorphisme local

Un déplacement homogène de l'espace de coupe génère, pour le quasicristal comme pour les structures modulées, des distributions atomiques de même énergie globale et impossibles à distinguer les unes des autres par des moyens physiques d'observation. Cependant, ces distributions sont telles qu'il est impossible de trouver une translation finie qui permette de les superposer exactement jusqu'à l'infini (au moins pour une amplitude du déplacement de phason homogène qui n'excède pas le volume d'acceptance, soit la longueur du segment A_{\perp} dans le cas de la Fig. 2.7). Un examen plus détaillé montre qu'il existe une « forme faible » d'identité entre ces structures : une région d'extension d finie quelconque intervient toujours avec la même fréquence dans toutes les structures déduites du déplacement de phason uniforme.

On dit que toutes ces configurations sont *localement isomorphes*. Qu'elles soient non superposables à l'infini découle du simple fait qu'elles résultent d'un déplacement de l'espace de coupe qui n'est pas un vecteur translation de

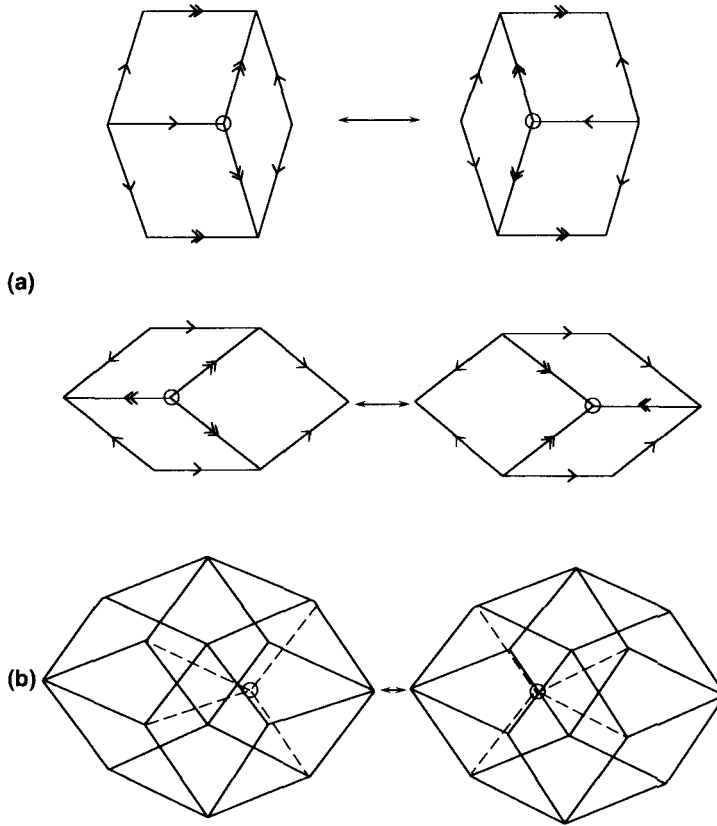


Fig. 2.8. Exemples de basculons dans (a) des amas de 3 losanges (2 gros et 1 petit ou 2 petits et 1 gros) tels qu'ils peuvent être observés dans un pavage de Penrose et (b) dans un dodécaèdre rhombique souvent trouvé dans des modèles de quasicristaux à 3 dimensions.

l'espace image périodique. Mais l'identité locale est préservée par le fait qu'elle est uniquement déterminée par les relations de passage de l'espace image à l'espace physique, telles que celles contenues dans la matrice \mathcal{R} (Éq. (2.30)) dans le cas des quasicristaux icosaédriques ou plus simplement l'angle α dans le cas de la figure 2.7.

Pour montrer maintenant qu'un déplacement de phase uniforme est indétectable par des observations physiques, reprenons l'expression de la structure en terme d'onde de densité (Éq. (2.3)), soit :

$$\rho_N(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_N} F(\mathbf{G}_N) \exp(i\mathbf{G}_N \cdot \mathbf{r}) \tag{2.37}$$

où \mathbf{G}_N sont les vecteurs du réseau réciproque de dimensions N , les facteurs de

structure $F(\mathbf{G}_N)$ sont des quantités complexes telles que $|F(\mathbf{G}_N)| = |F(-\mathbf{G}_N)|$ et leurs phases $\varnothing_{\mathbf{G}} = -\varnothing_{-\mathbf{G}}$, pour que $\rho_N(\mathbf{r})$ soit une variable réelle. Les phases $\varnothing_{\mathbf{G}}$ sont modifiées et deviennent $\varnothing_{\mathbf{G}} + \mathbf{G}_N \cdot \Delta\mathbf{r}$ si les vecteurs positions dans l'espace image direct sont déplacés de $\Delta\mathbf{r}$. Si $\Delta\mathbf{r}$ est une simple translation et, donc, ne dépend pas de \mathbf{r} , cela revient à changer le nom de la variable \mathbf{r} en $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}$ dans les deux membres de l'égalité (2.37). La transformée de Fourier $F(\mathbf{G}_N)$ de $\rho(\mathbf{r})$ n'est pas modifiée par une translation. Comme les facteurs de structure du quasicristal sont obtenus par projection des $F(\mathbf{G}_N)$ dans l'espace $R_{3//}^*$, ils ne sont pas davantage modifiés. Des structures localement isomorphes donnent donc le même diagramme de diffraction (les choses se compliquent évidemment si le champ de phason n'est plus uniforme).

La remarque finale, *très importante*, que l'on peut faire à propos de cet isomorphisme local des quasicristaux est que, *a priori*, un système quasicristallin donné peut exister en une infinité de structures toutes équivalentes sur le plan énergétique mais différant par des détails dans les distributions des positions atomiques. Rien ne peut empêcher que ces configurations coexistent et se transforment continuellement entre elles par des sauts d'atomes, sauf si des problèmes de cinétique s'y opposent. Une telle structure, où des atomes, sans doute en petit nombre, sont en positions fluctuantes, aurait une image périodique expérimentale (celle déduite des expériences de diffraction) impossible à déterminer complètement ; les surfaces atomiques possèderaient, *conceptuellement*, un certain flou de contours pour tenir compte de ces fluctuations thermodynamiques. La structure apparaîtrait néanmoins comme parfaitement ordonnée dans des expériences de diffraction.

Pour généraliser le propos, on peut dire que la stabilité thermodynamique d'un quasicristal est très certainement reliée de façon fondamentale à une forme générique d'élasticité incluant les degrés de liberté de type phasonique. On peut dire aussi qu'il faut inclure un champ de phasons (basculons) uniforme dans la description des symétries macroscopiques du quasicristal. Plus simplement, ce champ uniforme de basculons permet de connecter une distribution de structures quasipériodiques distinctes qui appartiennent toutes à la même classe d'isomorphisme local. Pour revenir à ce propos sur l'exemple de la figure 2.7, on y voit deux « morceaux » de chaînes de Fibonacci appartenant à la même classe d'isomorphisme local :

$$LLCLLLCLLC\dots$$

$$LCLLCLLCLLCL\dots$$

Les basculons à effectuer pour transformer une structure en l'autre sont soulignés. Ces deux structures (et une infinité d'autres également) sont équiprobables ; la structure macroscopique réelle de la chaîne va donc être constituée de « séquences », prises au hasard dans toutes ces configurations, et reliées entre elles par des zones de « basculons » extrêmement instables

puisque « hésitant » sans cesse entre des intégrations équivalentes aux configurations qui les entourent. À basse température, on peut penser que ces zones de basculons sont « gelées » et métastables ; elles sont alors responsables d'un « désordre » statique générant de la diffusion diffuse typique dans les diagrammes de diffraction, sans élargir les pics de Bragg. Au-dessus d'une certaine température, des mécanismes de sauts, fortement corrélés, peuvent être activés.

4.3. Et si le champ de phasons n'est plus uniforme ?

Le théorème de coupe et projection permet d'utiliser la relation (2.37) pour écrire la distribution de densité dans $R_{3//}$, en projetant la transformée de Fourier de $\rho_N(\mathbf{r})$ dans $R_{3//}^*$, soit :

$$\rho_3(\mathbf{r}_{//}) = \sum_{\mathbf{G}_{//}} F_3(\mathbf{G}_{//}) \exp(i\mathbf{G}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//}) \quad (2.38)$$

avec $|F_3(\mathbf{G}_{//})| = |F(\mathbf{G}_N)|$ et $\varnothing_{\mathbf{G}_{//}} = \varnothing_{\mathbf{G}_N} = \varnothing_{\mathbf{G}_N}^0 + \mathbf{G}_{//} \cdot \mathbf{u}_{//} + \mathbf{G}_{\perp} \cdot \mathbf{u}_{\perp}$, où $\mathbf{u}_{//}$ et \mathbf{u}_{\perp} sont les composantes du champ de fluctuation des surfaces atomiques, respectivement dans chacun des sous-espaces $R_{3//}$ et $R_{3\perp}$. Soit :

$$\rho_3(\mathbf{r}_{//}) = \sum_{\mathbf{G}_{//}} F_3(\mathbf{G}_{//}) \exp(i\mathbf{G}_{\perp} \cdot \mathbf{u}_{\perp}) \exp[i\mathbf{G}_{//} \cdot (\mathbf{r}_{//} + \mathbf{u}_{//})]. \quad (2.39)$$

Le cas particulier, $\mathbf{u}_{\perp} = 0$, se traite en changeant $\mathbf{r}_{//} + \mathbf{u}_{//}$ en $\mathbf{r}'_{//}$; $F_3(\mathbf{G}_{//})$ devient la transformée de Fourier de $\rho_3(\mathbf{r}'_{//} - \mathbf{u}_{//})$. C'est le cas classique de distorsion de réseau qui donne lieu à des effets Debye-Waller, des élargissements ou des déplacements de pics selon l'origine et la nature du champ $\mathbf{u}_{//}$, qualifié (le plus souvent improprement) de champ de phonons. On voit que l'effet de $\mathbf{u}_{//}$ sur $F_3(\mathbf{G}_{//})$ est d'autant plus fort que $\mathbf{G}_{//}$ est un grand vecteur. Par exemple, la diminution d'intensité des pics de diffraction par effet Debye-Waller varie comme $\exp(-B_{//}|\mathbf{G}_{//}|^2)$ où B croît avec la température.

L'effet d'un champ de phasons est plus subtil et se prête moins bien à une analyse générale. Dans ce cas, $\mathbf{u}_{//} = 0$ et (2.39) s'écrit :

$$\rho_3(\mathbf{r}_{//}) = \sum_{\mathbf{G}_{//}} F_3(\mathbf{G}_{//}) \exp[i(\mathbf{G}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//} + \mathbf{G}_{\perp} \cdot \mathbf{u}_{\perp})] \quad (2.40)$$

On vérifie bien que l'effet de \mathbf{u}_{\perp} n'est pas un simple déplacement des atomes. Ce n'était déjà pas le cas lorsque \mathbf{u}_{\perp} était un champ uniforme. Le champ de

phasons traduit donc toujours des modifications de la structure qui résultent de sauts atomiques plus ou moins complexes. La relation (2.40) indique que le vecteur de diffraction $\mathbf{G}_{//}$ n'est plus la variable pertinente pour rendre compte des effets d'un champ de phasons ; au contraire, \mathbf{u}_{\perp} est maintenant couplé à la composante complémentaire \mathbf{G}_{\perp} de ce vecteur de diffraction. Par exemple, un champ de phasons aléatoire limité à des fluctuations bornées (petites) aura le même résultat formel qu'un effet Debye-Waller sur l'intensité des pics de diffraction mais son expression sera du type $\exp(-B_{\perp}|\mathbf{G}_{\perp}|^2)$; la diffusion diffuse autour des pics sera aussi variable en fonction de \mathbf{G}_{\perp} et non pas en fonction de $\mathbf{G}_{//}$. Si le champ aléatoire de phasons \mathbf{u}_{\perp} cesse d'être borné, il n'est plus possible de traiter le terme $\mathbf{G}_{\perp} \cdot \mathbf{u}_{\perp}$ comme une perturbation dans (2.40). L'ordre quasicristallin est perdu car l'effet des phasons est alors d'introduire de nouvelles contributions de Fourier dans la structure ; selon l'importance de l'amplitude du champ de phasons, les pics peuvent être soit très élargis, soit complètement transformés, avec là encore une dépendance en \mathbf{G}_{\perp} de ces effets. La figure 2.9 illustre ces différents types de champs de phasons dans le cas d'une chaîne de Fibonacci déduite de la coupe d'un réseau carré décoré de segments.

Un cas important de champ de phasons correspond à une déformation \mathbf{u}_{\perp} dépendant linéairement de $\mathbf{r}_{//}$, soit $\mathbf{u}_{\perp} = \mathbf{M}_{\perp} \mathbf{r}_{//}$ où \mathbf{M}_{\perp} est une matrice (3×3). Ce type de déformation permet de relier une structure quasicristalline à ses approximants. Ce qui mérite bien d'y consacrer un paragraphe particulier.

4.4. Champs de phasons linéaires et structures périodiques approximantes

Avant d'évoquer le cas des structures approximantes pour les quasicristaux réels, nous allons illustrer le problème encore à partir de l'exemple unidimensionnel. Notons ici que dans tous les types de champs de phasons mentionnés aux paragraphes précédents, nous avons simplifié l'approche en introduisant les déplacements \mathbf{u}_{\perp} par l'intermédiaire de glissements ou/et de déformations de l'espace physique de coupe. En toute rigueur, on doit procéder différemment : l'espace physique de coupe doit rester un sous-espace fixe tridimensionnel de l'hyperespace image et ce sont les surfaces atomiques qui doivent être modifiées. Ces modifications portent évidemment sur leurs positions qui changent en accord avec le champ \mathbf{u}_{\perp} . Mais on doit aussi modifier les formes des surfaces atomiques pour tenir compte (et ce n'est pas toujours facile !) des nouvelles symétries de la structure « coupée » dans $R_{3//}$, ainsi que des incidences possibles du champ \mathbf{u}_{\perp} sur les contraintes de cœur dur (distances atomiques, composition, densité) et de fermeture (continuité par morceau dans la nouvelle configuration).

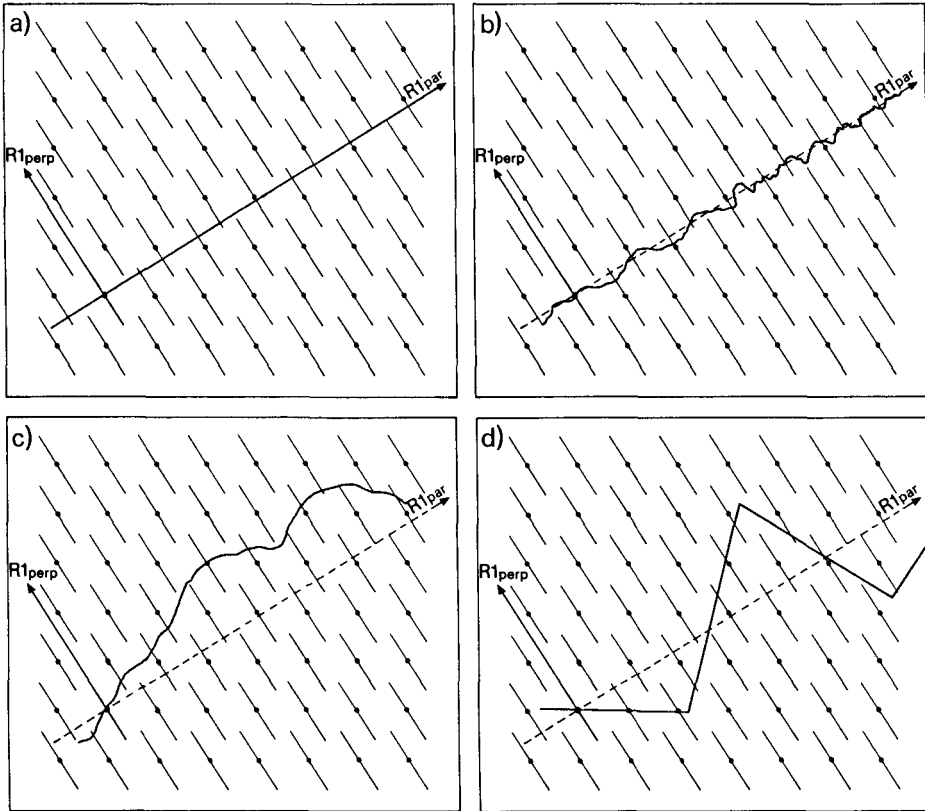


Fig. 2.9. Exemples de désordre phasonique dans le cas de la coupe d'un réseau carré : (a) structure parfaite (Fibonacci), (b) fluctuations aléatoires bornées [atténuation en $\exp(-B_{\perp}|\mathbf{G}_{\perp}|^2)$ des pics de Bragg et diffusion diffuse en \mathbf{G}_{\perp}], (c) fluctuation aléatoire non bornée [perte de la structure, élargissement, disparition, apparition de pics de diffraction], (d) « facettage » de la coupe parallèlement à des plans de l'image périodique [formation de structures microcristallines].

Pour revenir maintenant au cas d'un champ \mathbf{u}_{\perp} linéaire dans $R_{3//}$ illustré par l'exemple de chaînes linéaires « coupées » dans un réseau carré, considérons les schémas de la figure 2.10.

Le champ \mathbf{u}_{\perp} linéaire, dans cet exemple, est obtenu en « cisillant » le réseau carré, c'est-à-dire en effectuant une rotation $\Delta\alpha$ des rangées horizontales de ce réseau, sans changer la direction des segments A_{\perp} (que sont ici les surfaces atomiques). On constate bien que la symétrie de la cellule élémentaire est modifiée. Si maintenant la rotation $\Delta\alpha$ est choisie de telle sorte qu'un nœud du réseau carré (en plus de l'origine) est amené dans $R_{//}$, la structure unidimensionnelle résultant de la coupe est maintenant périodique. La période

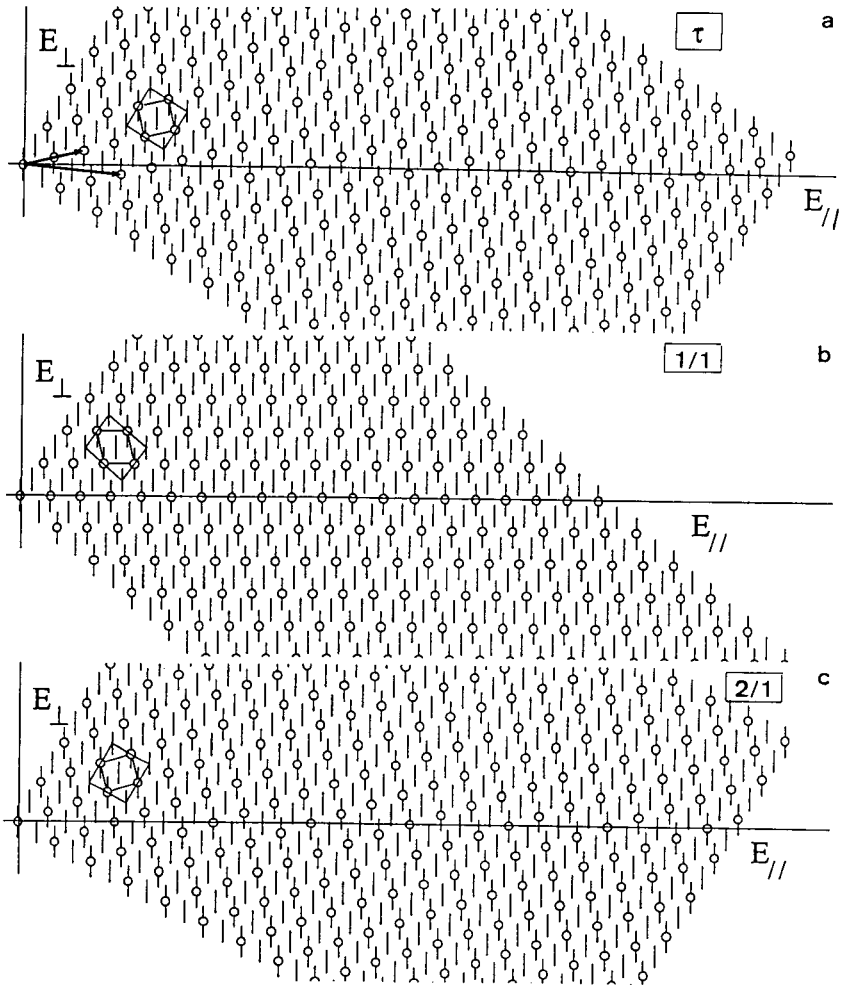


Fig. 2.10. Illustration de l'effet d'un champ de phasons linéaire. La partie (a) de la figure montre la génération d'une chaîne de Fibonacci par coupe irrationnelle d'un réseau carré. Sur les parties (b) et (c), le réseau carré a été « cisailé » par des déplacements u_{\perp} de tous les points du réseau de telle sorte que u_{\perp} soit proportionnel à la coordonnée r_{\parallel} de ces nœuds. On voit apparaître dans l'espace de coupe des structures périodiques de période $L + C$ (b) (approximant $1/1$) et $2L + C$ (c) (approximant $2/1$). (Dessin Marc Audier, LTPCM, Grenoble).

est donnée par le choix de ce nœud amené dans R_{\parallel} ; soit H et H' ses coordonnées dans le réseau carré et r_{\parallel} , telles que :

$$r_{\parallel} = \frac{a}{(2 + \tau)^{1/2}} (H\tau + H')$$

(d'après la relation démontrée en 2.36). Les périodes des approximants

successifs d'une chaîne de Fibonacci sont obtenues en donnant à (H, H') des couples de valeurs correspondant à deux nombres successifs de la suite de Fibonacci, soit :

$$\begin{aligned} \frac{a}{(2+\tau)^{1/2}} &= a_0, & a_0(\tau+1) &= a_0\tau^2, \\ a_0(2\tau+1) &= a_0\tau^3, & \dots, & a_0\tau^n. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Il est facile de voir que ces approximants périodiques n'ont évidemment pas les mêmes diagrammes de diffraction que le quasicristal, mais que les parentés entre eux ne sont quand même pas négligeables. La réécriture de la relation (2.40) dans le cas de la chaîne conduit à :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_{//}) &= \sum_{\mathbf{G}_{//}} F(\mathbf{G}_{//}) \exp[i(\mathbf{G}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//} + \Delta\alpha\mathbf{G}_{\perp} \cdot \mathbf{r}_{//})] \\ &= \sum_{\mathbf{G}_{//}} F(\mathbf{G}_{//}) \exp[i(\mathbf{G}_{//} + \Delta\alpha\mathbf{G}_{\perp}) \cdot \mathbf{r}_{//}] \end{aligned} \quad (2.42a)$$

soit, en posant $\mathbf{G}_{//} + \Delta\alpha\mathbf{G}_{\perp} = \mathbf{G}'_{//}$:

$$\rho(\mathbf{r}_{//}) = \sum_{\mathbf{G}'_{//}} F(\mathbf{G}'_{//} - \Delta\alpha\mathbf{G}_{\perp}) \exp[i\mathbf{G}'_{//} \cdot \mathbf{r}_{//}]. \quad (2.42b)$$

Les pics sont donc déplacés, proportionnellement au cisaillement et à leurs composantes perpendiculaires initiales. On voit donc que les pics de diffraction les plus intenses pour le quasicristal sont presque conservés pour les approximants puisqu'ils correspondent à des petits $|\mathbf{G}_{\perp}|$. Ce n'est pas une réelle surprise car les composantes de Fourier principales restent voisines pour des structures où au moins l'ordre à courte distance (segments L et C ici) est le même. La relation (2.42) montre aussi que les intensités sont aussi redistribuées entre les pics de diffraction. Là encore, les plus affectés sont ceux dont le G_{\perp} initial était le plus grand ; on peut présager que certains vont même disparaître puisque la périodicité supprime le caractère dense de la distribution dans $R'_{//}$, et rétablit « un plus petit $G'_{//}$ » lié au paramètre et des indices de Miller entiers dans $R_{//}$. On a en effet, toujours dans l'exemple 2D \longleftrightarrow 1D de la figure 2.10, et avant cisaillement :

$$\begin{aligned} G_{//} &= h + \tau h' \\ G_{\perp} &= -h' + \tau h \end{aligned}$$

(à un facteur d'échelle près). On en déduit la position des pics après cisaillement, soit (Éq. (2.42)) :

$$\begin{aligned} G'_{//} &= G_{//} + \Delta\alpha G_{\perp} \\ &= h(1 + \tau\Delta\alpha) + h'(\tau - \Delta\alpha). \end{aligned}$$

Le cisaillement fait passer la « pente » de l'espace physique d'une valeur initiale $\text{tg} \alpha = 1/\tau$ à une valeur finale $\text{tg}(\alpha + \Delta\alpha) = p/q$ où p et q sont deux nombres entiers pour que la pente soit bien devenue rationnelle. Une arithmétique élémentaire permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \text{tg}(\alpha + \Delta\alpha) &= \frac{\sin \alpha + \Delta\alpha \cos \alpha}{\cos \alpha - \Delta\alpha \sin \alpha} \\ &= \frac{1 + \tau \Delta\alpha}{\tau - \Delta\alpha} = \frac{p}{q} \end{aligned}$$

soit en portant ce rapport dans l'expression de $\mathbf{G}'_{//}$ ci-dessus :

$$\mathbf{G}'_{//} = p h + q h'$$

(toujours à un facteur d'échelle près). $\mathbf{G}'_{//}$ ne dépend donc plus que d'un seul indice de Miller entier, comme toute structure honnêtement périodique le requiert dans l'espace unidimensionnel.

Les structures approximantes les plus proches de celles du quasicristal sont telles que le nombre (p/q) définissant la pente de l'espace physique après cisaillement soit le plus voisin possible de τ ; on parle des approximants d'ordres successifs, correspondant aux rapports 0/1, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, ... Cette filiation est représentée naïvement sur la figure 2.11 où on s'est contenté de superposer les différents espaces de coupe, sans remodeler l'hyperespace du

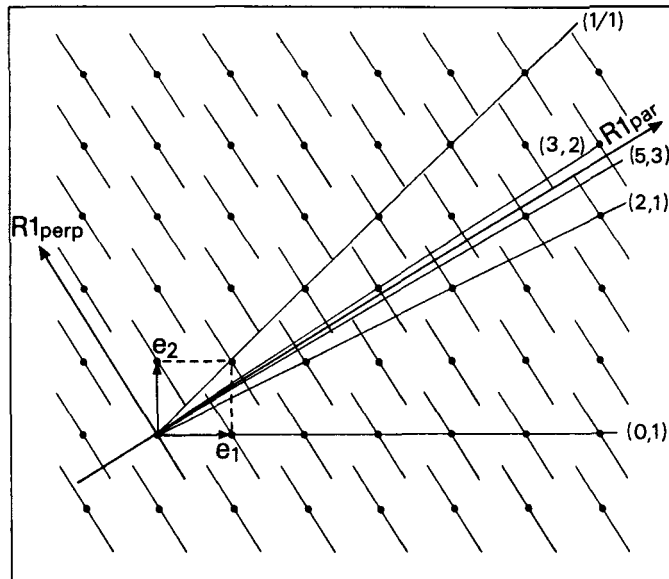


Fig. 2.11. Si la pente de l'espace de coupe est $1/\tau$, le réseau carré conduit à une chaîne de Fibonacci. Si cette pente est un approximant de $1/\tau$, on obtient des chaînes périodiques de paramètres croissants et dont l'ordre à courte distance converge vers celui du quasicristal quand l'ordre de l'approximant augmente.

réseau carré. Plus l'ordre de l'approximant est élevé, plus sa structure ressemble à celle du quasicristal, sur des distances de plus en plus grandes. Il est intéressant de noter que la structure du quasicristal est toujours « interpolée » entre celles de deux des approximants successifs, avec un écart d'interpolation qui s'amenuise quand l'ordre croît.

L'analyse conduite jusqu'ici pour les champs de phasons linéaires générant des structures périodiques approximantes de la chaîne de Fibonacci se généralise au cas des quasicristaux réels tridimensionnels. Il suffit de rétablir les notations vectorielles dans les équations (2.42a) et (2.42b) et d'écrire le champ de phasons $\mathbf{u}_\perp = \mathbf{M}_\perp \mathbf{r}_\perp$ où \mathbf{M}_\perp est une matrice (3×3). Le cisaillement produit alors des déplacements des pics de diffraction

$$\Delta \mathbf{G}_{//} = \mathbf{G}_\perp \cdot \mathbf{M}_\perp . \quad (2.43)$$

Les analyses concernant les répercussions sur les intensités, les indices de Miller, *etc.*, restent complètement valables. Toutefois, le remodelage des surfaces atomiques après cisaillement nécessite des opérations assez subtiles, bien plus complexes que la simple modification de longueur des segments A_\perp requise à une dimension.

La nature des approximants possibles doit obéir à des contraintes de symétrie qui n'ont évidemment pas cours à une dimension. Nous limiterons ici l'exposé de ces questions à quelques arguments « de bon sens » ; le détail en a été abondamment exposé dans des articles de Y. Ishii⁽³⁾ et plus récemment de D. Gratias *et al.*⁽⁴⁾ ou encore de M. Quiquandon *et al.*⁽⁵⁾. Les connaissances de base nécessaires sur les groupes et sous-groupes ponctuels peuvent être trouvées dans l'article de D. Mermin, p. 133 de « Quasi-crystals, the State of the Art », référencé à la fin de ce livre.

Le lecteur est certainement convaincu, après l'approche détaillée consacrée aux approximants de la chaîne de Fibonacci, qu'une structure périodique ne peut être approximante de celle d'un quasicristal que si le cisaillement dans l'hyperespace conserve l'ordre à courte distance en ne perturbant pas trop les tuiles prototypes du pavage. Il faudra donc que la matrice \mathbf{M}_\perp de l'équation (2.43) abaisse certes la symétrie initiale, mais pas trop. Enfin, l'abaissement de symétrie ne peut avoir lieu qu'à l'intérieur du groupe ponctuel initial. On peut donc conclure que le nouveau groupe ponctuel d'un approximant sera nécessairement un sous-groupe du groupe ponctuel initial. Le seul groupe ponctuel initial à considérer est celui de l'icosaèdre qui possède trois sous-groupes :

– D_5 ou $\overline{5}m$ qui correspond à une structure pentagonale quasipériodique pseudo-bidimensionnelle ;

– T ou $\overline{3}m$ qui correspond à un système trigonal à maille rhomboédrique ;

(3) Ishii Y., *Phys. Rev. B* **39** (1989) 11862.

(4) Gratias D., Katz A. et Quiquandon M., *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) 9101.

(5) Quiquandon M. *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **8** (1996) 2487.

– D_3 ou $m\bar{3}$ qui correspond à un système cubique dont on peut aussi accepter une distorsion orthorhombique mmm.

Ces quatre possibilités correspondent donc aux cisaillements qui introduisent les perturbations minimales à l'ordre local d'un quasicristal icosaédrique. Des phases approximantes de symétries pentagonale, cubique, orthorhombique et rhomboédrique ont bien été observées dans les systèmes AlLiCu, AlFeCu ou AlPdMn (voir par exemple la thèse de Nicolas Menguy⁽⁶⁾, l'article de M. Audier *et al.*⁽⁷⁾, ou encore un travail récent de A. Quivy *et al.*⁽⁸⁾). Seuls les approximants cubique, orthorhombique et rhomboédrique correspondent à des structures périodiques. L'approximant pentagonal est un autre quasicristal de type pseudo-bidimensionnel avec une direction d'empilements périodiques de plans atomiques quasicristallins. Les matrices de cisaillement \mathbf{M}_\perp se déterminent alors en explicitant les opérations géométriques qui permettent de projeter le groupe ponctuel icosaédrique sur chacun de ces sous-groupes. On obtient ainsi dans le système de référence standard (3 axes d'ordre 2 orthogonaux) :

■ pour les approximants pentagonaux,

$$\mathbf{M}_\perp(\bar{5}m) = \frac{\text{tg } \varphi}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} 1 & \tau^{-1} & 0 \\ -\tau & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.44a)$$

■ pour les approximants cubiques,

$$\mathbf{M}_\perp(m\bar{3}) = \text{tg } \alpha \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.44b)$$

■ pour les approximants trigonaux,

$$\mathbf{M}_\perp(\bar{3}m) = \text{tg } \alpha \begin{pmatrix} 3/\sqrt{5} & \tau & \tau^{-1} \\ \tau^{-1} & 3/\sqrt{5} & \tau \\ \tau & \tau^{-1} & 3/\sqrt{5} \end{pmatrix} + \frac{\text{tg } \varphi}{\sqrt{5}} \begin{pmatrix} 0 & -\tau^{-1} & \tau \\ \tau & 0 & -\tau^{-1} \\ -\tau^{-1} & \tau & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.44c)$$

Les paramètres α et φ sont des variables, analogues à l'angle α de la coupe dans l'exemple à 1 dimension ; leurs valeurs, pour chaque catégorie, permettent de décrire les familles d'approximants. La famille des approximants cubiques est en fait une simple extension du cas unidimensionnel, de telle sorte que les paramètres cristallins de ces phases s'expriment par :

$$a_{\text{app.}} = \frac{2a}{[2(2 + \tau)]^{1/2}} (T\tau + S)$$

(6) Menguy N., Thèse INPG Grenoble (1993).

(7) Audier M. *et al.*, *Philos. Mag B* **68** (1993) 607.

(8) Quivy A. *et al.*, *J. Phys. Cond. Matter* **8** (1996) 4223.

où T/S peut prendre les valeurs successives des approximants du nombre τ , c'est-à-dire $1/0, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, \dots$; on peut donc réécrire :

$$a_{\text{app.}}(n) = \frac{2a\tau^n}{[2(2+\tau)]^{1/2}}. \quad (2.45)$$

Par ailleurs, le paramètre α dans la matrice (2.44b) s'exprime simplement par :

$$\text{tg } \alpha = \frac{p - q\tau}{q + p\tau}$$

où p/q est un approximant du nombre τ .

Pour l'approximant pentagonal, on peut démontrer que $\text{tg } \varphi = \frac{p - q\tau}{p - q + q\tau}$ et que la période le long de l'axe 5 est $a = a_6\sqrt{2}(q - p + q\tau)$ où a_6 est le paramètre de l'image 6D du quasicristal icosaédrique. Les facteurs figurant dans la matrice $\mathbf{M}_\perp(\bar{3})$ pour l'approximant rhomboédrique (Éq. (2.44c)) s'expriment par :

$$\begin{aligned} \text{tg } \alpha &= \frac{-(2p + q) + (p + q)\tau}{q + \tau p} \\ \text{tg } \varphi &= \frac{(p - q) + (p - 2q)\tau}{q + p\tau} \end{aligned}$$

et les paramètres cristallins a et c respectivement le long d'un axe 2 et un axe 3 sont :

$$\begin{aligned} a &= \frac{a_6\sqrt{2}(q + \tau p)}{\sqrt{2 + \tau}} \\ c &= \frac{a_6\sqrt{6}[p + (p + q)\tau]}{\sqrt{2 + \tau}}. \end{aligned}$$

Si on applique la relation (2.45) au quasicristal AlLiCu qui a une maille de $7,15 \text{ \AA}$ dans l'image à six dimensions, on trouve $a_{\text{app.}} = 13,917 \text{ \AA}$, pour l'approximant $1/1$; cette phase cubique, dite phase R, existe bien, avec un paramètre de maille égal à $13,906 \text{ \AA}^{(9)}$. De même, l'approximant cubique $1/1$ $\text{Al}_{55}\text{Si}_7\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ a un paramètre mesuré de $12,330 \text{ \AA}$ pour une valeur $12,296$ calculée avec la relation (2.44) et le paramètre du six-cube $6,317 \text{ \AA}^{(8)}$. En ce qui concerne le quasicristal AlPdMn, plusieurs approximants ont été mis en évidence⁽⁹⁾ ; ils sont de symétries trigonales et sont bien décrits par le modèle de cisaillement perpendiculaire présenté ici. Une revue plus détaillée des approximants périodiques sera présentée dans le chapitre suivant.

(9) Audier M. *et al.*, *Physica B* **153** (1988) 136.

Il n'échappera certainement pas au lecteur que la vérification expérimentale de l'existence de ces phases approximantes est de la plus haute importance. Il s'agit là en fait de la validation la plus irréfutable du concept de quasicristal. Ces phases périodiques sont en effet prévues par une analyse purement géométrique, à partir de l'hypothèse fondatrice qu'un quasicristal existe et que sa structure est une coupe irrationnelle d'arrangements périodiques dans un hyperespace ; vérifier, dans le réel, la véracité des conclusions du montage intellectuel conforte singulièrement les prémices du modèle. Ce type de vérification est plus confortable que les essais de caractérisation directe de l'ordre quasipériodique ; on est en effet toujours limité en résolution, en taille du domaine observé, ou par les effets de convolution. Les quasicristaux existent, c'est certain, leurs approximants le prouvent, mais nul ne peut être sûr de les avoir vus !

4.5. Rôle des champs de phasons dans la stabilité des quasicristaux et les changements de phase

Même les quasicristaux les plus parfaits (AlPdMn) semblent présenter un désordre de phasons décelable par la présence d'une distribution bien typique de diffusion diffuse autour des pics de Bragg. À la température ambiante, cette diffusion diffuse s'interprète bien par un modèle élastique. Entre 550 °C et 770 °C cette diffusion diffuse tend à disparaître, comme si un amollissement des constantes élastiques de phasons se produisait, à l'annonce d'un changement de phase.

La présence de ces phasons résiduels, qui ne sont pas des basculons isolés mais des effets corrélés de grande longueur d'onde (la limite élastique est valable), pose le problème fondamental de la nature même du quasicristal. Si ces phasons sont simplement des défauts extrinsèques, introduits par les aléas de la préparation, alors la structure quasipériodique parfaite existe et correspond à un état de plus basse énergie (stabilisation énergétique). Inversement, si les défauts de phasons sont intrinsèques, c'est-à-dire s'ils sont nécessaires pour que le quasicristal se forme, alors la stabilisation est purement entropique ; la structure quasipériodique parfaite n'existe pas et on a affaire aux pavages aléatoires (voir par exemple Henley dans « Quasi-crystals : the State of the Art » déjà cité) qui, dans le modèle des champs de phasons décrit plus haut, correspondent assez bien aux fluctuations aléatoires bornées de l'espace de coupe (ou des surfaces atomiques, de façon équivalente).

Indépendamment de ce problème crucial de la stabilisation énergétique ou entropique des quasicristaux, on peut comprendre qu'il va exister une dynamique de type phasonique, comme il existe une dynamique des phonons liée aux vibrations des atomes autour de leurs positions d'équilibre. On a déjà cité les sauts d'atomes permettant l'échange, à bilan énergétique nul, entre les

configurations localement isomorphes déduites l'une de l'autre par déplacements perpendiculaires uniformes de $R_{3//}$. Mais il y a sans doute plus que cela. De même que l'amplitude des vibrations atomiques augmente avec la température pour approcher la fusion, on peut imaginer que des sauts de phases tels que définis plus haut soient aussi thermiquement activés pour préparer les changements de phase, soit vers un approximant, soit vers une autre structure quasipériodique. Ce domaine est encore bien en friche et commence seulement à pouvoir s'appuyer sur des résultats expérimentaux précis. Les sauts d'atomes correspondants doivent être du même type que ceux répertoriés précédemment, c'est-à-dire que, bien qu'ils soient réversibles comme il convient pour répondre à une excitation thermique, ils doivent obéir aux contraintes de symétries.

5. Mais enfin, où sont les atomes ?

5.1. Des diagrammes de diffraction à la structure

La clef de voûte pour la détermination de la structure d'un quasicristal à partir de diagrammes de diffraction est évidemment la relation formelle qui existe entre ce quasicristal et son image périodique dans un hyperspace. On a schématisé plus haut cette relation sous la forme condensée :

$$\begin{array}{ccc}
 & \text{TF} & \\
 \rho_N(\mathbf{r}) & \longleftrightarrow & F_N(\mathbf{G}_N) \\
 \text{coupe de} & \downarrow & \downarrow \text{projection de} \\
 R_N \text{ par } R_{3//} & & R_N^* \text{ sur } R_{3//}^* \\
 & \text{TF} & \\
 \rho_3(\mathbf{r}_{//}) & \longleftrightarrow & F_{//}(\mathbf{G}_{//})
 \end{array} \quad (2.46)$$

(avec des notations évidentes et déjà utilisées). Notons, pour ne plus y revenir, que l'application directe de la cristallographie c'est-à-dire le calcul de $\rho_3(\mathbf{r}_{//})$ à partir des mesures de $|F_{//}(\mathbf{G}_{//})|^2$ est une entreprise quasiment désespérée. On n'a en effet pas de cellule élémentaire pour décrire $\rho_3(\mathbf{r}_{//})$ et cela empêche tout raffinement des positions atomiques par ajustement des transformées de Fourier. On peut, tout au plus, et cela a été fait au début, imaginer des reconstructions de phase pour extraire les $F_{//}(\mathbf{G}_{//})$ des intensités de pics $I(\mathbf{G}_{//}) \propto |F_{//}(\mathbf{G}_{//})|^2$ et en déduire une valeur approchée, *non raffnable*, de $\rho_3(\mathbf{r}_{//})$. Le résultat est peu utilisable et ne laisse pas deviner aisément les règles de construction de la structure (Fig. 2.12).

Le « détour » par l'hyperespace de l'image périodique repousse ce problème à plus tard. Le schéma (2.46) montre en effet que, au niveau de l'expression de $\rho_N(\mathbf{r})$, c'est-à-dire de la distribution de densité dans l'image périodique, on est revenu à une situation familière où la structure se décrit par une maille élémentaire et un motif. Comme pour les cristaux, on n'a donc à traiter qu'un système fini avec, on peut l'espérer, un nombre pas trop élevé de paramètres à déterminer.

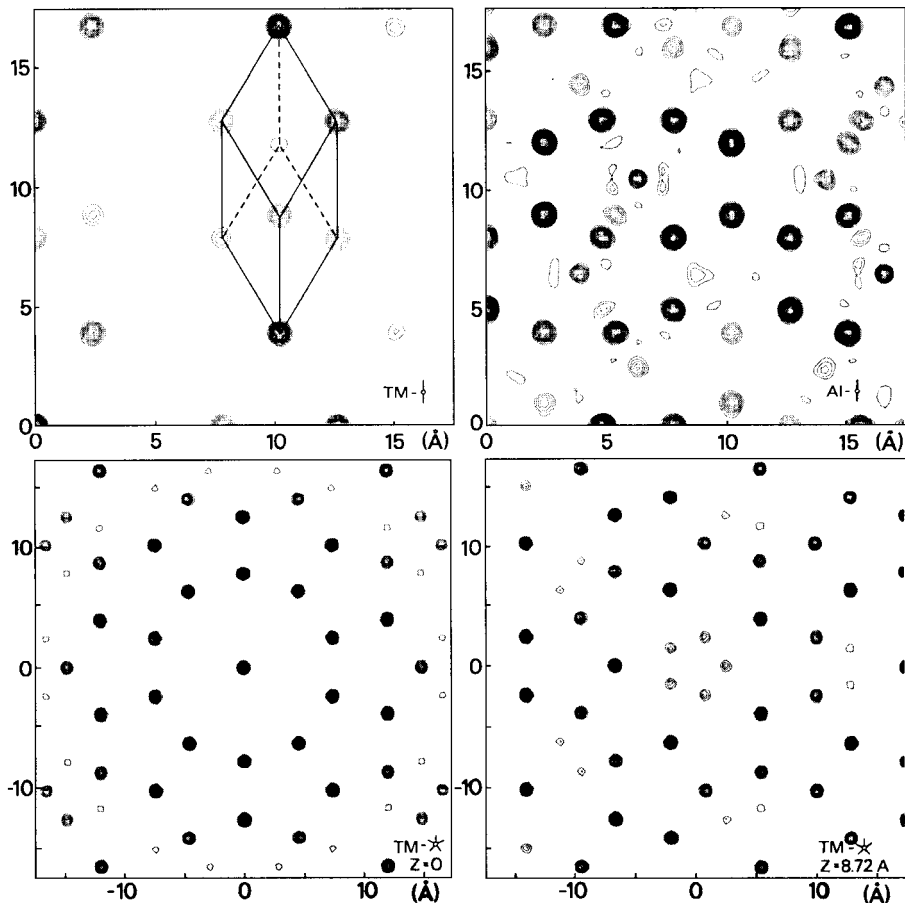


Fig. 2.12. Cartes de densité atomique pour le quasicristal $\text{Al}_{74}\text{Mn}_{21}\text{Si}_5$ calculée directement dans l'espace physique après reconstruction des phases des facteurs de structure (coupe par des plans d'ordre 2 () et 5 (★) pour Al ou Mn (TM) comme indiqué sur les figures).

Dès lors, on opère formellement de la façon suivante, illustrée ci-après à partir de l'exemple des quasicristaux icosaédriques, pour simplifier le langage :

(i) On indexe les diagrammes de diffraction (poudre ou/et monograin si possible) en vérifiant que tous les pics correspondent bien à des vecteurs tels que :

$$\mathbf{G}_{//} = \frac{2\pi}{a_6 [2(2+\tau)]^{1/2}} (h + \tau h', k + \tau k', \ell + \tau \ell').$$

Il faut mesurer beaucoup de pics, tant à grandes valeurs de $|\mathbf{G}_{//}|$ qu'à grand $|\mathbf{G}_{\perp}|$ pour que l'opération soit significative.

(ii) L'indexation à 6 indices de Miller (N en général) permet de « relever » le diagramme de diffraction dans l'hyperespace R_6^* (R_N^*) en plaçant les pics sur un réseau cubique de paramètre $2\pi/a_6$, aux points $hh'kk'\ell\ell'$ (ou plus exactement les n_i qui s'en déduisent par les relations (2.26b)). Ces intensités sont proportionnelles aux carrés des facteurs de structure, soit :

$$I_3(\mathbf{G}_{//}) = I_6(\mathbf{G}_6) \propto |F_3(\mathbf{G}_{//})|^2 = |F_{//}(\mathbf{G}_{//})|^2.$$

(iii) Les facteurs de structure, donc les intensités des pics, dépendent du motif ; en généralisant la relation (2.23) on peut les écrire :

$$F_{//}(\mathbf{G}_{//}) = F_6(\mathbf{G}_6) = \sum_j b_j \Gamma_j(\mathbf{G}_{\perp}) \exp(-i\mathbf{G}_6 \cdot \mathbf{R}_j) \quad (2.47)$$

où l'on a tenu compte de la présence de plusieurs espèces chimiques j dans l'alliage ; les \mathbf{R}_j positionnent les centres des surfaces atomiques dont les transformées de Fourier sont $\Gamma_j(\mathbf{G}_{\perp})$; les b_j sont les amplitudes de diffusion des espèces chimiques j pour le rayonnement utilisé.

L'idéal est alors de séparer F_6 et I_6 en leurs différentes contributions $F_{6,j}$ et $I_{6,j}$ pour se ramener à des cas monoatomiques. C'est possible lorsque l'on peut faire varier le contraste de diffraction entre les espèces chimiques par substitution isotopique (neutrons) ou isomorphe (neutrons et rayons X) et par diffraction anormale (rayons X).

(iv) L'examen des variations des $I_{6,j}$ en fonction de \mathbf{G}_{\perp} peut permettre une reconstruction au moins partielle des phases des $F_{6,j}$. Il est alors possible de calculer les $\rho_{6,j}(\mathbf{r})$ par transformée de Fourier. Si cette reconstruction de phase n'est absolument pas possible, il faut opérer (mais c'est plus délicat) sur les fonctions de Patterson (Fig. 2.13) obtenues par transformées de Fourier des $I_{6,j}$ ou même des intensités globales I_6 . On en déduit alors un modèle dans l'hyperespace, c'est-à-dire des positions, des tailles et des formes pour les surfaces atomiques, fixées par un certain nombre de paramètres.

On essaie alors d'améliorer le modèle en raffinant ces paramètres par des programmes d'ajustement. (On trouvera les détails techniques de toutes ces questions dans plusieurs des livres cités à la fin de cet ouvrage et dans les

articles originaux tels ceux de Boudard *et al.*⁽¹⁰⁾, de Boissieu *et al.*⁽¹¹⁾, ou encore de Cornier-Quinquandon *et al.*⁽¹²⁾, et Katz *et al.*⁽¹³⁾.

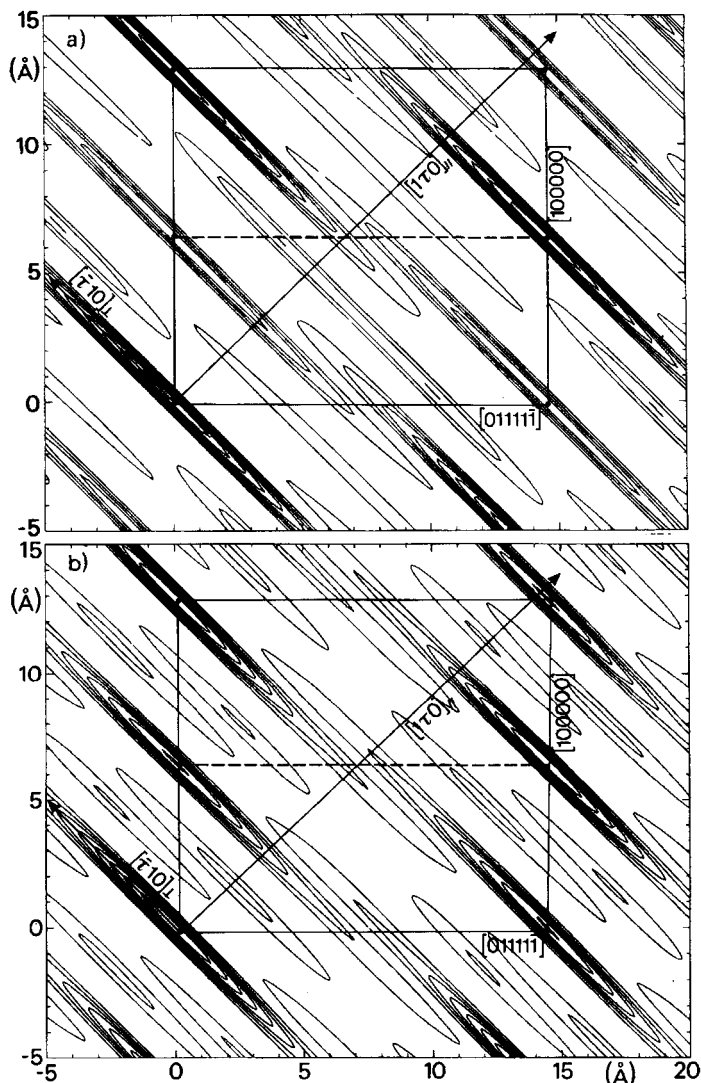


Fig. 2.13. Coupe rationnelle de l'hyperespace dans un plan miroir d'ordre 5 des fonctions de Patterson obtenues sur un monograin de AlPdMn à partir des données de diffraction aux rayons X (a) et aux neutrons (b). La coupe d'une cellule élémentaire est dessinée. On remarque l'effet de contraste dû au Pd entre rayons X et neutrons.

(10) Boudard M. *et al.*, *J. Phys. Cond. Matter* **4** (1992) 10149.

(11) de Boissieu M. *et al.*, *J. Phys. Cond. Matter* **3** (1991) 1.

(12) Cornier-Quinquandon M. *et al.*, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 2071.

(13) Katz A. *et al.*, *J. Non Cryst. Solids* **153-154** (1993) 187.

(v) La dernière étape consiste à couper les $\rho_{6,j}$ ou la densité totale $\rho_6(\mathbf{r})$ par l'espace physique pour avoir les positions atomiques du quasicristal. Il faut enfin analyser cette liste de positions pour décrire réellement la structure et en dégager globalement les propriétés caractéristiques. Ce travail a d'abord été fait partiellement pour les quasicristaux AlMnSi et AlLiCu, puis plus récemment et avec plus de détails pour les quasicristaux icosaédriques parfaits AlFeCu et AlPdMn, ainsi que pour certaines phases décagonales⁽¹⁴⁾.

5.2. On reparle des surfaces atomiques... pour la dernière fois !

La diffraction sur les quasicristaux doit faire face à de multiples petites (et plus grandes !) tracasseries dont la plupart peuvent être plus ou moins bien surmontées. Ces problèmes de « cuisine » ont été développés ailleurs (voir par exemple M. de Boissieu *et al.*⁽¹⁵⁾ ou C. Janot⁽¹⁶⁾). Nous reviendrons ici sur le seul vrai problème qui pourrait bien en fait être plus conceptuel que pratique... et être oublié pour aller plus loin !

La procédure schématisée au paragraphe 5.1 bute en effet au niveau du point (iv) lorsqu'il faut décrire les surfaces atomiques et les paramétrer pour un raffinement éventuel de la structure. On peut obtenir avec une bonne précision les positions et les volumes de ces surfaces atomiques si les données de diffraction sont nombreuses et de bonne qualité, et si la composition et la densité du système sont bien connues. Mais, on ne peut pas espérer que la diffraction nous conduise aux formes détaillées de ces surfaces atomiques. À titre d'exemple, la figure 2.14 nous montre des contours dans l'espace perpendiculaire associés aux fonctions de Patterson $|\Gamma_i(\mathbf{G}_\perp)| * |\Gamma_j(\mathbf{G}_\perp)|$ sur deux sites de $\rho_6(\mathbf{r})$ pour le quasicristal AlPdMn. Elles apparaissent comme très peu facetées et leurs formes sont difficilement identifiables directement. Il ne reste qu'à faire preuve d'imagination... très surveillée !

Les méthodes pour s'en sortir sont, ou pragmatiques, ou fondées sur des considérations formelles contraignant les surfaces atomiques. Aucune de ces méthodes n'est parfaitement satisfaisante et toutes donnent à peu près les mêmes résidus d'ajustement avec les données de diffraction. Les pragmatiques prennent des surfaces atomiques sphériques, ou des coquilles sphériques concentriques dont on ajuste les rayons ; ensuite, on peut « tailler » ou « ajouter » empiriquement des petits morceaux à ces sphères pour améliorer les résidus d'ajustement et/ou éliminer des distances atomiques trop courtes pour être

(14) Steurer W., *J. Phys. Cond. Matter* **6** (1994) 613.

(15) de Boissieu M., *Lectures on quasicrystals* (Les Éditions de Physique, 1994).

(16) Janot C., *Quasicrystals: a Primer* (Oxford University Press, 1994).

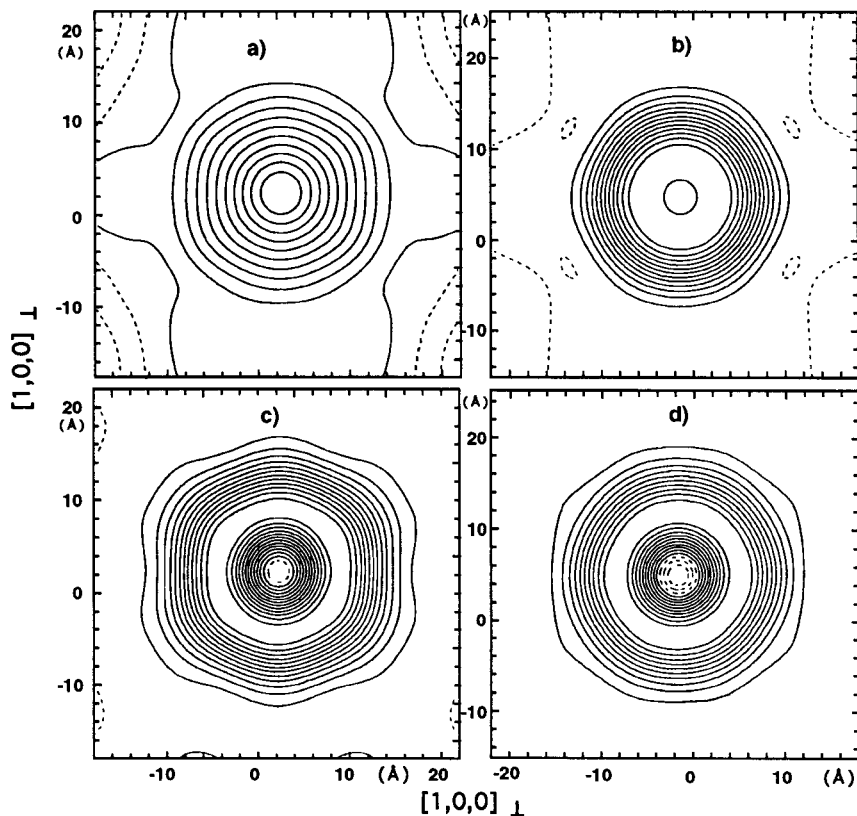


Fig. 2.14. Lignes d'égal densité dans l'espace perpendiculaire déduites des fonctions de Patterson, pour les surfaces atomiques sur deux sites de $\rho_6(r)$ du système AlPdMn, obtenues par diffraction aux rayons X (a,b) et neutrons (c,d).

physiquement acceptables ; on peut aussi essayer de remplacer des sphères ou coquilles par des morphologies de type icosaédrique pour satisfaire les symétries.

Une variante un peu plus élaborée consiste à faire l'ajustement avec des surfaces atomiques reconstruites par superpositions pondérées d'harmoniques sphériques invariants pour le groupe ponctuel de l'icosaèdre (El Coro *et al.*⁽¹⁷⁾). Curieusement la méthode converge assez bien pour les quasicristaux de qualité médiocre de type AlLiCu, mais s'applique très mal pour les structures plus parfaites de AlFeCu ou AlPdMn qui semblent faire intervenir des surfaces atomiques beaucoup plus morcelées.

(17) El Coro *et al.*, *J. Non Cryst. Solids* **153-164** (1993) 187.

Les spécialistes plus sérieux de ces problèmes de surfaces atomiques ont établi que ces objets devaient être obligatoirement facettés par des plans miroirs du groupe ponctuel (voir les articles déjà cités de Katz et Gratias⁽⁴⁾, et Katz *et al.*⁽¹⁸⁾). Sur la base de cette approche, des surfaces atomiques pour la structure image de AlFeCu ont été proposées à partir de données de diffraction neutronique utilisant les variations de contraste Fe et Cu (Fig. 2.15). Les facettes ou contours de ces surfaces ont été en particulier sélectionnées de façon à faciliter le plus grand nombre possible de « basculons » (sauts de phases) pour les atomes qui sont presque en configuration de miroir.

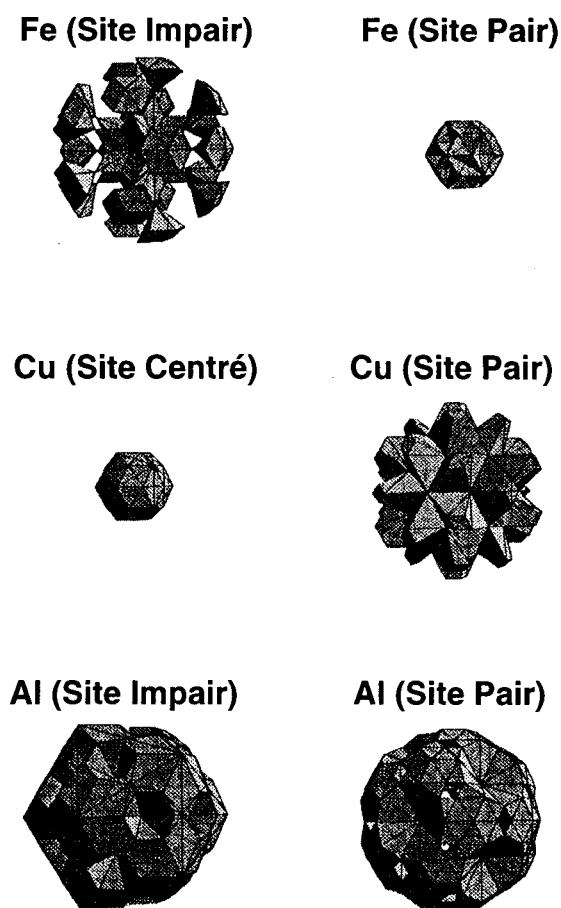


Fig. 2.15. Surfaces atomiques « optimisées » proposées par Katz et Gratias pour la structure 6-dimensionnelle des quasicristaux AlFeCu.

(18) Katz A. *et al.*, Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals, C. Janot and R. Mosseri, Eds. (World Scientific, 1995) 164.

Il est clair que l'esprit de l'approche ci-dessus est le plus correct et intellectuellement plus satisfaisant. Les solutions ne sont cependant pas uniques et les résultats ne s'ajustent pas mieux aux données de diffraction que ceux obtenus par des voies moins ambitieuses dans leurs principes. Comme on l'a déjà suggéré, il n'y a peut-être pas à s'étonner, ni à se désespérer. Les surfaces atomiques facettées KG (« à la » Katz et Gratiàs) sont telles qu'elles sont compatibles avec le plus grand nombre de basculons possibles. En supposant que la nature choisisse la facilité, comme c'est souvent le cas, les quasicristaux « parfaits » que l'on fabrique pourraient bien être une superposition de toutes les configurations équivalentes (ou presque) par basculons interposés, ainsi que nous l'avons expliqué plus haut. La fraction des atomes concernés n'est peut-être pas très grande. Elle peut néanmoins être suffisante pour induire dans les données de diffraction un flou suffisant sur les bords des surfaces atomiques qui empêche, définitivement et conceptuellement, de déterminer une forme autre que moyenne, pas très éloignée en fin de compte d'une approximation sphérique si on accepte de ne pas donner un bord net aux surfaces atomiques. Mais surtout, que l'on prenne une option ou l'autre laisse probablement des incertitudes quant aux détails de la structure mais conduit au même type de squelette structural et aux mêmes types d'agrégats atomiques imposés par l'isomorphisme local des configurations équivalentes.

C'est de toute manière un point sur lequel l'expérience nous contraint à spéculer, librement certes, mais sans espoir de conclure pour le moment. La rapide décroissance des intensités diffractées en fonction de \mathbf{G}_\perp induit des effets de troncature draconienne sur la détermination des surfaces atomiques *via* leurs transformées de Fourier $\Gamma(\mathbf{G}_\perp)$; il en résulte des oscillations et un adoucissement des bords. On peut calculer que « l'épaisseur de peau » ΔR_\perp perturbée par ces effets de troncature est de l'ordre de : $\Delta R_\perp \approx \frac{0,4 \times 2\pi}{|\mathbf{G}_\perp|_{\max}}$ où $|\mathbf{G}_\perp|_{\max}$ correspond à la plus grande distance explorable expérimentalement dans l'espace réciproque perpendiculaire. On va assez bien jusque $|\mathbf{G}_\perp| \leq 1,5 \text{ \AA}^{-1}$; on peut rêver d'aller jusqu'au double de cette valeur grâce aux faisceaux intenses disponibles ou à venir et à une nouvelle amélioration des échantillons, cela donne ΔR_\perp compris entre 1,5 et 0,75 Å et un flou de l'ordre de 20 % sur les bords des surfaces atomiques ! Il faut donc attendre des jours meilleurs pour voir ces détails... et s'en passer en attendant !

5.3 La structure du quasicristal AIPdMn : ce qu'on peut en dire

Le système AIPdMn permet de préparer des échantillons quasicristallins de qualité optimale. La fusion presque congruente de l'alliage évite le passage par une

opération de trempe rapide du liquide (comme c'est le cas pour l'autre quasicristal « parfait » AlFeCu) et il est possible de faire croître de gros quasicristaux comme il sera expliqué au chapitre 3. La qualité (quasi)cristalline de ces échantillons est comparable à celle des meilleurs monocristaux de silicium. Enfin, des mesures de diffraction bénéficient de possibles effets de contraste variable sur le manganèse (neutrons) et sur le palladium (neutrons *versus* rayons X et diffusion aux rayons X anormale). Il est donc difficile d'espérer mieux.

La structure de base dans l'hyperespace à 6 dimensions pour ce système est cubique (ce qui est la règle avec un quasicristal icosaédrique) avec un paramètre $a_6 = 6,4521 \text{ \AA}$. Mais l'ordre chimique introduit une surstructure de paramètre $2a$ ainsi qu'il est schématisé sur la figure 2.16.

Les approximations sphériques des surfaces atomiques dans $R_{3\perp}$ sont représentées en coupe sur la figure 2.17 ; elles peuvent être décrites de la façon suivante :

- un volume en « pelures d'oignon » sur les nœuds pairs n_0 (000000) du 6-cube avec un cœur de Mn (rayon $0,83a_6$), une « pelure » intermédiaire de Pd (jusqu'à $1,26a_6$ d'épaisseur) et une « croûte » de Al (allant jusqu'à $1,5a_6$) ;

- une sphère de rayon $1,64a_6$ sur les nœuds impairs n_1 (100000) du 6-cube avec un noyau de Mn (rayon $0,52a_6$, τ fois plus petit que sur n_0) et une « chair » de Al ;

- une perle de Pd (rayon $0,71a_6$) aux centres impairs bc_1 du 6-cube ($0,5 [311111]$) (il n'est pas clair si quelque chose existe ou non en bc_0).

La coupe de cette structure par l'espace physique fournit la distribution des atomes pour le quasicristal, avec certaines certitudes et quelques zones d'ombre.

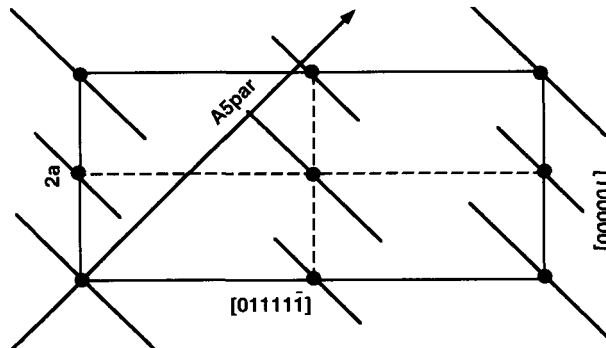


Fig. 2.16. Cellule élémentaire de la surstructure de paramètre $2a_6$ dans l'hyperespace pour le quasicristal AlPdMn, vue dans un plan miroir d'ordre 5 du 6-cube. Les nœuds (000000) et (100000) ne sont pas équivalents.

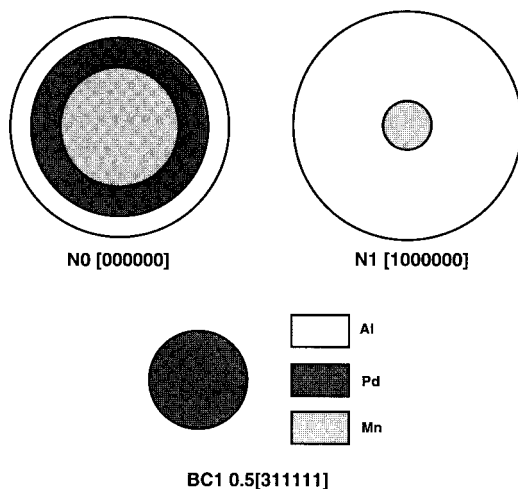


Fig. 2.17. Position, taille et nature « chimique » des surfaces atomiques de AlPdMn dans leurs approximations sphériques. Coupe dans l'espace perpendiculaire.

On peut affirmer que le résultat représente 80 à 90 % de la « vérité » et que les aspects fondamentaux de l'édifice sont bien décrits. Le quasicristallographe est un peu dans la même situation que le structuraliste des protéines de grande taille : tous deux doivent se satisfaire d'une image mal résolue de la réalité. En ce qui concerne le quasicristal AlPdMn, cette image « basse résolution » révèle des règles de construction de la structure qui sont étonnamment simples, avec des effets d'ordre géométrique et chimique tout à fait stricts.

L'ingrédient géométrique de base de cette structure est un amas de 50 ou 51 atomes ayant les deux couches extérieures d'un icosaèdre de Mackay (un icosaèdre dit « grand » et un icosidodécaèdre formant un ensemble ou couche presque sphérique) mais où le « petit » icosaèdre central est remplacé par des « débris » de dodécaèdres que nous avons choisi, arbitrairement, de représenter par un cube (centré ou non). L'ensemble a environ 10 Å de diamètre ; il est représenté sur la figure 2.18 et on lui a attribué le nom de pseudo-icosaèdre de Mackay (PIM).

On constate aussi qu'il existe au moins deux types de PIM que l'on appellera PIM-A et PIM-T. Les PIM-A ont 6 Mn et 6 Pd sur les sites du grand icosaèdre et 39 Al ailleurs. Les PIM-T sont moins clairement identifiés mais pourraient avoir 20 Pd sur la couche externe, répartis, autant que faire se peut, pour ne pas être en premiers voisins les uns des autres, le reste, soit 31 atomes, étant de l'aluminium. La densité des PIM est de 0,064 atomes/Å³, ce qui est proche des valeurs mesurées sur l'alliage. La composition des PIM, comme la géométrie de

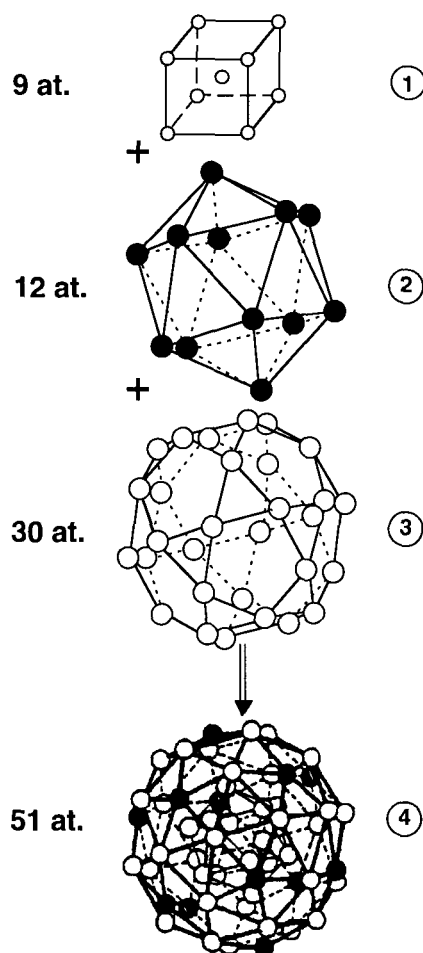


Fig. 2.18. Couches atomiques successives constituant un pseudo-icosaèdre de Mackay (PIM).

leurs cœurs, ne peut pas être obtenue avec précision à partir des données de diffraction. Nous verrons plus loin que les compositions proposées ici permettent de tenir compte du caractère auto-similaire de la structure globale.

L'examen de cette structure globale montre par ailleurs qu'il existe des plans atomiques denses parfaitement ordonnés (Fig. 2.19).

Sur une vue agrandie d'un de ces plans denses, représenté à la figure 2.20, on voit des anneaux de 10 atomes qui sont en fait les sections équatoriales des PIM.

On peut réaliser que les PIM se combinent de façon autosimilaire pour reproduire un « super PIM » de rayon τ^3 plus grand où les sites sont occupés

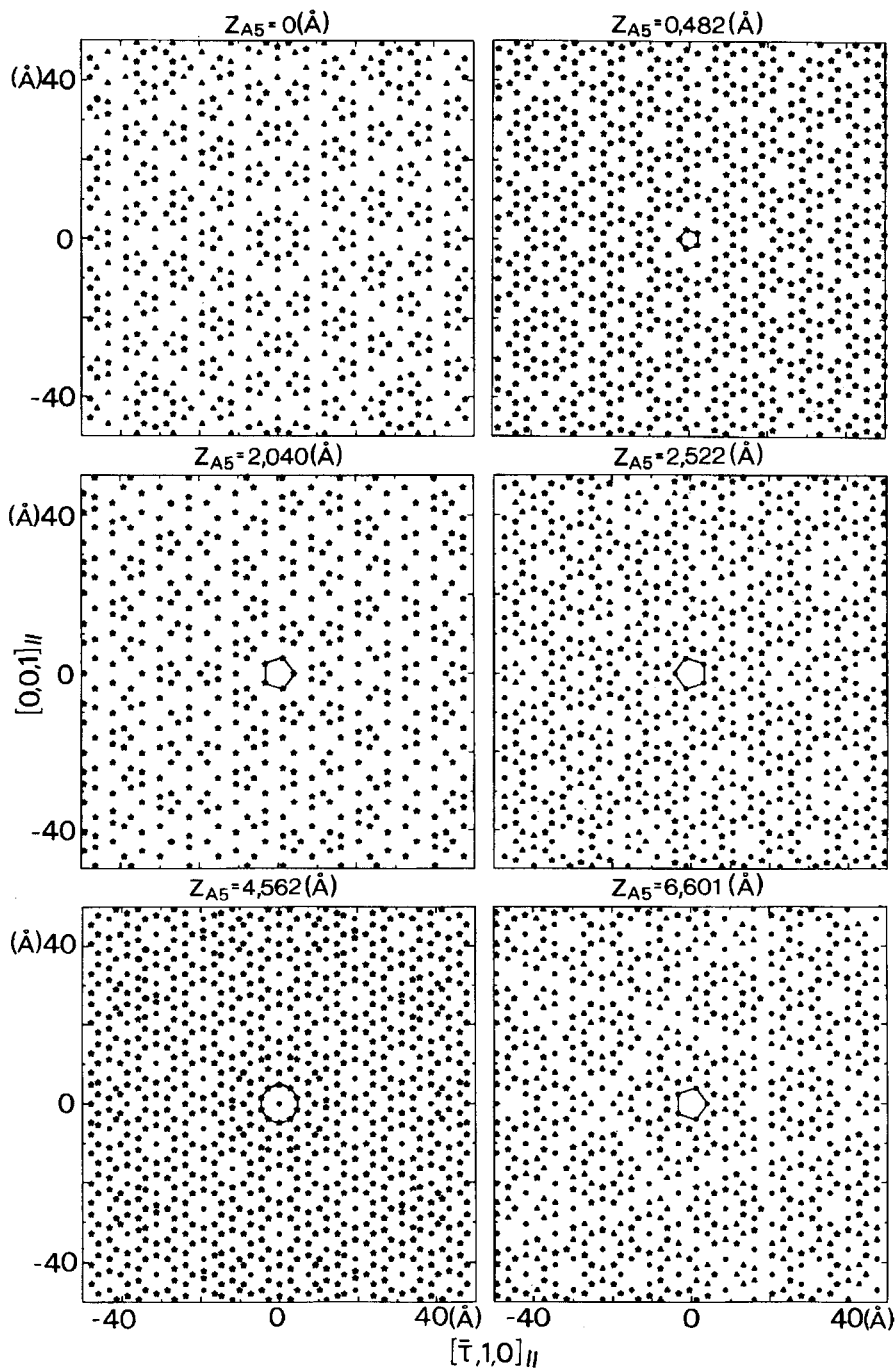


Fig. 2.19. Série de six plans atomiques successifs, coupés dans la structure de AlPdMn, perpendiculairement à un axe d'ordre 5. On note des « anneaux » qui viennent des sections de la couche extérieure des PIM ((*) Al, (▲) Pd, (●) Mn).

par des PIM élémentaires. Le « cube » interne des PIM n'apparaît pas dans la structure inflatée ; il est remplacé par une couche intermédiaire (rayon inflaté par τ^2) de 20 PIM élémentaires placés sur les sites d'un dodécaèdre et qui se recouvrent partiellement. On peut calculer que cela conserve bien la densité (voir par exemple C. Janot⁽¹⁹⁾). On peut ensuite continuer à développer la structure par cette double inflation τ^3 (non recouvrante) et τ^2 (recouvrante). La figure 2.21 montre le PIM « supergéant » d'environ 180 Å de diamètre résultant de deux étapes d'inflation.

La construction de la structure d'un quasicristal apparaît donc comme à peine plus difficile que celle d'un cristal. Dans les deux cas on part d'un « motif atomique » ou amas ; pour le cristal, cet amas est « recopié » à l'identique dans les cellules périodiques de sa structure ; pour le quasicristal, l'amas sert à définir à la fois un squelette et la décoration de ce squelette : on agrandit le squelette par étapes successives et, à chaque étape, on place sur ses sites des

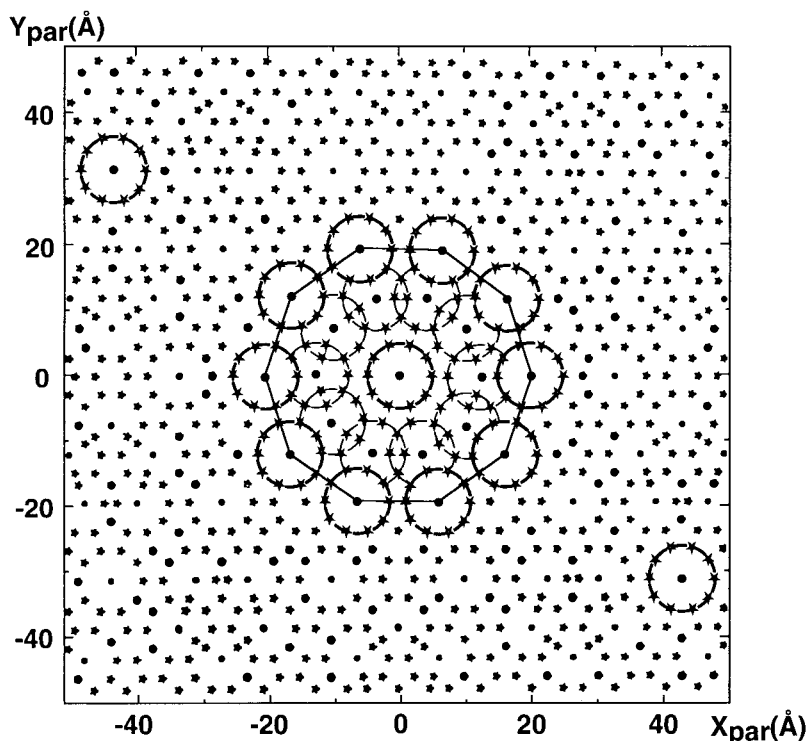


Fig. 2.20. Autour d'un PIM central, on voit un anneau de 10 PIM identiques distribués suivant une géométrie autosimilaire (inflation τ^3). La partie intermédiaire est remplie par des PIM « recouvrants » distribués sur une couche de rayon τ^2 fois celui d'un PIM.

(19) Janot C., *Phys. Rev. B* 53 (1996) 181 et *J. Phys. Cond. Matter* 9 (1997) 1493.

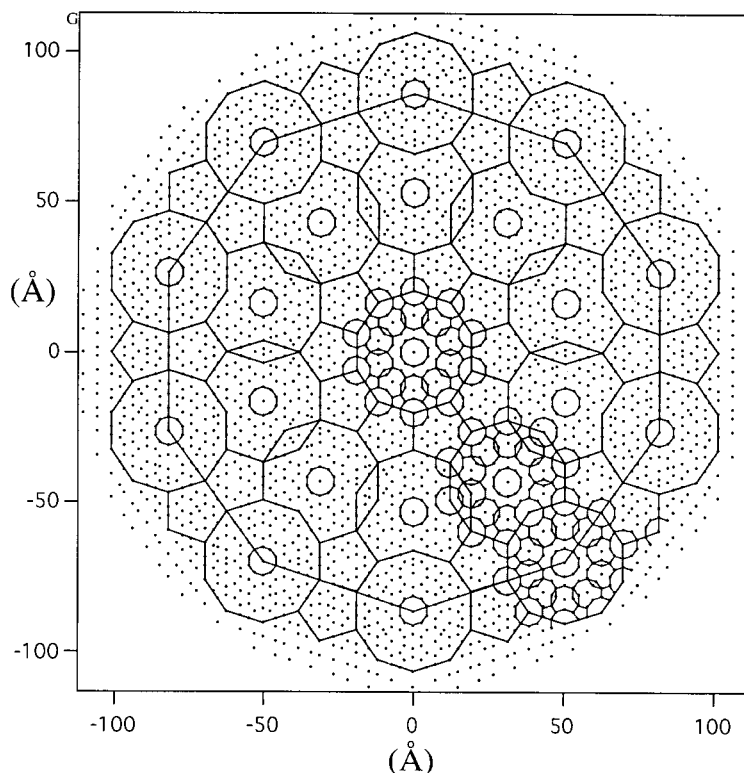


Fig. 2.21. Section plane de la structure du quasicristal AlPdMn, identique à celle de la figure 2.20, mais développée jusqu'à la deuxième étape d'inflation.

amas obtenus à l'étape d'agrandissement précédente (le rapport d'agrandissement reste le même à chaque étape) et on remplit les vides par des PIM recouvrants.

Nous expliquerons au chapitre 4 de cet ouvrage que ce type de structure ne peut se développer qu'à condition de présupposer une stabilité particulière des PIM. Cela confère aussi à l'ensemble, et nous argumenterons sur ce point, un caractère plus proche de celui d'un solide « moléculaire » que d'un alliage métallique. Nous introduirons alors un modèle d'états hiérarchisés rendant bien compte des propriétés.

De nombreuses expériences ont permis de confirmer sans ambiguïté les déductions, faites à partir des études de diffraction, sur l'existence majoritaire des PIM dans la structure des quasicristaux icosaédriques. On peut illustrer ce propos par la figure 2.22 qui reproduit une image obtenue par rétrodiffusion quasiélastique d'un faisceau d'électrons incident parallèle à un axe d'ordre 5,

avec un monograin macroscopique (plusieurs millimètres) d'un quasicristal AlPdMn. Cette méthode d'observation (appelée « Secondary-Electron Imaging », SEI, en anglais) permet de visualiser directement les projections centrales des vecteurs reliant un atome de référence à ses voisins dans un amas de base de la structure, à condition que cet amas soit l'élément unique, ou très prépondérant, de l'édifice global et s'y répète de façon spatialement cohérente sur des distances macroscopiques. On perçoit nettement sur la figure 2.22 une face pentagonale entourée de cinq faces triangulaires, ce qui est bien caractéristique de la coquille extérieure d'un PIM (Fig. 2.18).

Les images obtenues par diffraction de photoélectrons⁽²⁰⁾ sont également très significatives de ce point de vue. La figure 2.23 montre les grandes similitudes qui existent entre les résultats expérimentaux et une simulation faite en supposant que les PIM sont l'ingrédient de base de la structure.

Il faut cependant revenir sur ce qui a été mentionné plusieurs fois au cours de ce chapitre pour corriger la description un peu trop « statique » de la structure qui vient d'être faite. Les figures 2.19 à 2.21 ne sont que des vues « figées »,

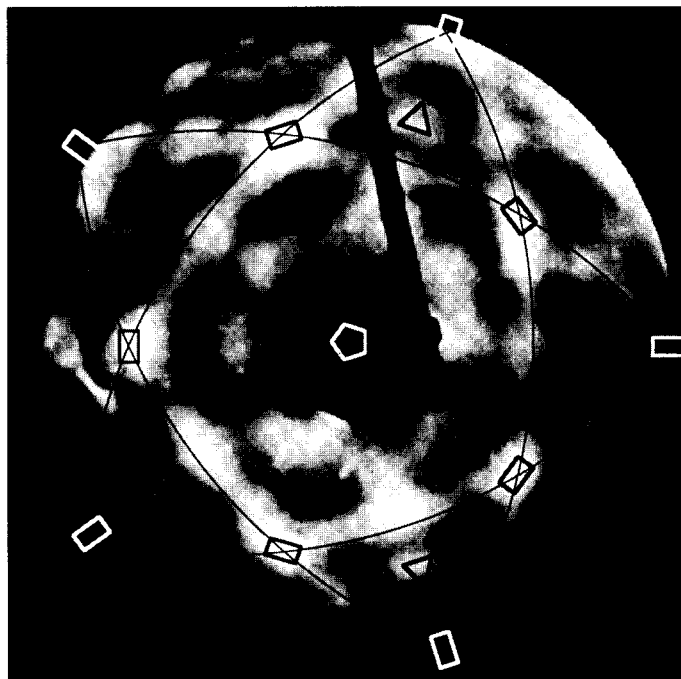


Fig. 2.22. Image d'électrons secondaires obtenue avec un monograin de quasicristal AlPdMn le long d'un axe d'ordre 5 (avec l'autorisation aimable de Manfred Zurbach, ETH Zürich).

(20) Naumovic D. *et al.*, in « New Horizons in Quasicrystals », A.I. Goldman, D.J. Srodelet, P.A. Thiel et J.M. Dubois, Eds. (World Scientific, 1996).

en tout cas partielles, de la réalité. Il faut y ajouter « l'ingrédient » basculons (ou « sauts » de phasons) qui n'a pas pu être pris en compte par l'étude diffractométrique (les pics de Bragg ignorent la diffusion diffuse et « forcent » la structure déterminée à être parfaite !). Les PIM sont bien là ; le développement par inflation de la structure est incontestable ; mais les effets de recouvrement doivent, en se modifiant, permettre d'intégrer toutes les configurations équivalentes par basculons interposés. On retrouve bien sur cet exemple du quasicristal AlPdMn, et sa structure approchée expérimentalement, les deux ingrédients de base introduits plus haut : (i) des zones où les amas ne se recouvrent pas et qui peuvent être considérées comme des plages structurales empruntées aux différentes configurations d'une classe donnée d'isomorphisme local ; (ii) des zones où les amas se recouvrent, dont la configuration d'ensemble peut être facilement modifiée et responsable de désordre statique à basse température et de sauts de phasons quand l'énergie thermique du système le permet.

Une telle description, illustrée ici sur un seul exemple, s'applique aussi au cas du système AlFeCu et est certainement générique au sens où elle s'intègre bien aux schémas généraux de la structure des quasicristaux.

Tels qu'ils se présentent, en tout cas, les résultats obtenus interdisent de continuer à déclarer qu'on ne connaît rien à la structure des quasicristaux !

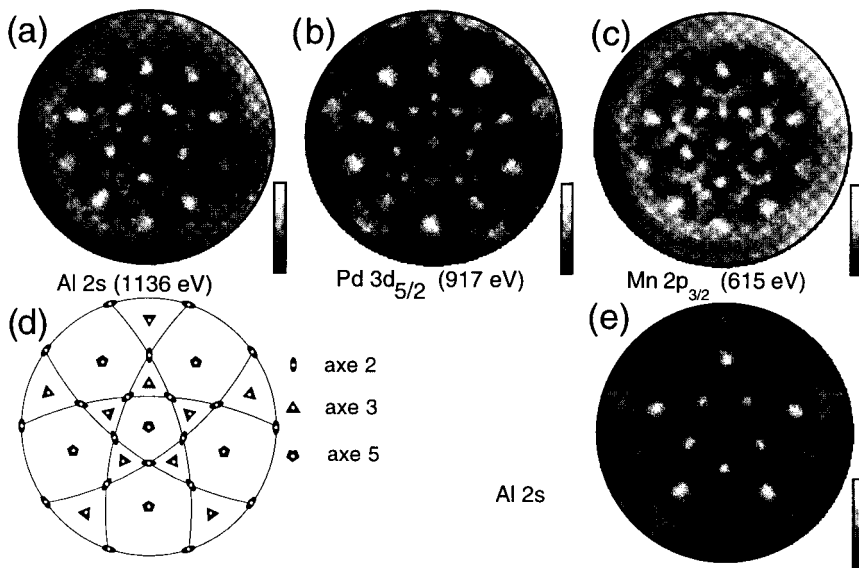


Fig. 2.23. Intensités des photoélectrons diffractés à partir des émissions Al2s (a), Pd3d (b) et Mn2p (c) représentées en projections stéréographiques. La projection stéréographique des symétries icosaédriques est montrée en (d) pour comparaison. La simulation de Al2s pour un PIM est présentée en (e) (avec la permission de D. Naumovic, Université de Fribourg).

La métallurgie des quasicristaux

*« Sans technique, un don n'est rien
qu'une sale manie »*

Georges Brassens

1. Introduction

À l'opposé des difficultés soulevées par la compréhension de la structure, le comportement thermodynamique des quasicristaux a fini par s'avérer tout à fait classique. Les premiers quasicristaux Al-Mn étaient produits par solidification ultra-rapide depuis l'état liquide à des vitesses de refroidissement dépassant 10^6 K.s^{-1} . Comme tous les intermétalliques qui subissent un tel traitement, ces alliages se trouvaient piégés à la température ambiante dans un état métastable et évoluaient ensuite vers un état plus stable sous l'effet d'une élévation de température. Ils se transformaient au chauffage en un mélange de phases cristallines bien connues. Pendant les quelques années qui ont suivi la découverte, les chercheurs ont cru que cette caractéristique s'appliquait à tous les quasicristaux. Ils les ont ainsi rattachés à un état intermédiaire entre l'état vitreux et l'état cristallin, ce qui s'accordait d'ailleurs comme nous l'avons déjà vu avec les données de diffraction disponibles à l'époque. Cette interprétation, assez commode parce que suffisamment imprécise, a dû changer radicalement en 1987-1988 lorsque A.P. Tsai a publié une série d'articles démontrant l'existence de quasicristaux stables, associés à des diagrammes de phases bien définis, dans les systèmes Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co, Al-Co-Ni, Al-Pd-Mn. Un quasicristal stable a aussi été trouvé peu de temps après dans les alliages Ga-Mg-Zn. En fait, le pas décisif avait été franchi l'année précédente lorsque B. Dubost et ses collaborateurs du Centre de Recherche de Péchiney avaient préparé des monocristaux icosaédriques par solidification lente d'un alliage Al-Li-Cu liquide. Ces cristallites, qui diffractaient le rayonnement comme les quasicristaux Al-Mn, présentaient des facettes définissant un polyèdre du groupe de l'icosaèdre (voir la Fig. 1.28). Il ne pouvait donc s'agir que d'un quasicristal même si l'étude approfondie qui a suivi a révélé la présence de nombreux défauts de structure. Il se vérifiait ainsi pour la première fois que les quasicristaux peuvent être préparés

par des techniques de métallurgie classique et que ces objets, qui constituent un état stable du système à la composition en question, appartiennent à des diagrammes de phases au sens habituel.

Cela étant, l'étude métallurgique des quasicristaux a d'abord mis au jour un foisonnement de morphologies et de structures. Depuis la découverte de D. Shechtman, les intermétalliques les plus étudiés sont sans nul doute les quasicristaux et tout particulièrement l'alliage Al-Cu-Fe et ses dérivés. Nous ferons une incursion dans ce monde, non pas pour en décrypter en détail la zoologie, mais pour en faire apprécier simplement la richesse. Nous nous apercevrons à cette occasion qu'un quasicristal peut en cacher un autre ou plus exactement qu'il est facile de confondre un quasicristal et un approximant si les méthodes d'étude ne sont pas adaptées. La nature pourtant ordonne les choses avec rigueur : il existe des quasicristaux à 3 dimensions, à 2 dimensions, à 1 dimension ou encore des cristaux approximants ou même des cristaux à petite maille mais avec des défauts rangés de façon aperiodique. Nous en montrerons quelques exemples.

En fait, tous ces arrangements complexes d'atomes pourraient bien naître dans l'état liquide, ou du moins être précédés par la constitution dans l'alliage liquide d'agrégats icosaédriques qui survivraient à la transition liquide-solide pour initier la croissance de la structure quasicristalline. Cette idée, vieille d'un demi-siècle, traduit bien le fait que le meilleur rapport surface sur volume est obtenu pour des atomes identiques (ou presque) avec l'icosaèdre et les polyèdres de même symétrie. Ceux-ci ont donc une forte probabilité d'être les germes critiques qui amorcent la solidification. Nous verrons qu'il existe effectivement des données expérimentales qui étayaient cette hypothèse puis nous observerons en direct la formation d'une phase quasicristalline. Celle-ci, Al-Cu-Fe, ne se forme pas directement à partir du liquide mais plutôt à partir d'une phase solide déjà élaborée à plus haute température et du liquide résiduel. Ce type de croissance, appelé péritectique, est fréquent dans les intermétalliques à base d'aluminium et général dans le cas des quasicristaux. En inversant le sens de la température, on dit que la fusion est non congruente : le solide fond en donnant un autre solide et un liquide, tous trois de compositions différentes. Un système échappe presque à cette règle. Il s'agit de la phase icosaédrique Al-Pd-Mn dont la fusion est presque congruente ce qui, entre autres conséquences importantes, permet de faire croître des monocristaux. C'est d'ailleurs le seul alliage connu à ce jour qui autorise la fabrication de monocristaux de grande dimension et de qualité structurale comparable à celle des cristaux classiques.

Il nous faudra alors revenir sur la conception précédente de l'état liquide et tenir compte de la réalité des diagrammes de phase. Une constante émergera de cette incursion dans ce domaine de la thermodynamique : la zone de composition où existe dans le diagramme un état stable quasicristallin est toujours

associée à une concentration électronique bien précise. Autour de cette région, s'étendent d'autres zones de concentration électronique bien définie et peu différente qui correspondent aux composés approximants. Cette évolution traverse une série de structures, par saut de proche en proche. Ce phénomène est bien connu dans les alliages métalliques classiques comme les laitons Cu-Zn ou les Al-Cu qu'on appelle des alliages de Hume-Rothery.

Chaque méthode de préparation oriente la sélection du type de quasicristal pour un alliage donné parmi les diverses formes disponibles. Elle est responsable aussi de la qualité (de l'extension) de l'ordre icosaédrique, des fluctuations chimiques locales ou étendues sans oublier la pureté et ses conséquences sur les propriétés. Nous les examinerons sous leurs diverses variétés technologiques, au laboratoire ou dans l'industrie, et nous ferons un détour vers certaines des belles études qui ont été consacrées récemment à la maîtrise de la perfection structurale et de la composition des échantillons quasicristallins.

Enfin, les quasicristaux comme les autres intermétalliques évoluent sous l'effet des paramètres extérieurs, température et pression, ou parce qu'ils ont été piégés dans un état désordonné lors de leur histoire antérieure. Ces transformations de phases ont été étudiées dans plusieurs alliages. Elles ont confirmé l'intérêt des techniques de cristallographie à haute dimension pour unifier la compréhension des quasicristaux et des approximants associés par la transition. Le transport atomique à longue distance joue bien sûr un rôle central dans certaines transformations mais il n'intervient pas dans les transitions qui appliquent par cisaillement le réseau du quasicristal sur celui de son approximant. Il commence à être étudié pour son intérêt propre et nous nous y arrêterons quelques instants.

2. Les vrais quasicristaux et les cristaux qui leur ressemblent

2.1. Richesse et diversité

Avant d'aller plus loin dans l'exposé, aussi peu technique que possible, des connaissances métallurgiques indispensables pour préparer et contrôler les structures quasicristallines, laissons-nous aller pendant quelques pages encore à la contemplation de la richesse et de la diversité des morphologies de croissance et des signatures cristallographiques.

Les premiers alliages Al-Mn, métastables il est vrai, ont été préparés de plusieurs manières différentes. L'une d'entre elle, qui est détaillée plus loin, consiste à refroidir très brutalement (en un millième de seconde environ) une fine pellicule, de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, de l'alliage

initialement à l'état liquide. Dans un alliage assez dilué en manganèse, de composition Al_{17}Mn en nombres d'atomes, on constate qu'il existe de petites régions quasicristallines isolées dans la matrice d'aluminium métallique résiduelle. Cette matrice peut être éliminée par polissage dans un bain électrolytique adapté. On peut alors observer directement la morphologie de ces quasicristaux à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). C'est ainsi que l'on voit (Fig. 3.1) de véritables fleurs, minuscules mais parfaitement formées, avec des pétales de dimensions inférieures à $1\ \mu\text{m}$. Ces fleurs font mieux que les fleurs naturelles puisqu'elles présentent six directions d'arrangement pentagonal des pétales (trois seulement sont visibles sur la photographie). De fait, cet arrangement correspond bien aux éléments de symétrie du groupe ponctuel de l'icosaèdre (Fig. 3.2).

D'autres morphologies de croissance ont pu être étudiées lorsque des quasicristaux stables ont été découverts. Nous en avons déjà rencontré des exemples au fil des deux premiers chapitres. Cet aspect a fait l'objet d'études spécifiques, notamment pour les monograins de phase icosaoédrique Al-Pd-Mn dont nous décrirons la technique de fabrication dans le paragraphe 4.6. Il est possible également de découvrir de tels monograins sur la paroi des cavités de retrait qui



Fig. 3.1. Bouquet de quasicristaux formés dans un alliage assez pauvre en manganèse (Al_{17}Mn). La matrice d'aluminium au sein de laquelle les fleurs ont poussé a été retirée par dissolution électrolytique. Il n'en subsiste qu'un fragment qui constitue la branche. L'observation est effectuée au microscope électronique à balayage avec le grossissement indiqué par la barre blanche en bas de l'image (permission de H.U. Nissen *et al.*, Philos. Mag. B 57 (Taylor and Francis, 1988) p. 587).

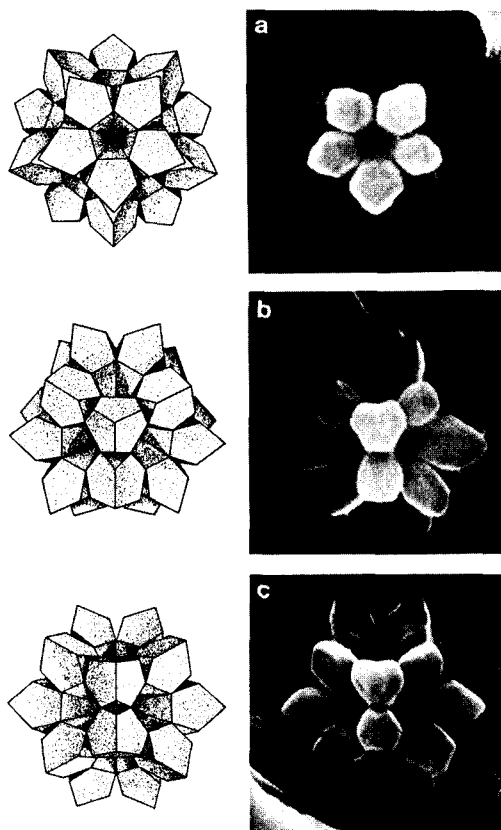


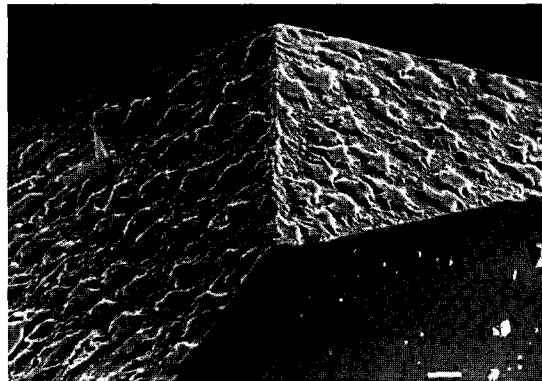
Fig. 3.2. Comparaison entre les fleurs de quasicristal observées au MEB et un assemblage à symétrie icosaédrique de 20 pétales dont les extrémités se caractérisent par un faciès de croissance à facettes pentagonales. Chaque arrangement est disposé pour présenter perpendiculairement au plan de la figure un axe 5 (en haut), un axe 3 (au milieu) et un axe 2 (en bas) (permission de H.U. Nissen *et al.*, *Philos. Mag. B* 57 (Taylor and Francis, 1988) p. 587).

apparaissent lors de la solidification de lingots assez volumineux. Comme prévu par les fondateurs de la cristallographie au début de ce siècle pour les cristaux habituels, les facettes de croissance de ces grains correspondent aux plans denses de l'empilement atomique. C'est ainsi que les phases icosaédriques des alliages Al-Cu-Fe et Al-Pd-Mn donnent des cristaux sous forme de dodécaèdre pentagonal, donc terminés par des facettes perpendiculaires aux axes d'ordre 5. Les études cristallographiques exposées au précédent chapitre montrent que les plans denses sont effectivement orientés de cette manière. En revanche, la phase icosaédrique Al-Li-Cu forme des monograins tricontaédriques, dont les faces sont orientées perpendiculairement aux axes d'ordre 2 comme le sont aussi les plans atomiques les plus denses.

L'étude détaillée au MEB de ces facettes de croissance donne des résultats intéressants. On constate ainsi que ces surfaces sont lisses dès lors que la composition du lingot est proche de la stœchiométrie du quasicristal. Si tel n'est pas le cas, la surface présente au contraire des terrasses et des marches d'épaisseur uniforme (Fig. 3.3). L'écart de composition entre le quasicristal et le reste de l'alliage impose en réalité une différence de potentiel chimique $\Delta\mu$. À partir des modèles thermocinétiques de la croissance (voir par exemple



(a)

— 10 μm 

(b)

— 10 μm

Fig. 3.3. Observations au MEB de la surface d'un monograin icosaédrique obtenu à partir d'un alliage de composition nominale proche de celle du quasicristal (a) – les facettes de croissance sont lisses – et à partir d'un alliage nettement enrichi en Mn et appauvri en Pd (b). Les terrasses de croissance, d'épaisseur uniforme, sont bien visibles (permission de H.U. Nissen et C. Beeli, *Philos. Mag. B* **68** (Taylor and Francis, 1993) p. 487).

J. Toner⁽¹⁾), on attend que la hauteur des terrasses varie comme $\Delta\mu^{-1/3}$. Lorsque la différence de composition entre le lingot et le grain est faible ou nulle, ce terme diverge et on prévoit donc des facettes de croissance lisses, comme l'observation le confirme effectivement. La vitesse de croissance doit être particulièrement réduite pour la même raison. Cette donnée peut être évaluée à partir de mesures de la dimension des cristallites et de la durée de la solidification. Appliqué au cas de la phase icosaédrique Al-Pd-Mn, on trouve ainsi que cette vitesse est très faible pour l'alliage de composition nominale et qu'elle augmente avec $\Delta\mu$, c'est-à-dire avec l'écart à la composition stœchiométrique. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point. Lorsqu'il existe une différence de potentiel chimique, l'apparition des terrasses nécessite une différence minimale (critique) de $\Delta\mu$ qui varie avec la température en $T^{-3/2}$ et donne à toutes les terrasses la même élévation.

De petites cavités débouchent à la surface des facettes de croissance (Fig. 3.4). On pense qu'elles sont dues pour l'essentiel à l'accumulation des gaz dissous dans l'aluminium. Elles sont tout d'abord sphériques à haute température puis acquièrent elles-mêmes une forme facettée lors du refroidissement du cristal. À l'équilibre, la morphologie la plus fréquente est celle du polyèdre {4, 6, 10}, constitué de faces carrées, hexagonales et décagonales orientées respectivement selon les axes d'ordre 2, 3 et 5 de l'icosaèdre. Cette forme ainsi que l'extension relative de l'aire des facettes correspondent à la minimisation de l'énergie de surface du monograin dont elles représentent la morphologie à l'équilibre complet.

Des morphologies de croissance très différentes sont observées pour d'autres choix de métaux de transition. Ainsi, dans les lingots Al-Cu-Co, on trouve de

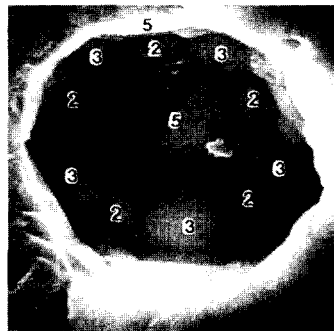


Fig. 3.4. Exemple de cavité polyédrique découverte à la surface d'un monograin AlPdMn icosaédrique. Les directions des axes 2, 3 et 5 sont indiquées par des chiffres. On distingue bien des facettes carrées, hexagonales et décagonales (permission de H.U. Nissen et C. Beeli, *Philos. Mag. B* **68** (Taylor and Francis, 1993) p. 487).

(1) Toner J., *Phys Rev. Lett.* **64** (1994) 930 ; *Phys Rev. B* **43** (1991) 915.

longues aiguilles à section décagonale (Fig. 3.5). Ces aiguilles correspondent à la phase décagonale, c'est-à-dire à un empilement périodique de couches apériodiques d'atomes espacées de 4,1 Å. Dans d'autres alliages, cette période vaut 8,2 Å ou 12,4 Å ou encore 16,4 Å, c'est-à-dire une, deux ou trois fois la période minimale de 4,1 Å qui correspond de fait à une « épaisseur » de deux couches atomiques. L'étude cristallographique de ces cristaux montre que ces couches sont alternativement planes et corruguées (elles ont une « épaisseur » de l'ordre de 1 Å). À première vue, l'organisation atomique dans ces couches ressemble beaucoup à un pavage de Penrose. Les couches successives sont décalées angulairement de $\pi/10$ ce qui confère à l'axe périodique une symétrie de rotation d'ordre 10. Cette organisation s'installe plus lentement que l'empilement selon la direction périodique comme le démontre la forme très allongée des aiguilles. Cette même morphologie en aiguilles effilées se retrouve pour certaines compositions particulières des alliages Al-Cu-Fe-Cr ou Al-Cu-Mn ou encore Al-Cu-Cr. Un examen attentif au microscope électronique à transmission montre pourtant qu'il s'agit là non pas d'une phase quasicristalline au sens strict mais d'un cristal approximant de grande maille. Les plans d'empilement périodiques se répètent tous les 12,4 Å comme dans une phase décagonale de période triple (3 fois 4,1 Å). L'extension de la maille unitaire dans le plan d'empilement est plus grande encore : $a = 23,6$ Å, $b = 32,4$ Å, de sorte qu'il est impossible de distinguer cette structure périodique de celle de la phase décagonale véritable si on ne dispose que de la diffraction de poudre des rayons X sur une installation de laboratoire.



Fig. 3.5. Aiguilles décagonalaires de phase décagonale Al-Cu-Co. La longueur de ces aiguilles peut dépasser le millimètre (permission de K.H. Kuo, *Materials Chemistry and Physics* 39, copyright 1994, p. 1, avec la permission de « Elsevier Science S.A., P.O. Box 564, 1001 Lausanne, Suisse »).

L'association d'une phase quasicristalline, icosaédrique ou décagonale, avec un ou plusieurs composés cristallins à grande maille est une observation de portée générale. Ainsi, la phase icosaédrique i-AlLiCu voisine la phase cubique R-Al₅Li₃Cu ($a = 13,91 \text{ \AA}$) de composition presque identique, la phase icosaédrique i-AlMnSi est à rapprocher du composé cubique simple α -AlMnSi ($a = 12,68 \text{ \AA}$), la phase décagonale Al₄Mn des composés hexagonaux λ -Al₄Mn et μ -Al₄Mn de même composition, la phase icosaédrique i-AlPdMn coexiste avec le composé orthorhombique ξ -Al₇₄Pd₂₂Mn₄ ($a_\xi = 20,32 \text{ \AA}$, $b_\xi = 16,5 \text{ \AA}$, $c_\xi = 14,76 \text{ \AA}$) de composition assez proche. De même, la phase décagonale Al₇₀Mn₁₇Pd₁₃ jouxte le composé Al₁₁(Mn, Pd)₄ qui est isostructural de la phase orthorhombique Al₃Mn ($a = 14,8 \text{ \AA}$, $b = 12,42 \text{ \AA}$, $c = 12,59 \text{ \AA}$) décrite en 1961 par Taylor⁽²⁾. Le système Al-Cu-Cr est peut être plus riche encore puisqu'il est possible de préparer par trempe rapide une phase icosaédrique et deux phases décagonales, l'une de 12,4 Å de périodicité d'empilement, soit 3 fois 4,1 Å, l'autre de 37,2 Å, soit 9 fois 4,1 Å (Fig. 3.6). Ces phases sont respectivement associées à un composé cubique centré semblable à la phase α -AlMnSi déjà mentionnée et à une série de composés orthorhombiques dont l'un des paramètres de maille (à savoir b) correspond à la périodicité d'empilement ($b_1 = 12,4 \text{ \AA}$ ou $b_2 = 37,2 \text{ \AA}$) et les deux autres (a, c) se déduisent d'un composé à l'autre par multiplication ou division par τ^n ($n = 1, 2, 3, 4$). On a ainsi :

$$\begin{array}{lll}
 \text{composé } O_1 & a_1 = 14,2 \text{ \AA} & b_1 = c_1 = 12,4 \text{ \AA} \\
 \text{composé } O_2 & a_2 = a_1\tau = 23,7 \text{ \AA} & b_1 \quad c_2 \approx c_1\tau^{-1} = 7,8 \text{ \AA} \\
 \text{composé } O_3 & a_3 = a_1\tau^3 = 61,4 \text{ \AA} & b_2 \quad c_3 \approx c_1\tau = 19,7 \text{ \AA} \\
 \text{composé } O_4 & a_4 \approx a_1\tau = 24,0 \text{ \AA} & b_2 \quad c_4 = c_1\tau^2 = 33,0 \text{ \AA} \\
 \text{composé } O_5 & a_5 \approx a_1\tau^4 = 94,2 \text{ \AA} & b_2 \quad c_5 \approx c_1\tau = 20,4 \text{ \AA} \\
 \text{composé } O_6 & a_6 \approx a_1\tau^3 = 61,1 \text{ \AA} & b_1 \quad c_6 \approx c_1\tau^4 = 84,1 \text{ \AA}
 \end{array} \quad (3.1)$$

La structure avec $a = a_1\tau^2 = 37,2 \text{ \AA}$ et $c = c_1 = 12,4 \text{ \AA}$ n'a pas été trouvée dans ce système mais elle existe par exemple dans les alliages Al-Cr-Si. On réalise aisément que les rapports de longueur des paramètres de maille a et c parcourent la suite des coefficients de la série de Fibonacci (1/0, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, etc.), ce qui permet aussi d'ordonner les composés. On a ainsi pour la liste ci-dessus :

$$\begin{array}{ll}
 O_1 : & (a_1, c_1) \rightarrow (1/1 ; 1/1) \\
 O_2 : & (a_2, c_2) \rightarrow (2/1 ; 1/0) \\
 O_3 : & (a_3, c_3) \rightarrow (5/3 ; 2/1) \\
 O_4 : & (a_4, c_4) \rightarrow (2/1 ; 3/2) \\
 O_5 : & (a_5, c_5) \rightarrow (2/1 ; 8/5) \\
 O_6 : & (a_6, c_6) \rightarrow (8/5 ; 5/3)
 \end{array} \quad (3.2)$$

(2) Taylor, *Acta Crystallographica* **14** (1961) 84.

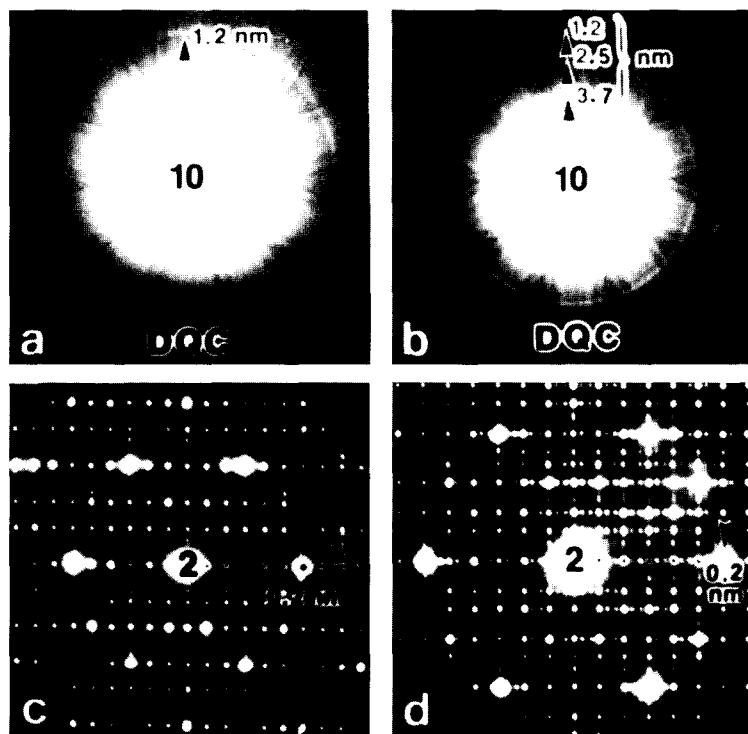


Fig. 3.6. Clichés de diffraction électronique correspondant aux deux phases décagonales qui apparaissent dans l'alliage $\text{Al}_{67}\text{Cr}_{15}\text{Cu}_8$ trempé rapidement. La figure est perpendiculaire à un axe d'ordre 2, il y a un autre axe 2 selon la direction verticale et l'axe d'empilement périodique A_{10} est placé horizontalement. Sur cet axe, le spot intense marqué d'une flèche correspond à la distance moyenne entre deux couches d'atomes soit 2,1 Å environ. Il faut 6 spots intermédiaires pour retrouver périodiquement cette intensité selon A_{10} ($b = 12,4$ Å) à gauche tandis qu'il en faut 18 à droite ($b = 37,2$ Å) (permission de J.S. Wu *et al.*, *Philos. Mag. Lett.* **73** (Taylor and Francis, 1996) p. 163).

qui peuvent tous être engendrés par inflations successives d'une maille orthorhombique de base, par exemple à partir de $(a_1; b_1$ ou $b_2; c_1)$. La même description systématique s'applique aux composés à grande maille du système Al-Pd-Mn ou encore des alliages Al-Cu-Fe-Cr qui seront évoqués au § 3.4. On voit ainsi que la phase décagonale, le quasicristal vrai de groupe d'espace $10/mmm$, correspondrait à un cristal orthorhombique de maille gigantesque telle que chaque paramètre a et c soit engendré à l'ordre $n \rightarrow \infty$ de l'inflation par un couple de termes de la série de Fibonacci $F_n/F_{n-1} = \tau$.

Ces structures périodiques sont dites approximantes dans la mesure où elles dérivent du même réseau périodique de haute dimension que le quasicristal, après un cisaillement convenable qui amène 1, 2 ou 3 de ses vecteurs en coïncidence avec l'espace physique par application d'un champ de phasons linéaires (Chap. 2, § 4.4). Comme nous venons de le voir, ceci revient bien à remplacer

τ dans l'indexation de l'espace réciproque par l'un ou l'autre de ses approximations rationnelles de la série de Fibonacci. Nous examinerons la séquence des composés approximatifs de la phase icosaédrique Al-Cu-Fe dans le paragraphe 3.6. On peut également engendrer les approximatifs de la phase décagonale en imposant un champ de cisaillement à un réseau de dimension 5 (4 dimensions pour le plan aperiodique et 1 dimension pour l'empilement périodique). En pratiquant cet exercice (comme l'ont fait M. Audier *et al.*⁽³⁾), on constate qu'un cisaillement qui amène les vecteurs $(0, \bar{1}, \bar{1}, 0, 0)$ et $(\bar{1}, 1, \bar{1}, 0)$ de l'hyperespace dans l'espace physique engendre les vecteurs \mathbf{a}_1 et \mathbf{c}_1 de la maille orthorhombique O_1 (sachant que $(0, 0, 0, 0, 1)$ correspond à \mathbf{b}_1). On obtient alors les relations suivantes entre paramètres de maille :

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{2A(\tau + 2)}{\sqrt{5}} = 14,2 \text{ \AA} \\ b_1 &= 12,4 \text{ \AA} \\ c_1 &= \frac{2A\tau(\sqrt{\tau} + 2)^{1/2}}{\sqrt{5}} = 12,4 \text{ \AA} \end{aligned}$$

où A désigne le paramètre du réseau à quatre dimensions qui indexe le diagramme de diffraction selon l'axe d'ordre 10 de la phase décagonale. De même, pour le composé O_2 on a :

$$\begin{aligned} a_2 &= \frac{2A(2\tau + 1)}{\sqrt{5}} = 23,7 \text{ \AA} \\ c_2 &= \frac{2A(\sqrt{\tau} + 2)^{1/2}}{\sqrt{5}} = 7,8 \text{ \AA} \end{aligned} \tag{3.3}$$

Ces relations simples entre paramètres de maille suggèrent fortement que les structures atomiques sont construites à partir d'un petit nombre d'entités de base, dont le plan d'organisation dépendrait de la composition et de l'histoire thermique. Ces unités peuvent être identifiées dans les composés approximatifs les plus simples, c'est-à-dire ceux qui sont localisés au début de la série d'inflation et dont les coordonnées atomiques peuvent être déterminées par des techniques de cristallographie classique. Ainsi, la structure de la phase Al_3Mn , qui n'est autre que la maille O_1 ci-dessus, est bien connue. Elle est représentée en figure 3.7 selon une projection le long de l'axe b . Les colonnes d'icosaèdres d'aluminium qui la constituent, partie droite de la figure, sont vues dans la partie gauche de la figure par leur section pentagonale. Ces unités pentagonales sont encadrées par des pentagones τ fois plus grands aux sommets desquels se trouvent des atomes de Mn. En suivant les côtés de ces pentagones, on distingue ainsi les constituants élémentaires du pavage du plan, ici des

(3) Audier M. *et al.*, *Philos. Mag. B* 65-5 (1993) 607.

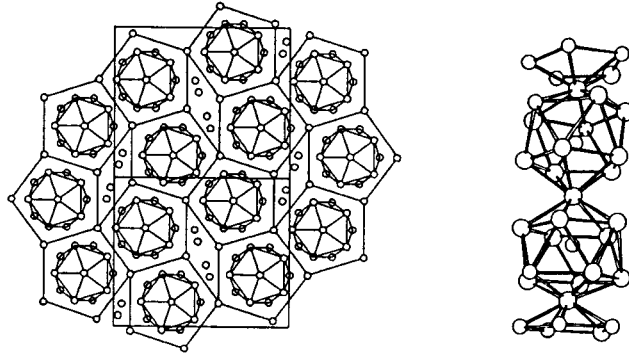


Fig. 3.7. À gauche, projection sur le plan (a, c) de la structure orthorhombique du composé approximant (1/1 ; 1/1) de la phase Al_3Mn (ou encore $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$). Les colonnes d'icosaèdres d'aluminium reliés par leurs sommets à droite sont vues comme deux pentagones tournés de 36° à gauche. Les grands pentagones et les atomes des losanges allongés de gauche ne sont pas dessinés à droite (permission de X.Z. Li *et al.*, *Philos. Mag. B 71* (Taylor and Francis, 1995) p. 1101).

pentagones et des losanges allongés. Ces unités de base, ainsi que des combinaisons plus hardies comme par exemple le pentagramme formé d'un pentagone et de cinq demi-losanges, peuvent être assemblées pour former des briques de base (Fig. 3.8). Seules quatre briques sont nécessaires pour décrire toutes les structures approximantes connues de la phase décagonale. Celles-ci peuvent elles-mêmes former des unités plus grandes par inflation (Fig. 3.8).

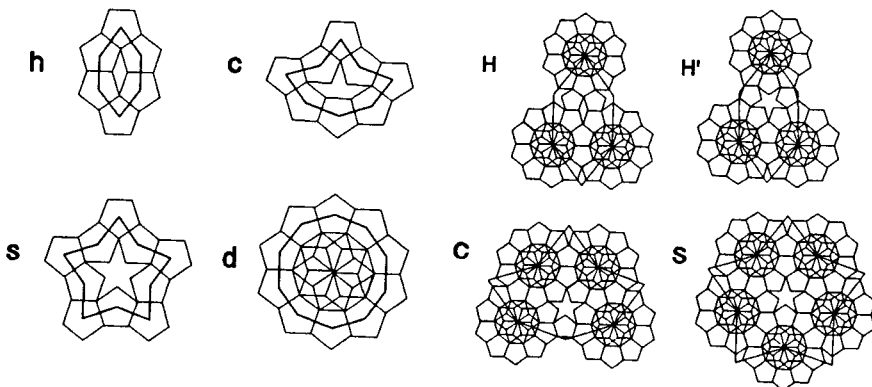


Fig. 3.8. Unités de base nécessaires à la description cristallographique des approximants de la phase décagonale à gauche et leur premier niveau d'organisation par inflation, constituant ainsi des unités de base plus grandes à droite (permission de X.Z. Li *et al.*, *Philos. Mag. B 71* (Taylor and Francis, 1995) p. 1101).

On dispose par conséquent d'un jeu de construction, une sorte de « mécano » ou de « lego » atomique qui permet d'engendrer une variété presque infinie de structures à partir d'un nombre très restreint de composants de base. L'application de ce jeu à la construction de modèles atomiques adaptés aux composés $(2/1 ; 5/3)$; $(5/3 ; 3/2)$ et $(5/3 ; 8/5)$, dont les structures n'ont pas encore été complètement établies, est montrée en figure 3.9. Ces mêmes unités peuvent enfin être utilisées pour proposer un modèle de structure de la phase décagonale en les connectant de manière aléatoire ou bien pour décrire l'apparition de régions périodiques (Fig. 3.10) telles qu'on les observe en effet par microscopie électronique à haute résolution. De plus amples détails sur ce mode d'approche de la structure des quasicristaux décagonaux et de leurs approximants peuvent être trouvés dans les ouvrages de référence déjà cités ainsi que dans les articles de Li *et al.*⁽⁴⁾ et de Sun & Hiraga⁽⁵⁾.

Les règles d'assemblage des entités de base, que nous avons également appelées des briques, sont directement corroborées par l'observation directe en microscopie électronique à haute résolution. Il est fréquent en effet de découvrir dans un même échantillon que deux ou plusieurs des composés approximants sont présents simultanément. L'échantillon est alors constitué par des

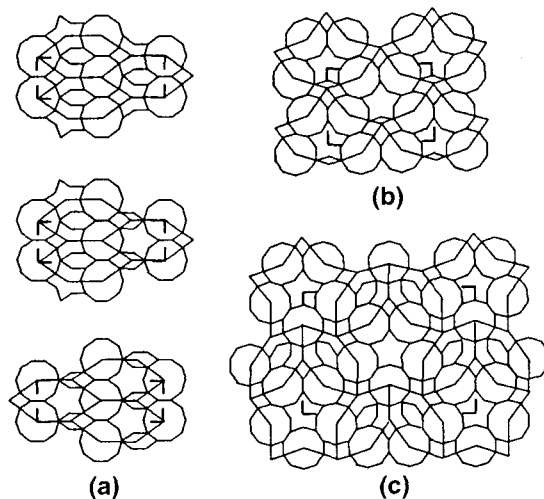


Fig. 3.9. Modèles de pavage adaptés aux approximants $(5/2 ; 2/1)$ avec trois solutions possibles en (a), aux approximants $(3/2 ; 5/3)$ (b) et $(5/3 ; 8/5)$ (c) construits à partir des unités de niveau supérieur présentées dans la partie droite de la figure 3.8 (permission de X.Z. Li *et al.*, *Philos. Mag. B* 71 (Taylor and Francis, 1995) p. 1101).

(4) Li X.Z. *et al.*, *Philos. Mag. Lett.* 70 (1994) 55 ; *J. Appl. Cryst.* 28 (1995) 96 ; *Philos. Mag. B* 71-6 (1995) 1101.

(5) Sun W. et Hiraga K., *Philos. Mag. A* 73-4 (1996) 951.

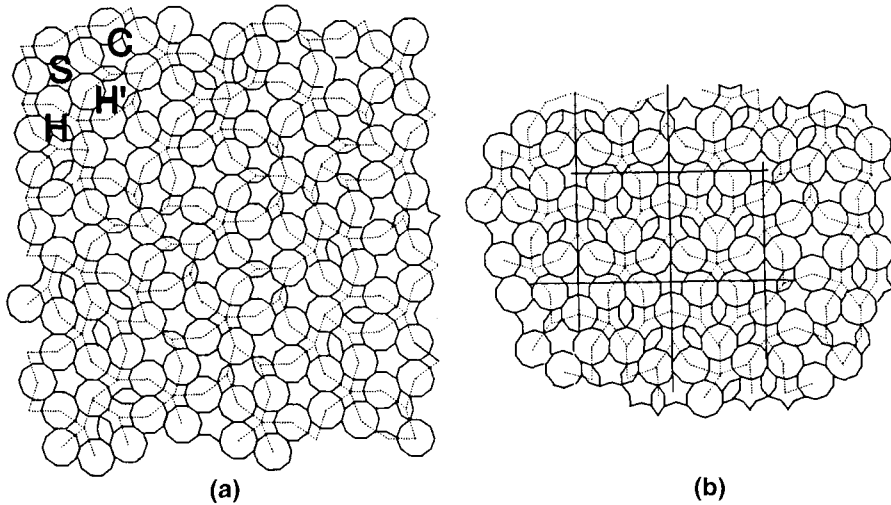


Fig. 3.10. Arrangement aléatoire des unités de base de la figure 3.8 (à droite) pouvant rendre compte de la structure de la phase Al-Pd-Mn décagonale (a) ou de micro-domaines périodiques lorsque la connexion entre unités est périodique (b).

régions microcristallines dont la dimension moyenne est égale à quelques paramètres de maille, soit de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Cette configuration est favorisée du point de vue thermodynamique par le très faible écart de composition qui intervient entre approximants, lorsqu'il n'est pas tout simplement nul, comme dans le binaire $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ qui présente quatre approximants à cette composition avec des paramètres étagés en 1 , τ , τ^2 et τ^3 . Par ailleurs, la cohérence de l'assemblage des briques, d'un approximant à l'autre introduit des relations de croissance épitaxiale qui réduisent très largement les énergies d'interface. On ne trouve donc pas de réel joint de grains entre régions occupées par des approximants distincts. La figure 3.11 illustre cette notion. Elle caractérise deux approximants de l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ qu'il est très difficile de faire croître séparément. Il s'agit d'une part d'un composé orthorhombique que nous noterons ici par exemple O'_1 avec $a_1 = 23,7$ Å, $b_1 = 12,3$ Å, $c_1 = 32,5$ Å, identique à la maille O_4 évoquée plus haut sauf pour b , et d'autre part d'un autre composé orthorhombique O'_2 avec $a_2 = a_1\tau^1$, $b_2 = b_1$, $c_2 = a_1\tau^2$ qui coïncide avec la maille désignée O_3 ci-dessus. Les relations d'épitaxie entre ces deux mailles sont explicitées sur la figure 3.12 (partie gauche). Les vecteurs notés \mathbf{a}_3 et \mathbf{c}_3 appartiennent au composé $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, monoclinique, qui se forme dans ces alliages pour de faibles concentrations en Cu et Cr (voir le § 3.4 et la Fig. 3.29). Ceci souligne un autre ensemble de relations d'épitaxie. Enfin, sur la partie droite de la figure 3.12, on constate expérimentalement que ces trois composés O'_1 , O'_2 et $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ croissent en épitaxie

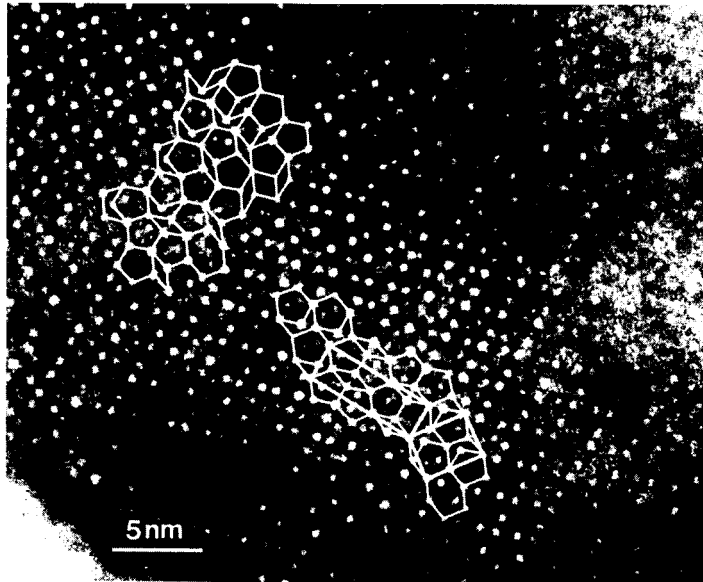


Fig. 3.11. Image de microscopie électronique à haute résolution caractéristique d'un alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$. Chaque point blanc désigne un ensemble d'atomes. On distingue la marque des mailles orthorhombiques O'_1 et O'_2 dans la partie centrale basse de la figure. La région en haut à gauche est une zone d'intercroissance des deux structures qui ne présente aucune distorsion des unités pentagonales.

avec une phase cubique type CsCl qui occupe un large domaine du diagramme de phases autour de la composition $\text{Al}_{50}(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Cr})_{50}$.

D'une façon générale, il faut retenir que la multiplicité et la variété des composés approximants sont une constante des alliages intermétalliques qui forment des quasicristaux. Leur présence même, avec les règles d'inflation qui les réunissent, prouve l'existence du quasicristal comme la limite à l'infini du jeu inflationnaire (notre mécano). Cette règle d'inflation, associée aux possibilités de croissance épitaxiale sans énergie d'interface appréciable joue un rôle important dans les transformations qui relient les phases quasicristallines et leurs approximants. Nous y reviendrons au dernier paragraphe de ce chapitre.

2.2. Les quasicristaux à une, deux et trois dimensions

Nous avons rencontré dans le paragraphe précédent deux types de quasicristaux : la phase icosaédrique, quasicristal à trois dimensions, et la phase décagonale

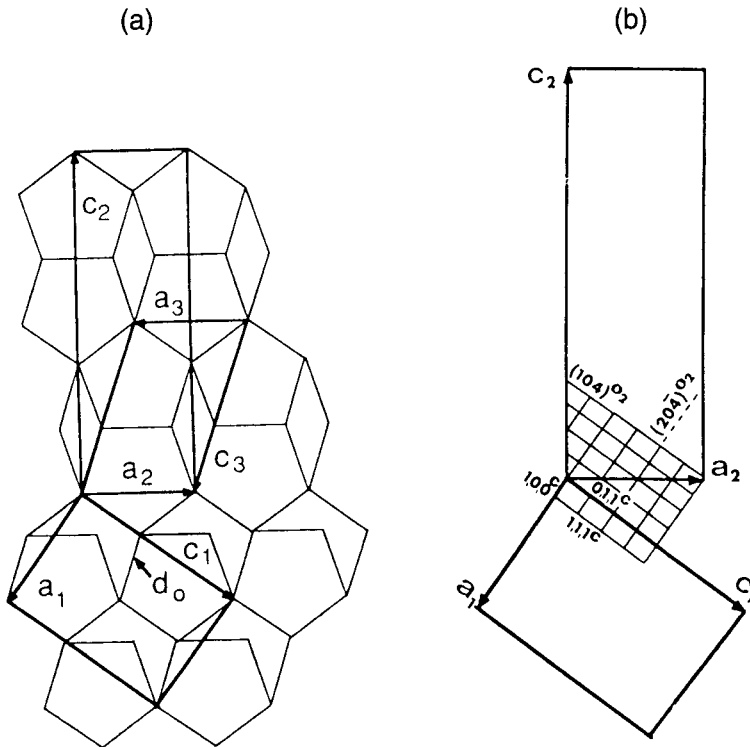


Fig. 3.12. Résumé des relations de croissance epitaxiales entre les approximants O'_1 (a_1, c_1), O'_2 (a_2, c_2) et $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ (à gauche) et entre O'_1, O'_2 et la phase cubique C (à droite) telles qu'on les observe dans les alliages Al-Cu-Fe-Cr.

qui est un arrangement d'atomes périodique selon une direction de l'espace et aperiodique dans les deux autres. La première phase ne possède donc aucun élément de symétrie de translation dans notre espace physique et retrouve une symétrie de translation complète dans un espace hypercubique à six dimensions. Sa signature cristallographique, telle que la décryptent les méthodes de diffraction du rayonnement, a été largement étudiée dans le précédent chapitre. Pour des raisons pratiques (que le lecteur amoureux des quasicristaux, et soucieux d'identifier rapidement des échantillons semblables, appréciera peut être avant de les caractériser plus complètement) nous présentons dans la figure 3.13 deux diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés avec une poudre de phase icosaédrique cubique simple (CS) et une poudre de phase icosaédrique cubique à faces centrées (CFC) à six dimensions. Les raies de surstructure qui distinguent la phase CS de la phase CFC sont facilement identifiables. Une présentation complète des diagrammes de diffraction

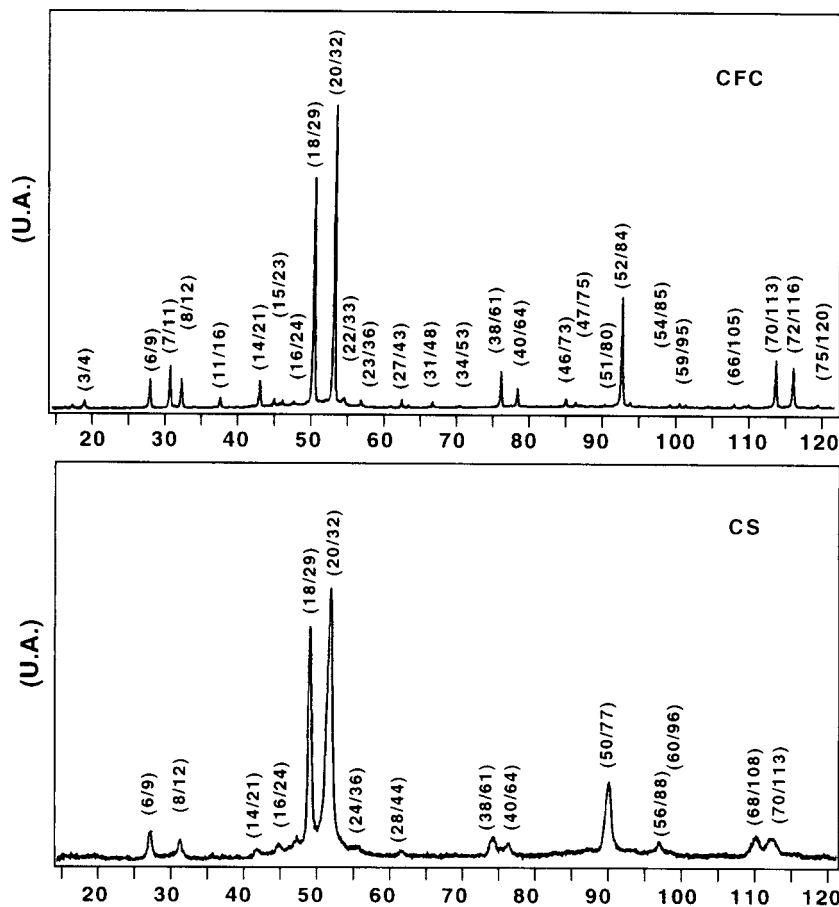


Fig. 3.13. Exemples de diagrammes de diffraction des rayons X (longueur d'onde du rayonnement 1,78892 Å) enregistrés avec des échantillons de poudre d'une phase icosaédrique cubique simple (CS) et d'une phase icosaédrique cubique faces centrées (CFC) à six dimensions. L'indexation des pics de Bragg est faite à l'aide des indices principaux N , M de Cahn, Shechtman et Gratias (Éq. (2.33), Chap. 2).

électronique attendus pour les phases icosaédriques est disponible dans l'article de Cahn *et al.*⁽⁶⁾.

L'indexation de l'espace réciproque de la phase décagonale exige cinq indices. Traditionnellement, le cinquième indice est affecté à l'axe périodique tandis que les quatre autres proviennent de l'espace quadri-dimensionnel qui engendre cette structure par translation de surfaces atomiques de dimensions deux. Ici aussi, à des fins pratiques, nous montrons un exemple de diagramme

(6) Cahn, Shechtman et Gratias, *J. Mat. Res.* 1 (1986) 13-26.

de diffraction de poudre aux rayons X (Fig. 3.14) ainsi qu'une section irréductible de 18° de la projection stéréographique observée par diffraction d'électrons dans la phase décagonale Al-Mn de période 12,4 Å (Fig. 3.15).

La phase décagonale est le quasicristal à deux dimensions le plus répandu mais d'autres quasicristaux bidimensionnels correspondant aux symétries interdites 5, 8 et 12 ont été également découverts. La phase pentagonale, périodique le long d'un axe de rotation d'ordre cinq, apparaît comme un approximant de la phase icosaédrique Al-Cu-Fe. Nous y reviendrons au § 3.5.

Un quasicristal de symétrie 8 peut être préparé par trempe ultra-rapide d'alliages V-Ni-Si ou Cr-Ni-Si. Cette symétrie octogonale est illustrée en figure 3.16 par un cliché de diffraction électronique. De même, l'un des tout premiers quasicristaux mis en évidence dès 1985 par Nissen et ses collaborateurs⁽⁷⁾ dans des particules Ni-Cr nanométriques avait une structure de symétrie dodécagonale. Cette symétrie a été retrouvée depuis dans des agrégats atomiques calculés à l'ordinateur par dynamique moléculaire et clairement identifiée dans des composés Ta-Te en même temps que des approximants quadratiques (Fig. 3.17).

Enfin, il faut mentionner l'existence de structures dont l'une des dimensions porte un ordre atomique aperiodique tandis que les deux autres sont normalement périodiques. Ainsi, un alliage $\text{Al}_{75}\text{Pd}_{15}\text{Fe}_{10}$ solidifié lentement depuis le

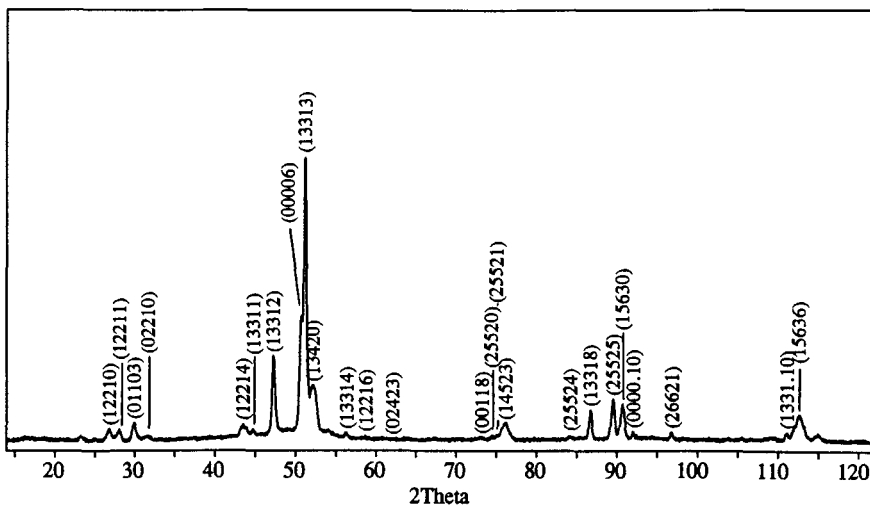


Fig. 3.14. Exemple de diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,78892 \text{ \AA}$) obtenu avec une poudre de phase décagonale Al-Co-Ni. L'indexation nécessite cinq indices, les quatre premiers pour le plan aperiodique et le cinquième pour la direction d'empilement périodique.

(7) Nissen H.U. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **55-5** (1985) 511-513.

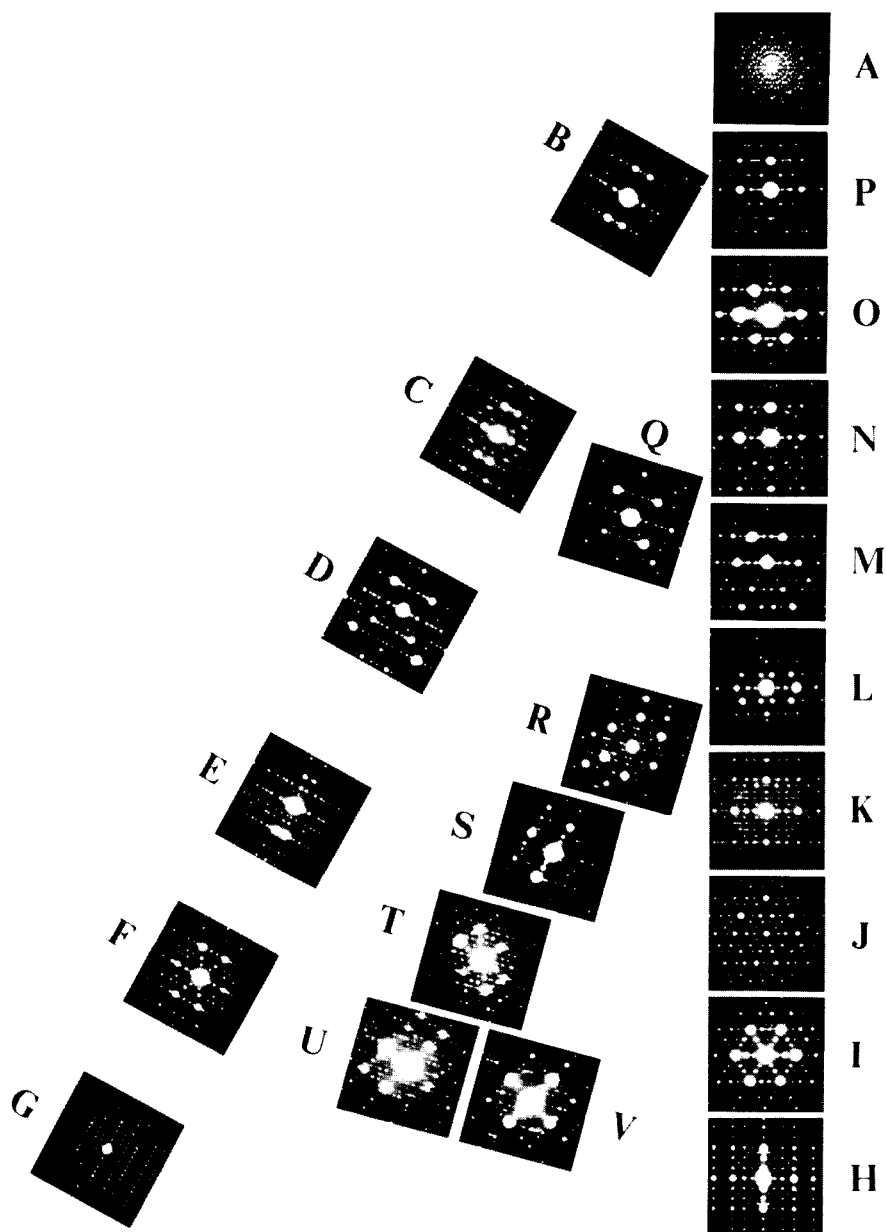


Fig. 3.15. Section irréductible de la projection stéréographique de la phase décagonale Al-Mn étudiée par diffraction des électrons. L'axe de zone A est placé selon l'axe décagonal. Il y a un axe pseudo-5 en J et deux axes pseudo-3 en M et I, là où dans la phase icosaédrique se trouvent de véritables axes quinaire et ternaire, respectivement. Il existe deux axes d'ordres 2 distincts, séparés de 18° , en G et H. Ils sont à 90° de A. On identifie bien, en H par exemple, la direction périodique pointant vers A et l'axe non périodique qui lui est perpendiculaire (permission de K.F. Kelton, St Louis, tous droits réservés).

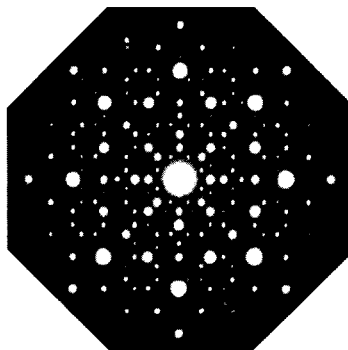


Fig. 3.16. Cliché de diffraction des électrons caractéristique de la symétrie de rotation d'ordre 8 d'un alliage Cr-Ni-Si solidifié rapidement (permission de K.H. Kuo, Pékin, tous droits réservés).

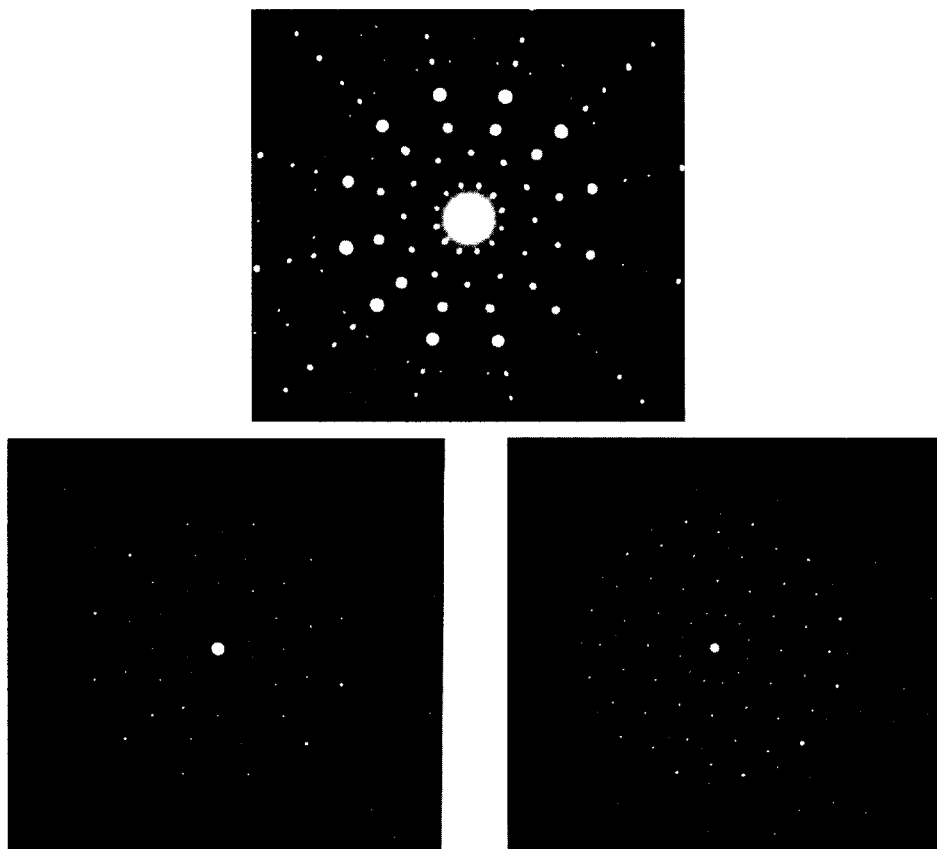


Fig. 3.17. Clichés de diffraction d'électrons pris le long d'un axe de rotation d'ordre 12 du composé dodécagonal Ta-Te et pseudo-12 dans deux approximants quadratiques (permission de B. Harbrecht, Bonn, tous droits réservés).

liquide fait apparaître une structure assez proche de celle de la phase décagonale mais dont l'une des directions aperiodiques (dans le plan des couches empilées périodiquement) est devenue périodique sous l'effet d'un champ de phasons. Seule subsiste alors une direction aperiodique, d'où le nom de quasicristal à une dimension bien que la structure globale soit tri-dimensionnelle. De même, on peut rattacher à cette notion de quasicristal 1D l'ordre lacunaire qui s'installe dans certaines phases cubiques de type CsCl le long de la direction $\langle 111 \rangle$. Ces phases sont constituées d'aluminium et de métaux de transition comme Ni ou Pd. En présence d'une sous-stœchiométrie en métal de transition M, il apparaît des lacunes et la composition de la phase s'écrit $\text{Al}_n\text{M}_{n-x}\square_x$ (où le symbole \square représente la lacune). Une étude par microscopie électronique montre que la structure consiste en une succession de plans (111) tels que, soit tous les sites sont occupés (plans \circ), soit certains sites sont lacunaires (plans \square). La séquence de ces plans selon $\langle 111 \rangle$ obéit à la suite de Fibonacci jusqu'à l'ordre n si la composition est $\text{Al}_n\text{M}_{n-x}\square_x$, où n et $n-x$ sont deux nombres de Fibonacci successifs F_n et F_{n-1} . Ainsi, pour la composition $\text{Al}_8\text{M}_5\square_3$ (en nombre d'atomes), on observe les plans selon l'ordre $\circ\square\square\square\square\square$ tandis que pour $\text{Al}_{13}\text{M}_8\square_5$, on a $\circ\square\square\square\square\square\square\square\square\square$, etc. La composition $\text{Al}_\tau\text{M}_1\square_{\tau-1}$, soit $\text{Al}_{61,8}\text{M}_{38,2}$ (en at %) correspondrait donc à un empilement parfaitement aperiodique de plans périodiques. Un tel arrangement a été observé dans un alliage Al-Pd métastable (Fig. 3.18). Il pourrait jouer un rôle de précurseur dans la formation des systèmes aperiodiques de dimension 2 et 3 comme le suggérait également la coïncidence des réseaux de cette phase cubique de type CsCl et des approximants de la phase décagonale mise en exergue à la fin du précédent paragraphe.

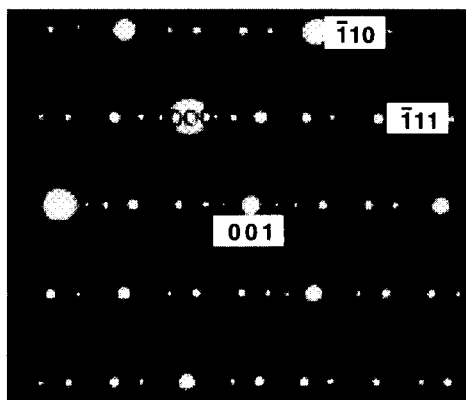


Fig. 3.18. Diagramme de diffraction électronique montrant un arrangement aperiodique des spots de diffraction résultant de la mise en ordre des lacunes sur les plans (111) d'une phase cubique Al-Pd métastable (reproduit de K. Chattopadhyay *et al.*, Acta Met. **35** copyright 1987, p. 727, avec la permission de « Elsevier Science Ltd, The boulevard, Langford Lane, Killington OX5 1GB, UK »).

2.3. Les quasicristaux stables

Aujourd'hui, la liste des alliages qui présentent un ordre quasicristallin à 3D, 2D ou 1D ainsi que celle de leurs approximants s'est considérablement allongée depuis leur mise en évidence dans des systèmes binaires. Quelques centaines de compositions distinctes ont été recensées. La plupart de ces composés sont métastables. Ils ne peuvent être préparés que par des techniques de refroidissement très rapide de l'alliage liquide ou encore par transport en phase vapeur. Des listes de ces alliages sont reproduites dans les documents cités en introduction de cet ouvrage. Il n'est pas nécessaire de les donner à nouveau ici mais il peut être profitable de regrouper dans ce paragraphe les compositions qui conduisent à un état quasicristallin stable.

La stabilité thermodynamique du quasicristal est un sujet qui est largement ouvert à la discussion car il n'existe pas de preuve que cet état soit un état fondamental du système pour la composition considérée. Des données expérimentales semblent même démontrer le contraire (§ 5.4). Cependant, en raison de l'existence de freins cinétiques, on peut considérer le quasicristal comme un état stable si sa formation depuis l'état liquide suit un chemin de solidification réversible d'une part et si d'autre part ses propriétés n'évoluent pas avec le temps. L'évolution temporelle est à rapporter à des intervalles de temps assez grands, par exemple devant la durée de vie de l'expérimentateur ou le temps d'utilisation ou encore la durée de garantie. C'est ainsi que l'obsidienne des outils préhistoriques, le verre à vitre, plus près de nous la cémentite des aciers, sont pris pour des composants stables bien qu'ils soient obtenus essentiellement hors équilibre. Dans ces conditions, on peut retenir comme quasicristaux stables les systèmes dont la liste est donnée ci-après. La composition (en at %) donnée entre parenthèses est celle où, à notre connaissance, le quasicristal se forme le plus facilement. L'ordre quasicristallin qui en résulte est également indiqué.

■ Quasicristaux stables à une dimension

Al-Pd-Fe ($\text{Al}_{75}\text{Pd}_{15}\text{Fe}_{10}$)

Al-Cu-Fe-Mn ($\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Mn}_5$)

■ Quasicristaux stables à deux dimensions

Ta-Te (composition voisine de $\text{Ta}_{34}\text{Te}_{66}$) phase dodécagonale

Al-Cu-Co ($\text{Al}_{69.61}\text{Cu}_{8.24}\text{Co}_{23.15}$) phase décagonale

Al-Ni-Co ($\text{Al}_{71.73}\text{Ni}_{9.18}\text{Co}_{18.9}$) phase décagonale

Al-Ni-Fe ($\text{Al}_{71.6}\text{Ni}_{23.0}\text{Fe}_{5.4}$) phase décagonale

Al-Pd-Mn ($\text{Al}_{70}\text{Pd}_{13}\text{Mn}_{17}$) phase décagonale

■ Quasicristaux stables à trois dimensions

- Al-Cu-Li ($\text{Al}_{51}\text{Cu}_{12,5}\text{Li}_{36,5}$) phase icosaédrique CS
- Ga-Mg-Zn ($\text{Ga}_{16}\text{Mg}_{32}\text{Zn}_{52}$) phase icosaédrique CS
- Al-Cu-Fe ($\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$) phase icosaédrique CFC
- Al-Cu-Ru ($\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Ru}_{12,5}$) phase icosaédrique CFC
- Al-Cu-Os ($\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Os}_{12,5}$) phase icosaédrique CFC
- Al-Pd-Mn ($\text{Al}_{70,5}\text{Pd}_{21,3}\text{Mn}_{8,2}$) phase icosaédrique CFC
- Al-Pd-Re ($\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21,5}\text{Re}_{8,5}$) phase icosaédrique CFC
- Y-Mg-Zn ($\text{Y}_8\text{Mg}_{42}\text{Zn}_{50}$) phase icosaédrique CFC, l'Yttrium (Y) peut être remplacé par Gd, Tb, Dy, Ho, Er.

La très grande majorité des quasicristaux stables contient donc l'aluminium comme élément de base (ou Ga, son proche cousin dans la classification périodique). La raison pour laquelle cet élément semble plus adapté à l'apparition de l'ordre quasicristallin n'est pas comprise pour l'instant.

Pour être complet, et en prévision du chapitre 5, on peut retenir que des phases icosaédriques métastables ont été obtenues par trempe rapide d'alliages Ti-Ni-Si, Ti-Ni-Zr, Ti-Zr-Fe ou encore Ti-Ni-V. Ces phases icosaédriques sont associées à des approximants cubiques. Enfin, on trouve des particules de symétrie pseudo-icosaédrique dans des aciers maraging où elles apparaissent sous forme de précipités après revenu. Nous y reviendrons au chapitre 5.

3. La formation des quasicristaux

3.1. Les prémices dans l'état liquide

L'image généralement adoptée pour la description de la structure d'un alliage métallique liquide est celle d'un milieu désordonné de sphères (les atomes de métal) plus ou moins liées entre elles et formant des petits amas atomiques qui évoluent sans cesse. Les amas les plus probables sont icosaédriques car leur énergie de surface est optimale par rapport à l'énergie de volume. Ces amas ne sont pas compatibles géométriquement avec la symétrie de translation et il faut les réarranger profondément pour former un cristal par solidification de l'alliage liquide. Ce mécanisme prend du temps, ce qui explique pourquoi les métaux et alliages peuvent être conservés à l'état liquide jusqu'à des températures très inférieures à leur point de fusion. Les métaux réfractaires, comme le tungstène par exemple peuvent être sous-refroidis de 900 K, soit près du tiers de leur température de fusion. Si l'évolution de la température imposée à l'échantillon est trop rapide, le réarrangement n'a pas le temps de s'accomplir et l'alliage est obtenu à l'état amorphe, métastable.

Cette interprétation, proposée il y a bientôt 50 ans par Frank puis Turnbull, semble raisonnable, au moins pour tous les alliages à liaisons peu directionnelles (c'est le cas des bons métaux) et dont les constituants sont de tailles à peu près identiques. Son principal soutien expérimental vient de l'excellent accord observé entre la fonction d'interférence mesurée pour du fer pur amorphe, ou d'autres alliages, et la même fonction calculée pour un modèle à ordre icosaédrique presque parfait (Fig. 3.19).

Jusqu'à présent, il a cependant été pratiquement impossible d'obtenir un argument direct en faveur de l'existence d'amas atomiques dans les alliages liquides. Les données les plus crédibles reposent finalement sur des simulations numériques par dynamique moléculaire. Pour cela, on considère une assemblée de particules, les atomes, jetées au hasard dans une « boîte » parallélépipédique. Cette boîte définit le domaine $[x_m, x_M]$ dans lequel s'inscrivent les coordonnées selon l'axe x des atomes de l'amas de telle sorte que pour la particule i :

$$\text{si } x_i > x_M \text{ alors } x_i \rightarrow x_i - |x_M - x_m|$$

ou

$$\text{si } x_i < x_m \text{ alors } x_i \rightarrow x_i + |x_M - x_m|$$

(3.4)

et de même pour les deux autres coordonnées.

Ceci impose donc des conditions périodiques aux bords de l'agrégat, dont on néglige l'effet sur l'éventuelle structure interne, quitte à moduler les dimensions (exemple $|x_M - x_m|$) pour contrôler la pression et la densité atomique. La

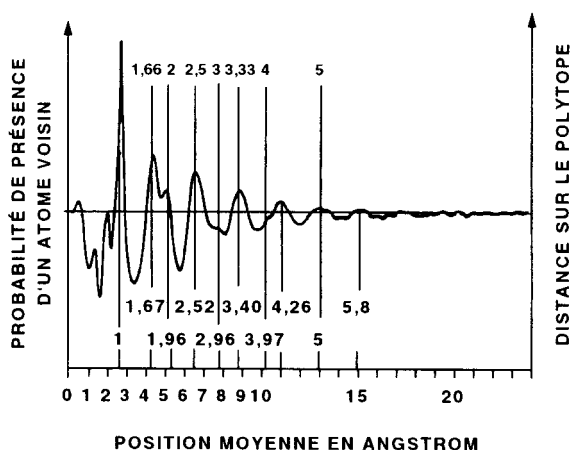


Fig. 3.19. Fonction de distribution radiale mesurée avec du fer amorphe. Les positions des maxima des pics sont indiquées dans la partie supérieure de la figure. Les positions prévues théoriquement pour un amas icosaédrique sont données dans la partie basse (permission de J.F. Sadoc, Orsay).

dynamique moléculaire consiste ensuite à résoudre les équations de la dynamique pour chaque particule sous l'effet de potentiels d'interaction choisis astucieusement (le chapitre 4 reviendra sur ce type d'équations).

L'astuce de plus bas niveau consiste à choisir un potentiel de Lennard Jones agissant sur la paire d'atomes $i - j$ comme :

$$\Phi_{ij}(r) = \frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\beta_{ij}}{r_{ij}^6}. \quad (3.5)$$

On observe alors que des amas de particules identiques développent un ordre icosaédrique à courte distance lors de la transition liquide-solide. L'inconvénient majeur de ce type de simulation est le caractère peu réaliste du choix du potentiel. Un autre choix, par exemple un potentiel oscillant à deux minima, conduit effectivement selon la même procédure de simulation, à l'ordre non-cristallin dodécagonal ou bien icosaédrique selon les détails du potentiel utilisé.

Il est heureusement possible de sortir, au moins partiellement, de cette situation ambiguë. Il faut pour cela connaître avec la meilleure précision possible le potentiel effectif qui s'exerce entre les différentes espèces. La diffraction de neutrons avec variation de contraste permet cela à condition d'admettre⁽⁸⁾ que les potentiels interatomiques de paires Φ_{ij} sont donnés par l'équation :

$$\Phi_{ij}(r) = k_B T \ln \frac{1 - C_{ij}(r)}{g_{ij}(r)}. \quad (3.6)$$

Les fonctions de distribution radiale $g_{ij}(r)$ ont été introduites au chapitre 1 (§ 3.3). Les autres fonctions $C_{ij}(r)$, appelées fonctions de corrélation directe, sont de même nature que les $g_{ij}(r)$ mais leur portée est plus restreinte dans l'espace des distances de paire r . Toutes deux s'obtiennent par transformation de Fourier des fonctions d'interférence $S_{ij}(Q)$ directement accessibles à l'expérience. À condition de restreindre le problème aux seuls effets à deux corps, c'est-à-dire en ne prenant en compte que les paires d'atomes, on possède ainsi un moyen de représenter de façon réaliste les forces qui s'exercent sur ces paires atomiques.

Cette expérience a été menée à bien pour deux alliages liquides à base d'aluminium, $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$ d'une part où aucun quasicristal n'a été détecté après solidification et $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ d'autre part, qui correspond bien sûr à l'alliage dans lequel Shechtman a trouvé les premiers quasicristaux. Les potentiels interatomiques de paires mesurés de cette manière sont représentés sur la figure 3.20.

Il est alors possible d'alimenter le code de dynamique moléculaire avec des potentiels effectifs fiables. Cette simulation a été effectuée avec environ 800 particules pour chaque composition. Il est facile de vérifier que les fonctions

(8) Maret M. *et al.*, *J. Phys. I France* **3** (1993) 1873-1888.

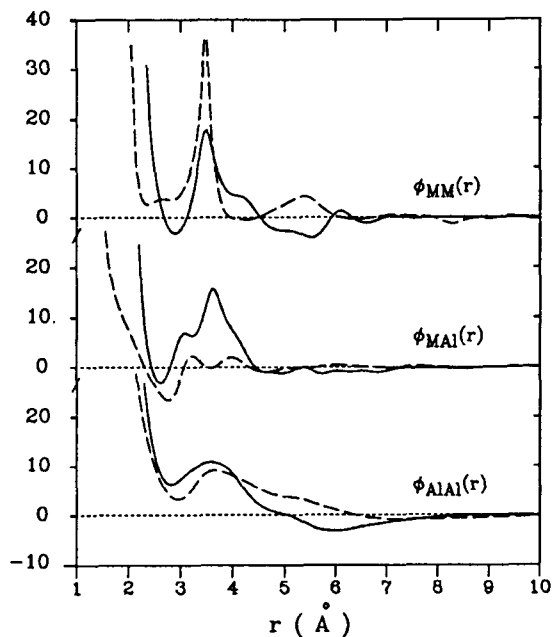


Fig. 3.20. Potentiels interatomiques de paires en mRy obtenus à partir d'expériences de diffraction de neutrons sur les alliages $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ (trait plein) et $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$ (tirets) liquides (permission de M. Maret, Strasbourg).

calculées pour chaque modèle reproduisent bien les données expérimentales. En particulier, on retrouve une fonction d'interférence dont le deuxième pic est dédoublé comme on l'attend pour un ensemble de particules à ordre icosaédrique. Pour être plus pertinent, il est possible ensuite de dresser la liste des coordonnées atomiques afin d'élucider la nature de l'ordre orientationnel qui régit chaque amas. Ceci exige bien entendu d'examiner un grand nombre de configurations de l'amas simulé afin de tenir compte des fluctuations thermiques.

Un moyen commode d'identification de l'ordre d'orientation consiste à associer à chaque vecteur qui relie un atome pris pour origine, à l'un de ses voisins, un harmonique sphérique $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, où θ et φ sont des angles polaires, puis à faire une moyenne sur les N voisins de l'atome origine :

$$\bar{Q}_{lm} = \sum_N \sum_l Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (3.7)$$

Les coefficients Q_m varient selon le choix de l mais les invariants du second ordre tels que :

$$Q_l = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\overline{Q}_{lm}|^2 \right]^{1/2} \quad (3.8)$$

sont non nuls pour certaines valeurs de l seulement qui caractérisent la symétrie de l'amas considéré. Ainsi, l'icosaèdre est associé de façon unique à la série $l = 6, 10, 12$. En examinant toutes les coordonnées atomiques en séquence, ainsi que les premiers voisins de chaque atome, il a été possible de mettre en évidence l'existence d'un nombre important de polyèdres du groupe de symétrie de l'icosaèdre dans la simulation de l'alliage liquide $Al_{80}Mn_{20}$. En revanche, l'alliage $Al_{80}Ni_{20}$ liquide ne se distingue pas clairement d'un ensemble de particules distribuées au hasard (Fig. 3.21). Cet argument est soutenu par une comparaison directe avec les invariants calculés pour un modèle de phase icosaédrique et un cristal approximant 1/1 fourni par la phase α -AlMnSi cubique. La maille unitaire de cette phase contient deux PIM respectivement placés aux sommets et au centre du cube.

D'autres arguments, tout aussi sérieux en faveur de l'existence d'amas icosaédriques dans les alliages qui produisent des quasicristaux lors d'une solidification à partir de l'état liquide, ont été trouvés à partir du sous-refroidissement que l'alliage accepte de subir avant de cristalliser. L'expérience est simple dans son principe. L'échantillon est porté à haute température dans l'état liquide et on mesure sa température en cours de refroidissement. Lorsque la solidification commence à température T_N , sous l'effet de l'apparition du

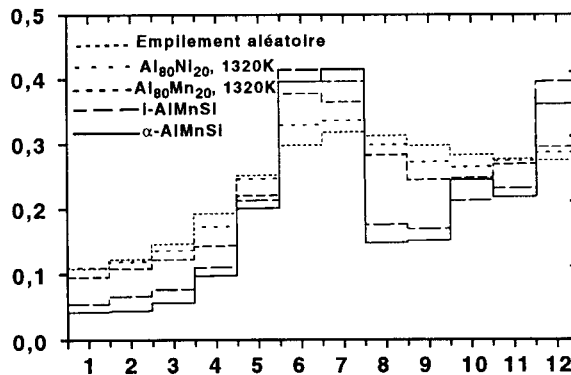


Fig. 3.21. Invariants du second ordre Q_l relevés dans les modèles de dynamique moléculaire représentant les liquides $Al_{80}Mn_{20}$ et $Al_{80}Ni_{20}$, une distribution aléatoire et deux exemples comparatifs calculés à partir des coordonnées d'un modèle de phases icosaédrique i-AlMnSi et cubique α -AlMnSi (permission de M. Maret, Strasbourg).

premier germe cristallin de taille critique, il se produit un réchauffement détectable de l'échantillon car il lui faut éliminer l'énergie de la transformation liquide-solide. On obtient ainsi le sous-refroidissement $\Delta T = T_L - T_N$ par rapport à la température d'équilibre de fusion T_L . En fait, l'expérience est extrêmement difficile à réaliser car toute contamination de surface, tout contact avec un corps étranger, amorce la formation d'un germe solide qui déclenche la cristallisation. Il faut donc travailler sous vide poussé ou dans une atmosphère parfaitement neutre ou mieux encore réductrice pour ne pas former d'oxyde en surface tout en interdisant à l'échantillon de toucher quelque surface que ce soit. L'opération peut être menée à bien dans le vide de l'espace, en gravité zéro (et elle a été tentée) ou bien en lévitation dans un champ électromagnétique de fréquence adaptée. C'est moins performant mais aussi beaucoup moins onéreux. L'expérience a été pratiquée sur plusieurs alliages comme $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Co}_{10}$ qui donne une phase décagonale stable, $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{34}\text{Fe}_6$ qui produit une phase icosaédrique primaire $\text{Al}_{64,4}\text{Cu}_{22,6}\text{Fe}_{13}$ associée à la phase cubique type CsCl et aux composés intermétalliques Al_2Cu et AlCu ainsi que sur des composés comme $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ et $\eta\text{-Al}_5\text{Fe}_2$.

Le choix de la bonne composition d'alliage n'est pas fait au hasard. Il faut bien sûr que la phase quasicristalline se forme directement à partir du liquide, ce qui est rarement le cas dans les alliages quasicristallins, comme nous le verrons plus loin. Une étude soignée des diagrammes de phases montre que la phase primaire est la phase icosaédrique pour la composition $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{34}\text{Fe}_6$ et la phase décagonale pour $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Co}_{10}$. Ce sont donc ces deux alliages qui ont été retenus.

L'expérience consiste à suivre la température de l'échantillon par pyrométrie optique en fonction du temps, à mesure que le dispositif expérimental impose son refroidissement. Les températures de transformation sont connues par ailleurs grâce à des expériences d'analyse thermique différentielle et il est facile (et recommandé) de caractériser les structures finales après refroidissement. La figure 3.22 rassemble les données concernant les alliages $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Co}_{10}$ (a) et $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{34}\text{Fe}_6$ (b). On voit ainsi une succession d'excursions thermiques de recalescence qui correspondent à la formation de la phase quasicristalline primaire (à la température T_N) suivie à plus basses températures par les phases cristallines cubique et Al_2Cu .

Les sous-refroidissements obtenus de cette manière sont de 1 à 2×10^2 K soit quelques 10 à 15 % de la température de fusion. La vitesse de propagation du front de solidification peut être déduite du temps de recalescence associé au réchauffement de l'échantillon sous l'effet de l'enthalpie de transformation liquide-solide. On constate alors que cette vitesse, une fraction de cm.s^{-1} , est nettement inférieure à ce qui est caractéristique des métaux et alliages (environ 10^3 cm.s^{-1}). Spécifiquement, on obtient $v = 0,7 \text{ cm.s}^{-1}$ pour la phase décagonale et $v = 0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ pour la phase icosaédrique. La théorie classique de la

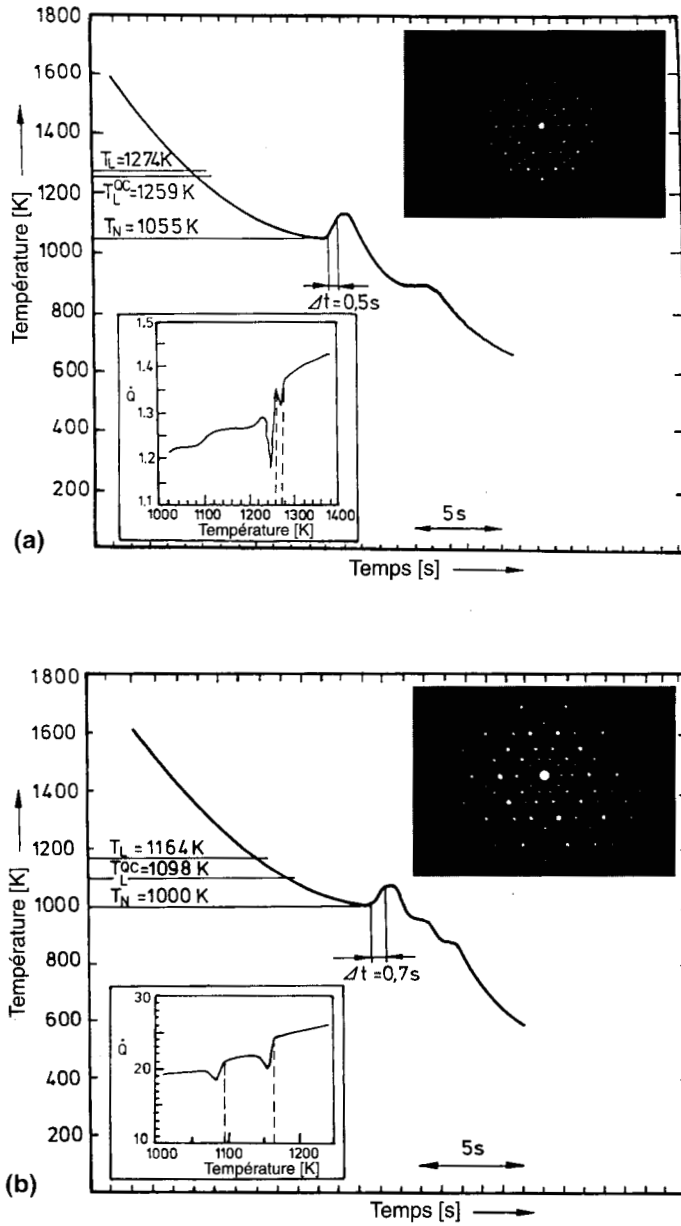


Fig. 3.22. Profils de température en fonction du temps enregistrés lors d'expériences de refroidissement sans contact des alliages $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Co}_{10}$ (a) et $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{34}\text{Fe}_6$ (b) initialement à l'état liquide. Les données d'ATD de chaque alliage sont représentées dans l'encadré du bas. L'encadré du haut montre un cliché de diffraction d'électrons permettant de caractériser la phase décagonale (a) et la phase icosaédrique (b) après refroidissement des alliages (permission de K. Urban, Jülich, tous droits réservés).

germination homogène conduit à un taux de germination donné par l'équation :

$$I = \frac{k_B TN}{3\eta(T)a^3} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (3.9)$$

où N est le nombre d'Avogadro, k_B la constante de Boltzmann, T la température, a est une distance interatomique, $\eta(T)$ la viscosité du liquide, généralement approchée par une expression comme $\eta(T) = \eta_0 \exp(A/(T - T_0))$. Le terme $\Delta G^* = 16\pi\sigma^3/3\Delta G^2$ représente la barrière d'activation qu'il faut franchir pour que se forme un germe de taille critique alors que l'énergie d'interface liquide-solide est σ et la différence d'énergie libre de Gibbs entre liquide et solide est ΔG . Cette dernière, ainsi que η_0 et A , s'expriment en fonction de la température T_L et de l'entropie ΔS_f de fusion, de sorte que ces paramètres sont connus.

Le choix très particulier des compositions est tel que ΔG favorise ici l'apparition du quasicristal comme phase primaire à la température T_N . Ce n'est pas le cas dans les conditions habituelles de la solidification des alliages ayant la composition nominale des phases quasicristallines. Le terme ΔG joue alors en faveur des phases cristallines comme nous le verrons au paragraphe suivant.

Pour l'instant, nous nous intéressons à la formation des germes de quasicristal à partir du liquide sous-refroidi. La barrière d'activation qui correspond à la mise en place de l'interface solide-liquide est déterminée par l'énergie interfaciale σ qui intervient à la puissance 3 dans ΔG^* . On peut montrer que :

$$\sigma = \frac{\alpha \Delta S_f T}{(NV_m^2)^{1/3}} \quad (3.10)$$

où V_m est le volume molaire.

Le coefficient α est connu pour les solides simples : $\alpha = 0,86$ pour le cubique faces centrées et $\alpha = 0,71$ pour le cubique centré. Il est d'autant plus proche de 1 que l'écart entre l'ordre d'orientation du liquide et celui du solide est important. Tous les autres paramètres étant connus, ce coefficient α est la seule grandeur ajustable dont nous avons besoin pour rendre compte des sous-refroidissements observés en admettant simplement qu'il suffise d'un germe pour déclencher la croissance, soit $I\Omega t = 1$ avec Ω le volume de l'échantillon et :

$$t = (T_L - T_N) \left(\frac{dT}{dt}\right)^{-1}$$

où T_N marque le début de la germination et dT/dt est la vitesse de refroidissement. Tous calculs faits, on trouve :

$\alpha = 0,32$ pour la phase icosaédrique Al-Cu-Fe

$\alpha = 0,40$ pour les approximants du type $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$

$$\begin{aligned}
 \alpha &= 0,46 \text{ pour la phase } \eta\text{-Al}_5\text{Fe}_2 & (3.11) \\
 \alpha &= 0,47 \text{ pour la phase décagonale type Al-Cu-Co} \\
 \alpha &= 0,63 \text{ pour la phase } \beta \text{ type CsCl.}
 \end{aligned}$$

Les valeurs de α s'ordonnent bien selon la complexité décroissante de l'ordre lorsqu'on passe de la phase icosaédrique à la phase CsCl. Ainsi, $\alpha(\text{ico}) = \frac{1}{2}\alpha(\text{CsCl})$ signifie que la barrière d'énergie qu'il faut franchir pour établir l'interface liquide-solide avec la phase icosaédrique est près d'un ordre de grandeur plus faible que pour la phase cubique CsCl (car $\Delta G^* \sim \alpha^3$). Cet argument déterminant est une preuve solide de l'existence d'agrégats icosaédriques bien constitués dans le liquide qui forme la phase icosaédrique, aboutissant par conséquent à une énergie interfaciale liquide-solide notoirement plus faible dans ce système que dans les autres.

3.2. La formation du quasicristal en direct

L'observation en direct de la formation et de la croissance du quasicristal n'est évidemment pas chose facile compte tenu de la température élevée à laquelle ce phénomène a lieu. Cette difficulté peut être tournée cependant, à condition de faire appel à un rayonnement pénétrant qui permette de voir, plus exactement de mesurer, à travers l'équipement indispensable : four, écrans thermiques, creuset. Les neutrons sont particulièrement bien adaptés à cette tâche car ils traversent facilement sans grande atténuation la plupart des matériaux solides. On peut ainsi réaliser une expérience de diffraction avec une quantité appréciable d'échantillon (plusieurs cm^3) placée dans un four haute température au centre d'un diffractomètre. La vitesse d'acquisition du signal, le diagramme de diffraction, est suffisamment rapide pour obtenir un diagramme de bonne résolution en 2 ou 3 minutes. On néglige donc l'évolution de l'échantillon durant le temps d'acquisition d'un diagramme pour ne considérer que la transformation pas à pas, telle qu'elle est révélée par l'accumulation d'une série de diagrammes.

La figure 3.23 montre comment se présente la formation de la phase icosaédrique dans un alliage de composition $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ initialement liquide. Les diagrammes de diffraction de neutrons, d'une durée de 3 min chacun, ont été placés l'un derrière l'autre dans une vue en perspective de sorte que l'axe des x porte l'angle de diffraction 2θ , l'axe des y la température et l'axe z l'intensité diffractée. L'échantillon a subi un refroidissement à vitesse constante ($1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) depuis la température initiale $T = 1325 \text{ K}$ jusqu'à 1040 K où la formation du solide est achevée. Cette vue offre donc une présentation directe de la succession des transformations de phases qui produisent le quasicristal.

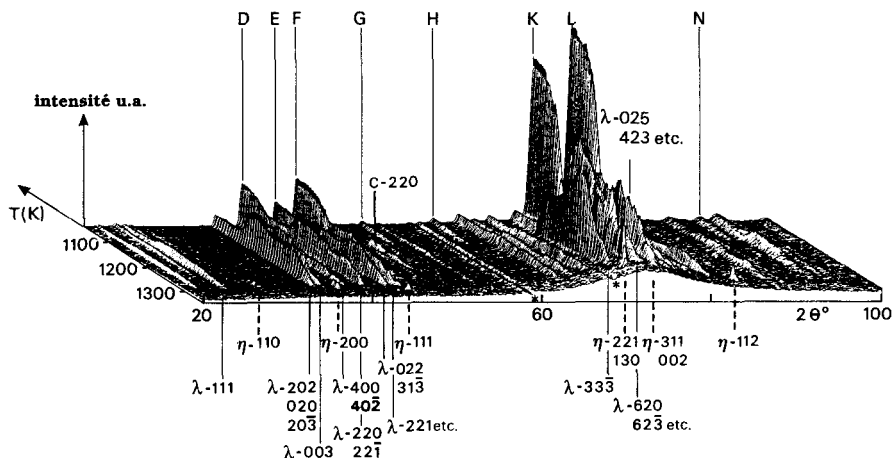
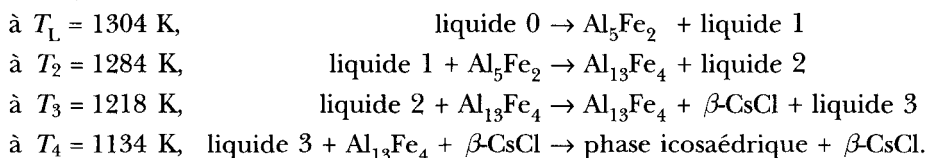


Fig. 3.23. Observation *in situ*, « en direct », de la formation de la phase icosaédrique dans un alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$. L'expérience est réalisée par diffraction de neutrons à la longueur d'onde $\lambda = 2,04 \text{ \AA}$. La température (axe de gauche) a été abaissée de 1325 K à 1040 K à raison de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Un diagramme a été enregistré toutes les 3 minutes. Ces diagrammes sont disposés en perspective avec l'angle de Bragg selon l'axe horizontal et l'intensité selon l'axe vertical. Le halo diffus du premier plan correspond à l'état liquide alors que les pics marqués par des lettres à l'arrière plan appartiennent à la phase icosaédrique. Les pics des phases cristallines intermédiaires $\eta\text{-Al}_5\text{Fe}_2$, $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ et C-cubique sont indexés par leurs indices de Miller.

À haute température, le diagramme de diffraction du premier plan montre que l'échantillon est entièrement liquide. Une première transformation se produit à $T_L = 1304 \text{ K}$. Elle est suivie par une seconde transformation à $T_2 = 1284 \text{ K}$ puis une troisième à $T_3 = 1218 \text{ K}$ et enfin une quatrième à $T_4 = 1134 \text{ K}$. L'augmentation d'intensité des pics de diffraction s'achève à 1070 K . Elle marque la fin de la dernière transformation liquide-solide. Simultanément, on remarque la disparition du fond continu qui traduisait la présence d'une phase liquide. On a ainsi parcouru depuis l'état liquide une séquence de réactions de formation de phases solides qui peuvent être identifiées grâce à leurs pics de Bragg. Pour cet alliage, nous avons :



La phase notée $\beta\text{-CsCl}$ est la phase cubique centrée déjà mentionnée, de petit paramètre de maille ($a \approx 2,9 \text{ \AA}$) et de composition proche de $\text{Al}_{50}(\text{Cu},\text{Fe})_{50}$. Elle est souvent présente dans les diagrammes de phases des

alliages d'aluminium. Compte tenu de la composition initiale de l'alliage et de celles des phases solides formées, les liquides notés 0 à 3 sont naturellement tous de compositions différentes puisqu'ils concentrent le cuivre et échangent du fer avec les deux composés qui se forment en début de séquence.

Dans les conditions particulières de cette expérience, on constate donc que la phase icosaédrique ne se forme pas à partir de l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ liquide mais plutôt à l'issue d'une série de réactions entre liquides et cristaux solides. La dernière de ces réactions met en jeu un équilibre entre un liquide, les cristaux déjà formés : β -cubique et $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ et la nouvelle phase icosaédrique en cours de croissance. Les germes qui ont initié la croissance de cette phase sont les cristaux déjà présents dans le liquide. La phase icosaédrique se forme donc à la périphérie des phases solides qui la précèdent.

3.3. La réaction péritectique

Cette réaction, appelée pour cela péritectique, est fréquente dans les systèmes intermétalliques. Par exemple, le diagramme de phases du système Al-Mn (Fig. 3.24) montre plusieurs points péritectiques du côté riche en aluminium. Ainsi, le composé orthorhombique Al_6Mn se forme par réaction péritectique à 705 °C à partir du liquide et de la phase $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$ (une phase qui ressemble beaucoup à la phase décagonale, métastable, de même composition). Cette phase μ s'est elle-même formée par réaction péritectique à 923 °C à partir du mélange liquide plus phase $\text{H-Al}_{11}\text{Mn}_4$, elle-même issue du péritectique noté P5 sur la figure 3.24, *etc.*

Toutes ces réactions impliquent qu'un équilibre doit s'établir entre une phase liquide, où la mobilité atomique est grande, et un cristal pré-existant, au travers d'un interface solide, la phase en cours de croissance. Dans cette phase intermédiaire, la mobilité atomique est nécessairement réduite. L'équilibre est donc lent à obtenir. À la composition nominale de la nouvelle phase, il se traduit par la disparition complète de la phase cristalline initiale. Très souvent, cet état n'est pas réalisé par les techniques de solidification classiques qui impliquent des vitesses de solidification relativement rapides. Il est alors souvent indispensable de faire suivre la solidification d'un maintien à une température peu inférieure à celle du palier péritectique pour faciliter le transport des atomes et atteindre effectivement l'équilibre.

Cette particularité de la réaction péritectique a une incidence pratique très importante pour les applications des quasicristaux. En effet, en l'absence de recuit, les alliages quasicristallins se trouvent en général piégés à la température ambiante dans un état métastable où co-existent le quasicristal, par exemple la phase icosaédrique, et une ou plusieurs phases cristallines résiduelles. Pour l'essentiel, il s'agit de la phase cubique β , type CsCl, de composition approximativement

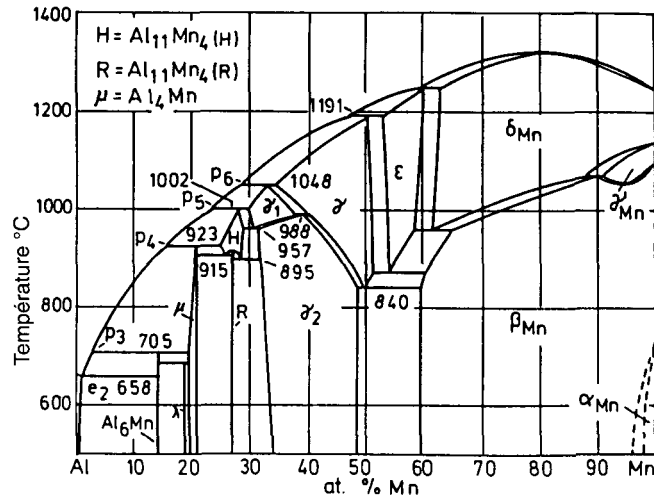


Fig. 3.24. Diagramme de phases à l'équilibre du système Al-Mn. Les réactions péritectiques qui gouvernent la formation des composés α - Al_6Mn , μ - Al_4Mn , $\text{H-Al}_{11}\text{Mn}_4$ sont marquées P_3 , P_4 et P_5 , respectivement (extrait de A.J. McAlister et J.L. Murray⁽⁹⁾ avec la permission de R. Lück).

équiatomique Al_{50} (métaux de transition)₅₀. Nous avons déjà vu que cette phase a un petit paramètre de maille, $a \simeq 2,9$ Å, bien qu'elle présente des surstructures de l'ordre chimique variées et un réseau de lacunes qui rendent sa description cristallographiques très complexe. Ses propriétés physiques sont très différentes de celles de la phase icosaédrique. Même en faible quantité, son influence sur les propriétés du mélange avec la quasicristal est par conséquent déterminante. En général, il est préférable de la faire disparaître mais cette opération introduit des contraintes dans le mode opératoire de production dont l'impact économique peut être significatif.

3.4. Deux exemples de diagramme de phases

Les diagrammes de phases cartographient les domaines d'existence des phases dans l'espace compositions-température à pression ambiante (pour la version la plus simple). On considère généralement les phases à l'état d'équilibre mais on peut envisager aussi des diagrammes de phases métastables s'il est possible de définir les conditions cinétiques qui leurs sont associées. L'ensemble des données réunies sur un diagramme donne une vue complète des configurations

(9) McAlister A.J. et Murray J.L., *Alloy Phase Diagrams* 8 (1987) 438.

cristallographiques que peut prendre le système considéré ainsi que des transformations de phases qui les relient. Le diagramme de phases d'un alliage ternaire est habituellement représenté à l'intérieur d'un prisme droit à base triangulaire : le plan de base porte les compositions et l'axe vertical la température. Les faces rectangulaires qui bordent le prisme sont constituées par les diagrammes de phases des alliages binaires pris 2 à 2 (Fig. 3.25).

Le décryptage complet d'un diagramme ternaire est souvent difficile car il s'agit bien entendu d'un objet à 3 dimensions dont la représentation sur la page d'un livre n'est pas aisée. On préfère plutôt recourir à des vues partielles. Il s'agit soit de projections sur un plan d'une nappe à phase constante, par exemple la nappe du liquidus, soit de coupes à température constante, soit encore de coupes verticales définies par une certaine relation entre les concentrations de deux des constituants. La figure 3.26 présente une vue schématique

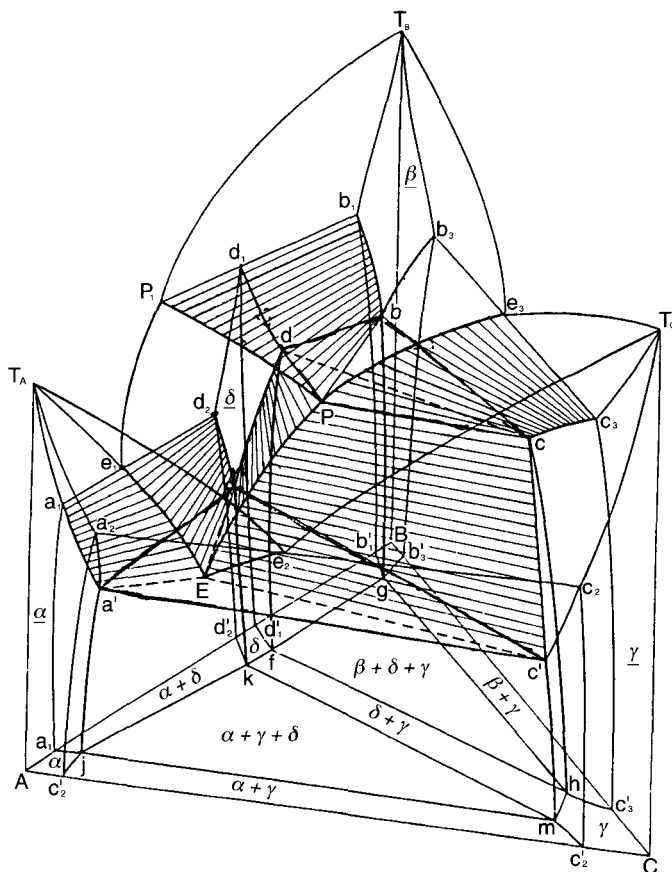


Fig. 3.25. Exemple de diagramme de phases ternaire (permission de F. Faudot, CECM-Vitry).

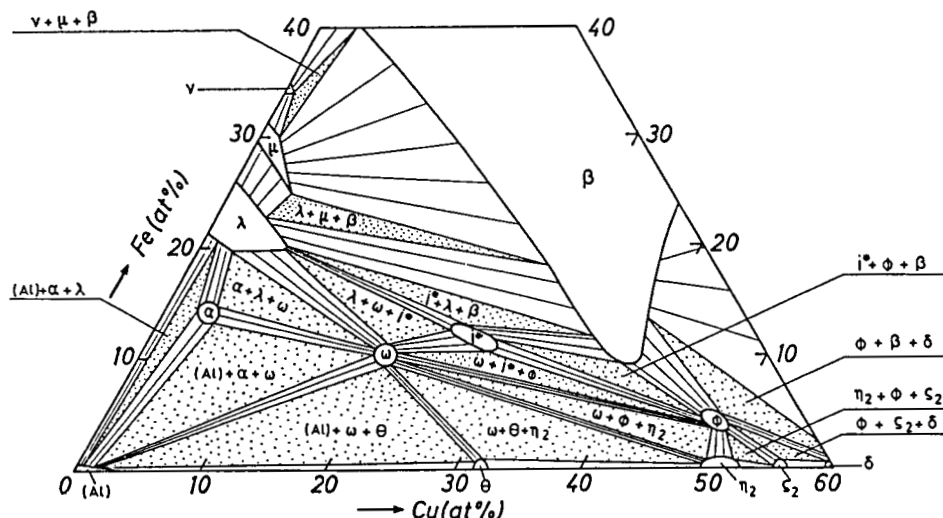


Fig. 3.26. Phases en équilibre à la température ambiante dans le coin riche en aluminium du diagramme Al-Cu-Fe après projection sur le plan des compositions. Voir le tableau 3.1 pour la définition des symboles qui désignent les phases pures apparaissant dans le système (permission de F. Faudot, *Annales de Chimie France* **18** (Masson éditeur, 1993)).

des phases en équilibre à la température ambiante dans la région riche en aluminium du système Al-Cu-Fe. Les domaines d'existence des phases pures sont en blanc, les domaines bi-phasés sont représentés par des trapèzes et les zones de co-existence de trois phases sont indiquées par des pointillés. Cette version du diagramme Al-Cu-Fe est très proche celle présentée dans la publication originale de 1939 où Bradley et Goldschmidt avaient recensé tous les composés cristallins en mentionnant leur réseau de Bravais à l'exception de celui de la région marquée i^* . En effet, ils n'avaient pas réussi à indexer le diagramme de diffraction de poudre aux rayons X. Ils s'étaient contentés de signaler que cette phase devait avoir une structure compliquée, ce que Tsai a confirmé beaucoup plus tard en découvrant là la phase icosaédrique. Les caractéristiques des composés répertoriés sur ce diagramme sont résumées dans le tableau 3.1.

La figure 3.27 présente une section verticale du diagramme de phases Al-Cu-Fe selon la ligne Al- ω - i - β pour laquelle les concentrations se conservent dans un rapport Cu/Fe égal à 2. Cette coupe met bien en évidence la réaction péritectique d'équilibre à 880 °C qui conduit à la formation de la phase icosaédrique à partir du mélange liquide + β -cubique + λ -Al₁₃Fe₄.

La composition nominale correspondant à la phase icosaédrique parfaite s'écrit Al₆₂Cu_{25,5}Fe_{12,5}. Une étude approfondie du diagramme de phases autour de cette composition a permis de mettre en évidence non seulement la zone de stabilité de la phase icosaédrique elle-même mais aussi celle de ses approximants

Tableau 3.1.

Phase	Structure et paramètres de maille (Å)	Composition (en at. %)	ρ
ξ_2 -Al ₃ Cu ₄	monoclinique, $a = 7,07$, $b = 4,08$, $c = 10,01$, $\beta = 90,63^\circ$	Al _{42,9} Cu _{57,1}	1,86
ϕ -Al ₁₀ Cu ₁₀ Fe	P $\bar{3}m1$, type λ -Al ₃ Ni ₂ , $a = 4,106$, $c = 5,094$	Al _{47,6} Cu _{47,6} Fe _{4,8}	1,81
i-AlCuFe	P $\bar{3}\bar{5}m$	Al _{62,3} Cu _{24,9} Fe _{12,8}	1,86
λ -Al ₁₃ Fe ₄	C2/m, $a = 15,489$, $b = 8,0831$, $c = 12,476$, $\beta = 107,72^\circ$	Al _{76,5} Fe _{23,5}	1,81
μ -Al ₅ Fe ₂	Cmcm, $a = 7,675$, $b = 6,403$, $c = 4,203$	Al ₇₃ Fe ₂₇	1,66
η_2 -AlCu	orthorhombique, $a = 6,90$, $b = 4,08$, $c = 9,89$	Al ₅₀ Cu ₅₀	2,0
θ -Al ₂ Cu	I4/mcm, $a = 6,063$, $c = 4,872$	Al _{66,7} Cu _{33,3}	2,33
ω -Al ₇ Cu ₂ Fe	P4/mnc, $a = 6,336$, $c = 14,870$	Al _{69,8} Cu _{19,8} Fe _{10,4}	2,08
α -Al ₂₃ CuFe ₄	Cmcm ₂ , type Al ₆ Fe, $a = 7,464$, $b = 6,441$, $c = 8,786$	Al _{82,1} Cu _{3,6} Fe _{14,3}	2,21

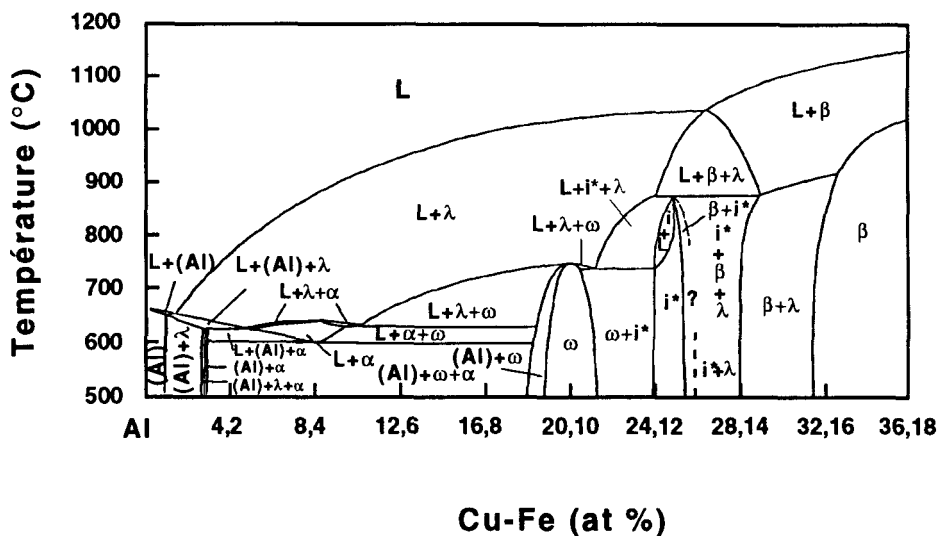


Fig. 3.27. Section verticale du diagramme Al-Cu-Fe selon une ligne de concentrations telle que Cu/Fe = 2 (permission de F. Faudot, Vitry).

(Fig. 3.28). La phase icosaoédrique occupe à 700 °C un domaine triangulaire compris entre les compositions $\text{Al}_{62,3}\text{Cu}_{24,5}\text{Fe}_{13,2}$, $\text{Al}_{63,6}\text{Cu}_{23,7}\text{Fe}_{12,7}$ et $\text{Al}_{59,7}\text{Cu}_{29,8}\text{Fe}_{10,5}$. Ces deux dernières compositions définissent une ligne qui pointe en direction du domaine de stabilité de $\lambda\text{-Al}_3\text{Fe}_4$. Le domaine d'existence des composés approximants est parallèle à cette ligne. Il s'en distingue par moins de 1/2 % at. de fer. En abaissant la température, la zone de concentrations pour laquelle la phase icosaoédrique est stable se réduit considérablement. À la température ambiante, elle ne s'écarte pas de plus de 0,1 ou 0,2 % at. de la composition nominale. Nous reviendrons sur cette région très importante du diagramme de phases Al-Cu-Fe dans le prochain paragraphe.

Le système quaternaire Al-Cu-Fe-Cr est plus riche encore en composés approximants puisqu'on y trouve également des approximants de la phase décagonale. Celle-ci se forme à l'état métastable dans un large domaine de compositions situé approximativement entre $\text{Al}_{76}\text{Cu}_8\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ et $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{12}\text{Cr}_{12}$. Comme il n'est plus possible de dessiner cet objet de dimension 4, on doit se contenter de coupes isothermes comme celles de la figure 3.29. Dans cette coupe, le plan triangulaire contient les concentrations en Al, Cu et Fe (normalisées à 100 % at.) tandis que l'axe vertical porte la teneur en Cr. Pour simplifier, ce paramètre est donné entre parenthèses auprès de chaque domaine d'existence des composés. Ceux-ci sont pour la plupart des approximants orthorhombiques (O) ou monocliniques (M) de la phase décagonale. On en dénombre cinq à proximité de la ligne des compositions qui joint les domaines d'existence respectifs de la phase icosaoédrique et du composé monoclinique $\lambda\text{-Al}_3\text{Fe}$ (qui tous deux dissolvent peu de chrome). Tous ces composés approximants

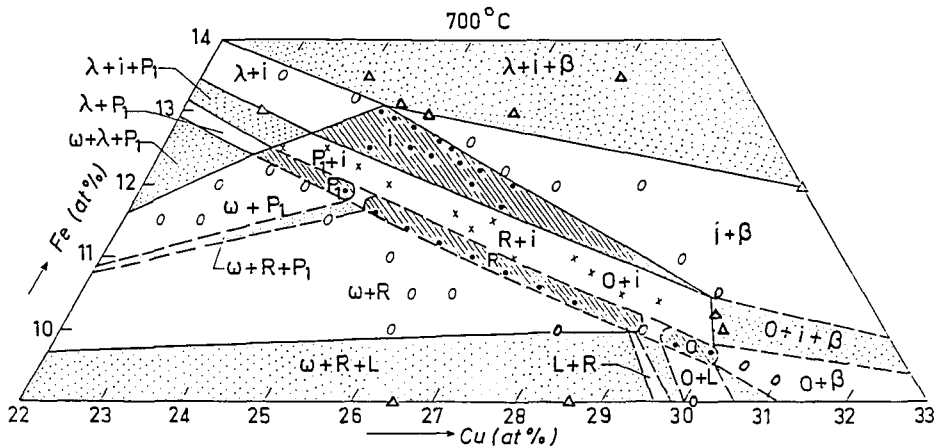


Fig. 3.28. Zoom sur la section à 700 °C du diagramme de phases Al-Cu-Fe dans la région d'existence de la phase icosaoédrique et de ses approximants (permission de M. Quiquandon, Vitry).

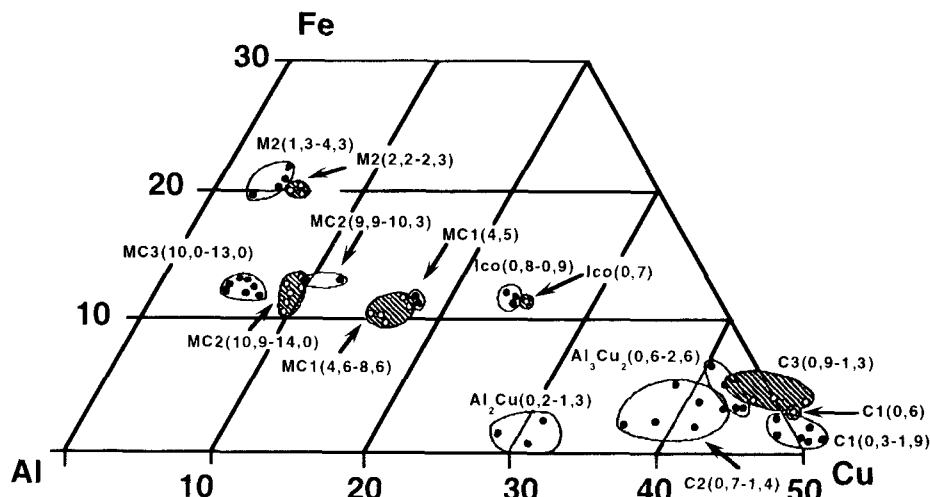


Fig. 3.29. Coupe à la température ambiante du diagramme quaternaire Al-Cu-Fe-Cr. La représentation est choisie de telle sorte que $Al + Cu + Fe = 100\%$ at. Les nombres entre parenthèses indiquent la teneur en chrome du composé en question selon une notation $Al_{100-x-y}Cu_xFe_yCr_z$.

présentent des arrangements pseudo-décagonaux de spots de diffraction selon l'axe de zone perpendiculaire aux plans empilés périodiquement (Fig. 3.30). Leurs propriétés physiques se distinguent peu par conséquent de celles de la phase décagonale. Ce système est particulièrement intéressant pour une fabrication de masse car il est possible d'obtenir l'un ou l'autre des composés approximatifs, de fait un mélange de ces composés, sans devoir pour autant respecter strictement une stoechiométrie précise.

Le diagramme de phases du système Al-Pd-Mn est remarquable car d'une part, il contient simultanément la phase icosaoédrique et la phase décagonale, toutes deux à l'état stable, et d'autre part parce que la fusion de la phase icosaoédrique est presque congruente. Cette caractéristique est illustrée en figure 3.31 par une section verticale du diagramme de phases selon une ligne de concentration en manganèse variable et palladium fixée à 20 % at. On voit ainsi que la phase primaire d'équilibre (celle qui cristallise directement à partir du liquide) est la phase icosaoédrique dans une zone de composition très étroite localisée entre 20 et 21 % at. Pd et 8-9 % at. Mn. Cette heureuse circonstance autorise la croissance d'échantillons monograin de grande dimension (§ 4.6).

La zone de stabilité de la phase icosaoédrique à basse température, c'est-à-dire à partir de 600 °C et au-dessous, se réduit pratiquement à un point dans le plan des concentrations : $Al_{71,5}Pd_{20,3}Mn_{8,2}$ (Fig. 3.32). La valeur précise de cette composition nominale varie un peu selon les auteurs mais il y a consensus

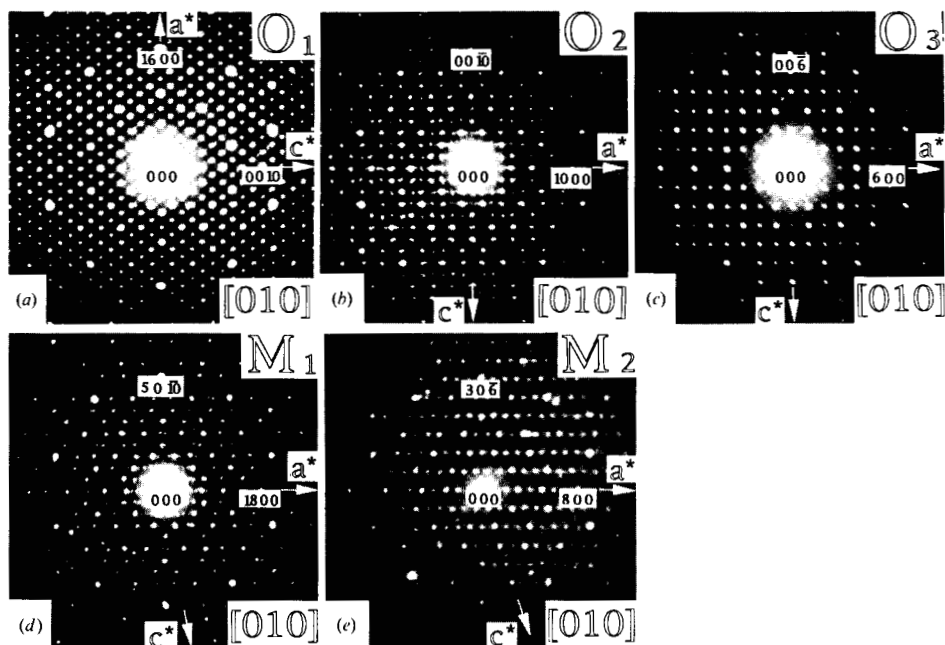


Fig. 3.30. Diagrammes de diffraction d'électrons pris selon un axe de zone perpendiculaire au plan (a , c) et démontrant l'existence d'axes de rotation pseudo-décagonaux dans les approximants Al-Cu-Fe-Cr de la phase décagonale.

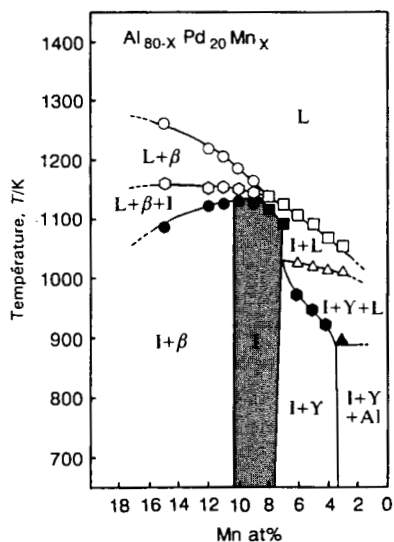


Fig. 3.31. Coupe verticale du diagramme de phases Al-Pd-Mn montrant la fusion presque congruente dans l'étroite région autour de 20-21 % Pd et 8-9 % Mn (permission de An-Pang Tsai, Sendai, tous droits réservés).

sur l'étroitesse du domaine de stabilité. De même, la phase décagonale stable résulte d'une croissance péritectique à partir de la phase icosaoédrique et des phases cristallines notées $H\text{-Al}_{11}(\text{Mn},\text{Pd})_4$ et $\gamma\text{-Al-Mn-Pd}$ sur la figure 3.32.

Il semble qu'un accord soit établi pour fixer la composition de cette phase décagonale (périodicité de l'empilement 12,4 Å) autour de $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{12-13}\text{Mn}_{18-17}$ de sorte qu'elle définit avec la phase icosaoédrique une ligne de compositions telle que $\text{Mn} + \text{Pd} = 30 \%$ at. Les deux phases co-existent en équilibre le long du segment de concentrations qui les relie.

Plusieurs structures approximantes ont été découvertes à proximité de ces phases ainsi qu'une modulation de la phase icosaoédrique du côté riche en palladium. Les structures de ces composés peuvent être déduites de celles de la phase icosaoédrique en partant de la maille dans l'espace à 6 dimensions à laquelle on applique une déformation de phason linéaire. Cette démarche est identique à celle qui permet de relier les structures de la phase icosaoédrique et de ses approximants dans le système Al-Cu-Fe (voir le § 4 du chapitre 2). Nous y reviendrons dans le paragraphe 3.6, ce qui nous permettra, en même temps, de montrer comment on s'y prend techniquement pour caractériser un échantillon de quasicristal.

3.5. Cinétiques de croissance

À la composition nominale de la phase icosaoédrique, la réaction péritectique de formation de cette phase se poursuit jusqu'à disparition de la différence de potentiel chimique qui provient des écarts de composition entre les phases en présence. Cette réaction est nécessairement lente puisqu'elle implique un transport de matière à travers les phases solides et l'interface avec le liquide. Il est intéressant de mesurer cette vitesse de croissance pour pouvoir la comparer à d'autres situations telles que la croissance péritectique d'un intermétallique conventionnel comme le composé orthorhombique Al_6Mn (péritectique P_3 de la Fig. 3.24).

Pour obtenir cette information, il suffit de refaire une expérience de diffraction de neutrons comme présenté en figure 3.23. On procède cette fois par paliers isothermes, en plaçant tout d'abord l'échantillon en équilibre à la température où la phase icosaoédrique est stable (Fig. 3.33). Cette température est choisie à 1125 K pour l'échantillon $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$. La température est ensuite portée à 1155 K pour faire disparaître complètement la phase icosaoédrique en franchissant le palier péritectique vers les hautes températures. Un retour rapide à la température précédente permet d'observer la croissance de la phase icosaoédrique en fonction du temps sous l'effet d'un écart de température par rapport au palier péritectique choisi ici égal à $\Delta T = 11$ K. La réaction n'est donc pas observée à proximité immédiate de la température d'équilibre du

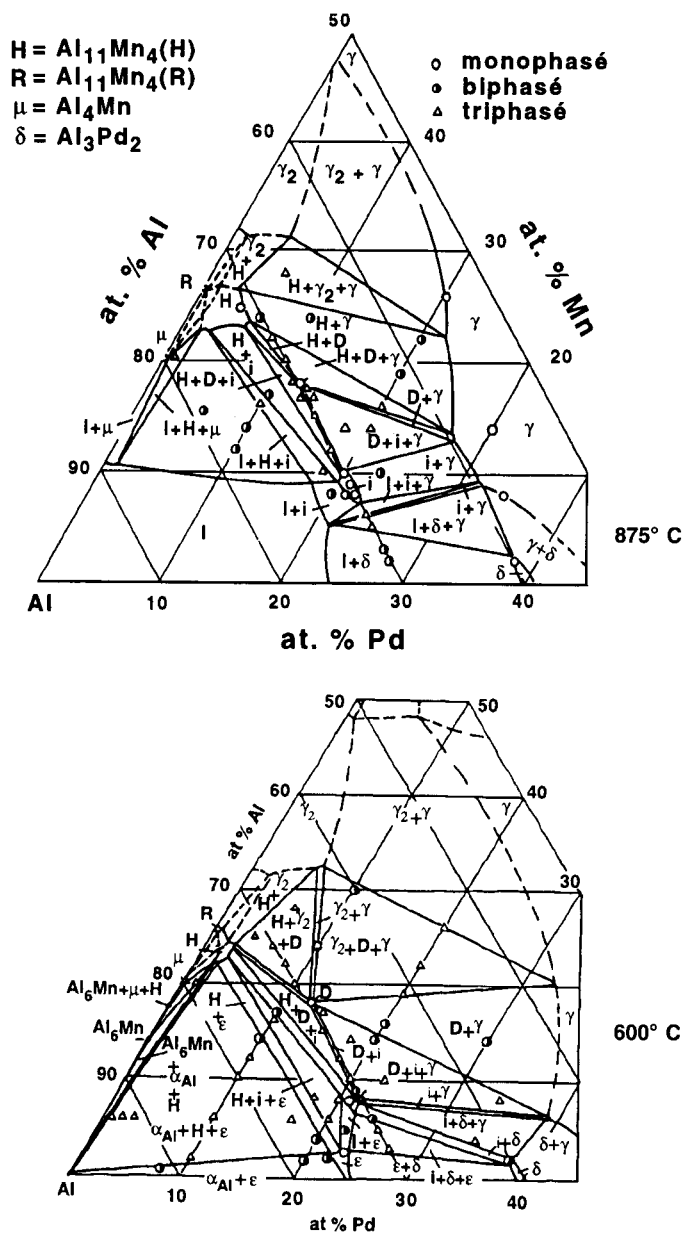


Fig. 3.32. Coupes isothermes à 875 °C et à 600 °C du diagramme de phases Al-Mn-Pd à l'équilibre. Les ronds et les triangles localisent les échantillons qui ont été préparés pour tracer le diagramme. Ils ont été placés à la température correspondant à chaque coupe pendant des temps de maintien pouvant atteindre quelques semaines, trempés pour conserver la structure d'équilibre à cette température de maintien puis étudiés par diverses techniques (permission de R. Lück, Stuttgart).

palier. Cette contrainte réduit la durée de la transformation pour faciliter son étude et elle conduit à une légère sur-estimation de la vitesse de réaction. La validité des conclusions n'en est pas affectée pour autant.

La première conclusion qui peut se déduire de la figure 3.33 est que la formation de la phase icosaédrique à partir de l'état liquide est parfaitement réversible. Cette constatation a surpris à l'époque où cette expérience a été réalisée tant était forte la conviction que les quasicristaux étaient des monstres cristallographiques hors équilibre. L'augmentation d'intensité des pics de Bragg est directement proportionnelle à l'augmentation de la fraction volumique de la phase en cours de croissance dans l'échantillon. À température constante, pour des ΔT petits, cette fraction f obéit à l'équation d'Avrami :

$$f \simeq \exp(-K t^n) \quad (3.12)$$

qui dépend du temps t , d'une constante de réaction K et d'un exposant n dont la valeur renseigne sur le mécanisme de contrôle de la réaction et sa dimension. On trouve par exemple $n = 3$ pour une réaction contrôlée par la diffusion atomique en volume et $n = 1$ pour une réaction contrôlée par la germination aux joints de grains sans diffusion à longue distance.

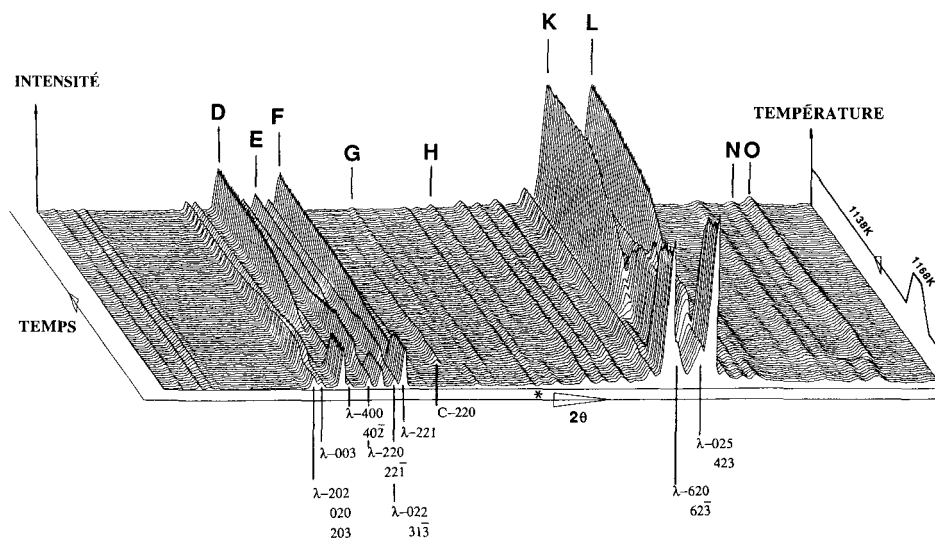


Fig. 3.33. Expérience de diffraction de neutrons *in situ* ($\lambda = 2,04 \text{ \AA}$) permettant de mesurer la vitesse de formation de la phase icosaédrique Al-Cu-Fe en palier isotherme. Cette expérience montre que la formation de la phase icosaédrique à partir du mélange liquide + $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ et β -cubique est réversible. Les températures de palier sont indiquées à droite. L'axe du temps est à gauche, l'axe horizontal porte l'angle de Bragg et l'axe vertical les intensités diffractées.

En appliquant cette analyse aux données de la figure 3.33 ainsi qu'aux résultats d'une expérience semblable réalisée lors de la croissance de la phase icosaédrique AlPdMn, on trouve que les mécanismes de croissance des deux phases AlCuFe et AlPdMn sont essentiellement différents. Pour AlCuFe, la croissance est tout d'abord contrôlée par la diffusion en volume (expérimentalement, on a $n = 2,7$), puis ce mécanisme cède la place à un autre mécanisme qui ne fait plus intervenir que la germination aux joints de grains ($n = 1,25$). Cette description correspond bien à ce que nous apprend le diagramme de phases (la Fig. 3.27 par exemple) : pour faire croître la phase icosaédrique, il faut échanger des atomes entre le liquide résiduel et les phases λ -Al₁₃Fe₄ et β -cubique déjà présentes et qui fournissent les germes nécessaires. Lorsque ces phases sont presque entièrement consommées, la croissance se poursuit par extension des grains de phase icosaédrique au détriment du liquide restant (la zone marquée i+L sur la Fig. 3.27). Ceci peut s'effectuer par germination de marches de croissance sur les facettes des quasicristaux déjà présents.

Dans le cas des quasicristaux AlPdMn, la situation est différente car la fusion est presque congruente (Fig. 3.31). C'est donc l'éclosion des sites de germination sur les facettes ($n = 1$) et les arêtes ($n = 2$) qui contrôle la croissance. La valeur expérimentale $n = 1,85$ est bien intermédiaire entre ces deux valeurs théoriques. On vérifie aisément qu'elle est indépendante de ΔT bien que les constantes de réaction, qui donnent la « vitesse », puissent dépendre de ΔT .

La vitesse avec laquelle varie la fraction volumique s'obtient en dérivant la relation (3.12) par rapport au temps :

$$\frac{df}{dt} = n K t^{n-1} \exp(-Kt^n). \quad (3.13)$$

Cette vitesse peut être reliée à la vitesse d'avance dh/dt des facettes des grains par la relation :

$$f^{-1} \frac{df}{dt} = 3h^{-1} \frac{dh}{dt} + N^{-1} \frac{dN}{dt} \quad (3.14)$$

qui suppose que la fraction f est occupée par N grains identiques de volume individuel $V_g = C h^3$ distribués dans un volume total V_t , soit :

$$f = \frac{N V_g}{V_t} = \frac{N C h^3}{V_t}. \quad (3.15)$$

Ici, h mesure la distance du centre d'une facette au barycentre du grain et C est un facteur de forme géométrique. L'utilisation de la relation (3.14) pour déduire dh/dt de df/dt (qui est accessible par l'expérience) impose de connaître la dimension des grains (h), leur nombre (N) et leur taux de germination (dN/dt). En admettant que ces nombres n'ont plus varié à la fin de la croissance on peut les déduire d'une autopsie de l'échantillon après

l'expérience⁽¹⁰⁾. Tous calculs faits, on obtient :

$$\frac{dh}{dt} = 9 \text{ } \mu\text{m}/\text{min} \text{ pour la phase i-AlPdMn à } \Delta T = 16 \text{ K}$$

et

$$\frac{dh}{dt} = 0,2 \text{ } \mu\text{m}/\text{min} \text{ pour la phase i-AlCuFe à } \Delta T = 11 \text{ K.}$$

Ces deux valeurs correspondent à des vitesses de croissance extraordinairement faibles si on les compare par exemple à la vitesse de déplacement des facettes du cristal orthorhombique Al_6Mn , également formé par réaction péritectique. Pour ce composé et à $\Delta T = 16 \text{ K}$ également, on mesure en effet $dh/dt = 5 \times 10^3 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$ soit une vitesse supérieure de 3 à 4 ordres de grandeur à celle qui caractérise les cristaux icosaédriques. Dans le cas des métaux purs, la différence est plus marquée encore (mais la croissance n'est pas péritectique !). Ainsi, pour l'étain on a $dh/dt = 10^7 \text{ } \mu\text{m}/\text{min}$ à $\Delta T = 16 \text{ K}$.

L'ensemble de cette expérience nous ramène à la piste que nous avons déjà suivie en explorant les morphologies de croissance et les prémices de la croissance dans l'état liquide. La vitesse de déplacement du front liquide/ quasicristal est anormalement faible, y compris en comparaison de situations qui relèvent du même type de réaction péritectique. Ceci est d'autant plus surprenant qu'il semble bien que le liquide et le quasicristal possèdent des structures atomiques proches. En fait, l'hypothèse qu'il existe dans l'une et l'autre des structures des agrégats atomiques suffisamment stables rend les observations cohérentes. En effet, la construction du réseau icosaédrique requiert alors essentiellement de réarranger les uns par rapport aux autres des amas pré-existants, ce qui nécessite pour l'essentiel l'élimination de défauts et donc de la diffusion d'interface (AlPdMn et AlCuFe en fin de croissance). Ce processus est lent car il fait intervenir des mouvements corrélés de tous les N atomes participants à un agrégat, soit, si l'on ne considère que des paires d'atomes, N^2 fois plus de sauts que pour la croissance d'un métal pur. L'existence de tels agrégats dans l'état solide, icosaédrique, est un fait d'expérience (Chap. 2) qui résulte directement de l'application de la cristallographie à haute dimension. La justification de leur stabilité particulière occupera une fraction importante du prochain chapitre.

3.6. Les composés approximants Al-Fe-Cu dérivés du quasicristal icosaédrique

Comme nous l'avons vu au § 3.4, l'étroite bande de concentrations, qui définit la zone de stabilité de la phase icosaédrique dans le système Al-Cu-Fe, voisine avec une région plus étroite encore où apparaissent des composés approximants

(10) Dong *et al.*, *J. Mater. Research* **6-12** (1991) 2637.

à grande maille, notés O pour orthorhombique et R pour rhomboédrique, ainsi qu'une phase pentagonale (notée P). Cette phase consiste en un empilement périodique le long d'un axe d'ordre 5. Récemment, on a découvert aussi un approximant cubique dans un alliage $\text{Al}_{55}\text{Si}_7\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$, c'est-à-dire un alliage de même teneur en Cu et Fe que la phase icosaédrique mais pour lequel on a remplacé 7 atomes d'aluminium par autant d'atomes de silicium. Nous avons vu au chapitre 2 (§ 4.4) que ces structures résultent de l'abaissement de symétrie du groupe ponctuel de l'icosaèdre sous l'effet de cisaillement d'un champ de phasons linéaire.

Les compositions nominales et les données cristallographiques caractéristiques de ces composés sont :

■ Phase rhomboédrique R :

composition entre $\text{Al}_{63,4}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{11,6}$ et $\text{Al}_{61,6}\text{Cu}_{28}\text{Fe}_{1,4}$

paramètres : $a = 32,14 \text{ \AA}$, $\alpha = 36^\circ$, groupe d'espace $R\bar{3}m$.

■ Phase orthorhombique O : $\text{Al}_{60,3}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{9,7}$

$a = 32,16 \text{ \AA}$, $b = 116,34 \text{ \AA}$, $c = 19,85 \text{ \AA}$, groupe d'espace Immm.

■ Phase pentagonale P1 : $\text{Al}_{63,6}\text{Cu}_{24,5}\text{Fe}_{11,9}$

paramètre d'empilement périodique selon A5 = $52,31 \text{ \AA}$, groupe ponctuel $\bar{5}m$.

Il existe un autre approximant pentagonal métastable, noté P2, qui peut être produit à partir d'un alliage de composition $\text{Al}_{60,3}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{9,7}$ avec une période d'empilement de $84,5 \text{ \AA}$.

Comme on le voit, la préparation de ces composés nécessite une extrême maîtrise de la composition lors de la préparation : une différence de moins de 2 % at. en aluminium distingue la phase icosaédrique de ses approximants. Le contrôle de la concentration en fer doit être plus rigoureux encore puisque moins de 1,5 % at. séparent la phase icosaédrique de son approximant rhomboédrique à teneurs en cuivre pratiquement identiques. Cette étroitesse des domaines de stabilité, déjà mentionnée plusieurs fois, signifie bien entendu que l'appellation de phases, courante en métallurgie, devrait être abandonnée au profit de « composés » au sens habituel de la chimie du solide. Elle persiste malheureusement, « phase icosaédrique », « phase décagonale », car il a été longtemps difficile d'admettre que des métaux aussi loyaux que l'aluminium, le cuivre et le fer, pourraient d'aventure se refuser à former des phases métalliques.

La stabilité des approximants est également restreinte à un domaine de température réduit : au-dessus de 715 à $740 \text{ }^\circ\text{C}$, selon la composition, ils donnent une phase icosaédrique imparfaite tandis qu'ils transitent tous vers la forme rhomboédrique au-dessous de $680 \text{ }^\circ\text{C}$ environ. Ces transitions sont réversibles mais leur cinétique est extrêmement lente sauf si l'état initial de l'échantillon est obtenu par trempe ultra-rapide (*cf.* § 4.2). Dans ce cas, les nombreux

défauts de structure piégés par ce procédé barbare assistent et accélèrent la réaction. La figure 3.34 rassemble des micrographies électroniques et des clichés de diffraction qui caractérisent chacune des structures icosaédrique et approximantes qui viennent d'être mentionnées. Les compositions des échantillons et les traitements thermiques qui ont permis d'obtenir ces structures sont indiqués dans la légende. L'expérience démontre qu'il est possible de parcourir ces différents états de structure pour une même composition en jouant simplement sur les conditions du recuit thermique.

La figure 3.35 montre les diagrammes de diffraction X de poudre enregistrés avec une installation de laboratoire pour la phase icosaédrique (I), les deux phases pentagonales (P1 et P2), les composés rhomboédriques (R) et orthorhombiques (O). On distingue bien l'éclatement des pics de Bragg de la phase icosaédrique, qui manifeste la brisure de symétrie du groupe $m\bar{3}5$. La position des composantes des doublets et triplets de pics qui en résultent peut être calculée comme indiqué précédemment au chapitre 2. Ainsi, pour la phase pentagonale par exemple, cette position dans l'espace réciproque, soit Q_p , est reliée au module de Q dans la phase icosaédrique par la relation :

$$Q_p^2 = |Q|^2 + 2 Q_{//,5} Q_{\perp,5} \operatorname{tg} \varphi + Q_{\perp,5}^2 \operatorname{tg}^2 \varphi \quad (3.16)$$

où φ est l'angle qui paramètre la matrice de cisaillement (2.44) et où $Q_{//,5}$ et $Q_{\perp,5}$ sont les composantes de Q selon l'axe d'ordre cinq dans l'espace physique et l'espace complémentaire. La solution du problème pour trouver φ se réduit alors simplement à l'utilisation d'un abaque comme celui de la figure 3.36. Le décryptage des structures rhomboédrique et orthorhombique se traite de la même manière. Tous les calculs faits, on a ainsi identifié les angles de paramétrisation puis les indices p et q qui définissent chaque approximant (sachant que $a_6 \simeq 6,3$ Å doit être le même pour tous les composés à de petites variations près dues aux différences de composition chimique). Le détail des résultats de ces calculs ne présente pas d'intérêt ici (le lecteur qui le souhaite pourra utilement consulter les articles cités au Chap. 2, § 4.4).

Au total, la distinction entre le quasicristal vrai, la phase icosaédrique, et ses approximants est nette comme la figure 3.35 le démontre. Le fait que cette description soit complète puisqu'elle englobe tous les approximants possibles est vraisemblablement la preuve la plus satisfaisante de l'existence de cristaux réellement a périodiques.

3.7. Concentration électronique et sélection des phases

Nous en avons assez maintenant pour remarquer que les quasicristaux, du moins ceux qui sont stables, se forment dans des zones de concentrations très

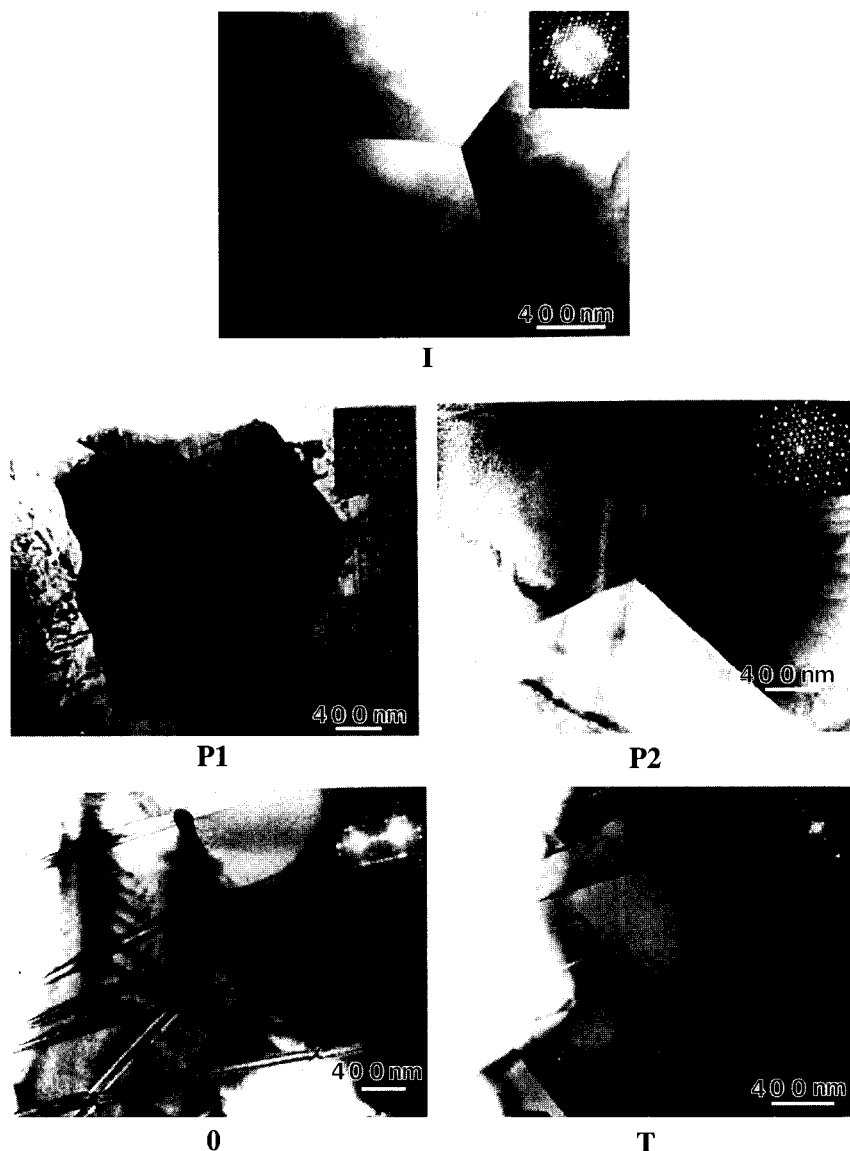


Fig. 3.34. Micrographies électroniques et en encadré clichés de diffraction des électrons caractérisant les différentes structures rencontrées au voisinage de la composition $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$. En I, on a la phase icosaédrique de l'alliage stœchiométrique $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ obtenue après recuit sous vide à $795\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures. Les phases P1 et P2, vues selon l'axe d'ordre 5, se sont formées respectivement dans des échantillons de $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ recuit 4 jours à $710\text{ }^{\circ}\text{C}$ et dans $\text{Al}_{60.3}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{9.7}$ recuit 6 jours à $708\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le composé orthorhombique (O) apparaît dans $\text{Al}_{60.3}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{9.7}$ après 8 jours à $705\text{ }^{\circ}\text{C}$ tandis que le composé rhomboédrique (R) se forme dans $\text{Al}_{62.8}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11.2}$ après 11 jours à $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (permission de M. Quiquandon *et al.*, J. Phys. Cond. Matter **8** (1996) 2487).

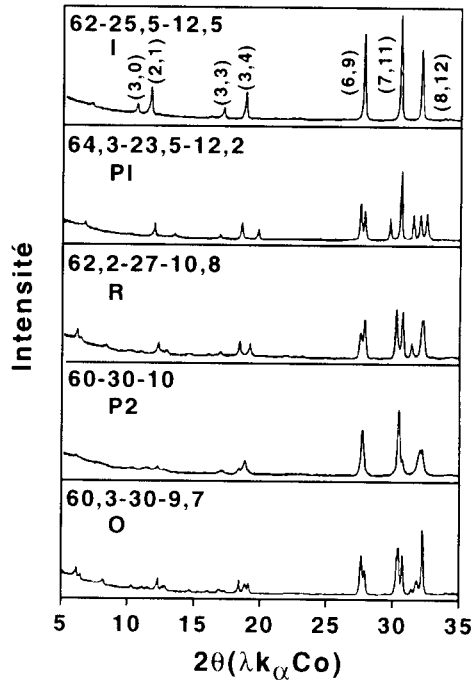


Fig. 3.35. Diagrammes de diffraction X de poudre caractéristiques des diverses structures icosaédrique (I), pentagonale (P1 et P2), rhomboédrique (R) et orthorhombique (O). Les nombres à gauche de chaque diagramme indiquent la composition (permission de M. Quiquandon, Vitry).

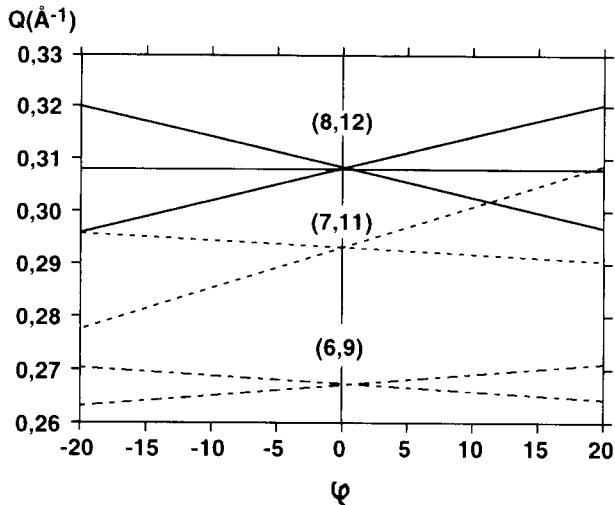


Fig. 3.36. Abaque reliant l'angle φ et la position des pics issus du pic de Bragg de la phase icosaédrique d'indices principaux N et M portés au centre de la figure (permission de M. Quiquandon, Vitry).

étroites, distinctes, mais d'assez peu, des régions où apparaissent leurs composés approximants.

Dans l'hypothèse où les éléments constitutifs formeraient un alliage métallique, on attend que chaque atome cède ses électrons de valence pour former le gaz d'électrons libres responsable du comportement métallique. Ainsi, l'aluminium contribue pour 3 électrons, le cuivre et le lithium pour 1 électron chacun. Il est beaucoup plus difficile d'évaluer la contribution des atomes de métaux de transition qui ont plutôt tendance à capter des électrons pour compléter leur bande d. Leur valence est alors apparemment négative : on prend -3 électrons pour Mn, -2 pour le Fe, -1 pour Co. En acceptant ces hypothèses qui seront étayées au prochain chapitre, on constate des régularités surprenantes.

En effet, la composition considérée comme optimale pour la phase icosaédrique Al-Cu-Fe correspond à une concentration électronique par atome $e/a = 1,86 e^-/\text{at.}$ On retrouve bien sûr cette même valeur pour les autres phases icosaédriques formées avec des éléments 4d et 5d isoélectroniques du fer (Ru et Os) qui apparaissent pour les mêmes concentrations. On la trouve également ($e/a = 1,89 e^-/\text{at.}$) avec la phase icosaédrique $\text{Al}_{70,5}\text{Pd}_{21,3}\text{Mn}_{8,2}$ en prenant 3 électrons de valence pour l'aluminium, $-0,1$ pour le palladium et -3 pour le manganèse en accord avec les habitudes de la littérature.

Les approximants de ces phases sont très légèrement décalés en concentration électronique : leur domaine de stabilité (Fig. 3.28) correspond à une concentration pratiquement invariante $e/a = 1,92 e^-/\text{at.}$, alors que la région de la phase icosaédrique s'établit plutôt sur $e/a = 1,86 e^-/\text{at.}$ Les phases décagonales occupent pour la plupart une région plus étendue des concentrations électroniques mais on constate aussi que leur stabilité maximale apparaît pour $e/a \simeq 1,8 e^-/\text{at.}$ (sauf d-AlPdMn, où e/a vaut $1,6 e^-/\text{at.}$). La figure 3.37 présente la trace du domaine d'existence des phases décagonales Al-Co-Ni et Al-Co-Cu. Ce domaine est localisé à l'intérieur d'une région où la concentration électronique reste voisine de $e/a \simeq 1,8-1,9 e^-/\text{at.}$, ce qui fournit une interprétation du décalage en composition des deux phases.

Les phases qui ne contiennent pas de métal de transition correspondent à une concentration électronique nettement distincte. En effet, on a $e/a = 2,2 e^-/\text{at.}$ dans i-AlLiCu et i-GaMgZn mais $e/a = 2,08 e^-/\text{at.}$ dans les phases icosaédriques du type i-YMgZn.

L'étroitesse des zones de concentrations aboutit à la faible dispersion des valeurs de e/a autour de $1,8-1,9 e^-/\text{at.}$ en présence de métaux de transition. Cette concentration électronique est une valeur idéale pour former le quasicristal. On peut même être plus précis. Il « faut » $1,86$ électrons par atome pour préparer la phase icosaédrique Al-Cu-Fe ou Al-Pd-Mn et un écart de $+0,06$ ou $0,07$ électron par atome est suffisant pour faire basculer la structure dans l'état approximant. Il se trouve que cette règle est également satisfaite par plusieurs

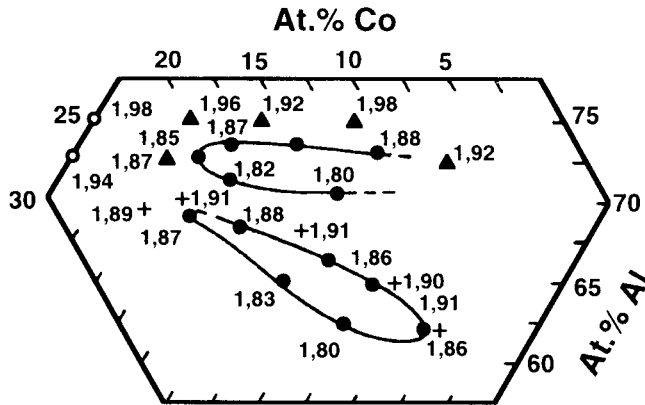


Fig. 3.37. Valeur de e/a autour des régions de stabilité des phases décagonales Al-Cu-Co (en bas) et Al-Ni-Co (en haut). Les deux axes de concentrations de Al et Co sont indiqués, le troisième sert pour Cu ou Ni. On a pris $-1,7 e^-/at.$, pour Co et $-0,6 e^-/at.$, pour Ni (permission de K. Urban, Jülich).

composés cristallins du système Al-Cu-Fe comme le montre la colonne de droite du tableau 3.1. C'est un guide qui a permis de sélectionner de nouvelles compositions susceptibles de produire des quasicristaux. Nous verrons au prochain chapitre que cette valeur amène les électrons du gaz en forte interaction avec les plans de Bragg du réseau. Ce mécanisme, appelé mécanisme de Hume-Rothery, est bien connu dans les intermétalliques classiques, cristallins. Il est responsable de leur stabilité particulière. Ce mécanisme intervient également pour une part dans la stabilité des quasicristaux mais le lecteur devra patienter jusqu'au chapitre 4 pour comprendre pourquoi il ne nous paraît pas essentiel. En revanche, on pourra admettre dès à présent que les écarts à la composition, les impuretés, les effets de métastabilité ont un effet important sur la structure réelle des quasicristaux car ils introduisent un décalage par rapport à la concentration électronique idéale. Ce sera l'objet du § 5.1 après l'exposé des principales méthodes de préparation des quasicristaux qui va suivre.

4. Méthodes de préparation

4.1. Solidification lente

Historiquement, les quasicristaux n'ont pas été découverts grâce à une technique d'élaboration de pseudo-équilibre comme la solidification lente de l'alliage à partir de l'état liquide. Nous reviendrons sur ce point au prochain paragraphe.

Par contre, un pas décisif a été franchi en 1986 lorsque Bruno Dubost et ses collaborateurs du Centre de Recherches de Péchiney ont réussi à obtenir le premier monocristal de phase icosaédrique Al-Li-Cu (Fig. 1.28) par refroidissement lent de l'alliage. Lors du retrait de solidification, il s'est formé une cavité dans le lingot (la densité du solide est plus élevée que celle du liquide). Cette cavité était tapissée de monocristaux comme dans une géode et ces cristaux diffractaient le rayonnement comme les phases icosaédriques. Il a donc fallu admettre que les quasicristaux, non seulement existaient, mais aussi pouvaient apparaître dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique et constituaient ainsi un état particulièrement stable du système. Ce résultat implique en particulier que les quasicristaux peuvent être produits par les techniques bien rodées de la métallurgie classique, un point qui prendra toute son importance lorsqu'il s'agira de développer certaines applications des quasicristaux au chapitre 5.

D'autres quasicristaux stables sont apparus peu après la publication des travaux de l'équipe Dubost. Nous les avons déjà rencontrés. Il s'agit des quasicristaux appartenant aux alliages Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co, Al-Co-Ni, Al-Pd-Mn, Al-Pd-Re, Ga-Mg-Zn. Plus récemment, on a trouvé des quasicristaux stables dans Y-Mg-Zn.

La procédure suivie pour trouver le quasicristal stable est bien établie. On recherche d'abord les alliages où peut se manifester un phénomène de type Hume-Rothery autour d'une concentration électronique « magique » : 1,8–1,9 ou 2,1–2,2 elec/at. On parcourt ensuite systématiquement la zone des compositions en préparant des échantillons hypertremés (paragraphe suivant) qui ont plus de chance de retenir le quasicristal s'il existe. Lorsqu'il est détecté, on vérifie sa stabilité par diverses méthodes de caractérisation et on essaye de le produire par solidification lente. Des études de la réversibilité de la transformation liquide-solide telles que celles qui ont déjà été présentées sont nécessaires pour confirmer la stabilité. On voit par exemple sur la figure 3.38 que la formation de la phase icosaédrique dans $Zn_{50}Mg_{42}Y_8$ est réversible puisqu'elle est endothermique au chauffage et exothermique au refroidissement. La croissance de monocristaux avec une morphologie polyédrique du groupe de l'icosaèdre (comme celle de la Fig. 3.3) est également une bonne indication de la stabilité thermodynamique.

4.2. Hypertrempe

Les méthodes d'hypertrempe, ou plus exactement de solidification ultra-rapide des alliages liquides, ont été introduites dans les années 60 afin de repousser les limites de solubilité des solutions solides métalliques. L'objectif était d'augmenter la proportion d'éléments d'addition introduite dans le réseau de la matrice métallique car ceci entraîne généralement une amélioration notable

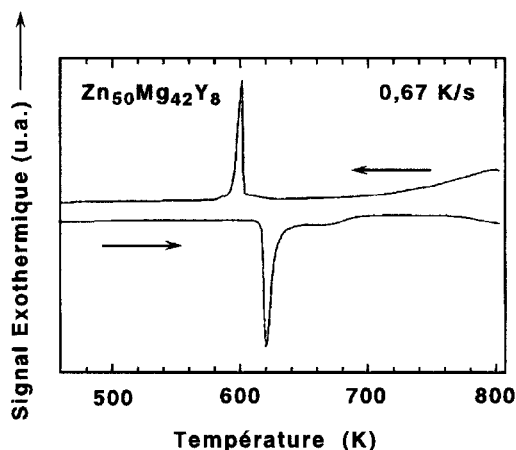


Fig. 3.38. Courbes de calorimétrie différentielle à balayage enregistrées au cours du chauffage et du refroidissement d'un alliage $Zn_{50}Mg_{42}Y_8$ montrant que la formation de la phase icosaédrique par réaction péritectique est réversible aux alentours de 600 K (permission de A. P. Tsai, Sendai).

des propriétés mécaniques de la solution. C'est ainsi qu'ont été découverts des verres métalliques comme $\alpha\text{-Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ et $\alpha\text{-Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ qui se forment dans ces solutions sursaturées en métalloïdes parce que la croissance du cristal métallique est contrariée par les contraintes stériques imposées par les métalloïdes.

Dany Shechtman utilisait une variante de ces techniques lorsqu'il a découvert le premier quasicristal. Il était engagé dans un programme de recherche sur l'amélioration des caractéristiques mécaniques des alliages d'aluminium, essentiellement en vue d'applications dans l'aéronautique. Pour cela, il étudiait, entre autres, l'effet de la fraction de manganèse piégée par hypertrempe dans l'aluminium sur la structure et corrélativement sur les propriétés mécaniques fondamentales de l'alliage. Le programme prévoyait d'étudier un domaine de concentrations assez restreint, mais Dany Shechtman souhaitait bien comprendre les choses : il est allé beaucoup plus loin, au-delà de 20 % de manganèse. On connaît maintenant la suite puisque c'est en examinant une lame d'alliage $Al_{86}Mn_{14}$ dans son microscope électronique qu'il a ouvert le filon des alliages quasicristallins. S'il en était encore besoin, son histoire rappellerait aux chercheurs combien il est important de ne pas limiter ses recherches aux « seuls secteurs éclairés par des demandes circonstanciées de crédits justifiés *a priori* » et les programmations à courte vue.

Le dispositif expérimental employé par D. Shechtman est dessiné en figure 3.39. Le principe de fonctionnement est simple. On commence par fondre l'alliage pré-élaboré dans un creuset percé à son extrémité inférieure,

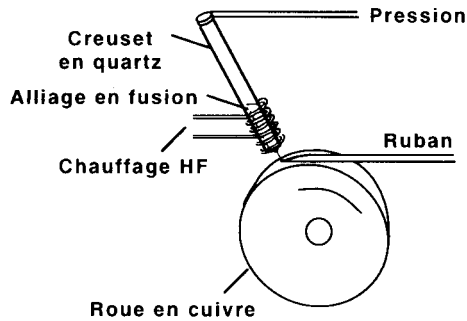


Fig. 3.39. Schéma de principe d'un appareil d'hypertrempe sur une roue de cuivre.

d'un trou de quelques dixièmes de millimètres de diamètre. Lorsque l'état liquide est atteint, on éjecte l'alliage en appliquant une surpression au-dessus du bain liquide. Le jet ainsi formé rencontre à la sortie du creuset la surface finement polie d'une roue en cuivre qui tourne à grande vitesse. Le métal liquide est laminé sur cette surface et entraîné par elle. Il se forme un fin ruban de quelques dizaines de microns d'épaisseur qui cède très rapidement son énergie calorifique au puits de chaleur constitué par la roue. On peut atteindre des vitesses de refroidissement très élevées, éventuellement supérieures à 10^6 K.s^{-1} . Dans ces conditions, la mobilité atomique n'a pas le temps de construire les arrangements structuraux d'équilibre. Le matériau est piégé dans un état métastable qui dépend de l'alliage et des détails des conditions opératoires. Il peut s'agir d'une solution solide étendue, d'une phase de haute température retenue hors équilibre à l'ambiante, d'un verre métallique, de composés nouveaux, *etc.* En dépit des nombreux (et pertinents) calculs de transfert thermique et de germination-croissance qui ont été consacrés à la modélisation de cette méthode, sa maîtrise est plus un art qu'une science car une multitude de paramètres intervient : température initiale du liquide, surpression, géométrie de la buse d'éjection, vitesse de la roue, atmosphère, *etc.*, pour n'en citer qu'un petit nombre. Nous verrons au § 5.1 un exemple qui montre combien le choix de ces paramètres peut influencer la sélection des phases.

L'hypertrempe permet d'obtenir des quantités appréciables d'échantillons mais malheureusement pas les monocristaux qui sont indispensables aux bonnes études structurales ainsi qu'à la détermination complète des propriétés. La métastabilité plus ou moins bien maîtrisée des échantillons, compte tenu du nombre des paramètres qui interviennent, introduit aussi des variations d'un échantillon à un autre qui peuvent être gênantes. De plus, l'obtention d'une phase pure est loin d'être garantie car elle dépend essentiellement de la composition et de la vitesse de solidification. Ainsi, le quasicristal initial $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ formé par hypertrempe contient la phase icosaédrique ainsi qu'une fraction

notable de la solution solide Al-Mn cfc. L'introduction d'un peu de silicium dans l'alliage de composition $\text{Al}_{74}\text{Mn}_{21}\text{Si}_5$ permet de préparer une phase icosaédrique pure. En revanche, la phase décagonale est produite pure dans le binaire $\text{Al}_{78}\text{Mn}_{22}$ à des vitesses de refroidissement plus faibles.

Depuis l'apparition des quasicristaux stables, qui font l'objet d'un prochain paragraphe, la technique de trempe sur rouleau a été de moins en moins utilisée mais elle reste précieuse pour préparer des précurseurs aussi homogènes que possible. Ceci permet en particulier de s'affranchir dans une large mesure de l'effet des réactions péritectiques et de faire croître la phase icosaédrique parfaite par recuit à l'état solide du ruban hypertempéré.

À titre d'illustration, la figure 3.40 montre l'évolution de la largeur des pics de diffraction des rayons X délivrés par une source synchrotron ($\lambda = 1,756 \text{ \AA}$) d'un échantillon d'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ hypertempéré. Après hypertrempe, on observe des pics de Bragg très élargis et on ne détecte pratiquement pas de phase cubique type CsCl. Après recuit de l'échantillon (30 min à 1073 K) les pics de Bragg de la phase icosaédrique sont devenus extrêmement fins. Ils occupent exactement les positions prévues pour la phase icosaédrique alors qu'ils s'en écartaient avant recuit. Des pics qui identifient la phase cubique sont également bien visibles. La largeur de raie a été divisée par un facteur 10. Elle dépend maintenant des deux coordonnées G_{par} et G_{perp} du pic de Bragg dans l'espace réciproque (Fig. 3.41). Cette corrélation traduit le fait que des défauts de phasons sont restés piégés dans la structure icosaédrique à la fin du recuit.

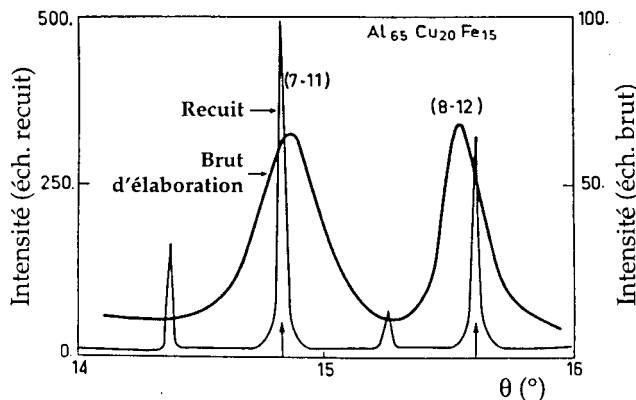


Fig. 3.40. Transformation des pics de diffraction larges qui caractérisent la phase icosaédrique désordonnée de l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ après hypertrempe en pics fins après recuit à haute température. On a utilisé un rayonnement synchrotron de longueur d'onde $\lambda = 1,76 \text{ \AA}$. Les pics sont indexés dans le système du paragraphe 3.3, chapitre 2 par les nombres N, M de l'équation (2.33). Les flèches indiquent les positions théoriques attendues pour la phase icosaédrique. Les pics non indexés appartiennent à des phases cristallines (permission de Y. Calvayrac, Vitry).

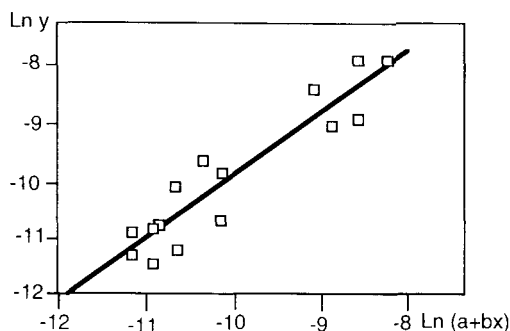


Fig. 3.41. Corrélation entre la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg (FWHM) de la phase icosaoédrique stabilisée par recuit à haute température et le rapport $x = (G_{\text{perp}}/G_{\text{par}})^2$. On a pris ici $y = (\text{FWHM} / G_{\text{par}})^2$. La droite correspond aux paramètres $a = 1,36 \times 10^{-5}$, $b = 3,3 \times 10^{-3}$ (permission de Y. Calvayrac, Vitry).

De même, on se rend compte à l'examen des pics de Bragg larges de l'échantillon hypertrempé que celui-ci correspond plus à un verre icosaoédrique qu'à un quasicristal ordonné à longue distance.

Il n'en reste pas moins vrai que la structure recuite atteint un degré de perfection structurale appréciable, en dépit de l'écart entre la composition de l'alliage et la stoechiométrie de la phase icosaoédrique idéale. Cette dernière a d'ailleurs été identifiée avec précision en partant d'échantillons hypertrempés qui ont subi ensuite des recuits de stabilisation. De cette manière, on a inhibé la réaction péritectique de formation de la phase icosaoédrique qui ne permet pas d'atteindre facilement l'équilibre. En revanche, la solidification lente d'un échantillon de même composition conduit à un cristal approximant rhomboédrique dont nous étudierons plus loin la transition vers la phase icosaoédrique.

4.3. Réactions à l'état solide

Les arguments développés au § 3.1 conduisent à penser que certains verres métalliques retiennent l'arrangement désordonné des agrégats icosaoédriques du liquide sous-refroidi lorsqu'il se solidifie par hypertrempe. Ceci semble justifié puisqu'on a réussi dans plusieurs systèmes à préparer une phase icosaoédrique par cristallisation à l'état solide de la phase amorphe. Jusqu'à présent, on ne connaît pas cependant de phase icosaoédrique stable qui puisse être obtenue uniquement par ce moyen. Au contraire, les alliages liquides qui correspondent à la stoechiométrie d'un quasicristal stable sont très difficiles à amorphiser. On retrouve là l'effet de la faiblesse de l'énergie d'interface liquide-solide (§ 3.1) qui favorise la croissance du quasicristal au détriment de la phase

amorphe. Seuls s'amorphisent les liquides qui s'écartent significativement de la concentration spécifique du cristal, ou pour lesquels les agrégats atomiques ne sont pas suffisamment stables pour former un vrai quasicristal. La figure 3.42 résume la situation pour la phase icosaoédrique qui se forme par cristallisation de la phase amorphe $\text{Al}_{78}\text{Cu}_{15}\text{V}_7$. La présentation est la même que pour la figure 3.23 mais cette fois les basses températures, c'est-à-dire l'état amorphe, sont à l'avant du diagramme. La formation de la phase icosaoédrique est accompagnée par la précipitation d'aluminium cfc. Cette phase est métastable et se transforme ultérieurement en des composés d'équilibre, $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ et $\alpha'\text{-Al}_3\text{V}$.

D'autres réactions à l'état solide peuvent conduire à la formation soit de phases réellement icosaoédriques, comme par exemple les magnifiques fleurs icosaoédriques déjà présentées sur la figure 3.1 soit de particules maclées, de morphologie icosaoédrique, dont l'existence mérite d'être mentionnée ici car elles peuvent influencer les propriétés du matériau. La précipitation de particules, présentant des diagrammes de diffraction proches de celui de la phase icosaoédrique, a été observée dans plusieurs aciers contenant du molybdène. Un phénomène semblable a été découvert dans des alliages d'aluminium additionnés de terre rare. Nous y reviendrons au chapitre 5 car des applications peuvent en résulter. Dans certains de ces aciers, on a trouvé, après vieillissement de 100 heures à 475 °C, que les précipités correspondent effectivement à une phase icosaoédrique dont la croissance reste limitée. Il en résulte une augmentation très significative de la dureté de l'alliage. Dans d'autres nuances d'acier par contre, il semblerait que des précipités icosaoédriques puissent être sources de fissuration.

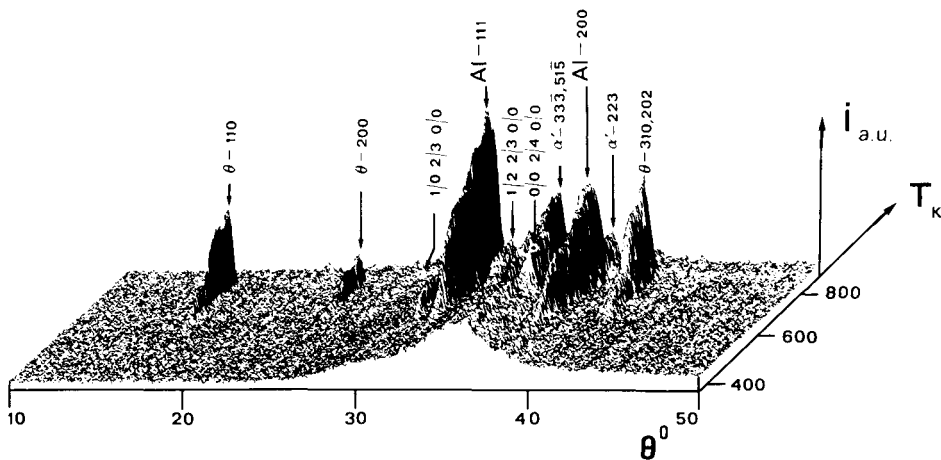


Fig 3.42. Vue en trois dimensions (comme pour la Fig. 3.23) de la formation d'une phase icosaoédrique métastable par cristallisation d'un verre métallique $\text{Al}_{78}\text{Cu}_{15}\text{V}_7$.

Pour être complet enfin, on peut citer la préparation des phases quasi-cristallines par broyage mécanique. Pour cela, on mélange par exemple les constituants élémentaires sous forme de poudre fine et on les malaxe dans un broyeur à galets ou à billes. L'énergie cinétique des billes est transférée lors des chocs aux grains de poudre, de plus en plus divisés, et permet d'élaborer un alliage. Là aussi, les conditions de l'expérience sont déterminantes pour le résultat final. On observe souvent qu'il est préférable de placer d'abord l'alliage dans un état métastable, cristal contenant beaucoup de défauts, pour atteindre ensuite le quasicristal par recuit à température modérée. La figure 3.43 résume comment on peut obtenir un quasicristal stable en partant d'un mélange d'aluminium métal et de phase cubique d'équilibre $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{15}$. Après broyage, on obtient un mélange intime mais très « fauté » des deux phases : une partie de l'énergie de broyage a été stockée par les défauts. Après recuit à 623 K (350 °C) pendant 12 h, l'échantillon se transforme partiellement en phase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ cristalline tandis que la phase icosaoédrique apparaît si le recuit est fait à 773 K (500 °C), c'est-à-dire plus de 300 K en dessous de la température de réaction péritectique habituelle.

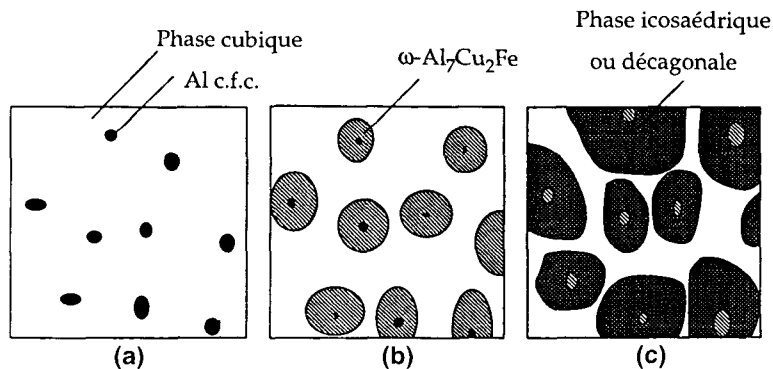


Fig. 3.43. Schéma de formation d'une phase icosaoédrique à partir d'un mélange d'aluminium cfc et de phase cubique type CsCl d'équilibre. La transformation par réaction péritectoïde (à l'état solide) conduit, soit à la phase quadratique à 623 K, soit à la phase icosaoédrique à 773 K. Ces températures sont très inférieures à celles des réactions péritectiques équivalentes pour la formation des phases à partir du liquide (permission de A.P. Tsai, Sendai).

4.4. Films et couches minces

Les techniques de préparation des films minces sont variées. La plus fréquente utilise initialement une alternance de couches obtenues par évaporation en séquence des éléments purs que l'on fait suivre d'une inter-diffusion à l'état

solide lors d'un maintien en température. D'autres études font appel à la co-évaporation des constituants, à l'ablation laser ou encore à la pulvérisation cathodique d'une cible constituée par un alliage quasicristallin.

Des expériences de préparation de couches minces par ablation laser ont été effectuées au Japon sur le système Al-Pd-Mn. La figure 3.44 résume comment fonctionne le dispositif expérimental. La source laser à 248 μm envoie des impulsions d'énergie élevée sur une cible placée dans une chambre sous vide. Elle dépose son énergie dans une très faible épaisseur de matière en surface de la cible et sur un diamètre de l'ordre du millimètre. Ceci produit une très forte concentration d'énergie qui arrache les atomes constituant la cible dont une fraction va se déposer sur le substrat placé en regard. La température de ce substrat est contrôlée, par exemple à $-196\text{ }^\circ\text{C}$, à l'aide d'une circulation d'azote liquide.

Comme toujours, les conditions de l'expérience jouent un rôle considérable sur la structure et les propriétés du produit. Sans entrer dans ces détails, on peut retenir trois données expérimentales importantes :

- Les cibles utilisées avaient une composition nominale choisie parmi $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_9$, $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_8$ ou $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{10}\text{Mn}_{20}$ (les deux premières encadrent la stœchiométrie de la phase icosaédrique) mais contenaient les phases Al cfc, Pd, $\gamma\text{-Al}_3\text{Pd}$ et $\beta\text{-AlPd}$ en plus de la phase icosaédrique elle-même. Après dépôt, le film avait la même composition nominale que la cible.

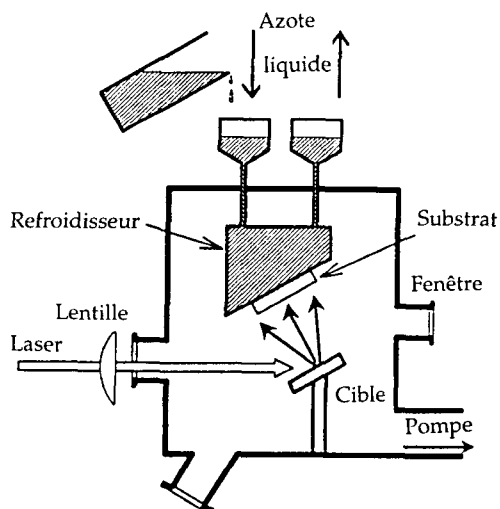


Fig. 3.44. Vue schématique d'une installation d'ablation laser. Le faisceau entre par la fenêtre à gauche et provoque l'arrachement des atomes à la surface de la cible placée au centre de l'enceinte à vide. Le substrat recueille une fraction de ces atomes. Sa température est contrôlée soit par circulation cryogénique, soit par chauffage à effet Joule (permission de N. Ichikawa).

- La lumière émise par le plasma d'ablation indique que les atomes se propagent vers la cible soit individuellement, soit sous forme d'ions.
- La phase icosaédrique se forme quelle que soit la composition de la cible mais uniquement si le substrat est maintenu à -196 °C. Si le substrat est à plus haute température, par exemple 300 °C, on obtient une phase amorphe.

Les deux premières observations signifient que la présence des amas atomiques icosaédriques n'est pas indispensable dans le milieu à partir duquel croît la phase icosaédrique. De tels amas n'existent que dans la phase icosaédrique de la cible et pas dans les autres phases, ce qui requiert ultérieurement une sérieuse réorganisation de l'architecture atomique pour parvenir à l'ordre du quasicristal. Le troisième point est en contradiction avec ce raisonnement. En effet, on sait qu'on peut préparer des verres métalliques par condensation d'une vapeur sur un substrat froid : plus la température est basse et plus il est facile d'obtenir l'amorphe (de même, plus le domaine des compositions amorphisables est étendu). C'est bien l'inverse qui est observé ici.

L'explication de cette contradiction devra attendre le prochain chapitre. Admettons provisoirement ici que la phase icosaédrique idéalement ordonnée soit construite par un arrangement particulier d'amas atomiques. Ces amas se forment parce qu'ils condensent un nombre particulier d'électrons qui leur confère une très grande stabilité. Ils sont alors proches de la neutralité électrique tant que les excitations thermiques sont faibles, c'est-à-dire à basse température.

Ceci fournit un scénario plausible du déroulement de l'expérience d'ablation laser. Les atomes ou les ions, qui voyagent seuls entre la cible et le substrat, se réunissent en surface du substrat après un certain nombre de chocs avec les atomes déjà fixés. Ils peuvent alors constituer des amas stables à basse température et ainsi prolonger la construction du réseau icosaédrique. À plus haute température, les amas ne sont jamais complètement constitués et il est impossible de les arranger de façon ordonnée l'un par rapport à l'autre. C'est une vision bien entendu très indirecte de ce qui se passe réellement mais elle est cohérente avec les idées qui seront introduites dans le chapitre 4, paragraphe 2.2 et suivants et celles qui ont déjà été exposées dans ce chapitre.

Comme nous l'avons vu plus haut (§ 3.7), les quasicristaux icosaédriques ne se forment que pour des compositions d'alliages telles que la concentration électronique soit proche de $1,8-1,9$ ou $2,1-2,2$ e^-/at . Cette contrainte opère aussi dans les multicouches destinées à produire la phase icosaédrique Al-Cu-Fe. Pour cela, on prépare d'abord par pulvérisation séquentielle un sandwich d'une couche de fer (300 Å) entre une couche d'aluminium (2100 Å) et une couche de cuivre (600 Å). Les épaisseurs des couches concordent avec la composition nominale visée ($Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$). La multicouche subit ensuite des recuits

comme l'indique le schéma de la figure 3.45. On constate que la phase $\lambda\text{-Al}_3\text{Fe}_4$ se forme la première à l'interface Al/Fe. Elle est suivie par la croissance de la phase cubique type CsCl à partir de son interface avec le cuivre. Cette phase cubique finit par envahir toute l'épaisseur de l'échantillon. Elle est métastable vis-à-vis du quasicristal et se transforme en phase icosaédrique à plus haute température.

Il est notable que les autres possibilités d'alternance du sandwich, Fe/Al/Cu et Al/Cu/Fe, ne permettent pas d'obtenir le quasicristal. En d'autres termes, la formation préalable de la phase $\lambda\text{-Al}_3\text{Fe}_4$ en contact avec Cu est indispensable à l'apparition du quasicristal. Cette phase dissout le cuivre, au moins à haute température. Dans les deux autres séquences ci-dessus, le premier composé formé est $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$. Il est très différent de la série des composés proches de $e/a = 1,8 e^-/\text{at}$. (§ 3.7). En revanche, les deux autres phases, $\lambda\text{-Al}_3\text{Fe}_4$ et β -cubique, réalisent déjà la condition $e/a = 1,8 e^-/\text{at}$. et sont donc beaucoup plus favorables à l'apparition des amas atomiques dont le quasicristal est formé.

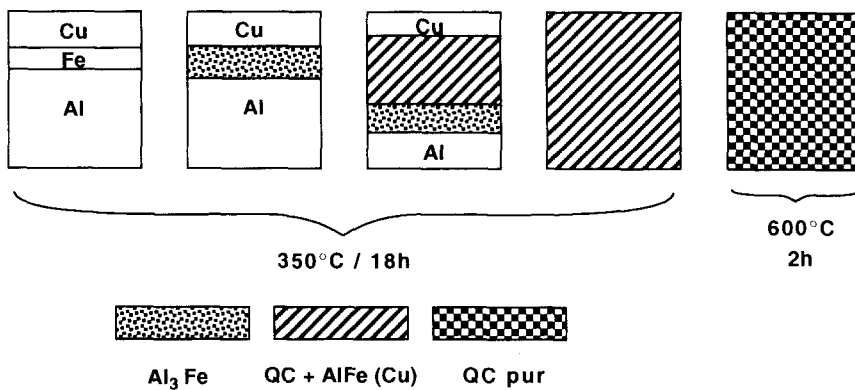


Fig. 3.45. Séquence de formation de la phase icosadrique à partir du sandwich Al/Fe/Cu (permission de O. Symko, Salt Lake City).

4.5. La voie des dépôts épais : poudres atomisées et projection thermique

La voie des dépôts épais s'est imposée comme une nécessité. En effet, les alliages quasicristallins sont trop fragiles à la température ambiante pour être d'une quelconque utilité à l'état massif, du moins en l'état actuel de nos connaissances. En revanche, ils peuvent être mis à profit sous forme de revêtements

lorsque le découplage des fonctions, résistance mécanique du substrat et protection superficielle par le revêtement, peut être assuré. Les secteurs d'applications concernés touchent à l'anti-adhérence, à la protection contre la corrosion, aux barrières thermiques et aux applications tribologiques comme nous le verrons au chapitre 5.

Pour répondre aux besoins des marchés correspondants, il est clair qu'il faut envisager la production des quasicristaux en centaines de tonnes par an et non plus à l'échelon du laboratoire. La projection thermique par plasma chaud est une technologie bien adaptée à la production de grandes quantités de revêtements à des coûts compétitifs. Elle s'intègre dans des chaînes de production sans difficultés majeures. On peut distinguer cinq étapes dans la fabrication d'un dépôt par projection plasma :

- 1 - production du consommable,
- 2 - préparation du substrat,
- 3 - projection plasma,
- 4 - traitement thermique de la pièce (éventuellement),
- 5 - finition du dépôt.

Les étapes 2, 4 et 5, cruciales du point de vue technologique, ne nécessitent pas de description détaillée ici. Brièvement, elles consistent à produire une surface rugueuse sur la pièce à revêtir afin d'ancrer le revêtement par contraintes mécaniques dues au retrait lors de la transformation de l'alliage liquide en revêtement solide, puis à traiter l'ensemble pièce + revêtement pour produire l'état thermodynamique souhaité et enfin à polir le revêtement s'il est utile d'éliminer la rugosité qui provient de la projection de gouttelettes individuelles. Cette étape revêt une importance particulière dans le cas des quasicristaux car elle doit être conduite de manière à préserver le réseau du quasicristal de tout défaut d'écrouissage qui pourrait venir le perturber en surface et détruire ainsi ses propriétés.

Le matériau produit à la première étape alimente la torche plasma. C'est nécessairement une poudre qui doit satisfaire à diverses contraintes imposées par la technique de projection. Les deux principales sont la coulabilité, la poudre doit être constituée de grains sphériques, et la granulométrie. La tranche granulométrique convenable varie en fait selon le matériau et l'application envisagée. Elle est généralement comprise entre 50 et 100 μm .

La technique d'atomisation de l'alliage liquide par des jets de gaz permet de satisfaire à ces contraintes. C'est une méthode de production industrielle couramment utilisée en métallurgie des poudres. Son schéma de principe est montré en figure 3.46. La production s'effectue par coulées successives. Chaque coulée se déroule en trois étapes. La première est la phase d'élaboration de l'alliage. Les constituants sont fondus dans un four HF placé au sommet d'une enceinte cylindrique. L'ensemble four et enceinte peut être, soit sous vide

primaire, soit sous gaz neutre. La préparation du bain d'alliage liquide se déroule selon un protocole particulier qui tient compte des données du diagramme de phases, du rôle des impuretés inévitables (et en spécifie les limites) et de l'interaction de l'alliage avec le creuset et l'atmosphère.

La deuxième étape est l'atomisation proprement dite. L'alliage liquide est transvasé dans un réservoir intermédiaire à niveau constant qui impose sa température au liquide. Un orifice est percé au fond de ce réservoir. Il laisse échapper par gravité un fin jet de liquide qui tombe ainsi dans l'enceinte inférieure. À la sortie du creuset, le jet d'alliage liquide traverse le dispositif d'atomisation (Fig. 3.47). Des jets de gaz neutre sous forte pression, en général de l'argon, sont projetés par ce dispositif sur l'alliage liquide. Ils brisent le jet en fines gouttelettes qui se propagent dans l'enceinte. La dimension de l'enceinte est telle que les gouttelettes sont solidifiées avant de heurter une paroi. Avant la solidification, elles ont eu le temps de prendre une forme sphérique sous l'effet de la tension superficielle de l'alliage.

Pour chaque type d'alliage, la distribution granulométrique de la poudre résulte des interactions subtiles entre les paramètres du procédé : température du jet liquide, nature et pression du gaz d'atomisation, forme de l'injecteur, *etc.*

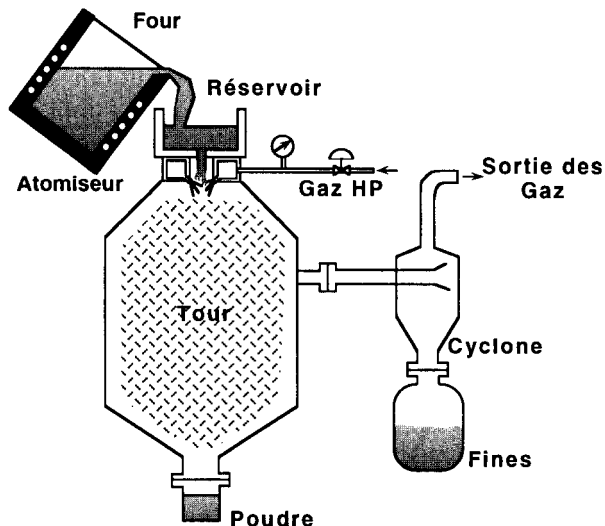


Fig. 3.46. Schéma de principe montrant l'agencement d'une tour d'atomisation industrielle. La partie supérieure de la tour est occupée par le four d'élaboration de l'alliage. La partie médiane est la tour elle-même où se refroidissent les gouttelettes lors du vol à partir du dispositif d'atomisation situé à l'entrée de la tour, juste sous le four d'élaboration. À l'extrémité inférieure de la tour, on trouve l'orifice d'admission d'un cyclone qui permet de récupérer les grains de poudre pour triage ultérieur.

Les particules les plus fines sont extraites du mélange en cours d'atomisation grâce à un fort courant d'aspiration créé par un cyclone (sur la droite de la Fig. 3.47). Cette opération prépare la 3^e étape qui consiste à trier puis à conditionner les poudres par tranche granulométrique.

On rassemble sous le vocable « projection thermique » l'ensemble des méthodes qui permettent d'échauffer une petite quantité de matière au-dessus de son point de fusion tout en lui conférant une énergie cinétique élevée. On peut alors projeter la particule liquide sur la pièce à revêtir où elle s'étale puis se refroidit. Au refroidissement, le volume libre du matériau diminue brutalement lors de la transition liquide-solide. Il en résulte un ancrage mécanique de la particule solide sur les aspérités qui ont été préalablement créées sur la surface à revêtir, par sablage par exemple. Le revêtement consiste ainsi en une succession de disques plus ou moins déformés, se recouvrant partiellement et laissant aussi des espaces vides entre eux (Fig. 3.48). En cours de projection, la composition de la particule peut varier (sublimation), il peut s'introduire des impuretés (oxydes par exemple) ou des poussières. Les contraintes mécaniques engendrées par les excursions de température entre l'ambiante et la température du liquide peuvent fissurer le dépôt. Le revêtement consiste ainsi en un matériau composite dont la porosité, alternativement la compacité, est un des paramètres essentiels.

La projection plasma est une méthode de préparation des dépôts épais largement implantée dans l'industrie. Elle est fiable et fonctionne sans difficulté sur de nombreux sites. Son principe de fonctionnement est décrit par la figure 3.49. Un champ électrique est installé entre une cathode en tungstène et le corps de la torche qui constitue l'anode en cuivre. Le tout est bien entendu vigoureusement refroidi par une circulation d'eau. Un mélange de gaz à faible

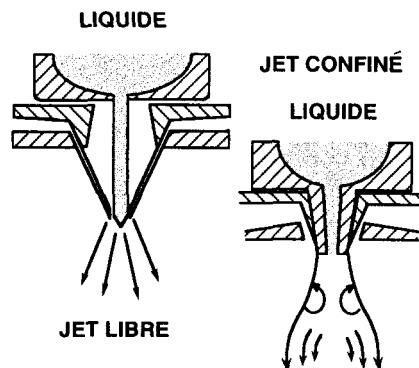


Fig. 3.47. Coupes transversales d'atomiseurs couramment utilisés en métallurgie des poudres. Les jets de gaz qui servent à diviser l'alliage liquide en fines gouttelettes suivent les trajets indiqués par les flèches.

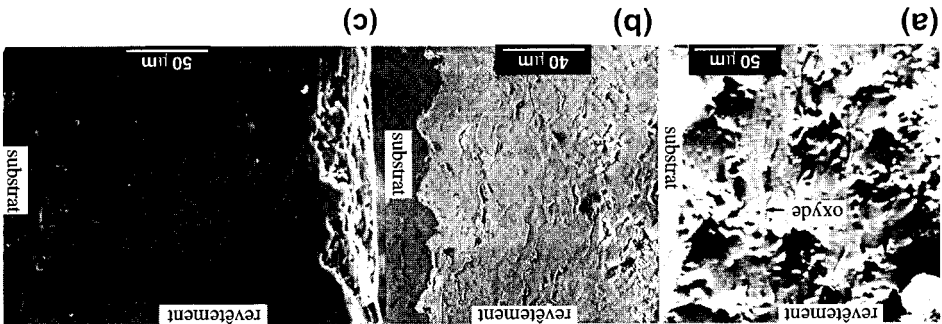


Fig. 3.48. Métallographies de la coupe de dépôt épais de quasicristaux réalisée avec un chalumeau à poudre classique (à gauche), une torche plasma (au centre) et un chalumeau hypersonique (à droite). Les défauts de compacité inhérents aux deux premières techniques sont manifestes. Seule la projection hypersonique conduit à des dépôts compacts mais elle est d'un emploi beaucoup plus délicat que les deux techniques précédentes. Certains défauts comme des fissures peuvent survenir.

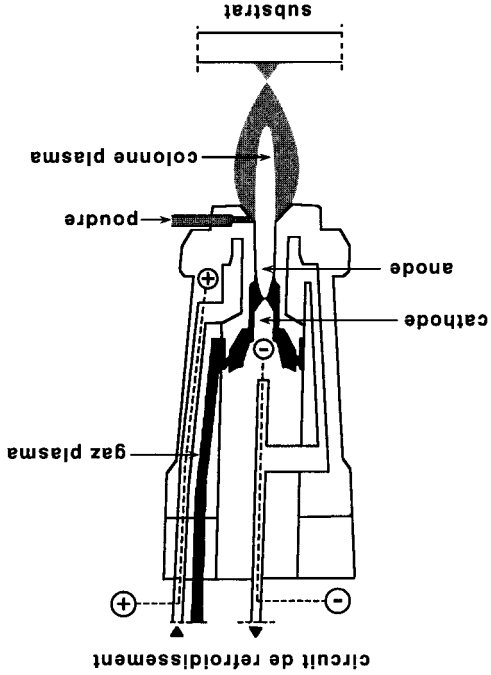


Fig. 3.49. Coupe transversale d'une torche plasma montrant comment un champ électrique, créé entre une pointe de tungstène et le corps en cuivre de la torche, entraîne l'ionisation d'un milieu gazeux. La poudre est projetée à la sortie de la tuyère. Elle est ainsi échauffée et entraînée par le plasma qui s'échappe de la torche.

potentiel d'ionisation, habituellement de l'argon additionné d'hydrogène ou d'hélium, est injecté au voisinage de la pointe de la cathode. Il s'ionise dans cette région et forme un plasma dont la température atteint 15 000 K. Cette élévation de température provoque l'éjection d'un dard plasma par la fenêtre percée en regard de l'anode.

Il suffit d'introduire les particules de poudre à l'intérieur du plasma pour réaliser le dispositif de projection. La qualité du dépôt et les performances que l'on peut en attendre dépendent d'un grand nombre de paramètres. Les plus importants sont relatifs à la torche elle-même : géométrie, puissance électrique, enthalpie et viscosité du gaz plasmagène ; au système d'injection de la poudre : débit, gaz porteur, position de l'injecteur ; à la cinématique torche-substrat : distance de projection, vitesse relative ; à l'environnement de projection : atmosphère, pression, température du substrat, protection gazeuse et enfin, bien entendu, à la poudre à projeter elle-même : granulométrie, sensibilité à l'atmosphère, taux d'humidité absorbée, *etc.* Il existe d'autres variantes de la projection thermique qui font appel simplement à des chalumeaux à flamme oxygène-gaz, éventuellement maintenus dans un régime de fonctionnement hypersonique. La description de ces techniques sort du cadre de cet ouvrage. Les photographies de la figure 3.48 montrent simplement que de très grandes différences de compacité, et ici aussi de structure, peuvent être introduites dans les revêtements produits par ces méthodes pour un même alliage de départ.

Quelle que soit la configuration adoptée, il faut se souvenir que la projection thermique place par essence les matériaux dans un état métastable en raison des grandes vitesses de refroidissement atteintes par les particules. Ces vitesses peuvent atteindre 10^8 K.s^{-1} si le substrat est bon conducteur de la chaleur. Le dépôt sera donc constitué par un matériau hors équilibre et contiendra souvent une appréciable fraction de phase amorphe. Cet effet de la métastabilité est particulièrement significatif dans les alliages qui peuvent explorer une succession d'états : amorphe, phase icosaédrique, phase décagonale, phase approximante. Il est possible pour limiter les conséquences de cet inconvénient de choisir une température de substrat T_{substrat} assez proche de la température de transition vitreuse T_g ou encore de T_f ce qui techniquement est plus difficile à réaliser, ou bien de prendre T_{substrat} assez élevée pour que le matériau subisse un recuit thermique durant la suite de l'opération de projection.

4.6. Les monocristaux

L'une des motivations profondes de l'intérêt des physiciens pour les quasicristaux est sans nul doute la possibilité de disposer d'échantillons mono-cristallins de grande perfection structurale. En fait, ces échantillons monograins sont plutôt rares. Seuls, pour l'instant, les alliages Al-Pd-Mn permettent la croissance de gros cristaux. Les autres quasicristaux stables forment des monocristaux de

petite dimension dans les cavités de retrait de solidification des lingots. Des exemples ont déjà été présentés dans le chapitre 1 (Figs. 1.28 et 1.29).

L'alliage Al-Pd-Mn est particulier parce que la fusion de la phase icosaédrique est presque congruente. Elle apparaît en tant que phase primaire dans une étroite région autour de la composition optimale $\text{Al}_{71,5}\text{Pd}_{20,3}\text{Mn}_{8,2}$. Ainsi, il est possible de faire croître des monocristaux à partir du bain liquide comme on le fait pour les matériaux périodiques, par exemple les monocristaux de silicium destinés à l'industrie des composants semi-conducteurs. Cette technique est appelée tirage Czochralski. Elle nécessite de disposer d'abord d'un petit monocristal, le germe, qui va inoculer la croissance à partir du liquide. On introduit ce cristal juste à la surface du bain puis on le retire lentement en tournant. Ces mouvements doivent être bien contrôlés et exempts de vibrations pour ne pas perturber la croissance du monograin par arrivée des atomes du liquide à l'interface avec le cristal déjà formé (Fig. 3.50). Lorsque tout se passe bien, les atomes poursuivent l'extension du réseau déjà en place. Dans le cas de Al-Pd-Mn, on obtient ainsi des monocristaux qui, dans l'état actuel de la technique, atteignent 10 cm de long et 1 cm de diamètre. La perfection structurale de ces échantillons n'a rien à envier à celle des meilleurs monocristaux de métaux purs, comme le prouve l'extrême finesse des raies de diffraction du rayonnement synchrotron.

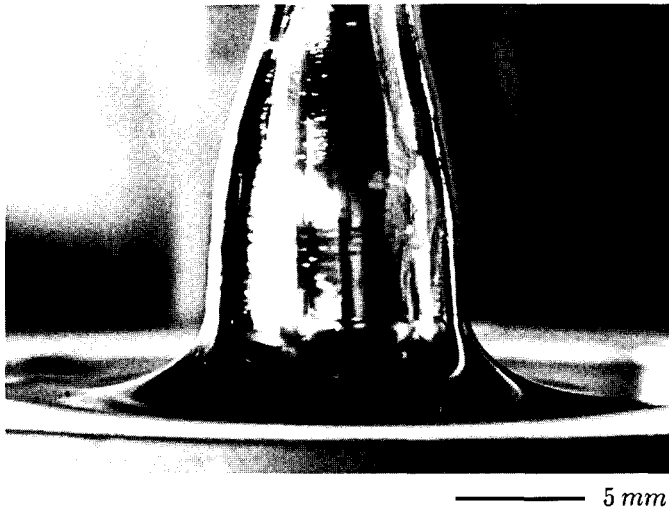


Fig. 3.50. Vue rapprochée de la croissance d'un monograin de phase icosaédrique AlPdMn par la méthode de Czochralski. Le ménisque de l'alliage liquide qui mouille le cristal en cours de croissance est bien visible au bas de la photographie (permission de K. Urban, Jülich, tous droits réservés).

5. Les quasicristaux tels qu'ils sont

5.1. L'effet des conditions de préparation sur la structure

Comme la plupart des intermétalliques, les alliages quasicristallins sont des systèmes « caméléon » dont la structure, et par conséquent les propriétés, dépendent des conditions de préparation. Un exemple de l'influence de l'histoire thermique de l'échantillon sur l'installation d'un désordre de phases dans le réseau de la phase icosaédrique a déjà été mentionné (Fig. 3.40). Cet effet se traduit par un élargissement des pics en fonction de G_{\perp} qui se superpose à l'élargissement habituel en G_{\parallel} provenant de la dimension éventuellement réduite des cristallites.

Lorsque la vitesse de refroidissement est très élevée, dans le cas par exemple d'un dépôt en phase vapeur, le désordre de phases n'est plus borné et la structure peut perdre toute cohérence à moyenne distance. Elle se comporte alors comme une structure amorphe qui ne diffracte plus le rayonnement sous forme de pics localisés mais diffuse plutôt l'intensité un peu partout dans l'espace réciproque. Dans l'image unidimensionnelle, cette situation correspond à la partie (c) de la figure 2.9. Elle se distingue du cas précédent (Fig. 2.9b), où le désordre est limité, par la présence de fluctuations importantes de la densité atomique et de la composition dans des régions de dimensions supérieures mais cependant comparables à la distance interatomique moyenne. Par conséquent, cette situation est instable et elle pourra évoluer lors d'un chauffage soit vers le quasicristal, soit vers le microcristal (Fig. 2.9d) selon qu'il est possible d'éliminer les fluctuations de densité ou au contraire de les confiner aux interfaces entre cristallites. La première solution correspond à la formation du quasicristal à partir d'un précurseur amorphe qui a été évoquée au paragraphe 4.3.

La seconde situation a été étudiée expérimentalement sur des films minces $\text{Al}_{83}\text{Mn}_{17}$ et $\text{Al}_{72}\text{Mn}_{22}\text{Si}_6$ préparés par pulvérisation cathodique. Après dépôt, ces films sont amorphes mais au chauffage, le matériau se transforme ; les halos caractéristiques de l'état désordonné s'affinent et produisent des pics de diffraction ; les images de microscopie électronique à haute résolution montrent que la structure s'ordonne en microcristallites dont la dimension moyenne est de quelques dizaines de nanomètres à une fraction de micromètres. Cette transformation, irréversible, s'accompagne d'un signal exothermique qui peut être enregistré par une technique calorimétrique. Cette expérience peut être conduite en conditions isothermes, ce qui consiste à chauffer rapidement l'échantillon pour atteindre une température de consigne fixée à l'avance puis à mesurer la variation de l'enthalpie de l'échantillon en fonction du temps. Normalement, pour un alliage amorphe, la cristallisation entraîne d'abord l'apparition d'un pic très important de la variation d'enthalpie dH/dt , qui

correspond à la germination des cristallites, suivie d'une décroissance monotone de dH/dt due à la disparition progressive de l'enthalpie interfaciale lors de la croissance des cristaux. Il se trouve que seule cette décroissance monotone est observée dans le cas des alliages qui nous intéressent ici (Fig. 3.51). L'analyse détaillée de ce signal⁽¹¹⁾ montre qu'il s'agit bien d'un phénomène d'interface qui intéresse des régions de dimension initiale petite, de l'ordre de 15 Å, dont l'énergie interfaciale, 0,18 mJ/m², vaut à peu près la moitié de l'énergie moyenne de joint de grains dans l'aluminium pur. Le film amorphe est donc en fait un tissu de nanocristaux, ou de nanoquasicristaux, qui sont autant de germes pré-existants avant la croissance. La structure atomique de ces germes est très voisine de celle de l'icosaèdre de Mackay qui s'arrange en un réseau cubique centré pour former l'approximant 1/1 de la phase α -AlMnSi, précisément de composition Al₇₂Mn₂₂Si₆. Il suffit pour s'en convaincre de comparer les diagrammes de diffusion du rayonnement du film mince amorphe et du même film recuit pour former la phase cristalline (après élargissement convenable des pics pour simuler l'effet du désordre dans l'amorphe).

On trouve donc ici, à nouveau, un argument très voisin de celui qui a été développé dans le paragraphe 3.1. Les quasicristaux croissent, en phase liquide

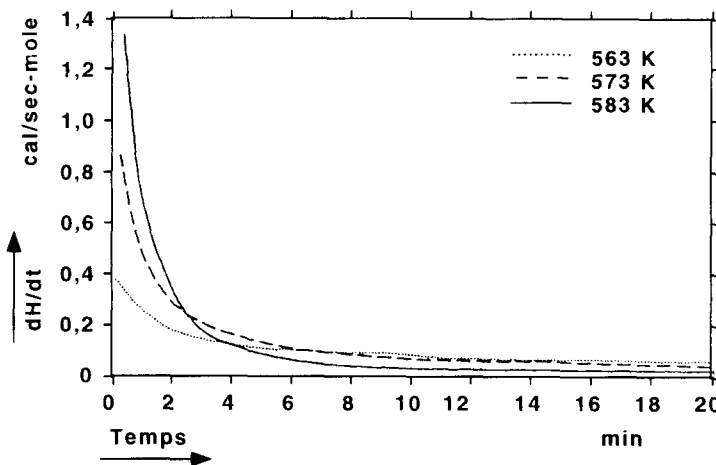


Fig. 3.51. Variation d'enthalpie dH/dt au cours de maintiens isothermes de films minces AlMnSi initialement amorphes et qui produisent *in fine* des nanocristallites icosaédriques. Les données présentées ici ont été corrigées de l'effet de la croissance durant la phase initiale de mise en température. On remarque l'absence de signal correspondant à la germination des cristaux (permission de F. Spaepen, Cambridge, Mass.).

(11) Chen L.C. *et al.*, *J. Materials Research* 5-9 (1990) 1871.

comme lors de la condensation à partir de la vapeur, par agrégation d'entités structurales pré-existantes. Ces entités sont, selon toute vraisemblance, des PIM dans le cas des alliages de l'aluminium avec les métaux de transition si l'on se réfère à la comparaison avec la phase α -AlMnSi comme ci-dessus. Leur dimension moyenne est de 1 nm. Nous verrons au prochain chapitre la raison fondamentale de la stabilité de ces amas mais nous savons déjà qu'ils développent une énergie interfaciale anormalement faible pour un alliage métallique.

Comme nous l'expliquerons aussi au prochain chapitre, l'arrangement particulier que ces entités peuvent adopter pour former un réseau dépend des détails de leur structure électronique. À basse température, cette structure électronique résulte du confinement d'un nombre magique d'électrons dans le puits quantique formé par l'agrégat. À haute température, par exemple lors de la transition liquide-solide, les excitations thermiques rendent ce confinement plus lâche et les amas entièrement formés sont vraisemblablement en équilibre avec les espèces individuelles. L'expérience cependant nous indique que la croissance du quasicristal est précédée par la formation de ces amas. Leur degré d'organisation va donc d'abord dépendre de la vitesse de propagation du front liquide-solide, qui est anormalement faible pour un alliage métallique comme nous l'avons déjà vu au § 3.1. Pour illustrer ce point, nous pouvons considérer un alliage dont l'état de plus basse énergie est un approximant, par exemple l'alliage $\text{Al}_{70}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10,5}\text{Cr}_{10,5}$ (Fig. 3.52). À de grandes vitesses de propagation du front, l'alliage se fige dans l'état amorphe (a) mais il donne une phase icosaédrique (b) pour des vitesses de refroidissement, c'est-à-dire de déplacement de l'interface solide-liquide, un peu plus faibles. À des vitesses plus faibles encore, on trouve la phase décagonale mélangée à la phase icosaédrique (c) et enfin l'approximant orthorhombique seul (d) à vitesse faible ou nulle ou encore par recuit des états (a), (b) et (c).

Le problème de la formation des phases quasicristallines et des approximants apparaît ainsi sous un jour nouveau. En effet, une question importante que posent ces matériaux est de comprendre comment les atomes peuvent s'ordonner sur des distances aussi grandes que les quelques dizaines d'ångströms qui caractérisent la périodicité des approximants ou plus grandes encore dans les vrais quasicristaux. Cette question est plus facile à résoudre s'il s'agit d'arranger entre eux des amas pré-existants, de 10 Å de diamètre environ, à raison de quelques unités à quelques dizaines d'unités au plus par maille élémentaire dans les approximants présentés dans ce chapitre [par exemple 10 amas par maille de l'approximant (8/5 ; 5/3), Fig. 3.9]. Le cas de la phase icosaédrique sera traité spécifiquement dans le prochain chapitre. Le passage à un état de plus basse énergie, qui conserve la structure locale des amas atomiques, lors d'une transition désordre-ordre par exemple, peut alors s'effectuer simplement par diffusion à courte distance d'un amas à ses proches voisins. À haute température, on s'attend bien à trouver un état

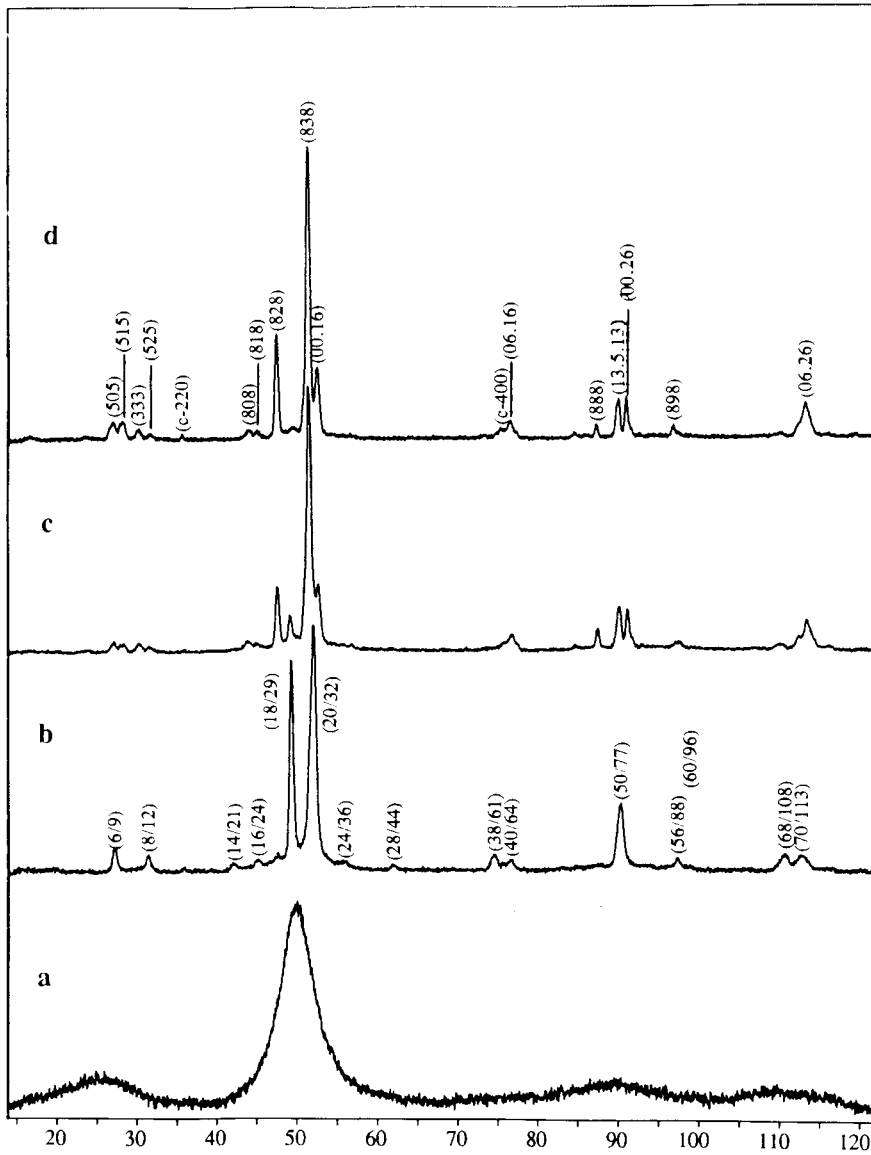


Fig. 3.52. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$) enregistrés pour un même alliage AlCuFeCr déposé en phase vapeur (a), produit par hypertrempe à grande vitesse de refroidissement (b) ou à plus faible vitesse de refroidissement (c). L'état d'équilibre de cet alliage (d) correspond à un approximant orthorhombique de la phase décagonale. La phase icosaoédrique est indexée par ses indices principaux N et M (Éq. (2.33)) et l'approximant orthorhombique par ses indices de Miller habituels.

désordonné représenté par une collection d'agrégats peu différents du point de vue de leur composition chimique et qui, par conséquent, se recouvrent largement. À plus basse température en revanche, l'ordre des espèces chimiques peut s'installer par sauts atomiques entre plus proches voisins. Cette transformation suffit à différencier les entités et à les individualiser dans la structure. En appliquant un champ de phases, la structure peut aussi changer et passer d'un état quasi-cristallin à un état approximant de façon réversible tout en modifiant l'agencement relatif des amas et leurs connexions. De telles transformations feront l'objet du paragraphe 6.

Nous avons déjà eu l'occasion de souligner plusieurs fois au cours de ce chapitre la sensibilité de la structure des alliages quasicristallins aux conditions de préparation. Nous avons vu par exemple que pas plus de 1 à 2 % at. d'aluminium séparent la composition de phase icosaédrique Al-Cu-Fe de celles de ses approximants. Nous avons montré aussi l'importance de l'histoire thermique de l'échantillon, essentiellement la température du recuit et sa durée, sur l'état structural qui est observé. Ceci suppose bien entendu qu'aucune transformation n'intervient lorsque l'échantillon est refroidi pour être étudié à la température ambiante, c'est-à-dire en fait que l'on admet que la cinétique de transformation est lente.

Pour en terminer avec ce point, nous allons montrer sur un exemple qu'il vaut mieux tout de même être vigilant et vérifier que l'état retenu par refroidissement est bien un état stable. Considérons pour cela le système Al-Cu-Co qui forme une phase décagonale à haute température dans la région de compositions indiquée sur la figure 3.37. L'addition de quelques pourcents de silicium ne change pas ce diagramme de phases. En revanche, on observe que la structure des alliages évolue avec la composition ainsi qu'avec le traitement thermique comme le montre la figure 3.53. Sur cette figure, nous avons rassemblé trois diagrammes de diffraction d'électrons pris perpendiculairement au plan décagonal. On constate que les trois diagrammes diffèrent par la forme des taches intenses, la présence de lignes d'intensité diffuse et l'apparition de taches de très faible intensité pour l'échantillon $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{17}$. Pour étudier ce type de phénomène, il est préférable d'utiliser des rayons X monochromatiques avec une méthode tout à fait semblable à la diffraction des électrons mais qui permette d'explorer une fraction plus importante de l'espace réciproque avec une résolution bien meilleure. On peut de surcroît travailler *in situ*, à la température d'équilibre de l'échantillon. La figure 3.54 montre des agrandissements autour de trois taches intenses de clichés de diffraction de rayons X pris à 700 °C, 750 °C et 800 °C puis après retour lent à la température ambiante. Cette figure indique immédiatement que l'échantillon évolue entre 700 °C et 800 °C. Par suite, l'état observé à la température ambiante correspond à la structure à 700 °C et non pas à 800 °C. Malgré le maintien de longue durée (580 h) de l'échantillon à 800 °C présenté en figure 3.53, on a retenu en fait que la

structure qui s'est formée durant les quelques instants où il a séjourné à 700 °C !

Or, cette structure est bien différente de celle qui existe à 800 °C. Ceci se voit clairement sur la figure 3.54 car la séparation des pics a disparu pour ne laisser qu'une seule tache intense. Pour indexer l'ensemble des raies de diffraction observées tant à 700 °C qu'à 800 °C, les auteurs de cette étude⁽¹²⁾ ont considéré deux modèles. Il s'agit d'une part d'un ensemble de microcristaux cohérents, comme le schématise la figure 2.9d, mais à trois dimensions. Ce modèle rend compte de toutes les taches observées à 700 °C et il attribue

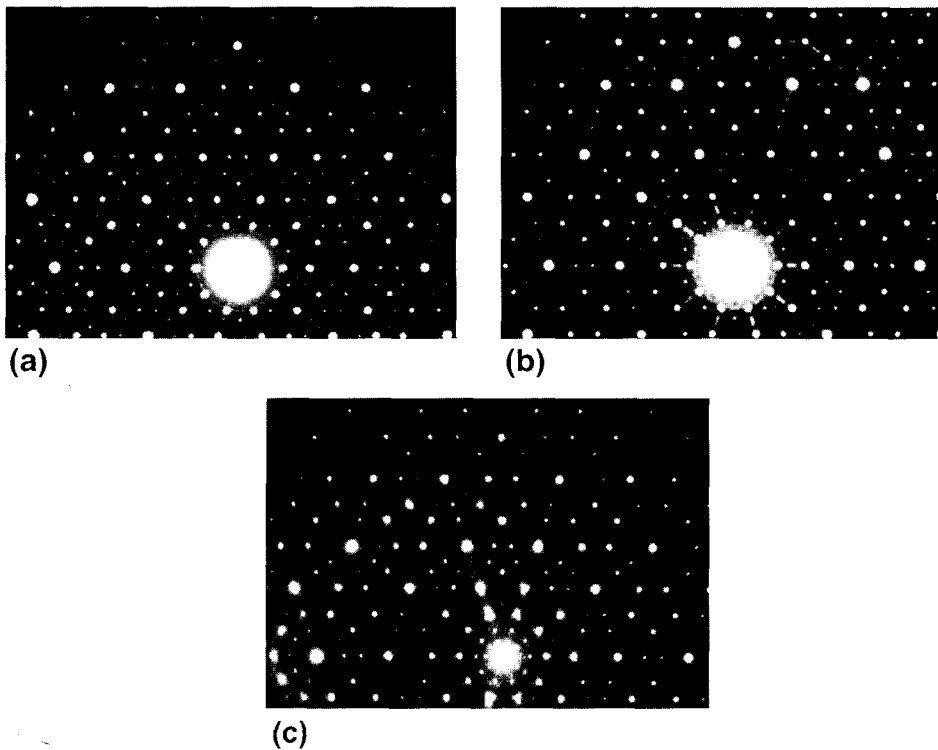


Fig. 3.53. Diagrammes de diffraction d'électrons pris selon l'axe de zone [00001] caractéristiques de l'évolution de la structure des alliages Al-Cu-Co : (a) composition $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{24}\text{Co}_{14}$ après 1290 h à 700 °C, (b) composition $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{17}\text{Co}_{17}$ après 580 h à 800 °C, (c) composition $\text{Al}_{68}\text{Cu}_{11}\text{Co}_{21}$ après 135 h à 1000 °C (permission de B. Grushko et K. Urban, *Philos. Mag. B* **70** (Taylor and Francis, 1994) p. 1063).

(12) Fettweiss M. *et al.*, *Phys. Rev. B* **51-10** (1995) 6700.

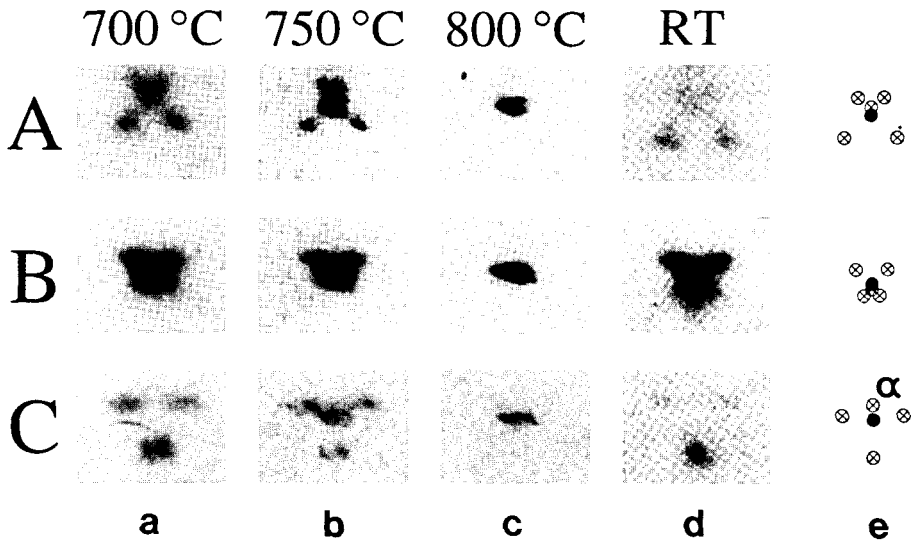


Fig. 3.54. Agrandissements de clichés de diffraction des rayons X pris selon l'axe de zone [00001] dans trois régions différentes de l'espace réciproque (notées A, B et C). Les clichés ont été enregistrés dans l'état d'équilibre de l'alliage $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17.5}\text{Co}_{17.5}\text{Si}_2$ à 700 °C, puis 750 °C, puis 800 °C et enfin après retour à la température ambiante. Les dessins de la colonne e représentent les taches de diffraction calculées pour le modèle de microcristal maclé (en grisé) et pour le modèle de quasicristal décagonal (en noir). La raie marquée α n'est pas observée en raison d'interférences destructives entre cristallites cohérents (permission de F. Dénoyer, Orsay, tous droits réservés).

chaque composante des groupes de raies à l'une des variantes d'orientation des microcristaux. Le meilleur accord avec l'expérience est obtenu pour une maille approximante qui permet d'orienter les cristallites à 72° les uns des autres. À 800 °C, l'autre modèle qui rend parfaitement compte des données est celui du quasicristal décagonal décrit par la coupe d'un hyperespace de dimension 4. La transition de phase découverte dans cet alliage entre 700 °C et 800 °C est réversible. Elle opère au refroidissement par création d'interfaces cohérents entre régions adjacentes de l'approximant. Ce maillage conserve la structure des amas atomiques décagonaux. On retiendra donc de cette expérience qu'un quasicristal peut en cacher un autre, que le détail de chaque structure dépend non seulement de la composition, qui doit être précisée à mieux que 1 % at. près, mais aussi de l'ensemble du traitement thermique que l'échantillon a subi.

Du point de vue des applications, cette remarque peut devenir particulièrement importante si la propriété recherchée est sensible aux détails de la structure. C'est le cas par exemple de la résistivité à basse température qui peut varier sur un ordre de grandeur dans Al-Pd-Re selon que l'échantillon contient des défauts ou non. Pour de nombreuses applications, la situation est moins

dramatique heureusement car les propriétés telles que la limite élastique, le coefficient de frottement, l'énergie de surface, *etc.*, semblent être moins sensibles aux détails structuraux sauf peut-être de façon indirecte, comme par exemple l'apparition d'une grande densité de joints de grains dans un échantillon bi-phasé. La figure 3.55 propose une illustration pratique de ce point. Il s'agit ici de trois diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour des dépôts à la torche plasma d'un même alliage Al-Cu-Fe-Cr sur des substrats en alliage d'aluminium, en acier doux et en acier inoxydable. Comme toutes les autres conditions de l'expérience (forme du substrat, température, taille des grains de poudre, réglage de la torche, *etc.*) ont été maintenues identiques, on voit que les trois dépôts diffèrent par les vitesses de refroidissement imposées par les conductivités thermiques variées des substrats. Celles-ci s'échelonnent sur un ordre de grandeur de 200 W/mK environ pour l'alliage d'aluminium, à 20 W/mK environ pour l'acier inoxydable. Pour l'alliage étudié ici, ces conditions suffisent à faire passer la structure d'icosaédrique primitive en a) à un mélange de phases icosaédrique et décagonale en c). Ce mélange suppose la présence de nombreux joints de grains qui peuvent être préjudiciables à la bonne tenue du dépôt en friction-usure.

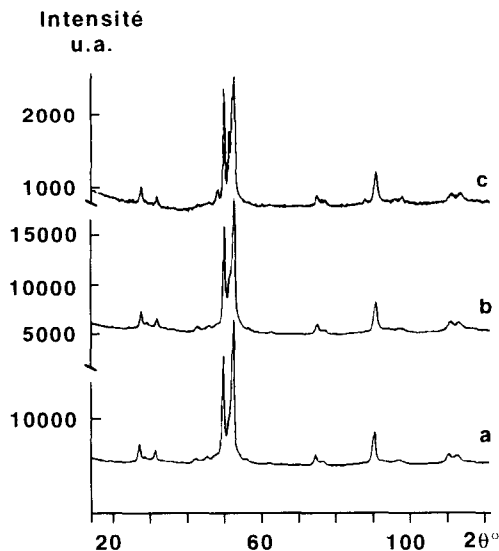


Fig. 3.55. Comparaison de trois diagrammes de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$) enregistrés avec des dépôts de même composition Al-Cu-Fe-Cr projetés à la torche plasma sur un substrat en alliage d'aluminium (a), en acier doux (b) et en acier inoxydable (c).

5.2. Le rôle des impuretés

Après le précédent paragraphe, on s'attend à voir les impuretés jouer un rôle déterminant dans la formation et la sélection de la structure des quasicristaux. Par là même, elles influenceront les propriétés. Ainsi, dans le cas des études de magnétisme, on a pu constater que moins de 0,1 % at. de fer en impureté dans le manganèse suffit pour faire basculer la phase icosaédrique AlPdMn d'un comportement diamagnétique au paramagnétisme. Nous nous intéresserons ici plutôt aux changements de structure que de petites quantités d'éléments étrangers peuvent entraîner (il s'agit d'additions lorsque ces éléments sont introduits volontairement ou d'impuretés lorsque leur présence est difficile à contrôler).

La densité électronique nécessaire à la formation de la phase icosaédrique est $e/a = 1,865$ $e^-/at.$ Un écart de $0,06$ $e^-/at.$ fait que les alliages Al-Cu-Fe sélectionnent une structure approximante au lieu de la phase ico-saédrique. Si l'écart est plus important encore, par exemple $e/a = 2$ $e^-/at.$, le système évolue vers la structure cubique de type CsCl. On voit ainsi que très peu d'impuretés suffisent pour produire un changement de structure appréciable, sauf si elles sont iso-électroniques de l'un des constituants de l'alliage. Pour un alliage de composition nominale $Al_{0,62-x}Cu_{0,255}Fe_{0,125}I_x$, où I désigne un élément ajouté en concentration x à la phase icosaédrique canonique, la densité électronique évolue comme :

$$e/a(x) = 1,865 + x(i - 3) \quad (3.17)$$

avec i l'apport en électrons de l'élément I.

Comme l'aluminium, le bore contribue pour trois électrons à la bande de valence de l'alliage. On peut effectivement en introduire une quantité importante, jusqu'à quelques % at., sans perturber la structure de la phase icosaédrique. En revanche, les autres métalloïdes comme l'oxygène, le carbone, le silicium, l'azote vont entraîner des changements de structure s'ils pénètrent dans le réseau du quasicristal. C'est bien ce qui se passe pour ces atomes de petite taille, qui diffusent facilement dans les réseaux métalliques. Nous avons vu par exemple que 6 ou 7 % at. de silicium font disparaître la phase icosaédrique au profit de l'approximant cubique 1/1 avec $e/a(0,06) = 1,925$ $e^-/at.$ Le même effet est observé avec le carbone, même si l'addition de cet élément est difficile car il a tendance à former des carbures plutôt que de s'allier. L'oxygène également se localise préférentiellement dans une couche d'oxyde superficielle. Après recuit prolongé à 780 °C en présence d'oxygène, on constate cependant par spectrométrie d'ions secondaires qu'une concentration de 3 à 4 % at. d'oxygène a pénétré dans le réseau cristallin jusqu'à une profondeur appréciable. Les techniques de diffraction montrent alors que la structure en présence d'oxygène dissout a évolué vers celle de la phase cubique.

En fait, cette transformation est très compliquée car elle s'accompagne aussi de la migration des espèces en présence et de leur activité plus ou moins grande vis-à-vis de l'oxygène. Ce point est particulièrement critique pour les techniques de préparation des dépôts épais et des films minces de quasicristaux qui opèrent toujours en présence d'oxygène résiduel. Dans le cas de la projection plasma, on s'aperçoit ainsi qu'un dépôt formé à partir d'une poudre très fine de l'alliage $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ ne contient plus que de la phase cubique tandis qu'il est possible de préparer une fraction importante de phase icosaédrique en partant d'une granulométrie plus grosse. De même, la fraction de phase icosaédrique augmente si l'alliage de départ contient plus d'aluminium (Fig. 3.56). La raison de ces différences tient simplement au fait que les poudres quasicristallines conduisent mal la chaleur. Elles atteignent par conséquent une température de surface qui favorise la sublimation de l'aluminium dans le plasma et son oxydation lors du contact avec le substrat. Il en résulte une perte nette en aluminium qui est d'autant plus importante que le rapport surface sur volume des grains de poudre est grand (ce qui est le cas des poudres fines). Cette perte peut être compensée lors de l'élaboration de la poudre par addition d'aluminium. Là aussi, on constate combien la structure du matériau quasicristallin final est sensible aux détails de sa préparation.

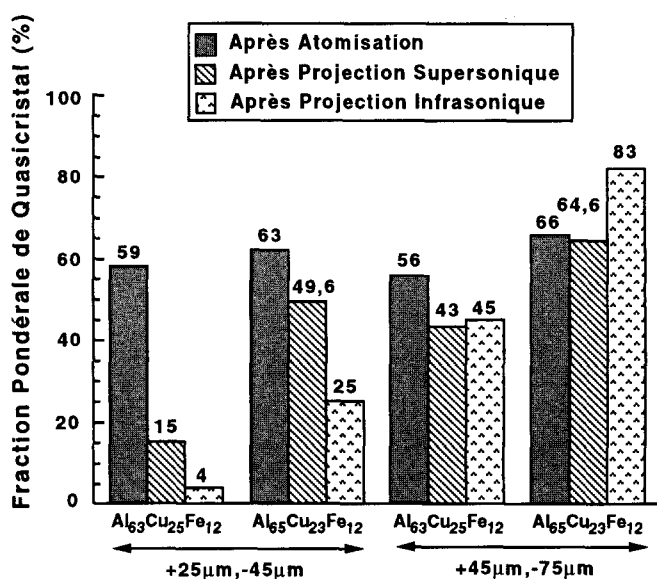


Fig. 3.56. Histogrammes montrant la fraction de phase icosaédrique présente dans des poudres de composition $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$ et de deux granulométries différentes avant projection plasma (en gris) et après projection plasma selon deux techniques qui diffèrent par le temps de séjour des grains de poudre dans la colonne plasma (permission de D. Sordelet, Ames).

À l'inverse des exemples précédents, la présence d'oxygène est indispensable à la formation de la phase icosaédrique et des approximants dans les alliages à base de titane. Cet effet favorable peut être facilement mis en évidence en introduisant volontairement de l'oxygène dans l'alliage et en comparant les phases obtenues avec celles qui se forment dans des alliages pour lesquels on a veillé à éviter toute contamination. L'apport d'oxygène est réalisé grâce à un oxyde de l'un des éléments d'alliage, TiO par exemple, qui est réduit durant la fusion du mélange des constituants et libère ainsi l'oxygène qui passe en interstitiel dans le réseau.

Le résultat d'une telle expérience est présenté en figure 3.57. Il s'agit d'une part de deux alliages exempts d'oxygène, $Ti_{64}Cr_{32}Si_4$ et $Ti_{60}Mn_{37}Si_3$ (rangée du haut de la figure). Ces alliages ont été préparés à partir des constituants massifs,

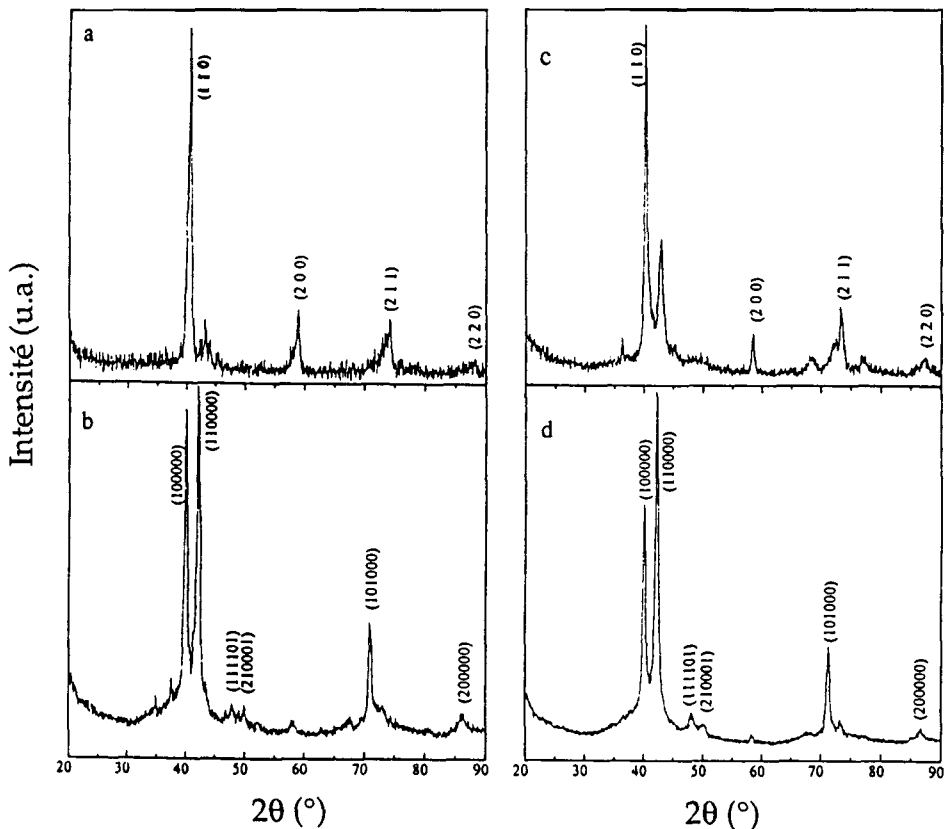


Fig. 3.57. Diagrammes de diffraction X de poudre obtenus avec des échantillons hypertremnés des alliages $Ti_{64}Cr_{32}Si_4$ (a) et $Ti_{60}Mn_{37}Si_3$ (c) et les mêmes alliages contenant de l'oxygène apporté sous forme de silice, $Ti_{64}Cr_{32}(SiO_2)_4$ (b) et $Ti_{60}Mn_{37}(SiO_2)_3$ (d). Les pics de diffraction de la phase β -Ti sont indexés par leurs trois indices de Miller (en haut) et ceux de la phase icosaédrique avec un ensemble de 6 indices (en bas) (permission de K. Kelton, St Louis).

contenant moins de 1000 ppm d'oxygène, et préalablement décapés par voie chimique pour retirer toute trace d'oxyde en surface. D'autre part, deux autres alliages ont été élaborés avec les mêmes concentrations mais en apportant l'oxygène sous forme de silice SiO_2 , $\text{Ti}_{64}\text{Cr}_{32}(\text{SiO}_2)_4$ et $\text{Ti}_{60}\text{Mn}_{37}(\text{SiO}_2)_3$ (rangée du bas de la figure). Après élaboration, ces alliages ont été solidifiés ultra-rapidement dans des conditions identiques en utilisant des creusets recouverts de zircone, oxyde particulièrement stable, afin de réduire le plus possible toute contamination ultérieure par le quartz des creusets.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de la figure 3.57 démontrent que l'oxygène joue un rôle crucial dans l'apparition et la croissance de la phase icosaédrique de ces alliages. En son absence, seule apparaît la solution solide cubique centrée $\beta\text{-Ti}$ (a), éventuellement en présence d'une autre phase cristalline (c). À l'inverse, avec de l'oxygène, on obtient une phase icosaédrique primitive largement majoritaire (b), voire pure (d). La même conclusion s'applique quant à la formation de l'approximant cubique 1/1, de composition légèrement différente de celle des alliages ci-dessus.

L'étude structurale complète de cet approximant a pu être réalisée par des techniques de cristallographie classique⁽¹³⁾. Les atomes d'oxygène ont ainsi pu être localisés. Ils occupent des sites interstitiels octaédriques situés d'une part à l'intérieur des icosaèdres de Mackay qui constituent le squelette de ce composé et, d'autre part, dans les sites octaédriques qui assurent leur connexion. L'effet stabilisant de l'oxygène pourrait provenir ainsi d'une augmentation de l'interaction entre ces amas atomiques. Par là même, l'oxygène passant en solution interstitielle dans l'alliage peut créer une barrière à la germination des phases cristallines comme $\beta\text{-Ti}$ qui ne peuvent pas l'absorber en quantité appréciable.

5.3. La composition de la surface

L'oxygène est donc un élément dont l'influence peut être déterminante pour favoriser l'existence d'une phase quasicristalline au détriment des composés cristallins habituels (cas des bases titane) ou, au contraire, l'inhiber (cas des bases aluminium). Il en va de même du silicium qui est indispensable pour former par solidification rapide la phase icosaédrique pure dans les systèmes Al-Mn et Ti-métal de transition. En revanche, il empêche sa croissance dans le système Ti-Zr-Ni.

Le rôle le plus crucial de l'oxygène se joue cependant à la surface des alliages métalliques, conventionnels ou quasicristallins, selon qu'il a tendance ou non à constituer une couche passivante, susceptible d'empêcher par la suite

[13] Libbert *et al.*, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 11675.

sa pénétration à l'intérieur du matériau. Si tel est le cas, l'oxydation s'arrête et le matériau peut être utilisé pour des applications de haute température. Dans le cas contraire, la destruction du matériau est inéluctable à plus ou moins brève échéance. L'importance technologique de ce comportement vis-à-vis de l'oxydation justifie de nombreuses études sur les matériaux classiques. Ces recherches commencent seulement à être appliquées aux quasicristaux et aux approximants. Elles ont déjà produit quelques résultats qui démarquent les quasicristaux du comportement habituel des métaux et alliages.

La formation d'une couche passivante peut être mise en évidence par une expérience dont le principe est simple. Un échantillon, dont l'aire est bien connue, est placé au contact de l'oxygène, ou plus généralement d'une atmosphère oxydante. Sa masse augmente tout d'abord en fonction du temps, lorsque la couche passivante s'installe à la surface, puis se stabilise si la couche est effectivement imperméable à l'oxygène quand elle est entièrement constituée. Dans l'hypothèse inverse, la prise de masse se poursuit à mesure que l'expérience se prolonge et quelquefois diminue brutalement si la couche d'oxyde se sépare du matériau. Les alliages quasicristallins manifestent une excellente résistance à l'oxydation en comparaison d'autres composés de l'aluminium comme $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ et la phase β type CsCl. Cette faculté est bien illustrée sur la figure 3.58 par une comparaison de trois poudres d'alliages de composition $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$, $\text{Al}_{73,5}\text{Cu}_3\text{Fe}_{23,5}$ et $\text{Al}_{48}\text{Cu}_{48}\text{Fe}_4$ qui ont été atomisées comme décrit au § 4.5. Après atomisation, ces poudres ont suivi un traitement thermique sous un excellent vide pour former des phases pures, à savoir respectivement la phase icosaédrique, le composé monoclinique $\lambda\text{-Al}_{13}(\text{Fe,Cu})_4$ et la phase cubique β . La prise de poids en présence d'oxygène est parabolique en fonction du temps de maintien à 700 °C mais atteint très vite la saturation à 500 °C. À cette dernière température, on constate ainsi qu'il se forme une couche passivante sur les trois échantillons. Cette couche avantage la phase icosaédrique et le composé λ par rapport à la phase cubique. À plus haute température, cette couche protège la phase icosaédrique de bien meilleure façon que les deux autres composés sans toutefois devenir passivante pendant la durée de cette expérience. On retrouve ici l'effet de diffusion de l'oxygène dans le réseau du quasicristal qui a été évoqué plus haut. Dans les conditions habituelles, les poudres atomisées qui sont destinées à produire des dépôts épais ne contiennent pas uniquement de la phase icosaédrique mais aussi de la phase cubique piégée dans un état métastable au-dessous du péritectique. Lors d'un traitement thermique, cette phase disparaît au profit de la phase icosaédrique. Au cours d'une expérience d'oxydation, on observe également ce mécanisme et tout particulièrement à basse température (500 °C) lorsque la couche d'oxyde est passivante (partie gauche de la Fig. 3.59). Par contre, à plus haute température, la diffusion de l'oxygène finit par entraîner la formation d'une nouvelle phase cubique qui peut envahir tout l'échantillon si l'expérience se prolonge assez (partie droite de la Fig. 3.59). Le décalage de la position des raies de

diffraction de cette phase par rapport aux raies de la phase cubique initiale montrent qu'elle a dissout une quantité appréciable d'oxygène. Une analyse quantitative de la composition de ces phases indique que la phase icosaédrique augmente simultanément sa teneur en fer et en oxygène, ce qui a tendance à

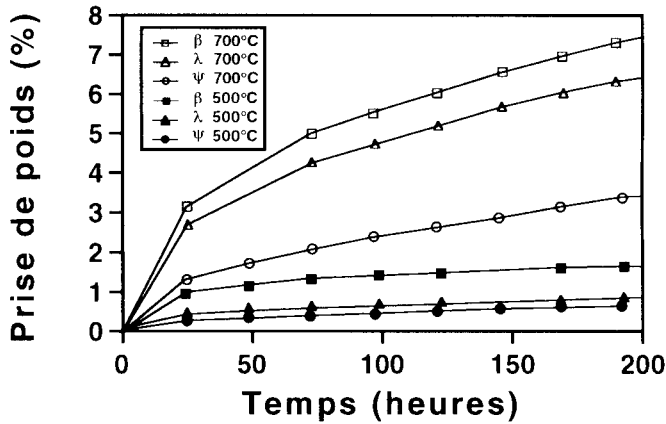


Fig. 3.58. Prises de masse en fonction du temps d'exposition à l'oxygène pur observées à 700 °C et 500 °C pour la phase icosaédrique (notée ψ ici), la phase cubique β et le composé λ -Al₁₃Fe₄ (permission de D. Sordelet, Ames).

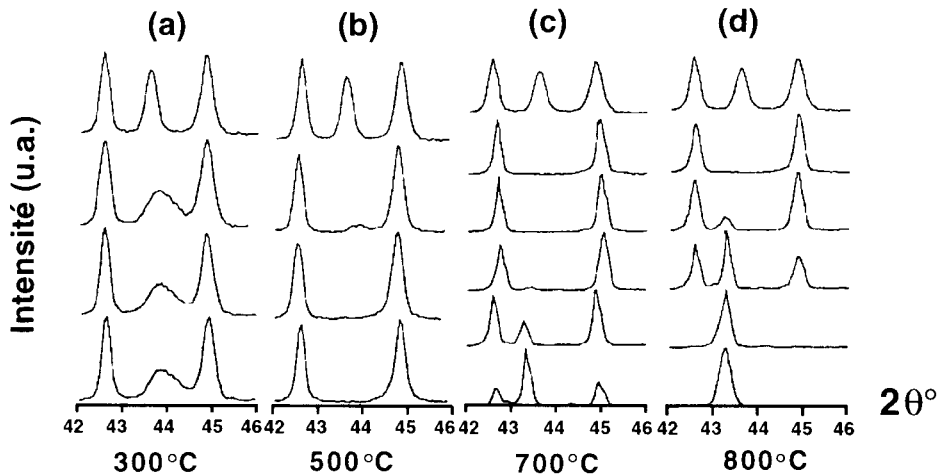


Fig. 3.59. Diagrammes de diffraction des rayons X caractéristiques d'une poudre d'alliage Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ atomisée et enregistrés à différentes étapes de l'oxydation et à différentes températures. Le mélange initial de phase icosaédrique et de phase cubique évolue vers la phase icosaédrique pure sauf à hautes températures pour lesquelles se forme une nouvelle phase cubique contenant de l'oxygène (permission de D. Sordelet, Ames).

conserver sa concentration électronique autour de $e/a = 1,86 e^-/at$. La nouvelle phase cubique est par contre appauvrie en fer et accroît sa concentration électronique au-dessus de $2 e^-/at$.

La couche d'oxyde de haute température est une alumine Al_2O_3 dont la structure cristallographique n'est pas encore clairement identifiée. On sait simplement qu'il ne s'agit pas de $\alpha-Al_2O_3$ de structure cubique ($a = 4,8 \text{ \AA}$). À plus basse température, le problème est plus difficile encore car l'épaisseur de cette couche est très faible, de l'ordre de quelques distances interatomiques au plus. Comme de nombreuses applications des quasicristaux dépendent en fait de leur extrême surface, et que la formation de cette couche passivante est inévitable, nous allons nous attarder quelques instants sur les résultats des études de la chimie de surface des quasicristaux. De telles études sont très peu nombreuses actuellement, une demie douzaine au plus. Elles exigent de mettre en œuvre des techniques d'ultra-vide pour recueillir un signal qui provient des toutes dernières couches atomiques situées à la surface de l'échantillon. Ces méthodes reposent sur des techniques spectroscopiques, soit de photoélectrons avec une profondeur d'analyse de 100 \AA environ, soit d'électrons Auger qui ne concernent que deux ou trois couches d'atomes. L'une des difficultés majeures de ce type d'étude est de savoir à quelle surface on s'adresse. Pour cela, on préfère généralement travailler sur des monocristaux d'orientation connue, préparer *in situ* sous ultra-vide par décapage ionique suivi éventuellement d'une reconstruction de la surface lors d'un traitement thermique. Des accessoires de caractérisation structurale, par exemple un diffractomètre d'électrons lents, permettent de vérifier que la surface présente alors les propriétés cristallographiques voulues. Il est possible ensuite de la faire évoluer sous l'effet de l'adsorption d'un gaz ou de toute autre molécule apportée en quantité contrôlée à son voisinage.

Le signal recueilli par l'instrument provient des niveaux excités par un faisceau primaire de rayons X ou d'électrons. La position en énergie du signal désigne l'élément responsable de la transition et son environnement chimique tandis que son intensité peut être reliée à l'abondance de l'émetteur (le lecteur intéressé trouvera d'amples détails dans « Introduction to Surface Physics »⁽¹⁴⁾. L'aluminium métallique par exemple présente une raie caractéristique isolée à $72,5 \text{ eV}$ dans le spectre de photoélectrons (Fig. 3.60a) qui se décale très nettement vers des énergies plus élevées lorsque l'aluminium est engagé dans un cristal d'alumine Al_2O_3 ⁽¹⁵⁾. En fait, on observe la superposition de ce spectre d'alumine avec celui de l'aluminium sous-jacent lorsqu'on étudie la formation de la couche d'oxyde (Figs. 3.60d et g). Le rapport d'intensité des deux raies permet d'ailleurs de remonter à l'épaisseur de la couche.

(14) Prutton M., *Oxford Sc. Pub.* (1995).

(15) Chang S.L. *et al.*, *J. Non Cryst. Solids* **195** (1995) 95.

Ce genre d'expérience a été appliqué à un monocristal de phase icosaédrique $Al_{70}Pd_{21}Mn_9$. À des fins de comparaison, les auteurs ont étudié les constituants de l'alliage séparément ainsi que ces mêmes éléments dans la phase icosaédrique lorsqu'ils sont oxydés soit à l'air libre (leur état habituel) soit de

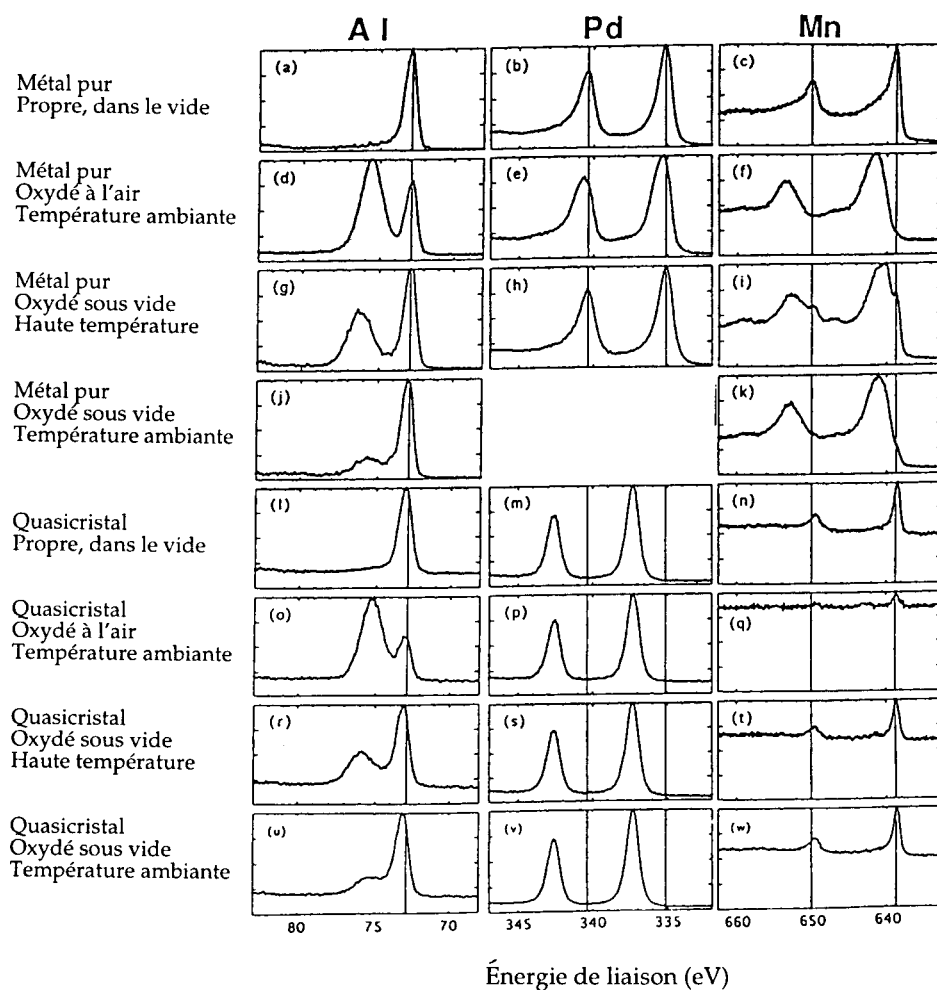


Fig. 3.60. Spectres de photo-émission d'électron enregistrés sur les éléments purs (en haut) et la phase icosaédrique AlPdMn monocristalline en bas. La colonne de gauche concerne les raies de l'aluminium, celle du centre Pd et celle de droite, le manganèse. Les conditions de préparation des surfaces sont (a-c) : métal pur dans le vide, (d-f) : métal pur oxydé à l'air libre à température ambiante ; (g-i) : métal pur oxydé sous ultra-vide à 850 K environ, (j et k) : métal pur oxydé sous ultra-vide à 300 K. Les mêmes conditions ont été appliquées, respectivement, au monocristal AlPdMn pour obtenir les spectres présentés dans les 4 rangées inférieures (permission de P.A. Thiel, Ames).

façon contrôlée dans l'ultra-vide du spectroscope. Les spectres XPS du manganèse et de l'aluminium purs manifestent clairement la présence d'une couche d'oxyde en surface par des raies supplémentaires. Le palladium, qui s'oxyde difficilement, ne montre pas de variation notable de la position des raies XPS (partie supérieure de la Fig. 3.60).

Le quasicristal présente un comportement différent. En effet, on constate sur la moitié inférieure de la figure 3.60 que seule la raie de l'aluminium est sensible à la présence de l'oxygène. Les deux autres éléments, particulièrement le manganèse, ne varient, ni en position, ni en intensité alors que la formation d'une couche d'oxyde est bien mise en évidence par l'apparition du signal caractéristique de Al_2O_3 sur la raie de Al. En conclusion, seul l'aluminium du quasicristal se lie à l'oxygène et les deux autres éléments ne participent pas à la formation de la couche d'oxyde superficielle.

L'origine de ce résultat n'est pas encore bien comprise. On peut bien sûr remarquer que l'enthalpie de formation de Al_2O_3 est très fortement négative, ce qui favorise cet oxyde par rapport à MnO ou un oxyde de palladium. Surtout, on s'aperçoit que l'aluminium migre vers la surface tandis que la concentration des deux autres constituants diminue dans les couches ultimes de l'alliage. Cette tendance est observée aussi bien pour les quasicristaux AlPdMn que pour la phase icosaédrique AlCuFe polycristalline (Fig. 3.61). Il se trouve que la surface, à haute température (900 K), est presque de l'aluminium pur tandis que sa composition évolue peu dans le régime des basses températures ($T < 600$ K). L'épaisseur de la couche d'oxyde reste limitée à quelques couches atomiques dans ce domaine de température mais elle augmente considérablement à partir de 700 K et au-delà. De façon plus précise, on peut distinguer trois domaines de température si on suit la quantité d'oxygène fixée à la surface de la phase AlCuFe icosaédrique (Fig. 3.61) :

- une zone qui va de l'ambiante à 600 K environ, où le quasicristal adsorbe l'oxygène,
- une zone de 600 à près de 900 K, correspondant à la croissance d'une couche d'oxyde Al_2O_3 , passivante comme le démontre les résultats de la figure 3.60,
- une région enfin, au-dessus de 900 K, où se manifeste une désorption d'oxygène.

Nous retrouvons ainsi les principaux caractères du comportement des quasicristaux vis-à-vis de l'oxydation. Celle-ci est minime à basse température, elle est entravée par le comportement passivant de la couche d'oxyde aux températures intermédiaires, jusque vers 650 °C, puis elle devient une source pour la diffusion de l'oxygène vers le réseau quasicristallin à haute température. Dans ce régime, le quasicristal à base d'aluminium devient instable et se transforme en phase cubique. Il est prudent de conclure à partir de ces expériences que les

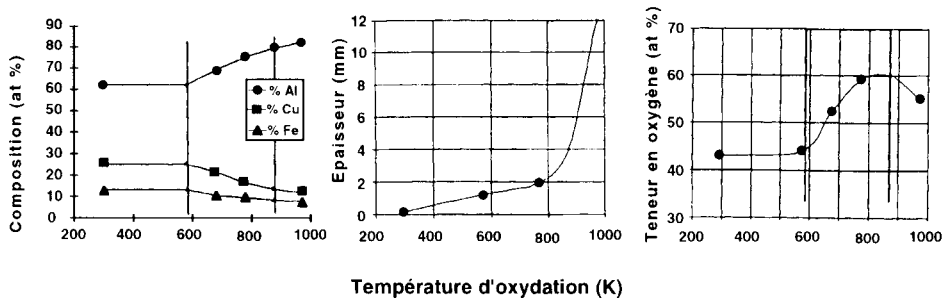


Fig. 3.61. À gauche, évolution de la composition superficielle de la phase icosaoédrique Al-Cu-Fe en fonction de la température de maintien de l'échantillon à une exposition telle que 10^{18} atomes d'oxygène sont adsorbés par cm^2 de surface. Au centre, épaisseur de la couche d'oxyde ainsi formée. À droite, teneur en oxygène adsorbée en surface d'un échantillon $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ en fonction de la température de travail. L'apport en oxygène est suffisant pour saturer la surface (permission de D. Rouxel, Nancy).

applications des quasicristaux qui mettent en œuvre des propriétés de surface (faible adhérence, tribologie) devraient se restreindre au domaine des températures inférieures à 600–700 K.

5.4. La perfection des monocristaux

Toutes les expériences de diffraction du rayonnement utilisées pour déterminer la position des atomes dans les quasicristaux ont mis en évidence la présence d'une intensité diffuse dont l'origine pose souvent encore question. Dans le cas des monocristaux de phase décagonale, cette intensité diffuse se concentre dans l'espace réciproque dans des plans perpendiculaires à l'axe périodique et placés à mi-distance de chaque plan de Bragg de type $(0000l)$. L'étude de la modulation de cette intensité en fonction de la température a permis de la relier à une transition de phases qui fait varier le degré de recouvrement des amas atomiques qui constituent la structure. Seul l'état de haute température correspond à un pavage de symétrie décagonale parfaite. Nous y reviendrons au § 6.1. Dans les phases icosaoédriques comme i-AlPdMn, la diffusion diffuse se localise au pied des pics de Bragg. Son importance relative est d'autant plus grande que la raie de Bragg est plus intense. Elle est notable à basse température, jusque vers 600 K, et disparaît presque complètement aux environs de 1000 K.

Dans le cas des phases décagonales comme dans celui de i-AlPdMn, on constate ainsi que le quasicristal n'est réellement parfait qu'à haute température si l'on juge sa perfection à l'absence de diffusion diffuse et à la présence de

raies de Bragg dont la largeur n'est limitée que par la résolution du diffractomètre. La figure 3.62 illustre la variation avec la température de la forme d'une raie intense localisée dans un plan d'ordre 2 de l'espace réciproque de i -AlPdMn. Cette raie est marquée B dans la partie gauche de la figure. L'expérience présentée ici a été réalisée par diffraction de neutrons avec une résolution de $0,04 \text{ \AA}^{-1}$ et en éliminant la partie du signal diffusé de façon inélastique par les excitations du cristal. On observe bien une variation en $1/q^2$ de la forme de raie, où q est le vecteur qui mesure la distance dans l'espace réciproque au centre de la raie de Bragg. Cette contribution en $1/q^2$ n'est importante qu'à basse température.

L'énergie libre d'un quasicristal doit être indépendante de la position prise par l'origine de $R_{//}$ et R_{\perp} dans l'hyperm-espace – voir l'isomorphisme local du § paragraphe 4.2. chapitre 2. Il en résulte que l'énergie libre du quasicristal doit dépendre non seulement des distorsions du réseau dans l'espace physique $R_{//}$ mais aussi des déformations de l'espace perpendiculaire, avec éventuellement un terme de couplage entre les deux. Ceci introduit cinq constantes élastiques indépendantes : les coefficients de Lamé habituels λ et μ qui régissent $R_{//}$ où agissent les phonons, 2 constantes K_1 et K_2 pour les phasons dans R_{\perp} et K_3 , le terme de couplage phonons-phonons. Dans l'expérience qui nous intéresse ici, on peut prendre K_3 égal à zéro et les phonons n'interviennent pas. L'intensité mesurée à une distance q d'une raie de Bragg localisée en $Q_{//}$ dans l'espace réciproque s'écrit alors :

$$I(Q_{//} + q) = Q_{\perp} C^{-1} Q_{\perp} I_{\text{Bragg}} \quad (3.18)$$

où I_{Bragg} est l'intensité de la raie de Bragg (dont la largeur est imposée par la résolution instrumentale), $Q_{//}$ et Q_{\perp} sont ses coordonnées dans

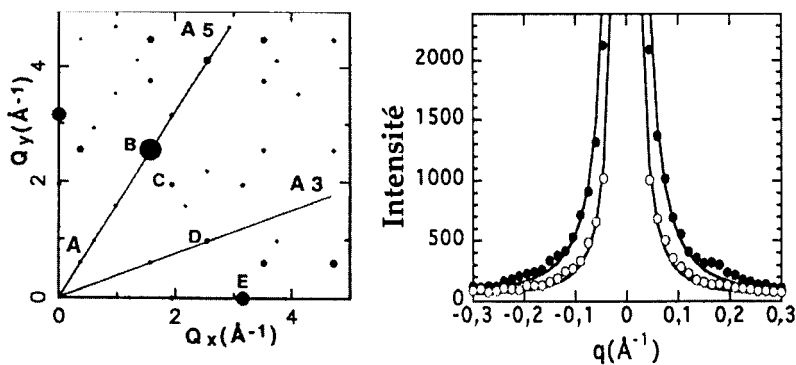


Fig. 3.62. Variation de l'intensité d'une raie de diffraction mesurée à 300 °C (ronds pleins) et 770 °C (ronds vides) par diffusion élastique de neutrons. Cette raie est notée B sur la carte du plan de diffusion d'ordre 2 présentée à gauche. Les traits pleins qui passent par les données expérimentales correspondent à une décroissance en $1/q^2$ où q mesure la distance au barycentre de la raie.

l'hyperespace et C est la matrice hydrodynamique qui ne dépend que de K_1 , K_2 et q . On attend donc à partir de l'expression (3.18) que l'intensité de diffusion diffuse diminue en $1/q^2$, ce qui est observé sur la figure 3.62, et qu'elle varie comme $I_{\text{Bragg}} Q_{\perp}^2$ pour des réflexions alignées le long d'une même direction de l'espace réciproque dont elle n'altère pas, par ailleurs, la symétrie icosaédrique.

L'expression (3.18) permet de simuler la répartition de l'intensité diffuse dans l'espace réciproque, connaissant l'intensité de la raie de Bragg et la résolution expérimentale. Le seul paramètre ajustable est le rapport K_2/K_1 (en imposant $K_3 = 0$). L'accord entre données mesurées à la température ambiante et calculées (Fig 3.63) est excellent lorsque $K_2/K_1 = -0,52$, tant pour l'intensité de la diffusion que pour son anisotropie dans le plan de diffusion. De même, des mesures d'intensité effectuées à 770 °C peuvent être comparées à des mesures de basse température, 200 °C par exemple comme dans la figure 3.64. Le meilleur accord entre expérience et calcul est obtenu avec $K_2/K_1 = -0,52$ à 200 °C, $K_2/K_1 = -0,4$ à 770 °C et en prenant $K_2(200\text{ °C}) = K_2(770\text{ °C})$. On suppose donc ici que seule change la constante K_1 dont la valeur absolue décroît relativement à celle de K_2 des hautes températures à la température ambiante. On notera également (flèches sur les Figs. 3.64a et c) l'apparition de raies de Bragg peu intenses mais bien résolues à 770 °C alors qu'elles ne sont pas visibles à 200 °C.

La théorie des instabilités hydrodynamiques⁽¹⁶⁾ prévoit un abaissement de la symétrie de la phase icosaédrique vers une symétrie trigonale lorsque la constante K_1 s'adoucit. Cette transition du premier ordre est attendue pour $K_2/K_1 = -0,6$ tandis que les raies de Bragg devraient disparaître pour $K_2/K_1 = -0,75$. Les prédictions théoriques rejoignent donc bien les observations expérimentales mais laissent entendre que le quasicristal vrai ne serait stable qu'à haute température. Au voisinage de la température ambiante, la proximité entre la valeur optimisée de $K_2/K_1 = -0,52$ et la valeur qui déclenche la transition $(-0,6)$ suggère le siège de fluctuations prétransitionnelles proches d'un état cristallin qui serait le véritable état fondamental. La stabilité du quasicristal à haute température viendrait alors d'une forte contribution entropique apportée par le caractère aléatoire de l'arrangement des amas atomiques.

La transition vers un état fondamental cristallin n'est peut être pas observable pour des raisons cinétiques. Ce point n'a pas été étudié. De même, il est possible que les résultats qui ont été rapportés ici soient le fait d'un très faible écart de concentration par rapport à une composition idéale de la phase icosaédrique qui serait stable sur toute l'échelle des températures. Par contre, il est connu maintenant que des fluctuations de composition plus importantes, ou des changements des variables externes comme la pression, peuvent conduire à

(16) Widom M., *Philos. Mag. Lett.* **64** (1991) 297 ; Ishii Y., *Phys. Rev. B* **45** (1992) 297.

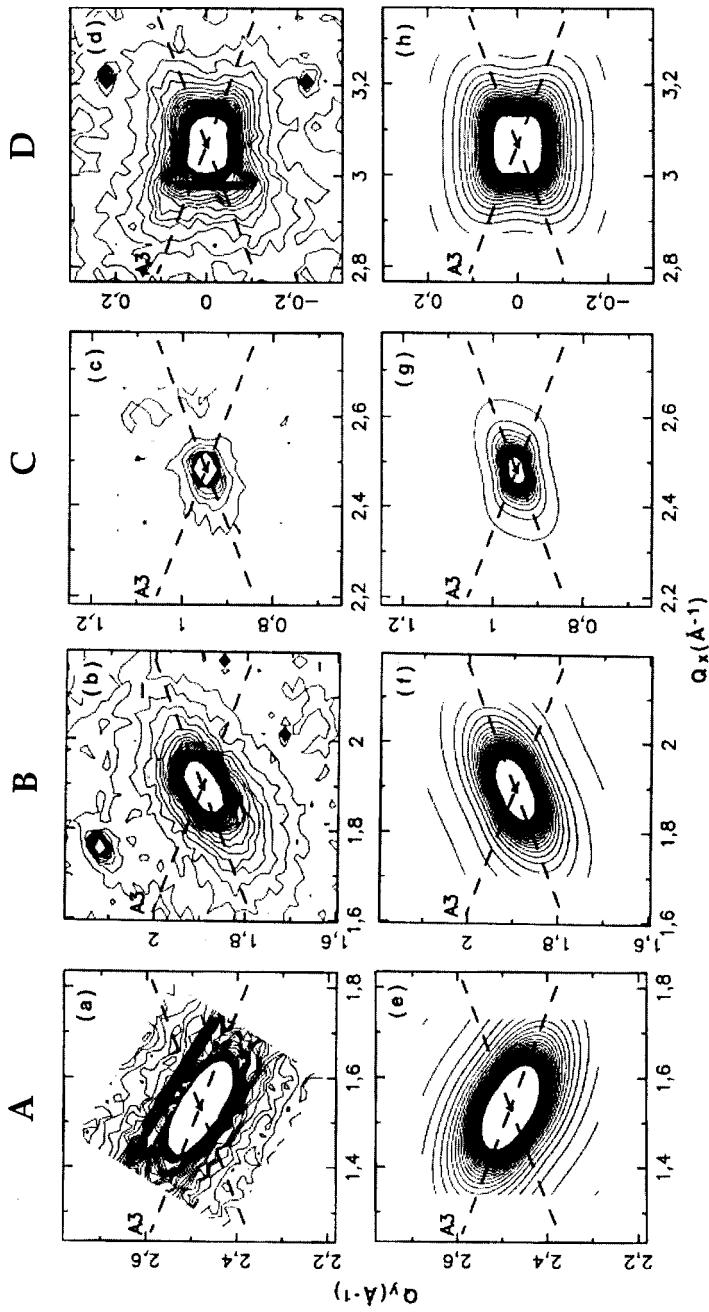


Fig. 3.63. Cartes d'iso-intensité (en unités arbitraires de 0 à 1000) avec $K_2/K_1 = 0,52$ mesurées (en haut) et calculées (en bas), pour les raies repérées B, C, D et E sur la figure 3.62. Les lignes en tirets correspondent aux traces d'ordre 3 dans le plan de diffusion.

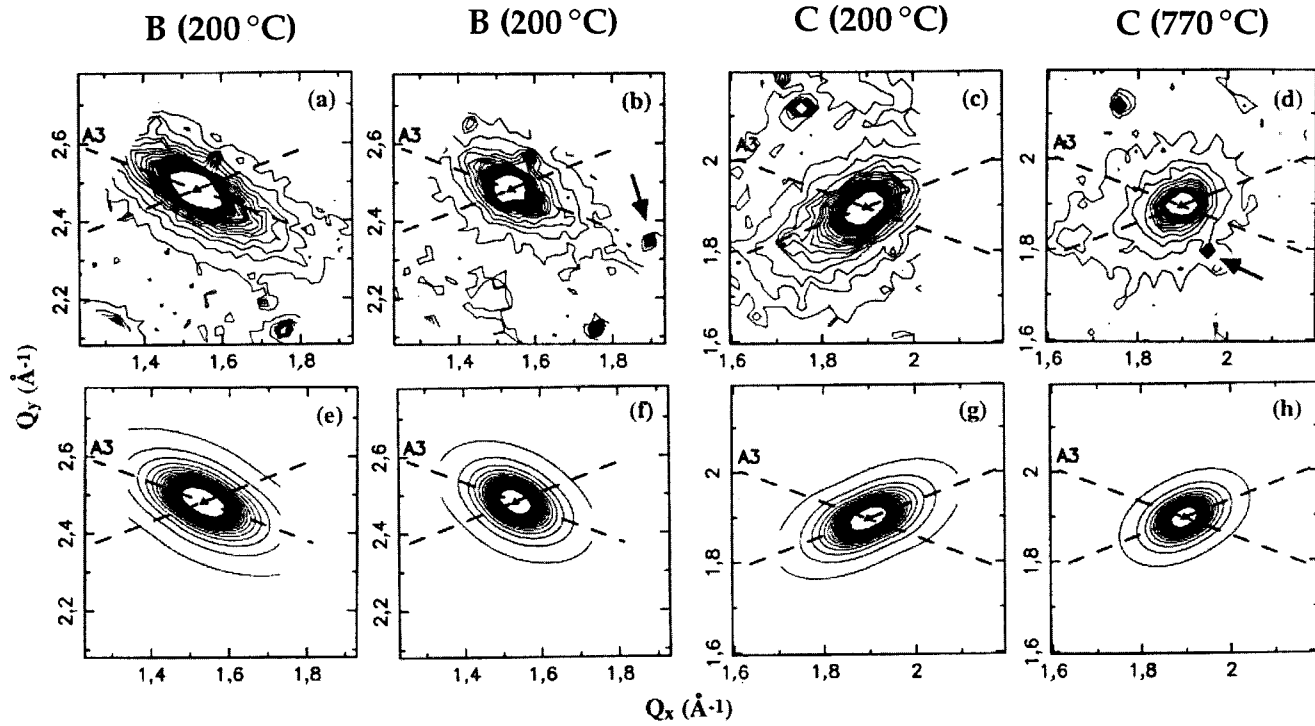


Fig. 3.64. Cartes d'iso-intensité mesurées (en haut) pour les raies B (a, b) et C (c, d) de la figure 3.62 à 200 °C (a et c) et 770 °C (b et d). Les simulations placées au-dessous ont été réalisées avec les paramètres indiqués au § 5.4.

des transitions quasicristal-cristal. Nous allons consacrer la dernière partie de ce chapitre à cet aspect de l'évolution des quasicristaux.

6. L'évolution des quasicristaux

6.1. Le transport atomique et les sauts de phasons

Avant d'aborder une description succincte des transitions de phases dans les quasicristaux, nous allons déjà nous intéresser à la mobilité atomique dans la phase icosaédrique AlCuFe. Dans les phases cristallines comme les intermétalliques de l'aluminium, le transport des atomes procède de deux mécanismes élémentaires, la création de lacunes et les sauts d'atomes des sites occupés vers les lacunes. Des situations plus compliquées peuvent exister aussi, mettant en jeu par exemple un couple de lacunes ou un site intersitiel. Le mouvement de la lacune et le saut de l'atome s'effectuent au hasard de sorte que, au total, on observe un mouvement brownien qui se traduit par une migration atomique globale. On montre, comme l'a fait par exemple J. Philibert dans son traitement exhaustif de la diffusion atomique⁽¹⁷⁾ que le coefficient de diffusion obéit à une loi d'Arrhenius :

$$D(T) = \nu a^2 \exp\left(-\frac{E_f + E_m}{kT}\right). \quad (3.19)$$

Ici, ν est une fréquence de saut et a la distance de saut moyenne. Les termes E_f et E_m représentent respectivement l'énergie de formation de la lacune et son énergie de migration. Il existe diverses méthodes pour mesurer le coefficient de diffusion dans un solide, par exemple en provoquant l'interdiffusion entre deux cristaux de compositions différentes, maintenus accolés ou bien encore en déposant à la surface d'un (poly)-cristal une très mince couche d'un traceur qui va pénétrer dans le réseau sous l'effet de la température. Le traceur peut être produit par une différence de composition, ou mieux encore, par l'emploi d'un isotope radioactif de l'un des constituants de l'alliage. Selon les lois de Fick, ce traceur va progresser en profondeur vers l'intérieur du matériau pour atteindre après un temps t une concentration à la distance x de la surface :

$$C(x, t) = C_0 e^{-x^2/D(T)t}. \quad (3.20)$$

Pour un traceur radioactif, l'activité résiduelle d'une tranche de matériau d'épaisseur Δx petite devant $(D(T)t)^{1/2}$ sera proportionnelle à sa concentration dans cette tranche (Fig. 3.65). On pourra alors aisément remonter au

(17) Diffusion et transport dans les solides (Les Éditions de Physique, Les Ulis, 1985).

coefficient de diffusion propre à la température considérée. En faisant varier cette température, il est ainsi possible de mesurer le coefficient de diffusion $D(T)$ puis de séparer le terme pré-exponentiel D_0 et l'énergie d'activation apparente de la diffusion $E_a = E_t + E_m$. Pour un matériau polycristallin, on peut même séparer la contribution de la diffusion en volume de celle des joints de grains car dans ce dernier cas, la concentration ne suit plus un profil gaussien selon la profondeur de pénétration comme en (3.20) mais plutôt une loi en $x^{6/5}$ (18).

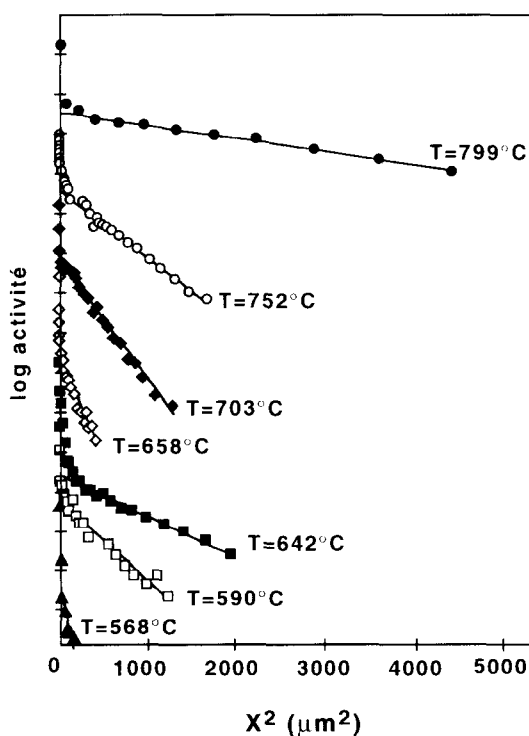


Fig. 3.65. Évolution logarithmique en fonction de x^2 (Éq. (3.20)) de l'activité d'un traceur radioactif, le fer 59 (^{59}Fe) déposé par électrolyse à la surface d'échantillons massifs de phase icosaédrique $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$. Ceux-ci ont ensuite été portés sous vide secondaire aux températures indiquées sur la figure. Les durées t de ces maintiens ont été choisies pour que $(Dt)^{1/2}$ reste voisin de 5 à 10 μm pour chaque température. Après traitement, les échantillons ont été sectionnés en fines lamelles dont l'activité a été mesurée par un spectromètre γ . La remontée brutale de l'activité aux très faibles épaisseurs est liée à la présence inévitable de défauts à la surface des échantillons.

(18) Joulaud J.L. *et al.*, *Philos. Mag.* **75-5** (1996) 1287.

La figure 3.66 rassemble (trait gras) les valeurs du coefficient de diffusion en volume extrait des données de la figure 3.65, donc valables pour un échantillon massif de phase icosaédrique $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$. Cet échantillon a été produit par frittage d'une poudre de même composition. La présentation en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température démontre que ce coefficient obéit bien à une loi d'Arrhenius, avec $D_0^v = 450 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $E_a^v = 2,5 \text{ eV}$.

Comme on peut s'y attendre, la diffusion du fer est beaucoup plus rapide aux joints de grains que dans le réseau de la phase icosaédrique (numériquement, on trouve $D_0^G \sim 10^5 D_0^v$ pour les joints de grains).

Les études de la diffusion atomique dans les phases simples, binaires par exemple, et même dans les métaux purs, sont assez rares en raison des grandes difficultés expérimentales qu'elles font naître. On dispose cependant de données fiables concernant l'hétérodiffusion du fer dans les composés $\eta\text{-Al}_5\text{Fe}_2$ et $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$. De même, on connaît bien l'autodiffusion de l'aluminium. Ces données sont rassemblées sur la figure 3.66 pour une comparaison avec la diffusion en volume du fer dans i-AlCuFe. Le coefficient de diffusion en volume observé pour le fer dans la phase i-AlCuFe est de beaucoup inférieur à celui de l'aluminium dans lui-même et il est plus petit que celui des métaux de transition dans Al-cfc d'un facteur 10 à 100. Par contre, il n'est pas différent de ce qui est mesuré dans $\eta\text{-Al}_5\text{Fe}_2$ et il est même supérieur au coefficient de diffusion D^v caractéristique du fer dans $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$.

Ce résultat en valeur absolue, ainsi que le comportement en loi d'Arrhenius dans tout le domaine de températures qui est exploré ici (570–800 °C) signifie

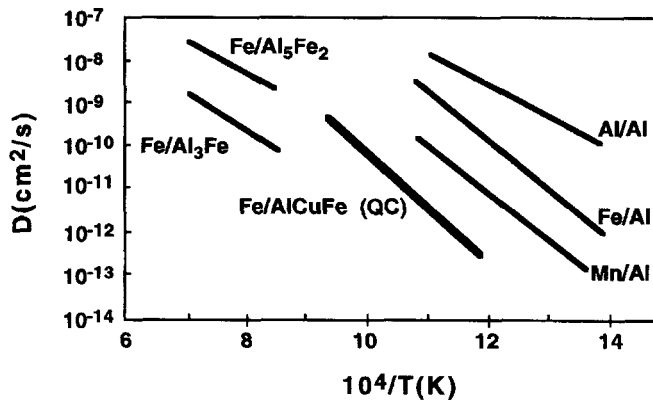


Fig. 3.66. Comparaison entre les coefficients de diffusion en volume du fer dans i-AlCuFe (en traits gras), $\eta\text{-Al}_5\text{Fe}_2$, $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ et Al-cfc ainsi que de Mn et Al dans l'aluminium métallique.

que la progression du fer dans le réseau icosaédrique s'effectue selon le mécanisme classique d'échange entre lacunes et sites occupés par l'isotope ^{59}Fe . Il n'y a aucune raison pour que ceci n'intervienne pas dans les quasicristaux comme dans les intermétalliques, mais on pouvait s'attendre à détecter aussi un autre type de transport, propre aux structures a périodiques. La figure 3.67 schématise ce mécanisme sur un exemple de pavage à deux dimensions. L'atome situé initialement en A peut passer en B sous l'effet d'un saut de phason. L'atome en C peut alors sauter en D et on observe ainsi une progression globale de la matière de la droite vers la gauche. Pour qu'une diffusion nette puisse être mesurée macroscopiquement, il faut cependant que ces sauts corrélés obéissent à deux conditions. Il faut d'abord qu'ils soient efficaces, c'est-à-dire que la probabilité qu'un atome revienne à sa position initiale après un saut ne soit pas trop forte devant la probabilité de déclencher le saut d'un autre atome. Des simulations sur ordinateur montrent en fait que ceci n'est pas le cas, la probabilité de retour à la position initiale étant très proche de 1 à quelques 10^{-3} près. Pourtant, des sauts atomiques qui peuvent être assimilés à des sauts de phasons entre positions équivalentes ont été mis en évidence pour les métaux de transition constitutifs des phases icosaédriques Al-Cu-Fe et Al-Pd-Mn.

Pour mettre ce phénomène en évidence, on utilise un faisceau de neutrons monocinétique et on mesure les changements d'énergie qui affectent ce faisceau après interaction avec l'échantillon. Les changements importants sont induits par les excitations collectives, phonons, magnétisme, *etc.*, qui existent dans la matière mais l'essentiel du faisceau ne subit que de la diffraction élastique, sans variation d'énergie. Une toute petite fraction de ce signal a cependant changé très légèrement d'énergie après diffusion quasi-élastique avec les mouvements individuels, incohérents, des atomes. Cette contribution, minuscule, peut être extraite numériquement du pied de l'énorme pic élastique et étudiée en fonction du moment de transfert (imposé par la géométrie de la diffraction) et de la température. On peut également repérer les atomes qui sont à l'origine du signal quasiélastique en faisant varier leur section efficace

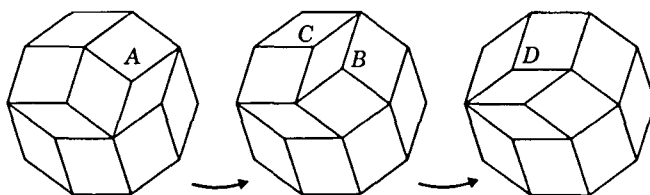


Fig. 3.67. Présentation schématique à deux dimensions de la façon dont deux sauts de phasons corrélés, A en B suivi de C en D, peuvent transporter des atomes de la droite vers la gauche de la figure (permission de G. Coddens, Saclay).

incohérente par substitution isotopique. Malheureusement, il n'est pas possible d'étudier ainsi l'aluminium. De ces expériences, on déduit que⁽¹⁹⁾ :

- tous les atomes de transition (à défaut de pouvoir étudier l'aluminium) subissent des sauts localisés dès lors que la température est suffisamment élevée, c'est-à-dire à partir de 500 °C environ ;
- l'intensité du signal quasi-élastique, *i.e.* le nombre d'atomes qui sautent, suit une loi d'Arrhenius ;
- les fréquences de sauts sont très élevées mais dépendent de l'espèce chimique considérée.

Les distances de saut sont de une à deux distances inter-atomiques. Plusieurs atomes d'une même espèce peuvent changer de positions simultanément. Cependant, ces sauts ne contribuent pas nécessairement au transport de matière à grande distance car ils doivent satisfaire pour cela à une seconde contrainte comme évoqué plus haut. Cette condition impose que les sauts de phases percolent au long de l'échantillon pour assurer un trajet de diffusion macroscopique. Différentes simulations numériques ont confirmé les prédictions théoriques prévoyant ce changement à haute température du coefficient de diffusion en volume par rapport à la loi d'Arrhenius⁽²⁰⁾. Cependant, il semble que cette contribution à la diffusion soit trop faible en comparaison de celle des lacunes pour être observée expérimentalement.

6.2. L'ordre et le désordre des quasicristaux

L'étude de l'ordre d'une partition d'atomes A et B, en proportions égales pour simplifier, sur un réseau cubique centré est un problème classique qui peut être traité complètement. On l'enseigne volontiers aux étudiants pour leur montrer en particulier que l'alliage aura tendance à s'ordonner à basse température dès lors que les énergies d'interaction de paires W_{ij} entre voisins $i-j$ ($i, j = A, B$) favoriseront l'hétéro-coordination : $2W_{AB} < W_{AA} + W_{BB}$. À une certaine température critique, on observera une transition de l'état ordonné vers le désordre correspondant au maximum de l'entropie de configuration $2k_B \ln 2$ par atome, associée à un pic de la chaleur spécifique du réseau. Ce problème n'est pas seulement académique. Il a aussi une grande importance pratique puisqu'il intervient dans de nombreux alliages d'intérêt technologique comme les Al-Fe, les aluminures de titane, les invars, les laitons, *etc.* De tels alliages sont

(19) Coddens G. *et al.*, *Ann. Chim. Fr.* **18** (1993) 513 ; *Europhys. Lett.* **23** (1993) 33 ; *J. Phys. I France* **5** (1995) 771.

(20) Kalugin P. et Katz A., *Europhys. Lett.* **21(9)** (1993) 921 ; Joseph D. *et al.*, *Europhys. Lett.* **27(6)** (1994) 451 ; Gähler F. and Roth J., in *Aperiodic'94* 183.

représentés dans les systèmes qui nous intéressent ici par la fameuse phase cubique type CsCl, toujours présente dans une large région du diagramme ternaire.

Il n'est donc pas surprenant d'observer des transitions ordre-désordre dans les alliages quasicristallins dans lesquels la forte hybridation entre l'aluminium et les métaux de transition impose une nette tendance à l'hétéro-coordination. L'ordre est cependant beaucoup plus complexe que dans les systèmes binaires cristallins car il s'agit en réalité d'alliages à trois composants, dont deux d'entre eux, les métaux de transition, ont plutôt une propension à la ségrégation (exemple Cu et Fe, ou Co et Cu). Nous sommes donc encore très loin d'une compréhension complète de l'ordre dans les quasicristaux, et ceci d'autant plus qu'il est manifeste que la mise en ordre des atomes interagit avec l'occupation des sites disponibles *via* des sauts de phases. Dans certains systèmes, cette transition s'accompagne d'une transition par cisaillement vers une structure approximante. Nous en verrons un exemple plus loin.

Nous allons donc nous contenter de décrire ici un exemple de transition ordre-désordre qui laisse le groupe ponctuel inchangé dans un alliage de composition nominale $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{17}\text{Co}_{13}$. L'étude par microscopie électronique de monocristaux décagonaux extraits de cet alliage permet de distinguer deux états d'ordre en fonction des taches satellites qui apparaissent autour des taches principales sur les clichés de diffraction (Fig. 3.68). L'état d'ordre, produit par des recuits prolongés vers 700 °C, se caractérise par un arrangement des taches principales de symétrie décagonale, accompagné de deux ensembles de taches satellites, S_1 et S_2 , respectivement, les ronds pleins et les croix, de la figure 3.68. L'état désordonné, de plus haute température, voit disparaître les satellites S_2 et diminuer considérablement les taches S_1 alors que l'intensité des raies principales reste pratiquement inchangée. Ce changement d'intensité est fonction de la température de recuit de l'échantillon (Fig. 3.69). Il est réversible. On note enfin que les vecteurs de base qui engendrent les taches satellites sont reliés aux vecteurs de base des taches principales par une rotation de $\pi/10$ et une contraction d'un facteur τ .

L'examen des structures ordonnée et désordonnée révèle des colonnes d'amas atomiques, les cercles diffus de la partie haute de la figure 3.70, dont l'arrangement et le degré d'inter-pénétration varie avec l'état d'ordre. Compte tenu de l'indexation de l'espace réciproque qui est montré par la figure 3.68, il est possible de remonter la structure dans un hyperspace de dimension 4 choisi pour que son intersection par un plan donne la position des atomes vue selon l'axe décagonal. Le modèle de structure déduit de cette analyse nécessite cinq sous-réseaux décagonaux qui s'interpénètrent dans l'état désordonné (Fig. 3.70, en bas). Dans l'état ordonné par contre, on obtient une structure en domaines correspondant respectivement aux différents sous-réseaux. Cet état est tout à fait comparable aux structures antiphases observées dans les alliages classiques de type B2.

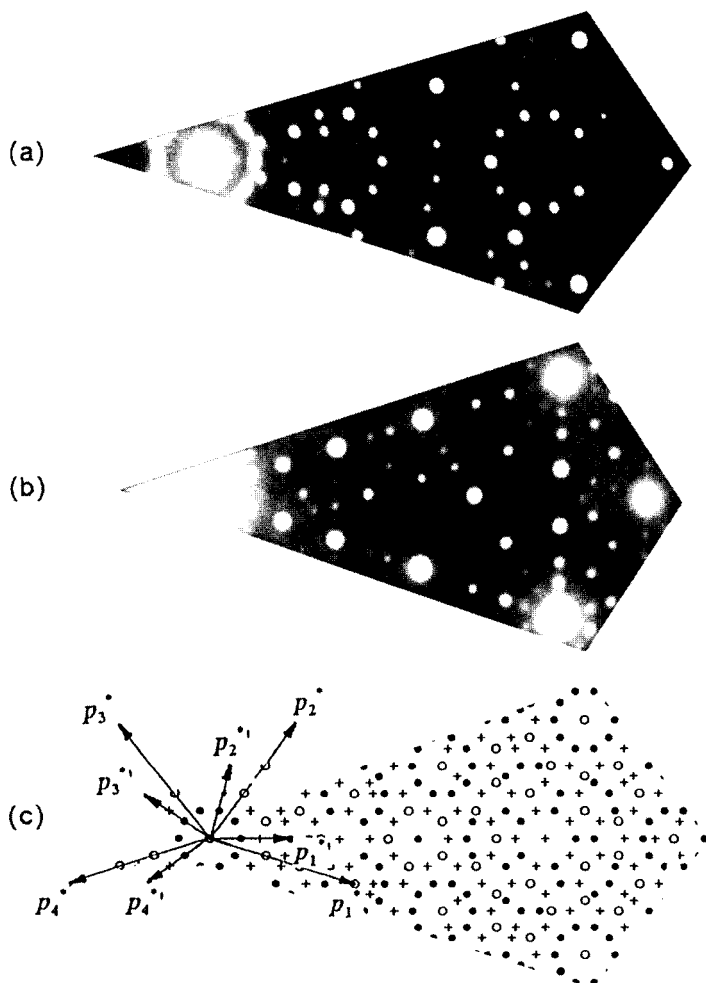


Fig. 3.68. Secteurs de 36° pris sur les clichés de diffraction des électrons de l'alliage décagonal $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{17}\text{Co}_{13}$ ordonné (a) et désordonné (b). La partie inférieure de la figure (c) représente la position des taches de diffraction principales (cercles) et des satellites S_1 (ronds pleins) et S_2 (croix) détectés à partir d'un seuil d'intensité minimale. Les vecteurs de base qui engendrent les taches principales (p_i^* , $i = 1$ à 4) et les satellites ($p_i^{*'}$) sont représentés à gauche (permission de K. Edagawa and S. Takenchi, *New Horizons in Quasicrystals*. Research and Applications (World Scientific, 1997)).

La structure de cette phase décagonale ordonnée a pu être élucidée complètement par les techniques de cristallographie à haute dimension. Sans entrer dans les détails de ces résultats, nous pouvons prêter attention à la figure 3.71 qui représente une vue en perspective du polyèdre de base de la structure. C'est un icosirhombôdre, dont l'axe 10 entraîne la symétrie décagonale. Outre ses deux sommets opposés le long de l'axe 10, il est constitué de quatre plans

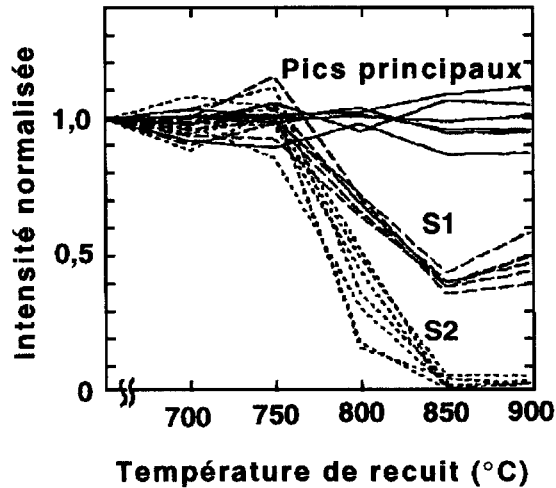


Fig. 3.69. Variation avec la température de l'intensité normalisée des raies de diffraction des rayons X détectées avec un échantillon $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{17}\text{Co}_{13}$ initialement ordonné et dont l'ordre diminue avec la température d'étude (permission de K. Edagawa, Tokyo).

atomiques équidistants et identiques deux à deux à une rotation de $\pi/5$ près (partie inférieure de la figure). Dans le plan aperiodique de la phase décagonale, ces polyèdres se connectent entre eux par des arêtes ou des facettes losanges. La période le long de l'axe décagonal résulte du recouvrement partiel des unités comme le décrit la partie gauche de la figure 3.72. Elle est égale ici à quatre fois la distance entre deux plans, soit 8,2 Å environ. Ceci correspond bien à la mesure qui en est faite par diffraction des électrons. C'est le résultat de la répartition des atomes Al, Ni et Co sur les plans schématisés par des lignes noires ou grises de la figure qui distingue leurs compositions respectives. Sous l'effet des excitations thermiques, ces plans perdent leur « coloration » chimique particulière à haute température. Seuls subsistent ainsi les deux types de plans de base, ce qui revient à changer l'interpénétration des rhomboïdes ou encore à réduire la périodicité à 4,1 Å (Fig. 3.72 à droite).

Le rôle central joué par l'amas atomique de base dans l'évolution de la structure mérite donc d'être souligné. L'évolution de l'ordre vers le désordre est traduite par un changement de connexion entre ces unités comme on en a représenté un exemple en figure 3.73. Les limites entre domaines ordonnés correspondent à des modifications du mode de connexion, qui sont bien les équivalents des parois d'antiphase. Pour autant, il n'y a pas d'interruption des plans atomiques.

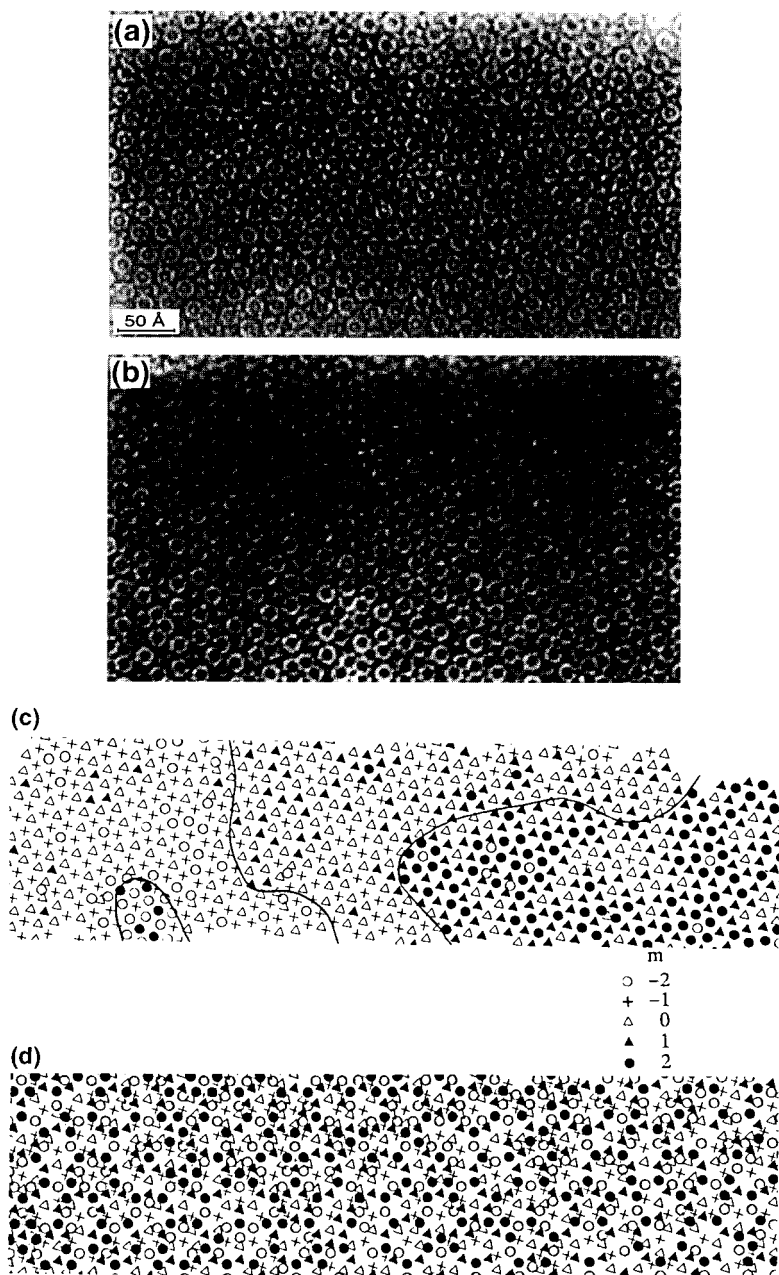


Fig. 3.70. En haut (a, b), images de microscopie à haute résolution caractéristiques de l'alliage décagonal Al₇₀Ni₁₇Co₁₃ ordonné (a) et désordonné (b). En bas (c, d), modèle correspondant aux images avec une partition en cinq types de micro-domaines ordonnés (c) ou un recouvrement des cinq sous-réseaux dans l'état désordonné (d) (permission de K. Edagawa and S. Takenchi, *New Horizons in Quasicrystals. Research and Applications* (World Scientific, 1997)).

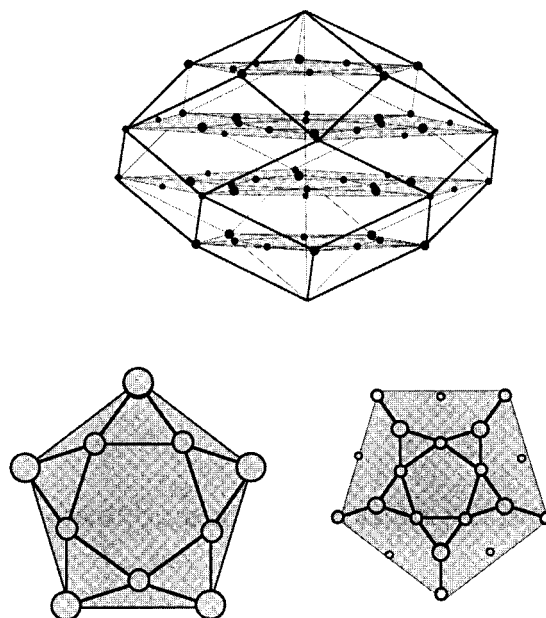


Fig. 3.71. Icosaèdre rhombique constituant l'entité de base de la phase décagonale. Les plans hachurés vus en perspective en haut sont dessinés selon l'axe décagonal en bas (permission de W. Steurer, Zürich).

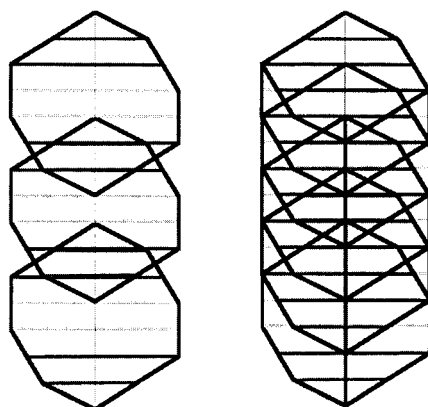


Fig. 3.72. Interconnexion des rhomboïcosaèdres faisant varier la périodicité de la phase décagonale ordonnée (à gauche) et désordonnée (à droite) de 8,2 à 4,1 Å (permission de W. Steurer, Zürich).

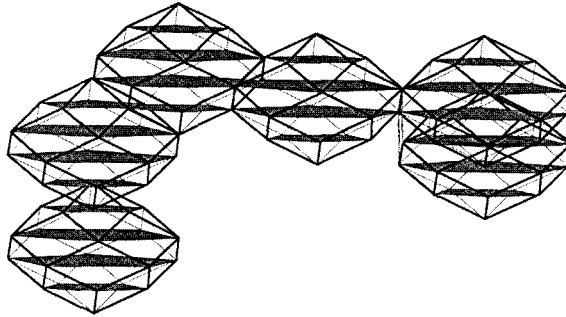


Fig. 3.73. Exemple d'évolution continue du recouvrement des icosaèdres rhombiques de la phase décagonale Al-Ni-Co qui fait passer la structure de l'ordre à gauche au désordre à droite (permission de W. Steurer, Zürich).

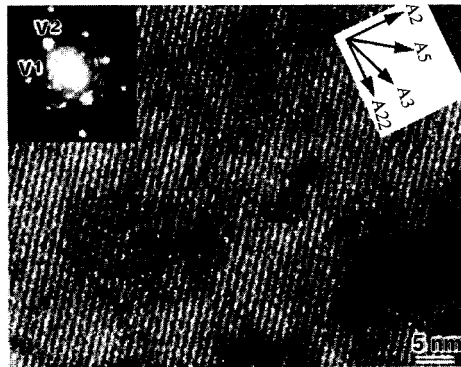
6.3. Les transitions de phases sous contrainte

Pour l'instant, il n'a pas été possible de mettre en évidence une transition de phases d'un quasicristal sous l'effet d'une contrainte isotrope. Il semble au contraire que le quasicristal conserve sa symétrie dans ces conditions. Une étude de la phase icosaédrique AlCuFe sous pression hydrostatique allant jusqu'à 35 GPa a montré par exemple que l'ordre local évolue autour des atomes mais on n'a pas détecté de brisure de la symétrie icosaédrique.

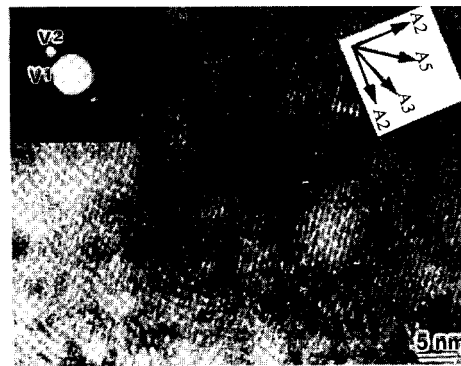
En revanche, des changements de structure irréversibles interviennent si la pression est appliquée de façon anisotrope. Diverses études montrent qu'une contrainte de cisaillement importante peut provoquer une transition de type martensitique du quasicristal vers un approximant ou même vers un état amorphe. Cet effet peut être critique du point de vue technologique, en relation avec les applications tribologiques qui seront introduites au chapitre 5. Cette transformation a été observée par exemple *in situ* dans un microscope électronique muni d'un système de compression uniaxiale de la lame mince. Selon la pression exercée, on observe ainsi que la phase icosaédrique AlPdMn transite soit vers un état amorphe, en fait un empilement aléatoire d'amas atomiques, soit vers une phase cubique à faces centrées. Ce comportement est également manifesté par la phase icosaédrique AlLiCu (Fig. 3.74) avec un passage par un état modulé et l'apparition progressive de la périodicité perpendiculairement aux axes d'ordre 5. Là encore, les données de microscopie à haute résolution indiquent que l'intégrité des amas de base de la structure est préservée durant la transition. Ces amas sont appelés des polyèdres de Bergman. Leur configuration atomique est distincte de celle des icosaèdres de Mackay rencontrés au cours du chapitre précédent mais ils jouent un rôle identique dans l'architecture de la phase icosaédrique comme dans celle de ses approximants.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.74. Images de microscopie électronique à haute résolution caractéristiques de la phase icosaédrique $i\text{-AlLiCu}$ désordonnée (a), modulée (b) et transformée en cristal (c). Ces images correspondent à différentes régions d'un même échantillon de phase icosaédrique ayant subi une déformation par compression uniaxiale à la température ambiante. La périodicité de la structure perpendiculairement à l'axe A5 est soulignée par des flèches en (c) (permission de Da Peng Yu *et al.*, *Philos. Mag. Lett.* **72** (Taylor and Francis, 1995) p. 61).

Les composés approximants du système Al-Pd-Mn comportent des défauts de structure qui s'interprètent comme des défauts de phasons. Il est possible que ces défauts soient mobiles dans un champ de contraintes de cisaillement⁽²¹⁾. Une telle hypothèse n'a pas encore pu être confirmée par l'observation directe. C'est un schéma de pensée qui relie les structures approximantes effectivement découvertes dans ce système. Ces deux composés sont appelés ξ (paramètres de maille $a_\xi = 20,32 \text{ \AA}$, $b_\xi = 16,5 \text{ \AA}$ et $c_\xi = 14,76 \text{ \AA}$; voir le § 2.1) et ξ' (paramètres $a_{\xi'} = 23,89 \text{ \AA}$, $b_{\xi'} = 16,56 \text{ \AA}$, $c_{\xi'} = 12,56 \text{ \AA}$). Les paramètres de maille sont tels que :

$$\begin{aligned} a_\xi &= \tau c_{\xi'} \\ b_\xi &= b_{\xi'} \\ c_\xi &= a_{\xi'}/\tau. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Comme $b_\xi = b_{\xi'}$, on peut considérer ces deux structures comme des polytypes qui se transforment l'un en l'autre sous l'effet d'un cisaillement. Ainsi, le produit :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{bmatrix}_\xi = \begin{bmatrix} -1/2 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & \tau^{-1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{bmatrix}_{\xi'} \quad (3.22)$$

relie les structures de ξ et ξ' par une transformation de la maille unitaire ξ' suivie d'un cisaillement appliqué selon la direction $\mathbf{c}_{\xi'}$ (ou de façon équivalente le long de $[1\ 0\ 1]_\xi$). Cette transition $\xi \rightarrow \xi'$ est réalisée par des sauts de phasons qui déplacent chaque nœud du réseau orthorhombique le long de $\mathbf{c}_{\xi'}$ d'une quantité $nc_{\xi'}/\tau$ où n est un entier. Les relations d'orientation associées sont déduites des images de microscopie électronique à haute résolution :

$$\begin{aligned} (\bar{1}\ 0\ 1)_\xi &/ / (1\ 0\ 0)_{\xi'} \\ [0\ 1\ 0]_\xi &/ / [0\ 1\ 0]_{\xi'} \\ [1\ 0\ 1]_\xi &/ / [0\ 0\ \bar{1}]_{\xi'}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Elles vérifient la relation (3.22).

La structure de la phase ξ' est la même que celle de la phase Al_3Pd métastable. Puisqu'elle est connue (Fig. 3.75), elle fournit une approche très réaliste de la structure de ξ , ou du moins une interprétation cohérente des images de cette phase et de ses zones d'intercroissance avec ξ' (Fig. 3.76).

Comme le montre la figure 3.77, ce modèle peut être utilisé pour suivre la transformation de ξ' en ξ lorsqu'une contrainte de cisaillement est appliquée dans la direction perpendiculaire à $\mathbf{a}_{\xi'}$. On considère ici une barre horizontale supportée à ses deux extrémités et contrainte en son milieu. Différentes étapes

[21] Klein H. *et al.*, *Philos. Mag. A* 73-2 (1996) 309.

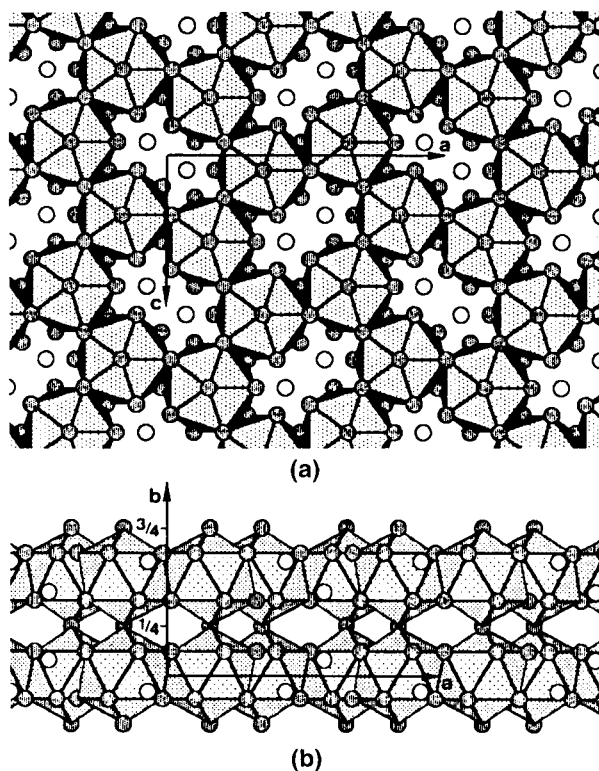
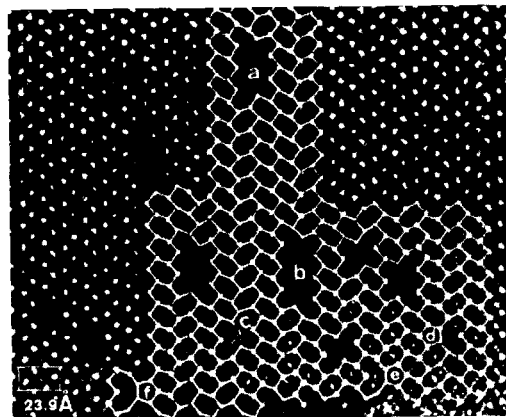
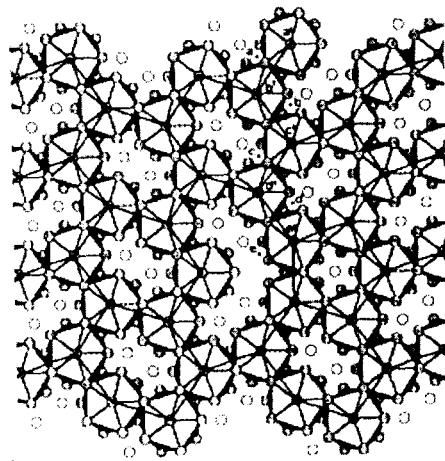


Fig. 3.75. Aperçu de la structure cristallographique de la phase ξ' vue selon $b_{\xi'}$ (en a) et perpendiculairement à cette direction (en b). Les atomes d'aluminium ne sont pas représentés, seuls figurent les atomes de palladium (cercles foncés) et de manganèse (en blanc). Les atomes de Pd construisent des icosaèdres reliés par des arêtes (en a) et par des sommets (en b). Ces amas décorent les sommets des hexagones allongés (entité élémentaire de la Fig. 3.8h) dirigés alternativement vers la gauche et vers la droite. La périodicité le long de l'axe b_{ξ} se retrouve donc après deux nappes d'icosaèdres (b) (permission de M. Audier, Grenoble, tous droits réservés).

de la déformation sont dessinées. Elles mettent en jeu des ondes de sauts de phasons qui disparaissent lorsque la barre est transformée en un cristal maclé de phase ξ . La partie droite de la figure représente le modèle au niveau atomique. On reconnaît des hexagones allongés, caractéristiques des approximants orthorhombiques, et l'assemblage d'un motif pentagonal et d'une forme concave (avec neuf icosaèdres) qui proviennent du défaut de phason local. Une telle déformation n'entraîne pas de durcissement d'écrouissage et correspond bien à la réalité expérimentale comme nous le verrons dans le chapitre 5, § 3.4.



(a)



(b)

Fig. 3.76. Image de microscopie électronique (a) montrant une région fautée de la phase ξ' dans laquelle apparaît la phase ξ constituée par des hexagones allongés orientés tous dans la même direction. Le passage de la région de phase ξ' à gauche de la figure (a) à celle de droite est illustré par le modèle (b) qui utilise les mêmes conventions de représentation que pour la figure 3.75. Les défauts repérés par les lettres en (a) ne sont pas des cœurs de dislocation car un circuit fermé qui les entoure donne un vecteur de Burgers nul. Il s'agit en fait de défauts de phasons qui introduisent de nouvelles unités, le pentagone et la « banane », une entité concave formées de 9 icosaèdres (permission de M. Audier, Grenoble, tous droits réservés).

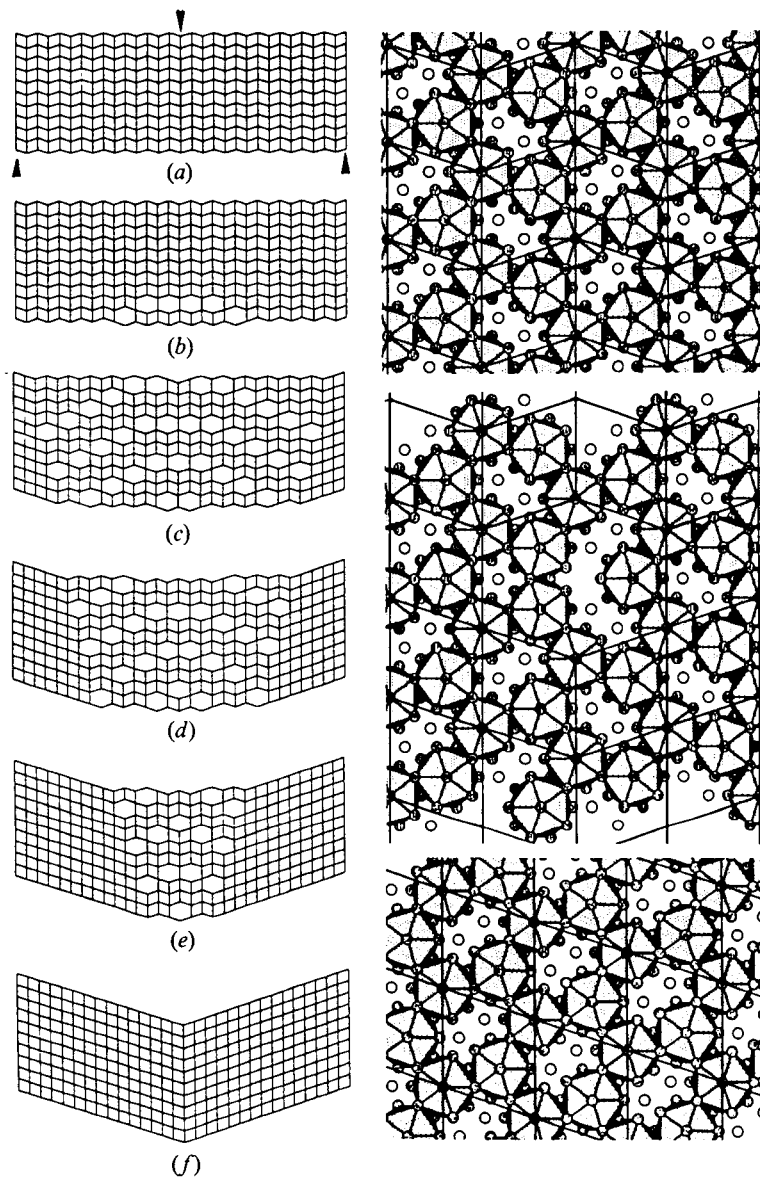


Fig 3.77. Schéma décrivant comment la structure ξ' peut se transformer en structure ξ sous l'effet d'une contrainte de cisaillement. Cette transition est réalisée grâce à l'introduction de nouvelles unités comme le montre la partie centrale de la colonne de droite. Cette opération correspond à des ondes de phasons qui naissent au point central bas de la figure (b) et se propagent vers le haut de la structure (permission de M. Audier, Grenoble, tous droits réservés).

6.4. Les transitions quasicristal-microcristal dans Al-Cu-Fe

Pour clore ce chapitre sur la métallurgie des quasicristaux, nous allons revenir sur le rôle des phasons dans leur stabilité et sur les notions introduites dans le chapitre 2, § 4.4 et 5. Comme pour la formation du quasicristal à partir du liquide, sa transformation en un état approximant peut être étudiée en direct par diffraction de neutrons ou tout autre méthode de diffraction. Dans l'expérience présentée ici en figure 3.78, la transition de la phase icosaoédrique, stable à haute température, vers l'approximant rhomboédrique de basse température se manifeste par une diminution de l'amplitude des raies de diffraction et une augmentation de leur largeur. La forme de raie passe d'ailleurs du profil gaussien à haute température, tel qu'il est attendu pour la diffraction des neutrons, à un profil lorentzien à basse température dans l'état rhomboédrique (Fig. 3.79). Cette dernière forme de raie est imposée par la variation en q^{-2} de l'intensité en présence d'un champ de phasons (Éq. (3.18)) alors que la largeur des raies de la phase icosaoédrique ne résulte que de la résolution limitée du diffractomètre.

Le passage de l'approximant rhomboédrique à la phase icosaoédrique a été étudié en détail par des expériences de diffraction et d'imagerie électronique à

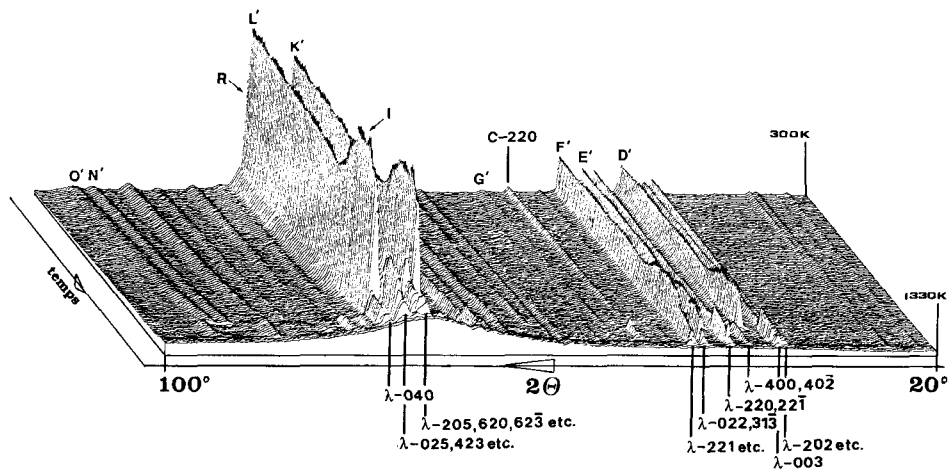


Fig. 3.78. Vue tridimensionnelle de l'ensemble des transformations de phases qui se manifestent lors d'une étude *in situ* par diffraction de neutrons d'un alliage $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ ($\lambda = 2,52 \text{ \AA}$). La transition approximant rhomboédrique (R) – phase icosaoédrique (I) est bien visible vers 1000 K comme le montre par exemple la diminution progressive de l'amplitude de la raie marquée L' ($N = 70$, $M = 113$) suivie d'une augmentation brusque lors du passage à l'état icosaoédrique. Cette diminution accompagne en fait l'accroissement de la largeur de raie (l'intensité reste constante) qui traduit l'augmentation de l'énergie élastique stockée par le champ de phasons.

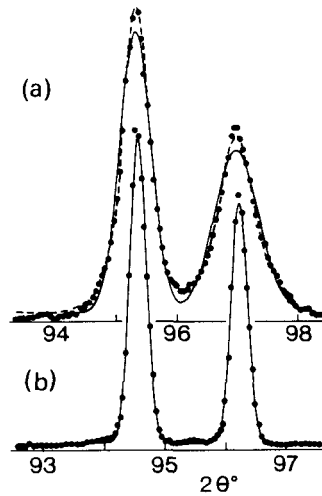


Fig. 3.79. Comparaison des profils des deux raies les plus intenses L' et K' des diagrammes de diffraction de neutrons de la figure 3.78. En (a), à 873 K dans l'état rhomboédrique, le profil est lorentzien (courbe en tirets) alors qu'en (b), à 1093 K, on retrouve le profil naturellement gaussien dans l'état icosaédrique.

haute résolution⁽²²⁾. La figure 3.80 rassemble ainsi des observations de microscopie électronique recueillies *in situ* selon un axe 5 (planche 1) ou un axe 2 (planche 2) d'une lame mince d'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$. À basse température, l'approximant rhomboédrique est caractérisé (en (a) et (c)) par des rangées de taches claires espacées périodiquement. Elles correspondent à des alignements d'amas atomiques qui construisent la maille rhomboédrique élémentaire. Les diagrammes de diffraction associés sont très proches de la symétrie icosaédrique parfaite mais manifestent toutefois une distorsion polygonale des taches de diffraction. Cette déformation provient de la superposition des nœuds de l'espace réciproque attachés à chacune des variantes d'orientation du cristal rhomboédrique qui, prises toutes ensemble, reproduisent presque exactement la symétrie icosaédrique. Cette distorsion disparaît bien entendu à haute température dans la phase icosaédrique tandis que la position des taches de diffraction perd la périodicité stricte pour devenir aperiodique (voir en (b) et (d) de la Fig. 3.80). L'échantillon rhomboédrique est formé par conséquent d'un ensemble de microcristaux de dimensions nanométriques semblable à la configuration déjà décrite pour la phase décagonale au § 5.1.

(22) Menguy N., Thèse INP Grenoble (1993) ; Menguy N. *et al.*, *Philos. Mag. B* **68-5** (1993) 595.

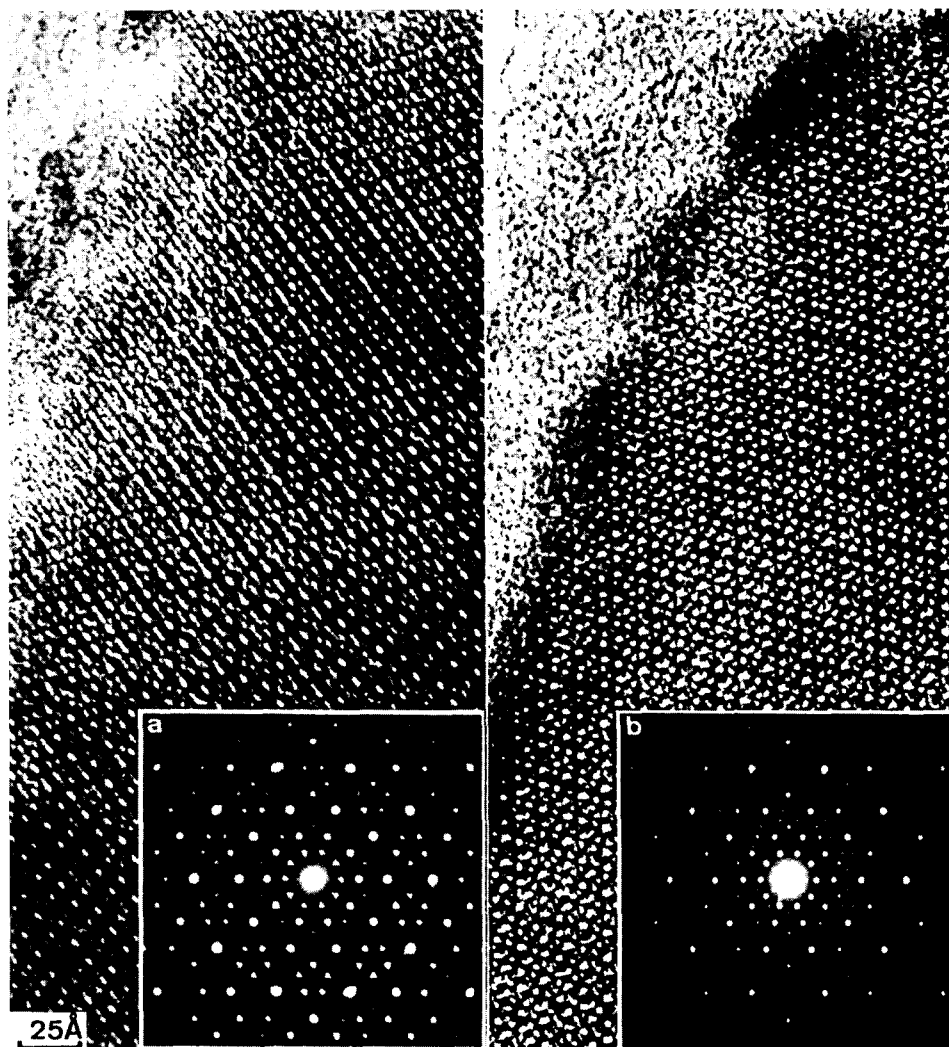


Fig. 3.80a. (Planche 1) Images de microscopie électronique à haute résolution prises *in situ* de la transition réversible d'une lame mince $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ de l'état rhomboédrique à basse température (a et c) vers l'état icosaédrique à haute température (b et d). Les diagrammes de diffraction électronique selon un axe 5 associés à ces images sont reproduits dans les encadrés (permission de M. Audier, Grenoble, tous droits réservés).

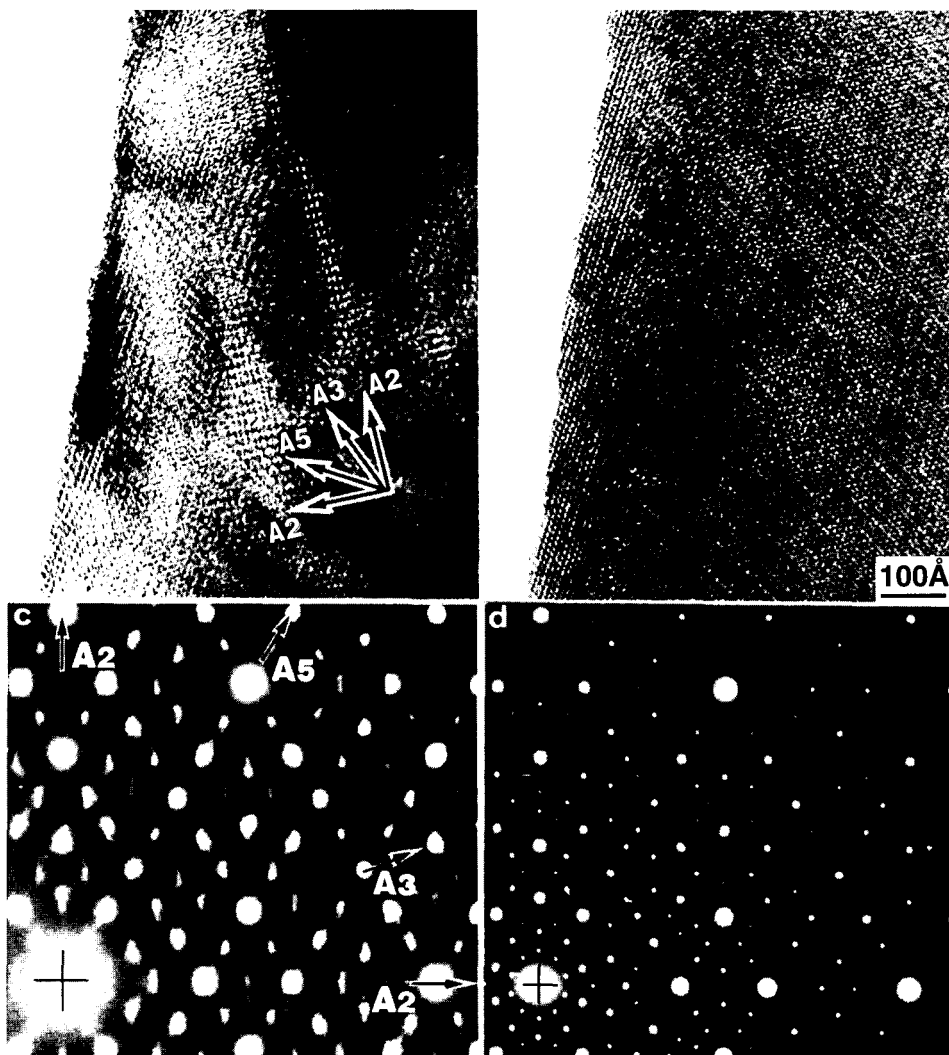


Fig. 3.80b. (Planche 2) Images de microscopie électronique à haute résolution prises *in situ* de la transition réversible d'une lame mince $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ de l'état rhomboédrique à basse température (a et c) vers l'état icososaédrique à haute température (b et d). Les diagrammes de diffraction électronique selon un axe 2 associés à ces images sont reproduits dans les encadrés (permission de M. Audier, Grenoble, tous droits réservés).

Le passage de la structure approximante rhomboédrique à la structure icososaédrique parfaite s'effectue progressivement *via* une phase modulée qui peut être mise en évidence grâce à des satellites de faible intensité placés à proximité du pied des raies de Bragg intenses. Ces taches satellites sont alignées selon les directions d'ordre 5. Leur distance aux raies intenses est faible (de l'ordre

de $3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$), indiquant par là même que la période de la modulation est grande, environ 200 Å. En étudiant un monocristal modulé à l'aide d'un diffractomètre de rayons X à haute résolution (installé sur une ligne de rayonnement synchrotron), il a été possible de montrer que les intensités des raies satellites ne se répartissent pas de façon symétrique par rapport à chacune des raies principales (Fig. 3.81). On observe de plus que ces intensités se regroupent différemment selon l'axe de symétrie étudié. Il y a 10 ensembles de satellites de même intensité si le monocristal icosaédrique est orienté selon un axe 5 et deux différents (Fig. 3.81a) mais une partition en six plus six raies selon l'orientation d'axe 3 (en b) et enfin en 3 groupes de quatre selon l'axe 2 (en c). Cet effet ne brise donc pas la symétrie icosaédrique globale de la structure mais lui impose une modulation dont il peut être rendu compte en admettant que le réseau hypercubique a été distordu par la superposition de six ondes sinusoïdales de vecteurs d'ondes $\mathbf{q}_{6D}^j = (\mathbf{q}_{//}^j, \mathbf{q}_{\perp}^j)$ polarisées selon la direction $\mathbf{U}_{6D}^j = (\mathbf{U}_{//}^j, \mathbf{U}_{\perp}^j)$. Chaque atome de l'hypercube est donc déplacé d'une quantité :

$$\mathbf{U}_{6D}(\mathbf{r}_{6D}) = \sum_{j=1}^6 \mathbf{U}_{6D}^j \cos(\mathbf{q}_{6D}^j \cdot \mathbf{r}_{6D}) \quad (3.24)$$

à partir de sa position idéale \mathbf{r}_{6D}' , soit encore :

$$\mathbf{U}_{6D}(\mathbf{r}_{6D}) = (\mathbf{U}_{//}^j + \mathbf{U}_{\perp}^j) \cos(\mathbf{q}_{//}^j \cdot \mathbf{r}_{//} + \mathbf{q}_{\perp}^j \cdot \mathbf{r}_{\perp}) \quad (3.25)$$

où les termes $\mathbf{U}_{//}^j$ et \mathbf{U}_{\perp}^j représentent respectivement les composantes des champs de phonons et de phasons qui modulent la structure. On peut montrer alors que la transformée de Fourier d'une telle structure modulée sera caractérisée par des raies principales localisées aux mêmes positions $\mathbf{G}_{//}$ que pour le cristal non-distordu avec un facteur de structure :

$$F_{\text{Bragg}}(\mathbf{G}_{//}) = F(\mathbf{G}_{6D}) J_0(\mathbf{G}_{6D} \cdot \mathbf{U}_{6D}) \quad (3.26)$$

où $F(\mathbf{G}_{6D})$ est l'amplitude de diffusion de la structure sans distorsion et J_0 la fonction de Bessel d'ordre 0. Chacune de ces raies principales sera flanquée de $6 \times 2n$ satellites d'ordre n ($n = 1, \dots, m$ entier) et de facteur de structure :

$$F_{\text{sat}}^{nj}(\mathbf{G}_{//} \pm n\mathbf{q}_{//}^j) = F(\mathbf{G}_{6D} \pm n\mathbf{q}_{6D}^j) J_n((\mathbf{G}_{6D} \pm n\mathbf{q}_{6D}^j) \cdot \mathbf{U}_{6D}^j) \quad (3.27)$$

où J_n est maintenant la fonction de Bessel d'ordre n .

Pour une modulation d'amplitude suffisamment faible, il suffit de se limiter à l'ordre $n = 1$ et on devrait observer des satellites de facteur de structure :

$$F_{\text{sat}}^j(\mathbf{G}_{//} \pm \mathbf{q}_{//}^j) = \frac{1}{2} F(\mathbf{G}_{6D} \pm \mathbf{q}_{6D}^j) [(\mathbf{G}_{//} \pm \mathbf{q}_{//}^j) \cdot \mathbf{U}_{//}^j + (\mathbf{G}_{\perp} \pm \mathbf{q}_{\perp}^j) \cdot \mathbf{U}_{\perp}^j]. \quad (3.28)$$

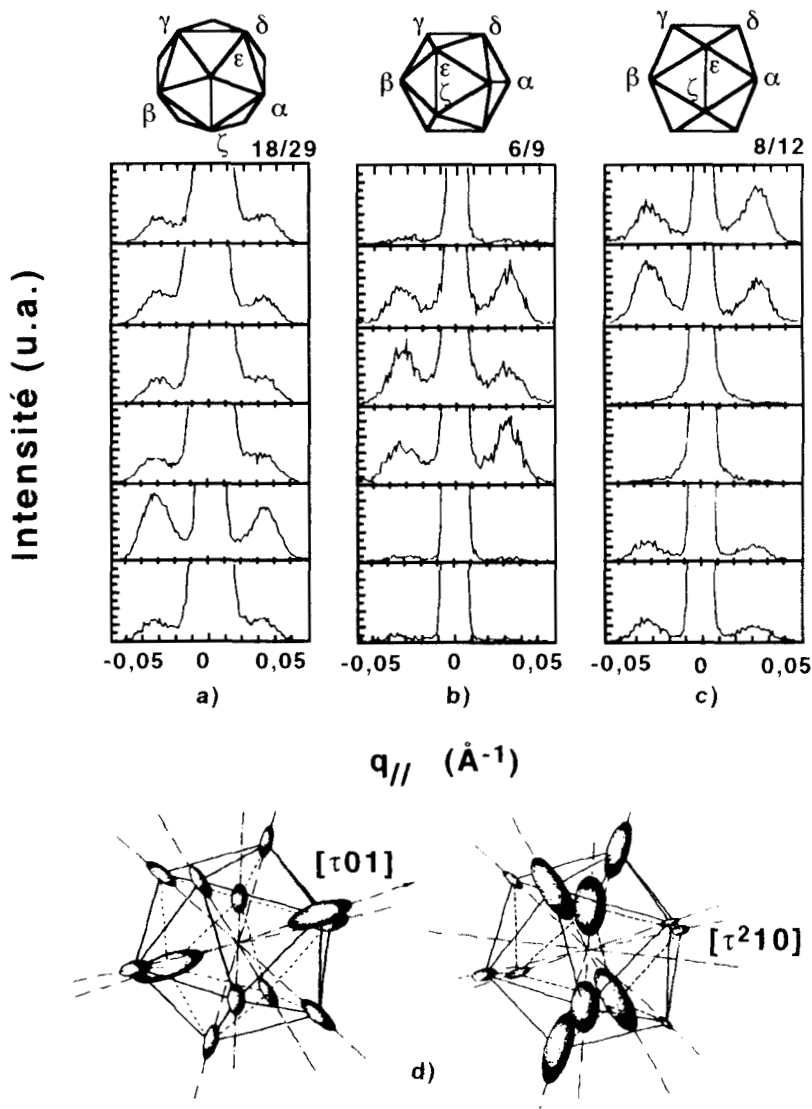


Fig. 3.81. Réflexions satellites mesurées par diffraction des rayons X à haute résolution autour de raies intenses de symétrie 5(a), 3(b) et 2(c) d'un monocristal $\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12,5}$ modulé. En (d), on a représenté les intensités des taches satellites par des ellipsoïdes dont la taille leur est proportionnelle. La direction $[\tau 0 1]$ est selon un axe 5 et $[\tau^2 1 0]$ selon un axe 3. Les niveaux d'intensité sont regroupés comme l'indiquent les déterminations expérimentales en (a), (b) et (c), par exemple six faibles et six fortes selon un axe d'ordre 3 (permission de M. Audier, Grenoble).

Cette expression permet de prévoir l'asymétrie des intensités des paires de satellites lorsque \mathbf{G}_\perp et \mathbf{q}_\perp^j sont comparables, voir les figures 3.81b, $\beta - \delta$, par exemple (\mathbf{q}_\parallel^j est toujours petit devant \mathbf{G}_\parallel). On peut aussi déduire des observations que la modulation est essentiellement d'origine phasonique et qu'elle se propage le long des axes d'ordre 5 de l'espace complémentaire. Les phonons, en revanche, ne semblent jouer aucun rôle dans la transition. Au fur et à mesure que la transformation avance, elle engendre une périodicité selon l'une des directions d'ordre 5 qui installe les deux phases pentagonales déjà mentionnées (Fig. 3.82). Finalement, il en résulte la structure rhomboédrique micro-

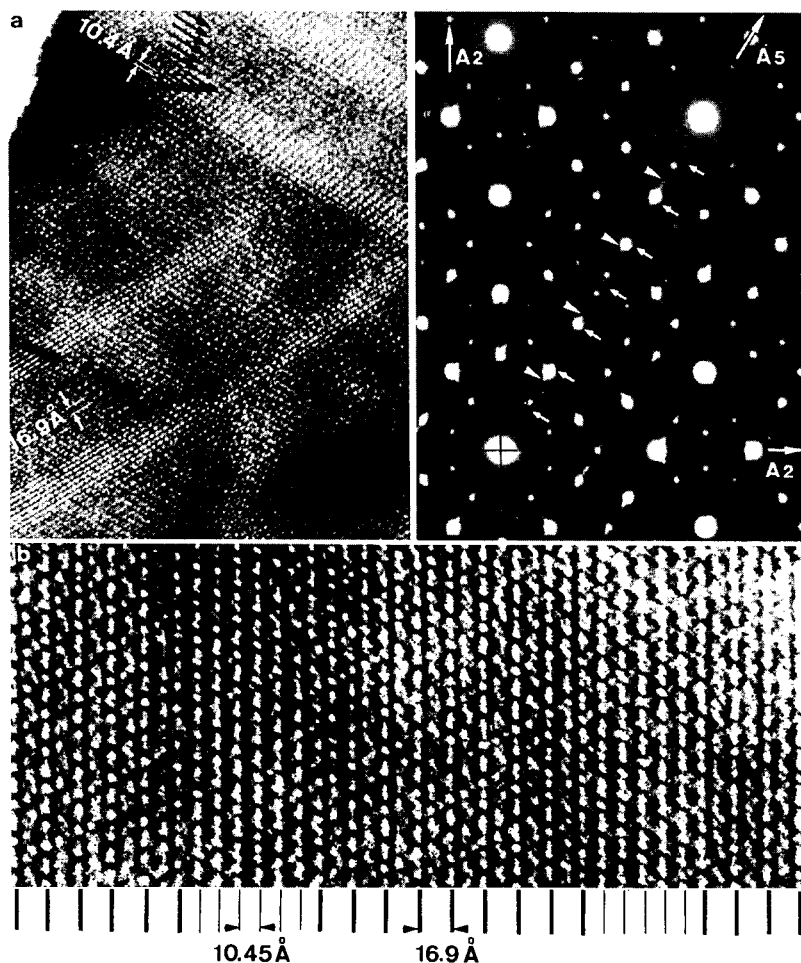


Fig. 3.82. Images de microscopie électronique à haute résolution à faible (a) et fort (b) grossissement montrant l'apparition de la périodicité sous l'effet de la modulation qui affecte la direction d'ordre 5 représentée sur le diagramme de diffraction électronique de droite. Les taches repérées par les deux types de flèches sur ce diagramme correspondent aux deux périodes marquées en bas de la figure (permission de M. Audier, Grenoble, tous droits réservés).

maclée dont la symétrie globale reste cependant icosaédrique. Ce mécanisme, qui n'implique que des sauts de phases, doit mettre en jeu des changements de composition localisés.

Cette démarche décrit donc bien la transition quasicristal-approximant dans le système Al-Cu-Fe et démontre une nouvelle fois l'efficacité des méthodes de cristallographie à haute dimension. Dans le même esprit, il est possible de suivre les transformations de la phase décagonale Al-Co-Ni en divers états modulés et approximants qui mettent en jeu non seulement des effets d'ordre atomique comme nous l'avons vu dans le paragraphe 6.2 mais aussi de petits déplacements induits par un champ de phase. Ceci nous entraînerait trop loin sans nous apporter de concepts nouveaux. Examinons plutôt maintenant ce qu'il en est des propriétés physiques des quasicristaux.

Des propriétés bizarres

*« Les sages quelquefois, ainsi que l'Écrevisse
Marchent à reculons, tournent le dos au port
C'est l'art des matelots ; c'est aussi l'artifice
De ceux qui, pour couvrir quelque puissant effort
Envisagent un point directement contraire,
Et font vers ce lieu-là courir leur adversaire »*

Jean de La Fontaine

1. Introduction

Les quasicristaux possèdent, du fait de leur structure, certaines propriétés générales qui doivent se retrouver dans tous les systèmes, indépendamment de leur composition chimique, et influencer leur comportement. Nous avons vu dans les chapitres 1 et 2 de cet ouvrage que les différences essentielles entre un cristal périodique et une structure quasipériodique se manifestent aussi bien dans l'espace physique de la structure que dans l'espace réciproque de son analyse de Fourier.

Dans l'espace physique, chaque site atomique d'un cristal périodique se répète indéfiniment et de façon identique. Ces sites sont donc infiniment dégénérés et l'on comprend que la propagation de toute particule ou de toute perturbation puisse être facile dans un cristal où aucun endroit ne se distingue des autres au point qu'on s'y arrête. On comprend également que toute levée de cette dégénérescence, par des défauts de structure ou par agitation thermique, va précisément singulariser un ou des sites et il en résultera autant de raisons pour que les particules ou les perturbations y modifient leur propagation. On parlera de diffusion, libres parcours moyens, conduction finie, voire localisation dans le cas de fortes perturbations isolées.

Dans les structures quasipériodiques, nous l'avons souligné, il est impossible de trouver des sites atomiques équivalents si on les considère au sens le plus strict, c'est-à-dire en incluant dans leurs descriptions les environnements jusqu'à l'infini. On peut donc imaginer, et nous y reviendrons dans ce chapitre, qu'il est possible de classer ces sites « différents » dans une échelle d'énergies locales et qu'il en résulte une localisation, récurrente sur les sites équivalents

et hiérarchisée comme la structure. Les conductions seraient alors fondamentalement nulles (à 0 K en tout cas) et ne pourraient être restaurées que par abaissement, ne serait-ce que transitoirement, des « barrières » d'énergie entre sites (agitation thermique, modification de la structure par des impuretés ou des défauts) pour permettre des mécanismes par sauts. Ce schéma, pour naïf qu'il puisse paraître, n'est pas si déraisonnable pour peu qu'on le corrige en tenant compte de l'isomorphisme local des quasicristaux (tout amas atomique identifié dans la structure, quelque soit sa taille, peut y être trouvé un nombre infini de fois avec des distances de séparation entre amas égales à environ deux fois leur taille).

La comparaison des structures périodiques et quasipériodiques dans leurs espaces réciproques conforte ces conclusions qualitatives. Dans l'espace réciproque, la différence essentielle entre un cristal et un quasicristal est que les composantes de Fourier du premier sont distribuées sur un réseau périodique alors que celles du second forment un ensemble dense. Il en résulte que la condition de diffraction d'une onde plane n'est satisfaite qu'exceptionnellement dans un cristal (loi de Bragg $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$). Alors qu'elle l'est toujours, quelque soit \mathbf{k} , dans un quasicristal. Toute onde plane de vecteur d'onde \mathbf{k} se propage donc presque sans dissipation dans un cristal parfait sauf si \mathbf{k} pointe en bordure de zone de Brillouin ; dans ce cas, et dans ce cas seulement, il y a diffraction, sans transport d'énergie, et il apparaît une onde stationnaire à deux ondes (incidente + réfléchie) d'intensités égales. On serait alors tenté de dire que tout phénomène de propagation est exclu dans un quasicristal puisque toute onde \mathbf{k} peut être diffractée ; elle peut même être, le plus souvent, diffractée de façon multiple car \mathbf{G} formant un ensemble dense, la relation $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ est aisément satisfaite pour plusieurs couples $(\mathbf{k}', \mathbf{G})$ distribués sur la sphère de Ewald de rayon $|\mathbf{k}|$; on peut même ajouter qu'il y aura d'autant plus de diffraction multiple que $|\mathbf{k}|$ sera grand. On n'aurait donc que des « états stationnaires » composés de plus de deux ondes, donc avec des « résonances » moins étendues dans l'espace physique, distribuées sur un ensemble de pics étroits séparés par des zones de faible recouvrement, plus ou moins larges. On peut parler ici de « localisation récurrente » qui est sans doute un terme plus adapté que celui d'états critiques.

Cette analyse dans l'espace réciproque doit cependant être tempérée, ou pour le moins complétée, par deux remarques importantes. La première remarque concerne l'intensité des composantes de Fourier des structures quasipériodiques. Elles forment certes un ensemble dense, mais la majeure partie d'entre elles ont des amplitudes négligeables. On a vu plus précisément qu'elles étaient déduites du facteur de forme des surfaces atomiques dans l'image périodique et donc qu'elles subissaient une forte décroissance oscillante en fonction de la composante \mathbf{G}_\perp associée à \mathbf{G} . Il est facile de comprendre que l'onde incidente doit, pour être effectivement diffractée, explorer la structure sur une zone d'autant plus étendue que le vecteur \mathbf{G} concerné par la relation de Bragg,

mettra en cause une faible composante de Fourier. En effet, les relations de dispersion $E(\mathbf{k})$, qui relient énergies E et vecteurs d'ondes \mathbf{k} d'un état ou d'une excitation, comportent des bandes d'énergies interdites de largeur ΔE pour les valeurs de \mathbf{k} qui sont diffractées (bords de zone). L'état \mathbf{k} correspondant n'a donc plus une énergie bien définie, ce qui réduit la durée de vie de l'état à $\Delta t \sim 1/\Delta E$, ou encore $\Delta t \sim 1/|F(\mathbf{G})|^2$ en reliant la largeur des bandes interdites au facteur de structure correspondant. À titre d'exemple, pour les lois de dispersion des phonons dans les cristaux, on a des ΔE dans la gamme des dizaines de THz (10^{13} Hz), ce qui donne des durées de vie pour le phonon incident plus brèves que 10^{-13} secondes et des libres parcours moyens plus petits que 1 \AA si on prend une vitesse typique de 10^3 ms^{-1} . Il y a donc bien « blocage » de la propagation (par diffraction) aux tout premiers sites explorés. Pour les quasicristaux, les courbes de dispersion sont « hachées » par une distribution dense de bandes interdites dont les largeurs sont hiérarchisées comme les facteurs de structures $|F(\mathbf{G})|^2$; beaucoup de ces bandes interdites sont 10^4 à 10^5 plus étroites que la valeur type choisie ci-dessus pour le cristal ; toutes choses égales par ailleurs (ce qui n'est pas prouvé !), l'onde doit alors explorer l'espace sur 10^4 à 10^5 \AA pour être effectivement diffractée, ce qui s'apparente à une propagation résiduelle non négligeable quoique atténuée. On doit donc s'attendre à ce que l'onde de vecteur \mathbf{k} , liée à un vecteur \mathbf{G} de la structure par la relation de Bragg, subisse une localisation récurrente d'autant plus forte que la composante \mathbf{G}_\perp associée à \mathbf{G} sera plus petite (les montagnes de l'Himalaya se franchissent moins facilement que les collines du Middle West... qui peuvent pourtant finir par se révéler fatigantes si elles sont nombreuses ! !).

La seconde remarque est plus spécifique des propriétés qui mettent en jeu les vibrations atomiques (ou phonons) ; il peut s'agir par exemple de la conductivité thermique, comme on le verra dans la suite de ce chapitre. Plus généralement, au cours des processus de diffusion inélastique qui correspondent à un transfert d'énergie au réseau cristallin, la quantité de mouvement transférée est égale à $\hbar\mathbf{G}$; c'est une généralisation de la loi de Bragg. Tant que le vecteur d'onde de l'onde incidente est tel que $|\mathbf{k}|$ est plus petit que la moitié des plus petits \mathbf{G} de la structure, il ne peut y avoir de transfert au réseau : il y a alors seulement propagation, sans atténuation ni dissipation, et donc conductivité infinie, *etc.* La circonstance est banale pour un cristal périodique parfait à 0 K. Pour un quasicristal, on sait qu'il n'y a pas de plus petit $|\mathbf{G}|$; les phonons peuvent donc *toujours* transférer de l'énergie et de la quantité de mouvement au quasi-réseau au cours d'interactions inélastiques, quelque soit la valeur de leur $|\mathbf{k}|$, au prix d'une atténuation d'autant plus rapide que $|\mathbf{k}|$ sera plus grand (plus $|\mathbf{k}|$ est grand, plus vaste est le domaine et le nombre de \mathbf{G} sur lesquels le transfert peut s'effectuer) : l'extension des localisations récurrentes va varier hiérarchiquement comme $2\pi/|\mathbf{k}|$. On verra plus loin que cela revient aussi à dire que la diffusion inélastique des phonons dans un quasicristal ne suit jamais un processus normal (n), il s'agit toujours d'un processus umklapp (u).

Avant de développer l'influence de ces aspects sur les propriétés physiques des quasicristaux, nous allons en montrer la cohérence avec la description de ces matériaux en termes de « solide d'amas ».

2. Le quasicristal est-il un « solide d'amas » ?

2.1. Traitement des propriétés « à la Pauling »

Dans un solide, la plupart de propriétés peuvent être interprétées, ou reliées formellement, soit aux mouvements des atomes, soit à la structure électronique, soit à ces deux ingrédients simultanément. Il en est ainsi des phénomènes de transport (thermique et électrique), des propriétés thermo-électriques, électromagnétiques et optiques, ou encore de la chaleur spécifique, de l'élasticité et même des énergies de surface. La structure sous-jacente et les écarts à la perfection jouent évidemment toujours le premier rôle ici. Tout calcul des lois de dispersion $\omega(\mathbf{k})$ pour les phonons, $E(\mathbf{k})$ pour les électrons et des densités d'états correspondantes, demande donc que soient déterminées auparavant les positions exactes de tous les atomes du système. Il faut en plus disposer d'une expression des forces d'interaction ou des potentiels mis en jeu. Le problème du calcul des états propres de vibrations ou électroniques n'est donc pas facilement traitable (exactement), même s'il s'agit d'une entreprise formellement banale, y compris pour les cristaux périodiques.

Sans revenir en détail sur ce que le lecteur trouvera dans n'importe quel livre de physique du solide, nous allons resituer brièvement le cadre de ces problèmes pour les cristaux et voir comment passer éventuellement aux quasicristaux .

En ce qui concerne *les modes de vibration* d'un système de N atomes, le cas scientifique est relativement simple. Quand les atomes sont dans leurs sites d'équilibre spécifiés par la structure, la somme des forces qui s'exerce sur chaque atome est nulle. Quand les atomes sont écartés de ces positions d'équilibre, ils sont soumis à des forces de rappel qui les mettent en mouvements oscillatoires. Dans l'approximation harmonique habituelle, ces forces de rappel sont supposées être proportionnelles aux déplacements relatifs des atomes. Il suffit alors d'écrire banalement l'équation fondamentale de la dynamique ($F = m\gamma!$) :

$$M_j \frac{d^2 \mathbf{u}_{nj}}{dt^2} = \sum_{n'j'} \phi(nj; n'j') \mathbf{u}_{n'j'}$$

où \mathbf{u}_{nj} est le vecteur déplacement d'un atome de type j de masse M_j (espèce chimique et/ou site dans la structure) placé dans la maille n ; $\phi(nj; n'j')$ est

la constante de force de rappel entre l'atome (n_j) et son « voisin » ($n'_{j'}$). L'approximation harmonique permet de simplifier les équations du mouvement en :

$$\omega^2 M_j \mathbf{u}_{n_j} = \sum_{n'_{j'}} \phi(n_j; n'_{j'}) \mathbf{u}_{n'_{j'}}. \quad (4.1)$$

Il y a autant d'équations que d'atomes dans le cristal, ce qui est trop pour être traité s'il s'agit d'un système macroscopique. Pour un cristal périodique, le mouvement des atomes de type j doit rester le même dans toutes les mailles du cristal, à un déphasage près, soit :

$$\mathbf{u}_{n_j} = \mathbf{U}_j(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n) \quad (4.2)$$

où \mathbf{k} a les dimensions d'un vecteur d'onde et \mathbf{r}_n est le vecteur du réseau correspondant à l'origine de la maille n . La substitution de l'équation (4.2) dans (4.1) réduit le nombre $3N$ des équations du système (4.1) à trois fois le nombre m d'atomes dans la maille, soit :

$$M_j \omega^2 \mathbf{U}_j = \sum_{j'} [\phi(jj')] \mathbf{U}_{j'}(\mathbf{k}) \quad (4.3)$$

où $\phi(jj')$ contient le tenseur des constantes de forces et les déphasages entre atomes du motif. On a donc un système homogène linéaire en \mathbf{U}_j qui admet des solutions non nulles si ω et \mathbf{k} satisfont l'équation séculaire (déterminant des coefficients des \mathbf{U}_j égal à zéro). Cela donne $3m$ relations $\omega(\mathbf{k})$. On montre facilement que ces $\omega(\mathbf{k})$ obéissent aux symétries du cristal (groupe d'espace) et qu'il apparaît des bandes interdites (gaps) en bordure de zones ; 3 des $3m$ valeurs de ω sont nulles quand $|\mathbf{k}| = 0$ (correspondant aux 3 translations du réseau) et les 3 branches correspondantes décrivent des modes acoustiques dont les pentes à l'origine relient les constantes de forces aux vitesses du son et aux constantes élastiques.

On peut formellement étendre ce type de calcul au cas des quasicristaux. Cela a été fait en particulier par le groupe de J. Hafner et, plus récemment, par le groupe de P. Kramer⁽¹⁾. Il faut tout d'abord se définir un modèle de structure pour calculer un ensemble de coordonnées atomiques. Ensuite, ou simultanément, il faut réduire le système à des dimensions finies. La méthode généralement employée est d'utiliser en fait les approximants périodiques du quasicristal. Le bénéfice évident est que l'on se replace ainsi dans un algorithme de cristal que l'on sait traiter. On peut aussi espérer faire converger les

(1) Voir par exemple les Proceedings de la conférence Quasicristaux de 1995, et aussi *J. Phys. Condens. Matter* **45** (1993) 2489, ou *Phys. Rev. B* **49** (1994) 8701, pour les méthodes de calcul, et Simon *et al.*, *Z. Phys. B* **98** (1995) 509, pour une application au quasicristal AlFeCu.

résultats vers ce que l'on souhaite, c'est-à-dire le quasicristal, en étudiant ainsi plusieurs approximations d'ordres successifs. La figure 4.1 montre un exemple de courbes de dispersion ainsi calculées pour des approximations du quasicristal AlFeCu.

Les résultats obtenus montrent qu'à basse énergie, des modes de vibration de grande longueur d'onde à caractère acoustique existent au voisinage des pics de Bragg les plus intenses. À plus haute énergie, on observe des lois de dispersion « plates » et nombreuses correspondant à une hiérarchie de modes stationnaires en bordure des pseudo-zones définies par les pics intenses. Il est probablement difficile d'aller plus loin dans l'ordre des approximations à cause de la taille dangereusement croissante de la matrice dynamique à diagonaliser. Les

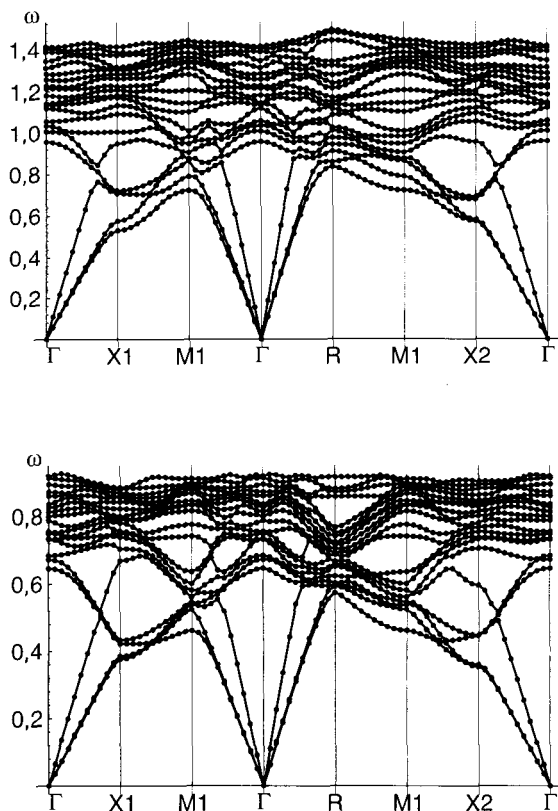


Fig. 4.1. Exemple de relations de dispersion calculées pour des approximations périodiques 1/1 et 2/1 contenant respectivement 29 et 128 atomes dans leurs mailles élémentaires (Simon *et al*, Tübingen, avec la permission de M. Baake).

densités d'états (nombre de modes (ω, \mathbf{k}) par atome dans l'intervalle $d\omega$ autour de la valeur ω) sont d'un accès plus facile car elles ne demandent pas une diagonalisation complète de la matrice dynamique. La figure 4.2 montre que les densités d'états varient peu d'un approximant à l'autre ; ce n'est pas très surprenant car c'est surtout l'ordre à courte distance qui joue ici le premier rôle.

Que penser de ce type d'approche ? Nous verrons que les quelques résultats expérimentaux disponibles sont assez bien reproduits, qualitativement s'entend, par les calculs « à la Hafner ». Cela, malheureusement, ne prouve rien et n'est pas surprenant. Comme on l'a expliqué dans l'introduction et comme il est vérifié par des calculs exacts sur des systèmes à une dimension, on s'attend à trouver des distributions denses de « gaps » aussi bien dans les lois de dispersion que dans les densités d'états où, cependant, les effets de recouvrement des bandes en font disparaître une fraction non négligeable. Les résolutions

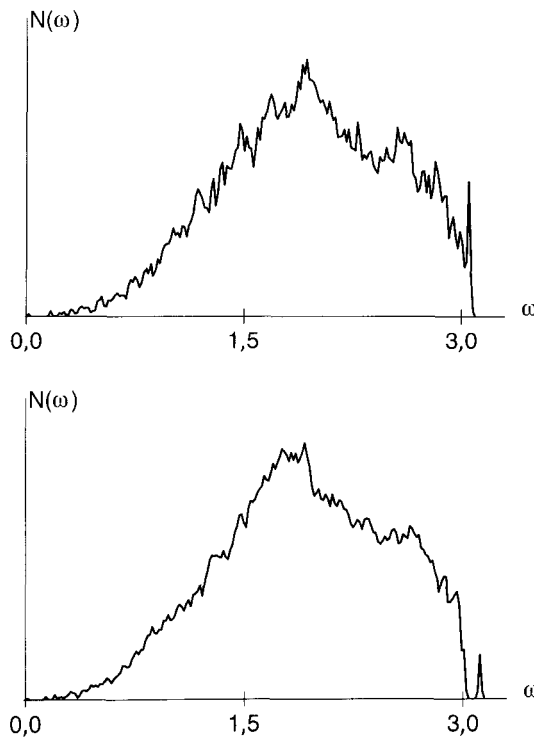


Fig. 4.2. Densités d'états des modes de vibration calculées par Simon *et al.* pour des approximants périodiques d'ordres 1/1 (a), 2/1 (b) du système AIFeCu (avec la permission de M. Baake).

limitées (angulaires et en énergie) des approches expérimentales (diffusion inélastique des neutrons) ne laissent que l'espoir d'observer les gaps les plus larges, et donc de retrouver une sorte de situation « cristalline », à condition même que ces « larges gaps » ne soient pas comblés par un bruit inélastique continu dû aux multiples branches de faibles intensités non individualisées. Quant aux calculs sur des approximants périodiques, ils ne peuvent naturellement donner que les distributions discrètes de gaps propres à la taille et aux symétries de la maille choisie, et l'effet global est le même que celui dû aux insuffisances de l'approche expérimentale. Hafner *et al.* concluent également qu'il y a très peu d'effets de localisation sur la base d'un calcul de « coefficient de participation » pour chaque mode (en gros, fraction des atomes dans la structure qui contribue au mode) ; c'est certainement cette conclusion qu'il faut le plus fortement relativiser. Les dits effets de localisation, s'ils existent dans les quasicristaux, sont dus, comme on l'a expliqué dans l'introduction, à la distribution dense des composantes de Fourier de la structure qui oblige toute onde plane à se trouver confrontée à des états interdits plus ou moins larges. Le rétablissement d'une périodicité, si grande soit-elle, élimine cet aspect et rétablit les simples effets de confinement stationnaire pour les modes en bordures de zone ; ces états « confinés » sont certes d'autant plus nombreux et plus étroits dans l'espace direct que l'approximant est d'ordre plus élevé mais forment néanmoins un ensemble discontinu discret, relativement peu dense dans l'espace réciproque (en 1^{re} approximation, le nombre des modes ainsi confinés croît linéairement avec la taille de la maille, à taille d'échantillon constant). Ce type de calculs utilisant les approximants périodiques pour évaluer numériquement les modes de vibration des quasicristaux sont, hélas, les seuls possibles. Ils indiquent les tendances générales des lois de dispersion et des densités d'états ; ils évaluent mal les effets de localisation possible, sont fortement influencés par l'ordre à courte distance, forcent les modes de vibrations à s'analyser en ondes planes et ne peuvent être d'aucun secours pour mettre en évidence des mécanismes ou/et des types de modes différents. C'est, nous l'avons déjà dit, la même philosophie rassurante, mais peu féconde au niveau des concepts, que celle de L. Pauling analysant les données de diffraction en termes de cristaux périodiques à grandes mailles. Il est d'ailleurs peut-être bon de rappeler encore que l'indexation d'un spectre d'énergie ou d'un diagramme de diffraction en se limitant, souvent par la force des choses, à un trop petit nombre de pics ou de signaux intenses, demandera des résolutions de quelques 10^{-3} pour qu'un quasicristal puisse être distingué de son approximant 8/5 !

Les *structures électroniques* peuvent, à très peu de choses près, être traitées de façon similaire. Là encore il faut avoir en prémices un modèle de structure atomique et de pseudo-potentiel appliqué aux électrons. Même pour les cristaux habituels, le second ingrédient n'est pas toujours aisément obtenu, surtout lorsque le système concerné contient des métaux de transition et que l'approximation des électrons presque libres n'est plus appropriée.

Formellement, le problème revient toujours à calculer les états propres d'un hamiltonien :

$$H = H_c + V(\mathbf{r}) \quad (4.4)$$

où H_c et $V(\mathbf{r})$ sont respectivement les parties cinétique et potentielle de l'énergie. On peut écrire :

$$\begin{aligned} H_c|\mathbf{k}\rangle &= \frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m}|\mathbf{k}\rangle \\ V|\mathbf{k}\rangle &= \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}}|\mathbf{k}-\mathbf{G}\rangle \\ V(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \exp(-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.5)$$

où les $|\mathbf{k}\rangle$ sont les fonctions d'ondes de vecteurs d'ondes \mathbf{k} ; \mathbf{G} désigne comme d'habitude les vecteurs du réseau réciproque de la structure. Le théorème de Bloch, qui exprime que tout observable doit avoir la périodicité du réseau, impose que les états propres soient des combinaisons linéaires d'ondes planes de la forme $|\mathbf{k}-\mathbf{G}\rangle$ (\mathbf{k} fixé pour un état et \mathbf{G} étant *a priori* tout vecteur du réseau réciproque). Quand le potentiel est faible, les électrons sont presque libres et les fonctions d'ondes combinent un très petit nombre d'ondes planes (en fait souvent une seule loin des bords de zones) et deux ou trois en bordures de zones (pour tenir compte de l'effet de diffraction) où il y a ouverture de gaps dans les relations $E(\mathbf{k})$. Si le potentiel est plus fortement modulé par la périodicité, il est plus approprié de construire les ondes de Bloch en combinant des orbitales atomiques convenablement orthogonalisées. C'est la méthode dite des liaisons fortes, qui revient en fait à privilégier dans $V(\mathbf{r})$ les contributions des potentiels atomiques (écrantés) dus aux voisins les plus proches du site situé en \mathbf{r} . L'anisotropie des zones de Brillouin, qui sont astreintes aux symétries du cristal, fait que les positions $\mathbf{G}/2$ des bords de zones dépendent de la direction et les « gaps » s'ouvrent à des énergies différentes suivant l'orientation de la propagation. La densité d'états $n(E)$, qui somme les états sur toutes les bandes d'énergies permises, « efface » alors les « gaps » de façon totale ou partielle pour ne laisser apparaître que des singularités, dites de van Hove, et des « pseudo-gaps » dans les creux desquels la densité d'états ne s'annule pas. Cet aspect est illustré à la figure 4.3.

La surface de Fermi, dans l'espace réciproque, est constituée par l'ensemble des points extrémités des vecteurs d'onde \mathbf{k}_F correspondant à l'énergie maximum E_F des électrons à 0 K ; c'est une sphère si les \mathbf{k}_F sont assez petits devant $\mathbf{G}/2$ dans toutes les directions ; c'est une surface plus compliquée pour tenir compte des ouvertures de gaps dus aux effets de diffraction quand l'extrémité

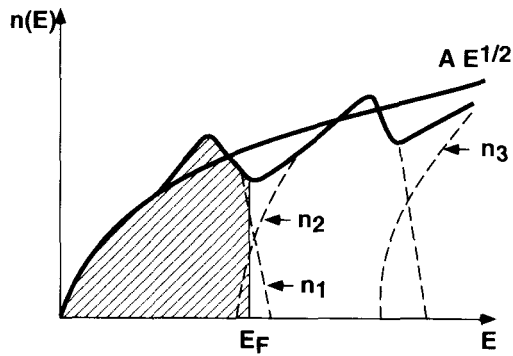


Fig. 4.3. Densité d'états correspondant à la superposition de 3 bandes presque paraboliques qui se recouvrent ; les courbes en tirets sont les densités d'états partielles des 3 bandes prises individuellement ; le trait plein figure la densité totale. Le niveau de Fermi indiqué est celui d'un métal divalent.

des k_F s'approche des bords de zone. Il peut arriver que, dans la densité d'état (Fig. 4.3), l'énergie de Fermi se situe dans un creux des singularités de van Hove (pseudo-gap) ; la structure et la composition de l'alliage correspondant seront alors dans une configuration particulièrement stable par rapport à une situation d'électrons libres puisque la protubérance de $n(E)$ juste en dessous de E_F accepte des électrons avec des énergies plus faibles que celles des états qu'ils occuperaient dans le profil $n(E) \sim E^{1/2}$. Il peut donc en résulter qu'un alliage voit sa structure définie par sa concentration électronique (valence moyenne) de telle sorte qu'un bord de zone apparaisse à la bonne place et avec la bonne forme pour que le niveau de Fermi tombe dans un « pseudo-gap ». Ces alliages sont appelés *alliages de Hume-Rothery*. Le mécanisme est d'autant plus efficace que le pseudo-gap est profond, ce qui arrive si E_F correspond au même $|k_F|$, ou presque, dans toutes les directions, c'est-à-dire si la zone de Brillouin est aussi peu anisotrope que possible, donc presque sphérique et correspondant à une structure hautement symétrique (cubique, icosaédrique par exemple). Cet aspect est pris en compte essentiellement dans l'analyse du comportement des quasicristaux en termes d'alliages de Hume-Rothery. Nous allons y revenir. Auparavant, il faut ajouter une remarque propre aux alliages de Hume-Rothery qui contiennent des métaux de transition ; il apparaît que ces derniers présentent une *valence effective négative*. Cela découle directement des données expérimentales. Si on considère par exemple un alliage de Hume-Rothery Al_xTM_y , le nombre d'électrons n par atome dans la bande sp est donné trivialement par :

$$n = y n_{TM} + x n_{Al}$$

où $n_{\text{Al}} = 3$ et n_{TM} sont respectivement les valences effectives des Al et des atomes de métaux de transition. Si les électrons sp sont presque libres, on a :

$$n \simeq \frac{k_{\text{F}}^3}{3\pi^2}$$

avec $k_{\text{F}} = G/2$ si l'alliage est de Hume-Rothery ; il résulte de tout cela que :

$$n_{\text{TM}} = \frac{1}{y} \left[\frac{(G/2)^3}{3\pi^2} \right] - 3x \quad (4.6)$$

où tout est obtenu expérimentalement sauf n_{TM} qui s'en déduit, et varie entre -1 et -3 pour la série 3d (-3 pour Cr et Mn). Ces valences négatives sont dues à l'hybridation sp-d dont on peut dire un peu naïvement qu'elle tend à transférer des charges des Al vers les atomes de métal de transition. Cette valence négative varie certes avec la nature du métal de transition considéré mais dépend aussi de la structure de l'alliage par l'intermédiaire de G qui figure dans l'équation (4.6).

Le calcul de structures de bandes électroniques pour les quasicristaux en utilisant la démarche formelle schématisée par les équations (4.4) et (4.5) ne peut se concevoir, comme pour les modes de vibration, que dans le cadre d'hypothèses simplificatrices. Une première façon de procéder consiste à ne retenir que les composantes de Fourier $V_{\mathbf{G}}$ intenses dans $V(r)$ (Éq. 4.5), ce qui revient à construire une pseudo-zone de Brillouin avec les plans perpendiculaires aux seuls vecteurs \mathbf{G} du réseau réciproque qui correspondent aux pics les plus intenses dans le diagramme de diffraction. La figure 4.4 représente une telle pseudo-zone de Brillouin pour un alliage icosaédrique, construite avec les réflexions de Bragg $(M, N) = (18, 29)$ et $(20, 32)$ et la figure 4.5 montre la densité d'état calculée de cette façon pour le quasicristal AlCuFe avec la position la plus favorable pour le niveau de Fermi⁽²⁾.

Une seconde approche consiste encore à résoudre le problème pour des approximants périodiques⁽³⁾. La figure 4.6 donne les densités d'états calculées par Hafner *et al.* pour une série d'approximants périodiques du quasicristal AlPdMn.

Au vu de ces résultats, il est tentant de considérer les quasicristaux comme des alliages de Hume-Rothery : stabilisation de la structure par abaissement de l'énergie électronique due au pseudo-gap au niveau de Fermi, et faible conductivité électrique pour les mêmes raisons. Mais, de nouveau, on peut craindre

(2) Burkov *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **4** (1992) 9447.

(3) Voir par exemple les travaux de Fujiwara *et al.*, dans « Quasicristals: the State of the Art », ou *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 333, ou encore *ibid.* **71** (1993) 4166, ainsi que les publications du groupe de J. Hafner *et al.*, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 11795, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 17355, ou dans les Proceedings de la Conférence Quasicristaux d'Avignon, 1995.

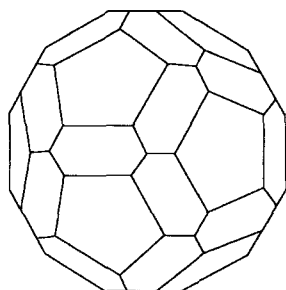


Fig. 4.4. Pseudo-zone de Brillouin pour une symétrie icosaédrique, construite avec les vecteurs \mathbf{G} des réflexions de Bragg intenses $(M, N) = (18, 29)$ et $(20, 32)$ (notation du chapitre 2) respectivement de multiplicité 30 et 12.

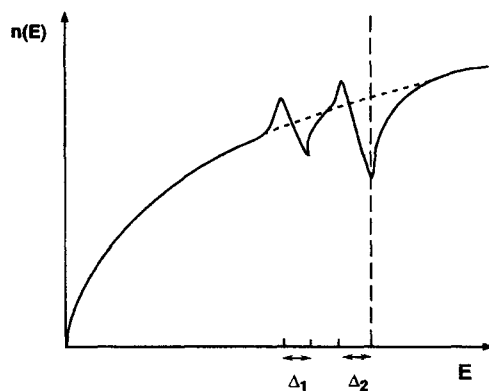


Fig. 4.5. Densité d'état calculée pour le quasicristal AlFeCu avec une pseudo-zone de Brillouin comme celle de la figure 4.4.

qu'il ne s'agisse d'une fausse impression d'explication. Outre que les détails de la structure sont obligatoirement occultés, les effets de localisation éventuels échappent à l'analyse puisque le caractère dense de l'espace réciproque n'est pas pris en compte. C'est ici la même critique que pour les calculs de densités d'états de vibration. Mais surtout, l'approche Hume-Rothery risque de nous maintenir conceptuellement à l'écart des questions à se poser. Par exemple, l'argument de la stabilisation de la structure par la présence d'un pseudo-gap au niveau de Fermi n'est pas très solide ; le pseudo-gap est en effet positionné par l'ordre à courte distance uniquement et ne peut absolument pas expliquer l'ordre étendu quasipériodique avec sa subtile propriété d'isomorphisme local. Nous verrons enfin que nombre de comportements expérimentaux s'écartent des prévisions Hume-Rothery : diamagnétisme, conductivité électrique augmentant avec la température, très faible conductivité et chaleur spécifique à 0 K incompatible avec $n(E_F)$ calculés, absorption infrarouge, conductivité thermique, *etc.* De nouveau, on est là en présence d'une approche à la Pauling du

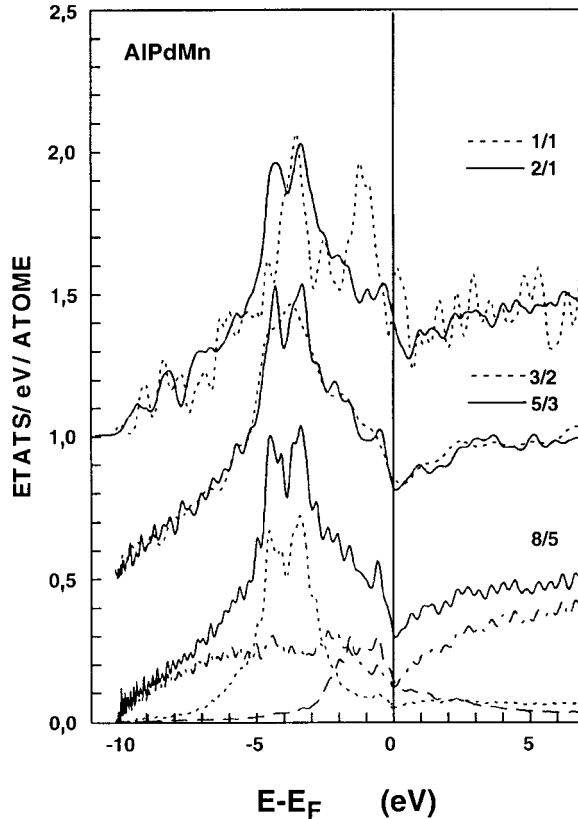


Fig. 4.6. Densités d'états électroniques calculées par la méthode des liaisons fortes LMT0 pour une série d'approximants du quasicristal icosaédrique AlPdMn. Dans le cas de l'approximant 8/5, la figure montre aussi les contributions partielles de Al (—), Pd (....) et Mn (- - -) (permission de J. Hafner).

problème des quasicristaux : l'approche est rassurante car habituelle, elle « colle » à peu près aux aspects expérimentaux les plus patents mais n'explique rien au fond et laisse échapper un très grand nombre de comportements qui doivent trouver leurs raisons d'être au niveau d'autres concepts. Ces concepts ne peuvent être fondés que sur les caractères de base de la structure.

2.2. Retour sur la structure d'un quasicristal : la stabilité des amas

La description de certains pavages du plan introduite sommairement au premier chapitre de ce livre suggère en fait que l'ordre quasicristallin à grande

distance est en quelque sorte « forcé » par l'existence d'amas (motifs) atomiques extrêmement stables ayant des symétries incompatibles avec une périodicité spatiale. L'idée est en gros que ce qui se fait réellement correspond à la solution la plus facilement exécutable dans le cadre des contraintes imposées pour abaisser l'énergie du système. Par exemple, si le motif est carré, l'ordre à grande distance sera clairement périodique car il n'est rien de plus facile que de poser côte à côte des carrés identiques ; le désordre est *a priori* exclu car il s'installe aux dépens de la densité qui est l'ingrédient le plus efficace pour minimiser l'énergie de l'empilement final. Par contre, un motif pentagonal ne peut paver périodiquement le plan ; si le désordre est encore exclu pour les mêmes raisons, il faut trouver un mode d'empilement ordonné non périodique ; le plus simple est alors un ordre quasipériodique qui implique des composantes de Fourier définies à partir d'un *nombre fini* (supérieur à 3 néanmoins) de vecteurs de bases indépendants. Mais il *faut* pour cela que le motif soit extrêmement stable ; si son énergie interne de liaison est trop faible, il pourra être avantageux de le transformer en le déformant pour le rendre compatible avec un ordre périodique. Cette philosophie générale a pu trouver quelques débuts de preuves dans des approches numériques, sur les modèles à une ou deux dimensions⁽⁴⁾. Il apparaît par exemple que si l'on cherche à faire croître une structure par empilements de deux types d'amas A et B, le schéma de croissance et la structure résultante dépendent des énergies de liaison e_A et e_B dans les amas et de leurs valences v_A et v_B (alternativement, de leurs affinités réciproques ou énergies de liaison e_{AA} , e_{BB} , e_{AB}). On trouve alors que l'ordre quasipériodique est la solution de croissance qui minimise l'énergie totale du système, pour des amas de symétries non cristallographiques, avec des valeurs non entières bien définies de v_A et v_B et des valeurs seuils de e_A et e_B . Dzugutov a aussi montré, par une simulation en dynamique moléculaire, que si on laisse relaxer un système de particules dans un potentiel de paires qui forcent un ordre local icosaédrique sur la première couche de coordination, alors il s'établit un ordre quasipériodique à grande distance. Là encore, il existe des caractéristiques seuils du potentiel (profondeur et raideur) pour que le quasicristal se forme⁽⁵⁾.

On peut enfin montrer de façon très générale⁽⁶⁾ que le mécanisme de croissance d'une structure quasipériodique peut se décrire par une suite d'opérations élémentaires, à partir d'un germe et du choix d'une configuration locale idéale (sommets d'un icosaèdre par exemple) ; chaque point (atome) ajouté à la structure déjà construite (ou au germe initial) doit être potentiellement au

(4) Jeong *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 1943 ; Quemerais, *J. Phys. I France* **4** (1994) 1669.

(5) Dzugutov, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 2924 ; *Phys. Rev. A* **46** (1992) R2984.

(6) Moody *et al.*, *Letters in Mathematical Physics* **36** (1996) 291 ; Janot *et al.*, *Phys. Lett. A* **233** (1997) 110.

centre de cette configuration locale idéale et est donc obtenu en effectuant des « déplacements » dans l'espace exclusivement égaux aux vecteurs définissant l'amas local idéal ; le point ainsi obtenu n'est finalement retenu que si la phase du vecteur qui le positionne reste dans un intervalle fini, ce qui revient à fixer la densité moyenne de l'édifice et l'amplitude des fluctuations autour de cette moyenne (voir aussi les travaux de Yves Meyer sur ce sujet). En définitive, le choix de l'amas local idéal définit la structure de densité donnée : chaque point de la structure a un environnement qui est la reproduction de tout ou partie de la configuration locale idéale. Cette méthode de construction est, imparfaitement, illustrée à une dimension dans le chapitre 1.

Il existe aussi une « sorte » de preuve expérimentale *a contrario* du bien fondé de ce type d'analyse : il est possible de fabriquer des petits amas d'atomes métalliques (Na, Au, ...) dans des expériences de jets moléculaires ; ces amas ont souvent des morphologies icosaédriques, mais lorsqu'ils s'assemblent pour former des unités plus grosses, ils se déforment jusqu'à perdre leurs symétries « interdites » et évoluent vers une structure cristalline ordinaire. C'est ici la stabilité trop faible des amas qui empêche la croissance d'un ordre quasipériodique. Pour former un solide d'amas, il est donc bien clair que l'amas doit être stable au point de résister aux déformations afin de ne pas perdre son identité au cours de la phase de croissance. Les fullérènes C_{60} et les métallo-carbohédrènes ($C_{12}MT_8$) sont des exemples réels de solides d'amas, pour éviter de mentionner la famille nombreuse de tous les cristaux moléculaires.

Nous allons essayer ici de préciser un peu les facteurs susceptibles de contrôler la stabilité et la réactivité d'amas d'atomes métalliques. Il est intéressant de noter que, par exemple, les amas libres de sodium Na_n qui se forment dans des jets moléculaires ne sont pas de tailles quelconques, uniformément distribuées ; les valeurs $n = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 92, \dots$ sont très largement dominantes. Ces nombres, qui correspondent donc à des tailles d'amas particulièrement stables, sont appelés nombres magiques. Il n'ont pourtant rien que de très ordinaire et on les retrouve facilement à partir d'un simple modèle de jellium : on imagine que les électrons de valence des atomes de l'amas se déplacent « librement » dans le potentiel effectif dû aux charges ioniques positives distribuées en « bouillie » uniforme dans le morceau d'espace occupé par l'amas. On est ainsi ramené à l'étude des états propres d'un puits sphérique. Les niveaux électroniques (à 1 électron) de l'amas peuvent alors être classés à partir des mêmes nombres quantiques que ceux utilisés pour les niveaux atomiques puisque, dans les deux cas, on a affaire à des potentiels sphériques. La figure 1.11 du chapitre 1 décrit la succession de ces niveaux, ainsi que leur terminologie, pour différentes formes raisonnables du potentiel effectif sphérique d'amas. Cette succession est aussi comparée à celle des états atomiques à un électron sur la figure 4.7 où apparaissent également des exemples de remplissage de ces états.

Les figures 1.11 et 4.7 montrent que les fameux nombres magiques déjà cités correspondent tout simplement à des amas n'ayant que des états saturés (« couches » électroniques complètes), une situation en tous points analogue à celle des atomes de gaz rares dont l'inertie chimique est un gage de stabilité. Le point a même été vérifié expérimentalement : des amas Al_{13} qui ne possèdent que $3 \times 13 = 39$ électrons de liaisons et ne sont donc pas « magiques » (voir Fig. 1.11) s'oxydent assez facilement ; les mêmes amas ionisés en Al_{13}^- qui possèdent donc un nombre (magique) de 40 électrons sont par contre beaucoup plus inertes. On peut approcher « plus sérieusement » le problème en construisant le potentiel effectif par combinaison d'orbitales atomiques. Ces calculs *ab initio* conduisent alors à des évaluations des énergies de liaison de l'amas et des énergies d'interaction des amas entre eux ou avec d'autres atomes pour former des solides. Ce type de calculs a été en particulier initié par Khanna *et al.*⁽⁷⁾. Il en découle, et ce n'est pas une surprise, que la stabilité optimale des petits amas (typiquement moins de 500 atomes) est obtenue pour des morphologies denses icosaoédriques. La seconde condition de stabilité maximale qui émerge des calculs est que le nombre des électrons de liaisons est « magique ». En comparant par exemple les amas Al_{13} (39 électrons) et Al_{12}C (40 électrons : magique), il apparaît que le second est plus stable que le premier de 4,4 eV, pour des géométries identiques en forme d'icosaèdres parfaits et compactes. Par contre, l'énergie de liaison des amas $\text{Al}_{13}\text{-H}$ (3,24 eV) ou $\text{Al}_{12}\text{C-H}$ (2,17 eV) est réduite dans le second cas de manière significative. Enfin, une simulation en dynamique moléculaire pour la formation de « dimères » $\text{Al}_{13}\text{-Al}_{13}$ et $\text{Al}_{12}\text{C-Al}_{12}\text{C}$ montre que les amas restent intacts dans le second cas mais coalescents en se détruisant dans le premier. L'amas analogue Al_{12}Si conduit à des effets de mêmes tendances, mais moins spectaculaires car la taille de Si, supérieure à celle de C, interdit aux icosaèdres de relaxer vers leur densité maximale (liaisons radiales environ 5 % plus courtes que les liaisons en « surfaces » de l'icosaèdre).

La non-conformation magique d'un amas doit, en principe, lui conférer une réactivité propre à favoriser la formation de *solides d'amas*. Ainsi, l'amas Al_{13} déjà cité a une configuration électronique $1s^2 1p^6 1d^{10} 2s^2 1f^{14} 2p^5$ (Figs. 1.11 et 4.7). La couche 2p peut donc recevoir un électron de plus, de façon analogue à ce qui se passe pour un atome d'halogène, Cl par exemple. Les calculs montrent en effet que l'affinité de Al_{13} pour un électron est de 3,7 eV, tout à fait comparable aux 3,6 eV du chlore, alors que pour l'atome Al cette valeur est aussi faible que 0,6 eV. Dans un amas Al_{13}K , l'atome de potassium perd son électron périphérique au profit de Al_{13} pour former une liaison ionique de 3,04 eV. On peut donc en principe former un solide ionique d'amas KAl_{13} ayant par exemple la structure cubique montrée sur la figure 4.8.

(7) Khanna S.N. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 1664, *ibid.* **71** (1993) 208, *Chem. Phys. Lett.* **219** (1994) 479, *ibid.* **218** (1994) 383, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 13705.

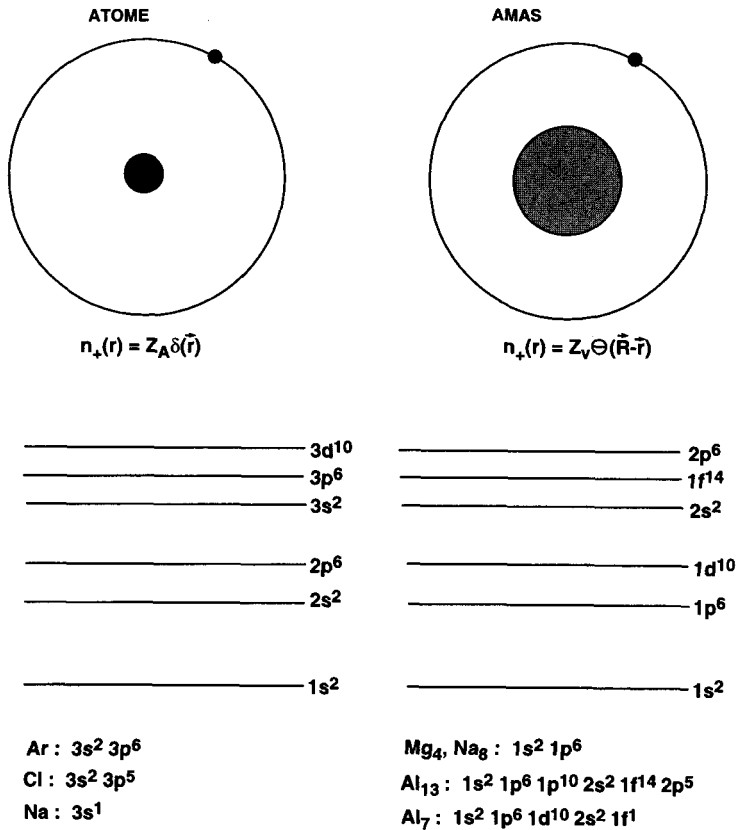


Fig. 4.7. Comparaison des niveaux électroniques dans un potentiel atomique et un potentiel effectif d'amas (superatome), avec des exemples d'amas, analogues d'atomes (permission de S. Khanna).

La figure 4.9 donne une représentation schématique et comparative des niveaux de valence (à un électron) pour un atome Al et un amas Al₁₃. Dans l'atome, la dégénérescence des niveaux électroniques est gouvernée par les états quantiques du moment angulaire. Dans l'amas, c'est l'arrangement interne des atomes qui joue ce rôle. Il en résulte que les effets d'une liaison chimique extérieure peuvent être beaucoup plus dramatiques dans le cas de l'amas : l'atome ne peut jamais être « détruit » et seules ses orbitales électroniques sont modifiées par la liaison alors que l'amas, sorte de « super-atome mou », risque une redistribution de sa structure atomique. C'est le bilan des énergies de liaison interne de l'amas, de liaison entre amas, et de déformation de l'amas qui

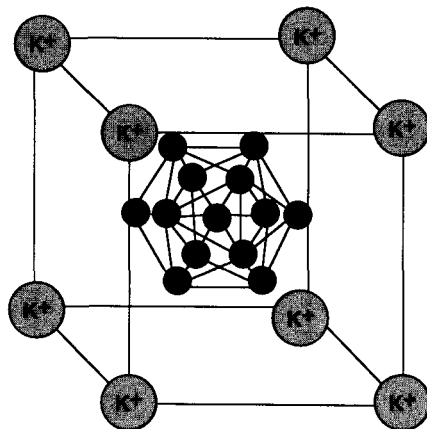


Fig. 4.8. Structure cubique c.c. d'un cristal d'amas Al_{13}K^+ . L'orientation de l'icosaèdre central Al_{13} par rapport au cube de K résulte de l'optimisation de l'énergie de liaison. Le paramètre du cube est alors de 5,62 Å (Permission de S. Khanna).

permet d'évaluer la résistance à la destruction pour conduire réellement aux solides d'amas, de type ionique mais aussi de type covalent ou métallique éventuellement.

Il est bon de souligner que ces solides d'amas sont susceptibles de présenter des comportements physiques très éloignés de ceux de leurs constituants. Ainsi Al_{13}K , solide ionique, sera isolant bien que contenant près de 93 % at/Al !

Si l'on revient maintenant au cas des quasicristaux, en plus de la stabilité obligée des amas de base, il faut qu'une contrainte prenne en compte la croissance de l'arrangement vers l'ordre quasipériodique. Les simulations numériques citées plus haut suggèrent que cette contrainte limite les valences des amas à certaines valeurs. Dans le cas du quasicristal AlPdMn , les figures 2.18 à 2.21 présentées au chapitre 2 et l'analyse correspondante confirment essentiellement que la structure du quasicristal croît par inflation et est autosimilaire. Dans l'exemple cité, les unités de bases sont des pseudo-icosaèdres de Mackay (PIM) d'une cinquantaine d'atomes ; ils s'assemblent, en jouant le rôle de superatomes sur un super-PIM de même géométrie mais τ^3 fois plus gros, qui lui-même s'assemble sur un super-PIM géant, et ainsi de suite. La densité est maintenue constante par les effets de recouvrement comme on l'a expliqué dans le premier chapitre, paragraphe 4.1. On a vu plus haut que des amas « magiques » sont stables comme des gaz rares et peu réactifs ; si les amas sont « sub-magiques », avec juste 1 ou 2 électrons en plus ou en moins par rapport à une situation d'états d'amas saturés, ils sont de bons candidats pour faire des solides d'amas (ioniques, covalents ou métalliques). Ces solides d'amas ont

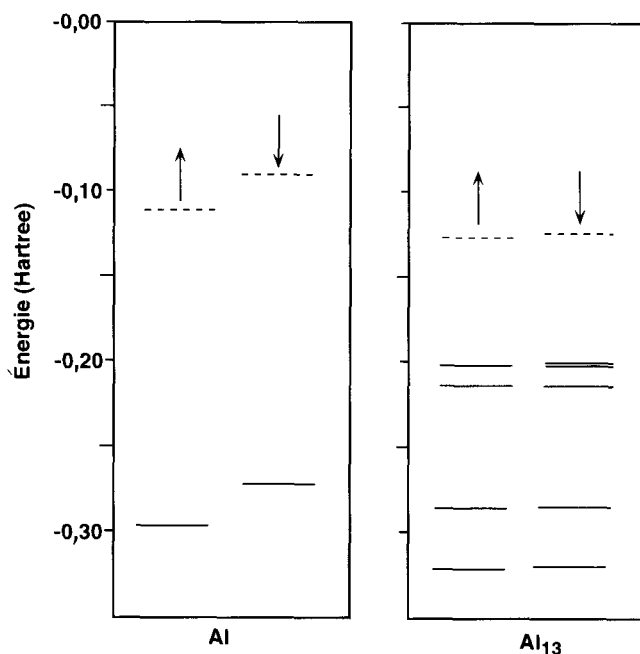


Fig. 4.9. Niveaux d'énergie des électrons dans un atome d'aluminium et dans un amas (super-atome) Al_{13} (Permission de S. Khanna).

toutes les chances d'être des cristaux périodiques à maille assez grande (voir la Fig. 4.8). Pour que la structure croisse de façon autosimilaire et forme un quasicristal, il faut que : (i) les électrons de valences dans le PIM de base soient, légèrement, plus ou moins nombreux que pour une configuration magique afin de permettre une certaine réactivité des liaisons entre PIM et la formation d'un super-PIM ; (ii) cet écart au nombre magique, soit n , doit être égal à la valence des atomes pour que les super-PIM disposent chacun du même nombre (presque magique à n près) d'électrons de liaison que le PIM élémentaire et se rassemblent en super-PIM géants, et ainsi de suite. En désignant par N le nombre d'atomes dans un PIM (égal au nombre de PIM complets dans un super-PIM, *etc.*) et par M le nombre magique pertinent, tout en se limitant au cas de principe où on n'a qu'un seul type d'atome, donc un seul type de PIM, *etc.*, la condition énoncée ci-dessus s'écrit :

$$Nn = M \pm n$$

d'où une contrainte sur la valence atomique :

$$n = \frac{M}{N \mp 1} \quad (4.6)$$

ce qui donne des valeurs autour de 1,8 pour les quasicristaux stables AlPdMn où la valeur la plus plausible de M est 92 et $N = 51$, en bonne cohérence avec les compositions chimiques comme on va le voir.

D'un point de vue plus physique, cette description assimile chaque PIM à un puits quantique qui confine la plupart des électrons de valences des atomes de l'amas. Seuls les électrons situés près de l'énergie de Fermi (une fraction $1/N$ environ) franchissent la barrière de potentiel de l'amas mais la plupart des nouveaux états (à une nouvelle fraction $1/N$ près de ces $1/N$ électrons par atome) sont à nouveau confinés dans le puits du super-PIM (τ^3 fois plus grand), et ainsi de suite. La densité d'états électronique $g(E)$ est ainsi composée successivement des états « libres » d'une génération d'amas tombant dans les états liés de la génération suivante. Ceci est représenté schématiquement sur la figure 4.10.

Les états de conduction sont vides à 0 K et peuvent être représentés par une bande parabolique d'électrons libres dans un modèle de jellium comme celui traité ici. L'étendue en énergie des contributions à la densité d'états décroît comme l'inverse du carré de la taille des amas concernés ($\Delta x \Delta p \sim \hbar$), c'est-à-dire par un facteur d'échelle τ^{-6} si le rapport d'inflation des PIM est τ^3 ; la surface de ces contributions décroît alors bien évidemment en τ^9 . En désignant par Λ le diamètre d'un PIM, on peut dire qu'il y a environ M/N électrons par atome confinés sur cette distance Λ , de façon récurrente sur tous les PIM, $M/N\tau^9$ états confinés sur une distance $\tau^3\Lambda$, également de façon récurrente sur tous les super-PIM, $M/N\tau^{18}$ e/at confinés sur une distance $\tau^6\Lambda$, etc., $M/N\tau^{9y}$ e/at confinés sur une distance $\tau^{3y}\Lambda$ de façon récurrente, etc. (avec y nombre entier). Notons immédiatement que la même description peut s'appliquer aux approximants périodiques avec quelques modifications liées à l'interruption de la hiérarchie des amas au-delà des distances plus grandes que la période de l'approximant. On verra un peu plus loin dans ce chapitre que nombre des propriétés d'un quasicristal sont assez bien comprises dans le cadre d'un tel modèle où, en particulier, les électrons ne peuvent échapper au confinement hiérarchisé pour induire une conduction que par effet tunnel ou/et par sauts assistés. Au niveau de la structure électronique, il est clair également qu'il n'y a que des états hiérarchisés complètement saturés par des paires complètes. En ce qui concerne la croissance proprement dite, le mécanisme par inflation d'amas pourrait suggérer que les amas préexistent dans le liquide ou dans la phase initiale où croît le quasicristal. Il semblerait que c'est bien ce que l'on observe (Chap. 3). Les contraintes d'une telle description sur la composition du quasicristal sont très fortes. Il faut maintenant rendre l'approche plus réaliste en tenant compte de ce que sont les quasicristaux. Se limiter à l'exemple du système AlPdMn n'est, par ailleurs, absolument pas réducteur : tous les quasicristaux ont par essence des structures autosimilaires ; seuls varient le facteur d'inflation et la taille (et la forme) du motif de base.

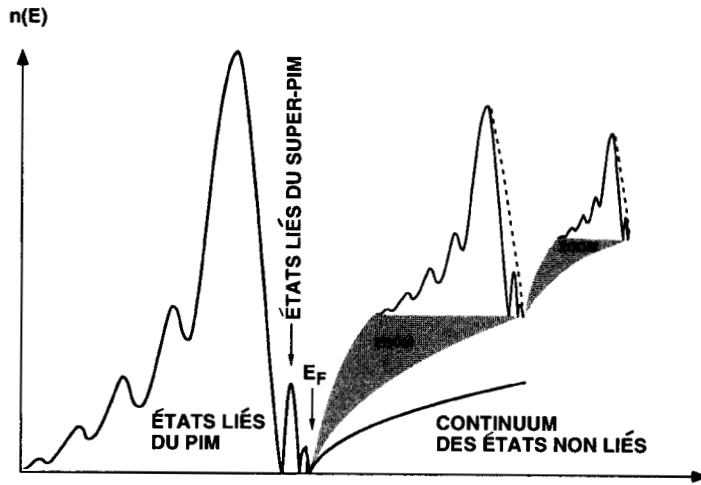


Fig. 4.10. Densité d'état électronique schématique du solide d'amas hiérarchisé. La contribution principale située sur la partie gauche vient des PIM élémentaires ; les pics suivants en allant vers le niveau de Fermi, autosimilaires du premier, sont les contributions des super-PIM, des super-PIM géants, etc.

2.3. Contraintes d'autosimilarité sur la composition d'un quasicristal et sur la valence des atomes

Les quasicristaux réels ne sont pas monoatomiques et ne peuvent pas être décrits à partir d'un seul type d'amas. Le système AlPdMn est ternaire et son étude structurale, décrite au chapitre 2 de ce livre (Figs. 2.18 à 2.21) permet d'identifier au moins deux types de PIM : les PIM-A (6Mn, 6Pd et 39Al) et les PIM-T (20Pd et 31Al). Dans un premier temps, on peut tenter de traiter le quasicristal AlPdMn comme un pseudo-binaire $Al_x T_{1-x}$ (T étant un métal de transition non précisé, moyen en quelque sorte). Si on désigne respectivement par n_A et n_T les concentrations de PIM-A et PIM-T, l'autosimilarité impose :

$$\begin{aligned} n_A &= x \\ n_T &= 1 - x. \end{aligned} \tag{4.7}$$

Par ailleurs, la composition calculée sur les amas doit redonner la composition de l'alliage, soit :

$$\begin{aligned} \frac{39n_A + 31n_T}{51} &= x \\ \frac{12n_A + 20n_T}{51} &= 1 - x. \end{aligned} \tag{4.8}$$

L'ensemble des équations (4.7) et (4.8) a une seule solution :

$$\begin{aligned}x &= n_A = 0,7209 \\1 - x &= n_T = 0,2791\end{aligned}\tag{4.9}$$

ce qui est très proche de la composition optimale des quasicristaux parfaits AlPdMn préparés expérimentalement⁽⁸⁾. C'est aussi une composition proche de celle qui peut être déduite de la conjecture selon laquelle une loi en τ^n doit pouvoir s'appliquer aux quasicristaux icosaédriques (voir Chap. 1, § 4.2), à savoir dans le cas présent :

$$\begin{aligned}x &= n_A = \frac{\tau^n}{1 + \tau^n} \\1 - x &= n_T = \frac{1}{1 + \tau^n}.\end{aligned}\tag{4.10}$$

Seule la valeur $n = 2$ permet d'approcher les valeurs expérimentales et de les préciser en :

$$\begin{aligned}x &= n_A = 0,7236 \\1 - x &= n_T = 0,2764.\end{aligned}\tag{4.11}$$

En toute rigueur, ce sont les volumes effectifs occupés qui doivent être dans le rapport τ^2 ; la prise en compte des différences entre volume atomique abaisserait légèrement la concentration en aluminium. L'ensemble de ces résultats peut être considéré comme une validation autocohérente de la structure en PIM hiérarchisés et de la loi en τ^2 pour la composition. On peut aussi calculer les concentrations individuelles de Mn et Pd en l'exprimant dans les PIM, soit :

$$\begin{aligned}C_{Mn} &= \frac{6n_A}{51} = 0,0828 \\C_{Pd} &= \frac{6n_A + 20n_T}{51} = 0,1936\end{aligned}\tag{4.12}$$

conduisant ainsi à la composition idéale du quasicristal $Al_{0,7236} Pd_{0,1936} Mn_{0,0828}$.

Les deux types de PIM (étant contraints par l'autosimilarité) reproduisent les valences des atomes comme on l'a expliqué au paragraphe précédent, c'est-à-dire que les atomes qui les constituent apportent respectivement M électrons (un nombre magique) plus V_{Al} ou V_T électrons, où V_T est la valence moyenne des atomes de transition, soit :

$$0,2764 V_T = 0,0828 V_{Mn} + 0,1936 V_{Pd}$$

(8) Audier M. *et al.*, *Philos. Mag. B* **68** (1993) 607.

avec des notations évidentes. On a donc :

$M + V_{Al} = 39 V_{Al} + 6 V_{Mn} + 6 V_{Pd}$ électrons « libres piégés » dans les PIM-A

$M + V_T = 31 V_{Al} + 20 V_{Pd}$ électrons « libres piégés » dans les PIM-T.

On peut encore écrire que la valence moyenne (nombre moyen d'électrons par atome dans l'alliage) peut se calculer sur les atomes ou sur les PIM à tout ordre d'inflation. Ainsi :

$$\langle V \rangle = 0,7236 V_{Al} + 0,2764 V_T = 0,7236 \frac{M + V_{Al}}{51} + 0,2764 \frac{M + V_T}{51}.$$

En prenant $V_{Al} = +3$ pour l'aluminium, les inconnues restant à déterminer sont V_{Mn} , V_{Pd} , V_T et M pour quatre équations, on trouve :

$$\begin{aligned} M &= 92, \text{ qui est bien l'un des nombres magiques cités plus haut} \\ V_{Mn} &= -3,559 \\ V_{Pd} &= -0,107 \\ V_T &= -1,17 \end{aligned} \tag{4.13}$$

ce qui donne $\langle V \rangle = 1,847$ électrons/atome en moyenne et un transfert de $0,447$ e/at d'aluminium vers les atomes de transitions, principalement les atomes de manganèse où l'on peut conjecturer qu'ils se « localisent » sur des états de type 3d. Cette conjecture est assez bien étayée par les résultats de mesures en spectroscopie de photoélectrons X qui montrent que les « photo-trous » des états 2p du manganèse ont des durées de vie bien plus longues dans le quasicristal AlPdMn que dans le manganèse métal ou d'autres alliages cristallins du même système chimique. On peut en effet corrélérer ces durées de vie insolites à une lenteur de remplissage du photo-trou par des électrons issus des états 3d qui seraient trop peu étendus pour que le mécanisme soit rapide⁽⁹⁾, voir figure 3.60.

On peut en fait aller un peu plus loin si on tient pour acquises les conclusions essentielles de l'approximation « pseudo-binaire », à savoir que les amas présents dans le quasicristal AlPdMn sont presque magiques avec $M = 92$ et que les atomes de Pd et de Mn se comportent comme s'ils avaient des valences négatives : $V_{Pd} \simeq -\varepsilon$ (petite) et $V_{Mn} \simeq -3$. On décide alors que l'autosimilarité de la structure impose que trois types d'amas (PIM-Al, PIM-Pd, et PIM-Mn) correspondent à la première étape d'inflation aux trois espèces chimiques en présence (Al, Pd, Mn) avec respectivement des valeurs identiques. Certains des PIM-T, au prix de légères modifications, doivent s'identifier aux PIM-Pd qui vérifient la relation de bilan électro-nique :

$$3n_{Al} + (51 - n_{Al}) V_{Pd} = 92 + V_{Pd}$$

(9) Jenks C.J. *et al.*, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 6301.

où n_{Al} , le nombre d'atomes Al dans un PIM-Pd, est un entier et V_{Pd} est légèrement négatif. Si on fixe $V_{Pd} = 0$, on obtient alors $n_{Al} = 30,66$ dont les entiers les plus proches sont 30 et 31. La valeur $n_{Al} = 31$ et donc $n_{Pd} = 20$ permet alors de calculer $V_{Pd} = -1/19 = -0,0526$. Les valeurs $n_{Al} = 30$ et $n_{Pd} = 21$ utilisées conjointement avec la valeur ci-dessus calculée de V_{Pd} donnent une « valence d'amas » égale à $-3,1053(3 + 2/19)$. Cela ressemble bien à ce que l'on attend d'un PIM-Mn et d'un atome de Mn. Ces deux types d'amas (31Al + 20Pd et 30Al + 21Pd) sont remarquablement proches de l'observation du PIM-T unique. Le troisième type, PIM-Al, doit contenir $M + 3 = 95$ électrons pour être le partenaire inflaté des atomes d'Al. On vérifie sans peine qu'il suffit de prendre 38Al + 6Mn + 7Pd, avec $V_{Al} = +3$, $V_{Pd} = -1/19$ et $V_{Mn} = -3,1053$ pour souscrire à cette condition. De nouveau, ce PIM-Al approche de très près le PIM-A expérimental. L'ensemble amas magique + PIM + inflation forme donc un tout autocohérent. Un bouclage ultime sur la composition achève de conforter la description. On a en effet, après la première étape d'inflation :

x PIM-Al	contenant	38Al + 7Pd + 6Mn
y PIM-Pd	“	31Al + 20Pd
z PIM-Mn	“	30Al + 21Pd

avec $x + y + z = 1$ si la composition du quasicristal est $Al_xPd_yMn_z$. Soit à résoudre le système d'équations :

$$51x = 38x + 31z + 30z$$

$$51y = 7x + 20y + 21z$$

$$51z = 6x$$

$$0 = x + y + z$$

dont la seule solution possible est :

$$x = 0,702666\dots$$

$$y = 0,214666\dots$$

$$z = 0,082666\dots$$

une composition qui est exactement celle prévue par le digramme des phases (voir Chap. 3).

En conclusion, le quasicristal AlPdMn se comporte bien comme un solide autosimilaire d'amas, de composition chimique très stricte, avec une hiérarchie de liaisons de type plutôt iono-covalentes et des états confinés récurrents également hiérarchisés. C'est ce qui fait la stabilité du système et génère des comportements étranges. Pour aboutir à ces conclusions, on n'utilise que la propriété d'autosimilarité du squelette des PIM complets. L'ignorance des détails de la structure ne remet pas en cause les résultats obtenus et le squelette permet d'identifier les sous-ensembles (fractals) de la structure qui correspondent, respectivement, aux domaines isomorphes de différentes tailles. L'approche

peut se généraliser à tout autre quasicristal, pour peu que les expériences de diffraction fournissent la géométrie et la chimie des amas de base (configurations locales idéales), ainsi que le facteur d'inflation de la structure.

2.4. Fonctions propres pour des états récurrents

Nous avons expliqué en fin d'introduction de ce chapitre que toute onde plane de vecteur d'onde \mathbf{k} injectée dans une structure quasi-périodique était diffractée mais que cette diffraction était plus ou moins efficace selon la valeur de $|\mathbf{k}|$; ce comportement est dû, rappelons-le ici, au fait que l'onde se « couple » ou interagit avec les composantes de Fourier de la structure dont les vecteurs \mathbf{G} sont tels que $|\mathbf{G}|/2 \leq |\mathbf{k}|$. Cette sélection d'une « fenêtre » de vecteurs \mathbf{G} par l'onde impose que cette « onde » n'en soit pas vraiment une et définisse dans l'espace physique réel un « domaine de localisation » de taille $2\pi/2|\mathbf{k}|$ qui convolue la structure pour se répéter sur des sites « équivalents ». C'est bien l'idée que l'on peut se faire d'états récurrents (ou critiques) et cette description est compatible avec le type de structure en amas hiérarchisés tels que nous venons d'en parler.

Une manière équivalente de décrire ces états localisés récurrents est d'essayer de caractériser leurs fonctions d'onde ψ_i sur les sites i en se posant la question suivante : quel est le nombre $N(\varepsilon)$ de sites tels que la valeur $|\psi_i|^2$ est plus grande qu'une borne inférieure ε ? La réponse à cette question donne l'étendue spatiale de l'état ψ_i . Pour un état strictement localisé, $N(\varepsilon)$ est un nombre borné (fixe) qui reste constant, même si l'on fait croître la taille D du système : on peut écrire formellement que $N(\varepsilon)_{loc} \sim D^0$. Pour un état étendu (onde plane se propageant à l'infini), $|\psi_i|^2$ a la même valeur sur tous les sites de la structure et, par conséquent, $N(\varepsilon)$ croît avec la taille du système, soit $N(\varepsilon)_{étend} \sim D^3$. L'état critique, ou localisé récurrent, est une situation intermédiaire au sens où $|\psi_i|^2$ se retrouve sur un grand nombre de sites avec des valeurs supérieures au seuil d'échantillonnage ε , mais $N(\varepsilon)$ croît moins vite que le volume du système car seule une « famille » de sites est concernée par cet état ψ_i ; on peut alors écrire : $N_{rec}(\varepsilon) \sim D^{3\beta}$ avec $0 < \beta < 1$ ($\beta = 0$ et $\beta = 1$ correspondent respectivement aux états localisés et étendus). On peut dire que l'ensemble $N_{rec}(\varepsilon)$ forme un sous-ensemble fractal des sites de la structure, de dimensionnalité $3\beta < 3$. Il est raisonnable de penser que ce sous-ensemble fractal comprend tous les sites de la structure équivalents par isomorphisme local, dont le nombre croît par autosimilarité et qui a par conséquent une dimensionnalité fractale.

Pour illustrer le propos, on peut calculer β dans le cas de la structure du quasicristal AlPdMn telle qu'elle a été décrite plus haut. Des sites équivalents

par isomorphisme local sont, à toute échelle d'observation, répartis au centre (1 site) et sur la couche externe (icosaèdre + icosidodécaèdre = 42 sites) des PIM ; quand le volume des PIM est multiplié par τ^9 (autosimilarité de rapport τ^3), le nombre de positions atomiques dans les sites équivalents par isomorphisme local est donc multiplié par 43, soit $N_{\text{rec}} \sim (43)^\ell \sim D^{3\beta}$ quand $V \sim (\tau^9)^\ell \sim D^3$. On en déduit facilement :

$$\beta = \frac{\ln N_{\text{rec}}}{\ln V} = \frac{\ln 43}{9 \ln \tau} = 0,86845... \quad (4.14)$$

On notera (pour la gourmandise !) que 3β , la dimension fractale de l'amas des sites récurrents, est une valeur très voisine de τ^2 (donc $(3\beta)^{1/2} \simeq \tau$).

Le transport d'énergie par la fonction d'état ψ entre sites localement isomorphes ne peut se faire éventuellement que par mécanisme de sauts assistés ou par effet tunnel à travers le volume des autres sites non concernés. La fonction ψ est donc la même sur les amas de même type ; elle reste aussi formellement la même sur les amas plus grands, à un facteur d'atténuation près pour tenir compte de la répartition sur un plus grand nombre d'atomes. Ainsi, si on désigne par $\psi(d)$ la fonction d'états propre aux amas de taille (diamètre) d , la fonction $\psi(\chi d)$ propre aux amas de taille χd doit obéir à la propriété :

$$|\psi(\chi d)|^2 = \frac{1}{n(\chi)} |\psi(d)|^2 \quad (4.15)$$

où $n(\chi)$ est le facteur d'échelle par lequel il faut multiplier le nombre de positions atomiques dans les amas isomorphes de taille d pour obtenir le nombre de ceux situés dans les amas isomorphes de taille χd . On déduit de (4.15) que :

$$\psi(d) \sim d^{-\alpha} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\ln n(\chi)}{2 \ln \chi}. \quad (4.16)$$

Dans l'exemple déjà cité du quasicristal AlPdMn, la structure autosimilaire est telle que l'inflation de d par τ^3 ($\chi = \tau^3$) multiplie le nombre de sites atomiques dans les amas isomorphes par 43 comme on l'a déjà dit pour le calcul de β (Éq. (4.14)) ; la définition (4.16) de α conduit alors à :

$$\alpha = \frac{1}{6} \frac{\ln 43}{\ln \tau} = \frac{3\beta}{2} = 1,30 \simeq \frac{\tau^2}{2}. \quad (4.17)$$

La conductance entre amas isomorphes à 0 K varie comme $|\psi(d)|^2$, donc décroît comme $d^{-2\alpha}$ ($d^{-2,6}$ pour AlPdMn) ; il n'y a donc pas de conductivité à longue distance. On ne peut espérer que des résonances pour des fréquences correspondant aux sauts entre amas de plus petites tailles.

Le raisonnement ci-dessus est formellement générique pour tous les quasicristaux ; la valeur numérique du facteur de puissance α peut cependant varier d'un quasicristal à l'autre, en fonction de la géométrie des amas autosimilaires

et du facteur d'inflation. Par exemple, pour une structure où le squelette auto-similaire a la géométrie d'un dodécaèdre pentagonal [$n(\chi) = 21$] avec un facteur d'inflation τ^2 , on trouverait $\alpha = 1,58$. Cet exemple pourrait correspondre au cas du système AlCuFe.

Si la structure quasipériodique n'est pas parfaite (effet de température ou de défauts et d'impureté), l'abaissement des barrières de potentiels entre amas localement isomorphes, même de façon transitoire, introduira une conductivité non nulle, croissante avec le taux d'imperfections. Phonons et sauts de phases, ainsi que les défauts statiques de type basculons, sont des candidats privilégiés à ce rôle⁽¹⁰⁾.

Les lois d'échelles des fonctions d'onde émergent aussi de calculs de structures de bande⁽¹¹⁾.

3. Les propriétés électroniques des quasicristaux

3.1. Les principaux résultats expérimentaux

Les propriétés de transport électrique, tout comme la chaleur spécifique ou le comportement magnétique, furent l'objet d'études expérimentales dès l'avènement des quasicristaux. Les résultats furent globalement assez décevants puisqu'ils tendaient à montrer que ces quasicristaux n'avaient somme toute rien d'extraordinaire et se comportaient en gros comme des systèmes très désordonnés. On sait maintenant que les « quasicristaux » du type AlMn, obtenus par trempe ultrarapide de l'alliage liquide, sont effectivement assez près d'une structure de verre icosaédrique et que leurs propriétés intrinsèques sont complètement masquées par les effets de désordre. Ici et là, dans la littérature, on continue à trouver des travaux sur de tels alliages, ou d'autres systèmes plutôt désordonnés et mal caractérisés, qui peuvent avoir leur intérêt scientifique ou technologique propres, mais dont les propriétés mesurées et attribuées à tort à « l'état quasicristallin » jettent fâcheusement la confusion dans les esprits. Il faut peut-être admettre qu'il existe un état intermédiaire, entre les structures amorphes et quasicristallines, fait d'amas d'atomes empilés avec seulement des contraintes d'orientation. Cet aspect a été évoqué dans le chapitre 3.

(10) Pour un développement plus détaillé des propriétés d'hamiltoniens quasipériodiques et des fonctions d'onde correspondantes, on peut consulter les articles de Clément Sire notamment dans « Lectures on Quasicrystals » (les Éditions de Physique, 1994) p. 505 et dans « Proceedings on the 5th International Conference on Quasicrystals » (World Scientific, 1995) p. 915.

(11) Fujiwara T. *et al.*, *Phys. Rev. B* **53** (1996) R-2910.

Les choses n'ont pas évolué sensiblement avec l'avènement du premier quasicristal stable AlLiCu. Là encore, la comparaison par exemple entre la résistivité électrique du quasicristal et d'une phase cristalline suggère encore que le comportement reste assez proche de celui d'un alliage amorphe, bien que les valeurs soient déjà plus élevées et voisines de $800 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. La découverte des quasicristaux stables et « parfaits » des systèmes AlFeCu, AlCuRu, puis AlPdMn et enfin AlPdRe, amena un changement radical de la situation, avec encore une évolution très nette entre les trois premiers et AlPdRe. La résistivité électrique de AlFeCu, AlCuRu et AlPdMn semble en effet culminer à très basse température vers $10^4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ et on peut encore penser en ce qui les concerne à des systèmes de type métallique, proches d'une transition métal-isolant selon Mott. La figure 4.11 illustre ce propos.

Les quasicristaux du système AlPdRe⁽¹²⁾ ne peuvent plus, par contre, relever de la même analyse. Des résistivités aussi élevées que $30 \Omega\cdot\text{cm}$ ($30 \times 10^6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$!) ont en effet été observées, avec une très forte dépendance en température telle que la résistivité à 0,3 K peut être 200 à 300 fois plus élevée que celle mesurée à l'ambiante. Ce type de rapport est de l'ordre de 1,2 pour les alliages amorphes et s'inverse à 0,1 environ pour les métaux cristallins. La conductivité à 0,3 K, $\sigma(0,3 \text{ K}) \sim 3 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ est bien inférieure à la limite prévue par Mott (environ $200 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour une conductivité de type métallique.

Les figures 4.12 et 4.13 illustrent quelques caractéristiques du comportement électrique des quasicristaux icosaédriques AlPdRe. Outre les points déjà mentionnés concernant la forte résistivité et son coefficient de température élevé, on y trouve quelques informations complémentaires tout aussi surprenantes ou/et intéressantes :

- Les échantillons les plus résistifs voient leur conductivité varier comme une loi de puissance de la température, $\sigma(T) \sim T^n$ avec $n = 1$ à très basse température et n de l'ordre de 1,2 ou 1,3 jusque vers $T = 1000 \text{ K}$. Les échantillons de moins « bonne qualité » (composition non optimisée, recuits insuffisants, ...) sont moins résistifs, ce qui est le contraire de ce que l'on attend pour un métal, et $\sigma(T)$ varie comme $T^{0,5}$ ou $T^{0,6}$ en dessous de 3 K.
- Si la conductivité n'est pas de type métallique, elle n'est pas davantage interprétable par un comportement de type semi-conducteur. Il est en effet impossible d'interpréter les données expérimentales par une loi en $\exp(-\Delta/k_B T)$ avec un « gap » semi-conducteur Δ , à moins que ce gap soit très étroit, trop étroit pour être compatible avec la grande résistivité ; la figure 4.12 illustre ce point en comparant le quasicristal AlPdRe au semi-conducteur Al_2Ru pour lequel on a un gap $\Delta = 0,17 \text{ eV}$.

(12) Dont on trouvera plusieurs études dans les Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals (World Scientific, 1995).

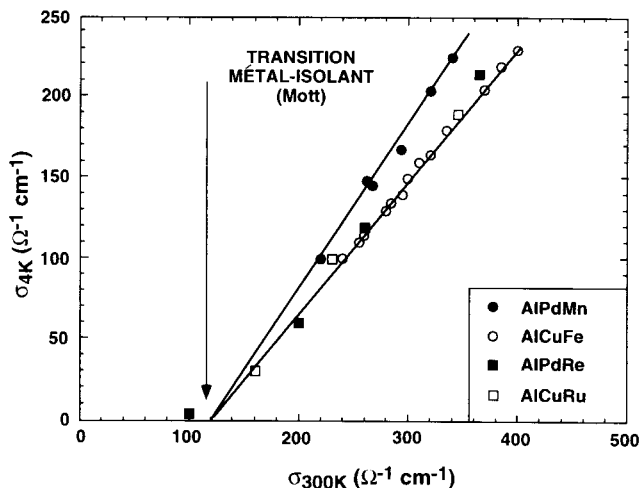


Fig. 4.11. Corrélation entre les conductivités mesurées à 4 K et 300 K sur des quasicristaux des systèmes icosaédriques AlCuFe, AlPdMn, AlCuRu et AlPdRe de différentes qualités. La limite inférieure est proche du minimum de conductivité métallique prévue par Mott pour les systèmes désordonnés, sauf pour AlPdRe qui est encore plus isolant (figure extraite de l'article de C. Berger⁽¹³⁾).

- La tendance observée suggère fortement que le quasicristal réellement parfait devrait devenir complètement isolant à basse température. Les systèmes tels que AlFeCu et AlPdMn ont des comportements voisins. Les figures 4.14 à 4.16 illustrent bien le point particulier que ces systèmes sont très résistifs, deviennent un peu plus conducteurs au fur et à mesure que la température croît et ont de plus faibles résistances quand la perfection laisse à désirer. Le caractère « isolant » à 0 K est cependant nettement moins marqué que pour AlPdRe et on ne retrouve pas les simples lois de puissance $\sigma(T) \sim T^n$. Il est permis de conjecturer ici que l'on n'a peut-être pas des quasicristaux parfaits, avec des écarts à la perfection (approximants de très grande maille ?) invisibles en diffraction, ou encore que les défauts de surface sont sources d'une conductivité parasite importante.

La figure 4.17 résume la situation en ce qui concerne les ordres de grandeurs typiques de la résistivité électrique selon le type de matériau considéré et donne aussi une indication des comportements en température.

À ce stade de la revue des résultats expérimentaux, il est déjà difficile d'invoquer une simple description des comportements en termes de structure de bandes « à la Hume-Rothery » où la faible conductivité serait due, comme il a été décrit au début de ce chapitre, à la seule présence d'un pseudo-gap au

(13) Berger C., *Lectures on Quasicrystals* (Les Éditions de Physique, 1994) p. 463.

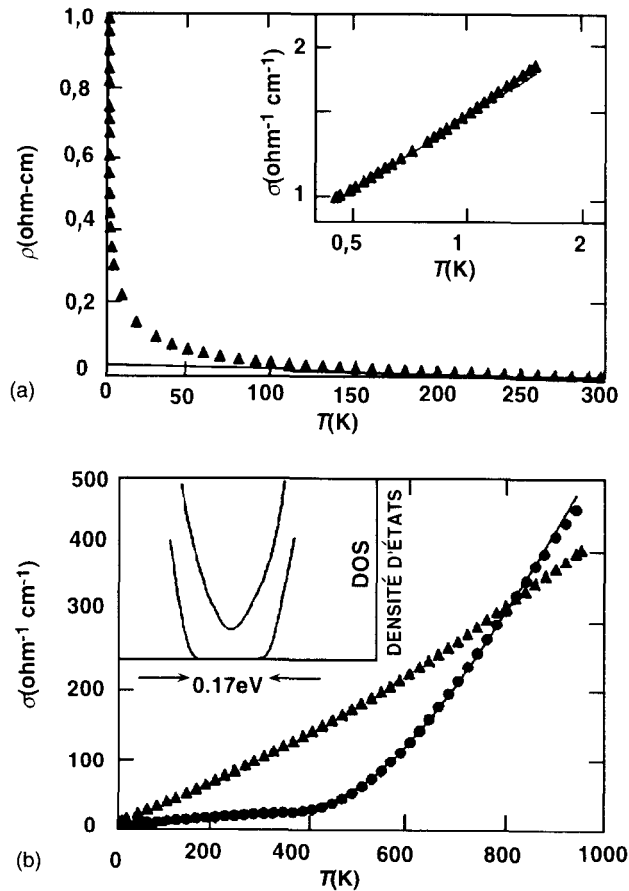


Fig. 4.12. Résistivité (a) et conductivité (b) d'un quasicristal icosaédrique $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ en fonction de la température. En (b) apparaît également $\sigma(T)$ pour le semi-conducteur Al_2Ru (●) avec un ajustement (—) sur une loi en $\exp(-\Delta/k_B T)$ où $\Delta = 0,17$ eV (permission de S.J. Poon).

niveau de Fermi : les variations de σ en fonction de la température ou/et de la seule présence de défauts sont de sens contraire à ceux attendus. Il faut ajouter à ces faits irréconciliables avec Hume-Rothery l'existence d'un diamagnétisme très fort, la présence de résonances en conductivité optique $\sigma(\omega)$, ou encore des densités d'états mesurées présentant un pseudo-gap bien trop étroit. Les calculs de structure de bandes laissent en effet prévoir une largeur du pseudo-gap de l'ordre de 0,5 eV ; cette valeur est en gros vérifiée par les mesures de photo-émission et photo-absorption mais ce n'est pas très significatif car on est limité par la résolution en énergie de la méthode ; on trouve en fait des largeurs 10 fois plus faibles si on utilise la spectroscopie par effet tunnel.

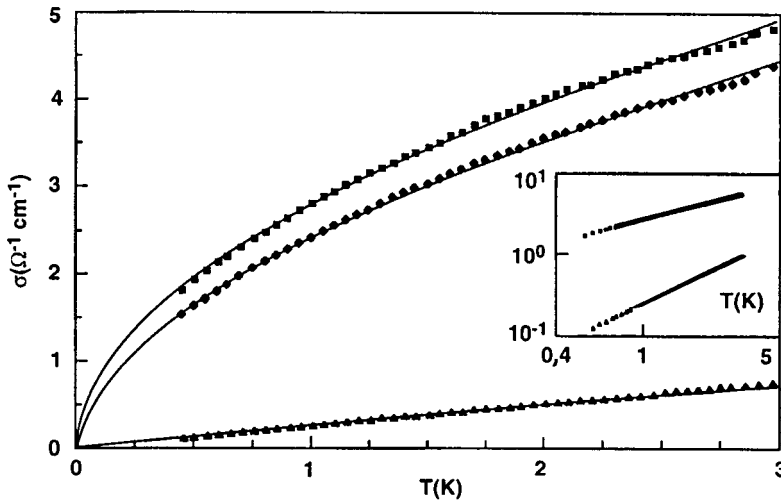


Fig. 4.13. Parties basse température des courbes $\sigma(T)$ pour des quasicristaux $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21,4}\text{Re}_{8,6}$ mettant en évidence le comportement $\sigma(T) \sim T$ (\blacktriangle) ou $\sigma(T) \sim T^{0,5}$ (\blacksquare) selon la qualité des échantillons. L'encadré donne un tracé en coordonnées log/log (permission de S.J. Poon).

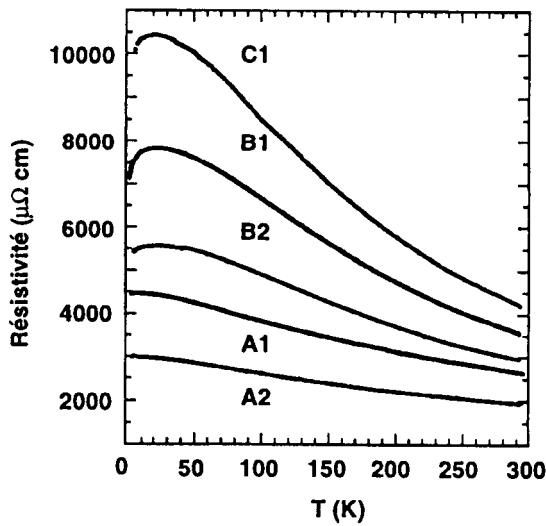


Fig. 4.14. Résistivité électrique de quasicristaux $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24,5}\text{Fe}_{12,5}$ (A), $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ (B) et $\text{Al}_{62,5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12,5}$ (C, composition stœchiométrique) recuits à 800 °C (1) ou 600 °C (2) (Extrait de l'article de C. Berger dans « Lectures on Quasicrystals » déjà cité). On remarque que des changements de composition de 0,5 % modifient la résistivité par un facteur 3.

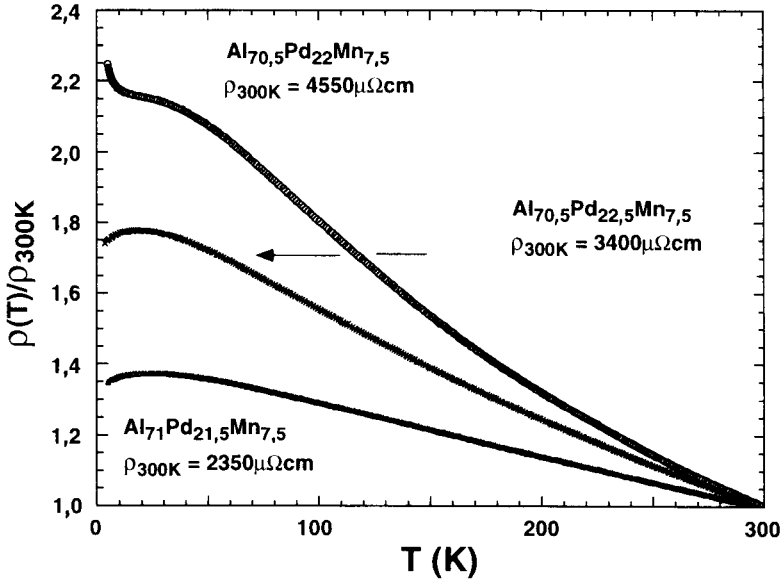


Fig. 4.15. Résistivité électrique normalisée par rapport à sa valeur à 300 K en fonction de la température pour des quasicristaux AlPdMn de différentes compositions (permission de C. Berger).

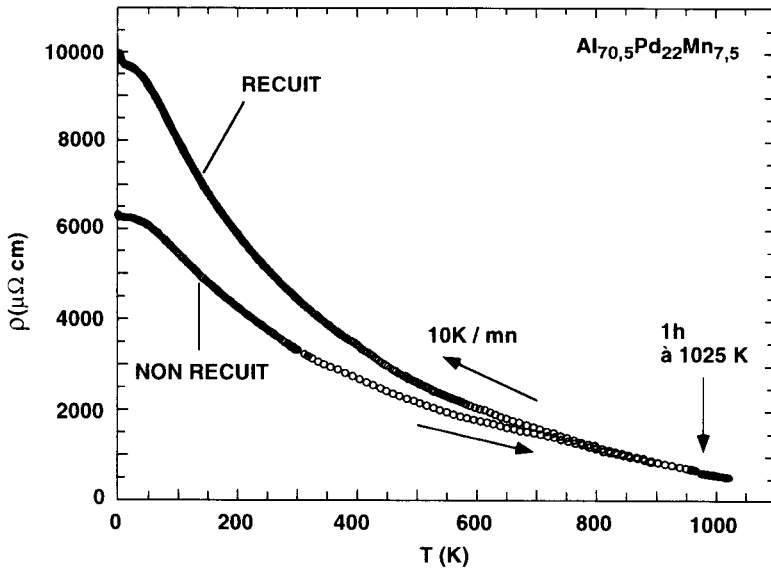


Fig. 4.16. Variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour des quasicristaux AlPdMn de composition optimisée, dans des états recuits ou non (permission de C. Berger).

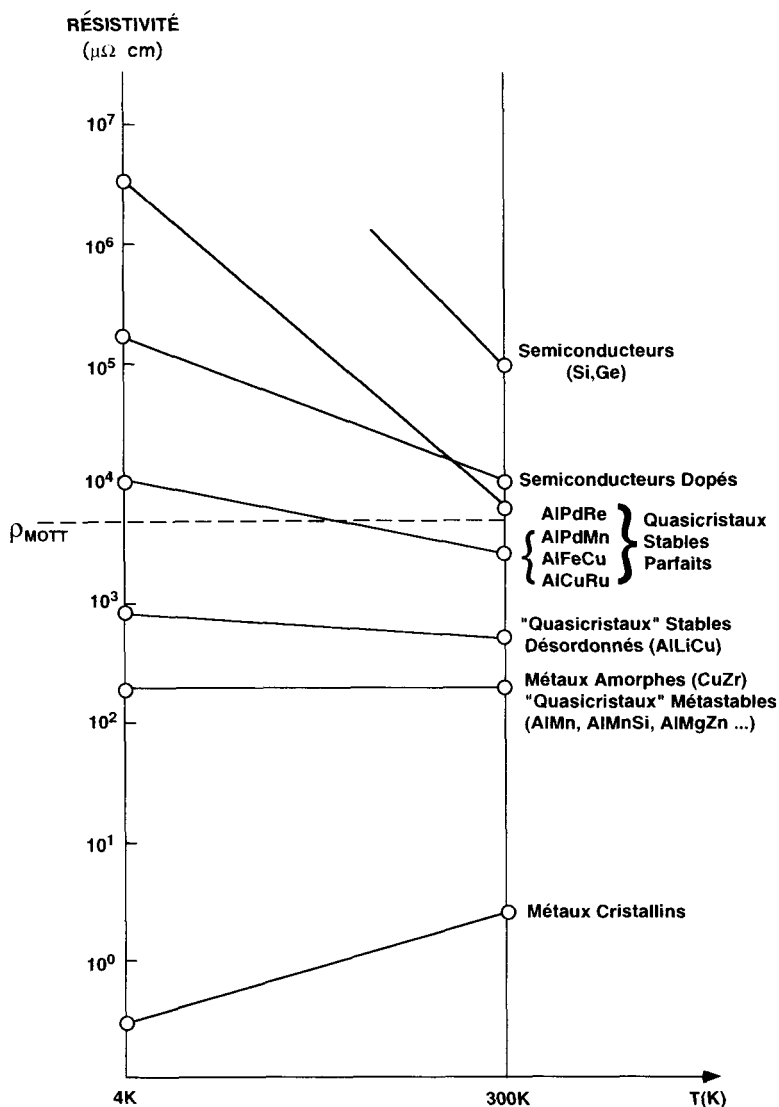


Fig. 4.17. Valeurs typiques de résistivités électriques et variation schématique avec la température pour les métaux cristallins ou amorphes, les semi-conducteurs et les différentes familles de « quasicristaux ».

Les mesures d'effets Hall et de chaleur spécifique suggèrent également qu'un tel mécanisme à la Hume-Rothery n'est pas compatible avec l'ensemble des observations. Les coefficients de Hall R_H (4 K) à basse température sont faibles. Dans un schéma de bandes d'électrons libres, $R_H = 1/n_{eff}$, on obtient des nombres effectifs de porteurs de l'ordre de quelques 10^{20} cm^{-3} et donc de

10 à 100 fois plus petits que pour un métal normal. C'est encore bien trop élevé pour rendre compte des conductivités mesurées qui sont jusqu'à 6 ou 7 ordres de grandeur plus faibles. En fonction de la température, R_H croît avec une faible pente et change de signe. La figure 4.18 montre également que l'effet Hall est fortement influencé par la composition de l'alliage ; ainsi le passage de $\text{Al}_{70,5}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_{7,5}$ (composition optimisée pour le maximum de résistivité) à $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22,5}\text{Mn}_{7,5}$ (0,5 % de Al remplacé par 0,5 % de Pd !) transforme un comportement de $R_H(T)$ faiblement croissant en fortement décroissant, et R_H (4 K) passe d'une valeur négative à une valeur positive 25 fois plus forte. Il faut effectivement que le niveau de Fermi soit dans un pseudo-gap bien étroit pour que de telles variations soient possibles.

Les mesures de chaleur spécifiques à basse température peuvent être perturbées par des effets d'impuretés magnétiques ou même par une contribution nucléaire hyperfine ; c'est le cas de AlPdRe (Fig. 4.19).

On est alors amené à comparer les mesures à une expression du type :

$$C_p(T) = \gamma T + \beta T^3 + AT^{-2}. \quad (4.18)$$

Le dernier terme est ici celui de l'excitation nucléaire parasite. La contribution en T^3 vient des vibrations atomiques. Le terme linéaire en T est habituellement attribué aux électrons de conduction. On trouve ainsi des valeurs de γ qui

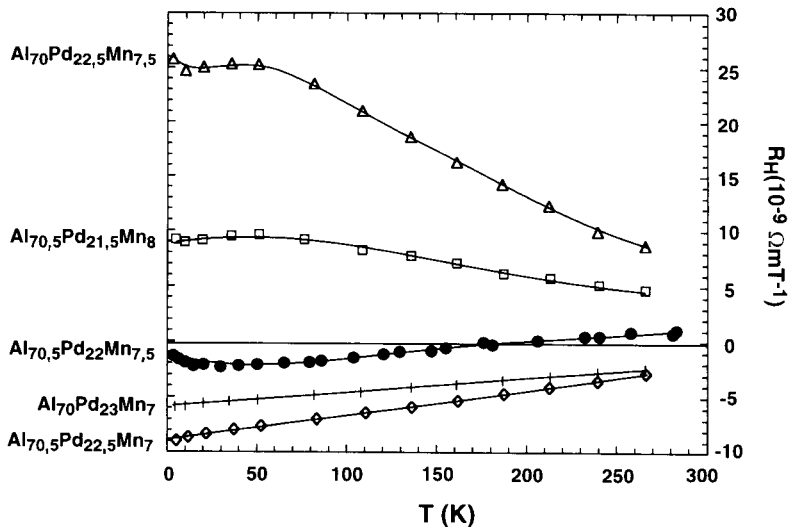


Fig. 4.18. Variation du coefficient de Hall $R_H(T)$ avec la température pour des quasicristaux AlPdMn de différentes compositions. L'alliage le plus résistif est celui ayant la plus faible valeur négative de R_H à basse température ($\text{Al}_{70,5}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_{7,5}$) (permission de C. Berger).

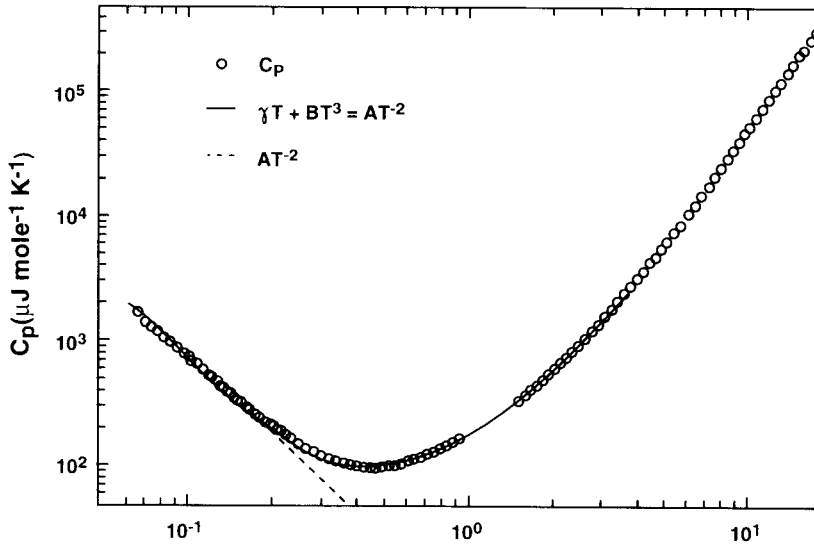


Fig. 4.19. Chaleur spécifique du quasicristal $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21.4}\text{Re}_{8.6}$ entre 0,065 et 19 K. Le trait continu est un ajustement sur l'équation (4.18) entre 0,065 et 4 K (permission de M.A. Chernikov).

varient de environ 0,30 mJ/at. gr.K⁻² pour AlFeCu, à 0,12 pour AlCuRu ou AlPdRe, soit 1/3 à 1/10 du coefficient correspondant γ_{elec} pour l'aluminium. Dans un schéma de structure de bande avec pseudo-gap, c'est de nouveau incompatible, parce que beaucoup trop élevé, avec les valeurs de la conductivité électrique. On oublie trop souvent que d'autres contributions à la chaleur spécifique peuvent avoir aussi une dépendance linéaire avec la température. C'est le cas par exemple de l'excitation d'états qui ne peuvent se propager que par effet tunnel ou par sauts assistés. On en a observé dans des verres supraconducteurs, en dessous de la température de transition ; dans ces matériaux, la contribution $\gamma_{\text{elec}}T$ disparaît exponentiellement quand T décroît et on y observe une contribution $\gamma_{\text{TS}}T$ due aux couplages par effet tunnel de modes locaux de vibration. Dans le cas des quasicristaux, il est évidemment impossible de séparer les contributions $\gamma_{\text{TS}}T$ et $\gamma_{\text{elec}}T$ éventuelles. On peut cependant avoir la chance que la situation soit plus simple. C'est le cas du système AlCuRu. La figure 4.20 est une représentation des mesures de chaleurs spécifiques, sous la forme $C_p/T = \gamma + \beta T^2 + \theta(T^4)$, pour un quasicristal de bonne qualité $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$, un « quasicristal » de même composition mais « mal recuit » et contenant des défauts probablement de type basculons et un approximant

(14) Inaba A. *et al.*, *Phys. Mag. Letters* **74** (1996) 381.

périodique $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{10}$ ⁽¹⁴⁾. La contribution électronique γ à la chaleur spécifique (ordonnées à l'origine des courbes C_p/T) est de l'ordre de 0,8 mJ/mole K^2 pour l'approximant périodique et le « quasicristal » avec défaut, mais est pratiquement nulle pour le bon quasicristal. Ce dernier apparaît bien ici comme un isolant. Il est donc possible, lorsqu'on ne trouve pas $\gamma = 0$ pour un quasicristal, que la « contribution électronique » observée vienne d'effets extrinsèques (effets d'impuretés magnétiques, défauts, basculons, ...).

On remarque aussi sur la figure 4.20 que la contribution du « réseau » (vibrations) à la chaleur spécifique du quasicristal se distingue nettement de celles des deux autres échantillons : la loi en T^3 ne semble pas être appropriée à basse température. Une croissance plus rapide que T^3 à très basse température est à rapprocher d'une densité d'état variant plus vite que la loi en ω^2 prévue par le modèle de Debye. Cet excès de modes de basses fréquences pour les quasicristaux vient sans doute de la généralisation au « processus umklapp » de toutes les interactions phonon-phonon, ainsi qu'il sera expliqué au paragraphe suivant.

Les mesures de spectroscopie de rayons X par émission et absorption permettent une mesure des densités d'états dans les bandes de valence et de conduction. Un de ces résultats est reproduit sur la figure 4.21 avec l'exemple du quasicristal AlPdRe . On y voit certes une tendance à la formation d'un pseudo-gap au niveau de Fermi par un effet de recul des bandes de part et d'autre de ce niveau. Mais l'écrasement spectaculaire de la bande de conduction est

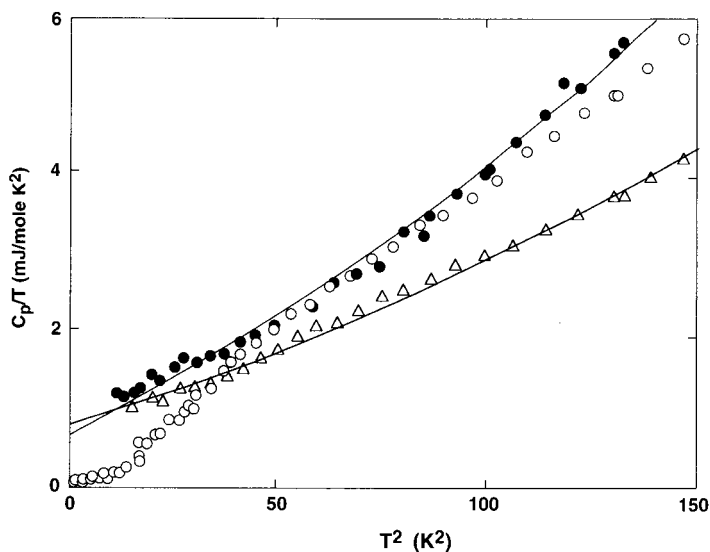


Fig. 4.20. Courbes $C/T = f(T^2)$ à basse température pour un quasicristal « parfait » (o), un quasicristal imparfait (●) et un approximant (Δ) du système AlCuRu .

véritablement peu propice à un schéma de conduction par transition interbandes et stabilisation de type Hume-Rothery.

La structure électronique d'un matériau a une très forte répercussion sur ses propriétés optiques. Un métal idéal est un parfait réflecteur à basse fréquence. La conductivité optique $\sigma(\omega)$ présente donc un pic à $\omega = 0$ (pic de Drude) et $\sigma(0)$ est égale à la conductivité mesurée en courant continu. $\sigma(\omega)$ décroît ensuite en tendant asymptotiquement vers zéro aux grandes fréquences, avec des pics secondaires correspondant à des transitions interbandes avec conservation du vecteur d'onde (le photon a une quantité de mouvement nulle). Dans les semi-conducteurs, $\sigma(\omega)$ s'annule pour les fréquences ω telles que $\hbar\omega$ soit supérieur à la largeur du gap (il y a alors absorption). Pour les quasicristaux de bonne qualité, $\sigma(\omega)$ tend vers zéro aux basses fréquences (ce qui n'est pas surprenant puisque leur conductivité en courant continu est très faible), reste faible dans la majeure partie du spectre et présente un maximum élargi (une résonance ?) centré sur une fréquence d'environ 10^4 cm^{-1} , ou 300 THz, ou 1,2 eV, ou encore une longueur d'onde de $1 \mu\text{m}$ environ (infrarouge). La figure 4.22 montre la courbe $\sigma(\omega)$ pour le quasicristal icosaédrique AlPdMn.

Le même type de comportement, avec une « résonance » un peu moins large, a aussi été observé pour les quasicristaux AlPdRe. Par contre, le système

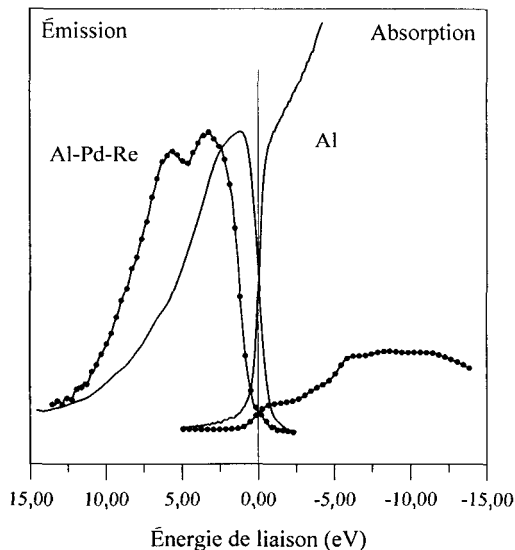


Fig. 4.21. Densités d'états électroniques occupés Al_{3p} (émission) et inoccupés Al_p (absorption) mesurées par spectroscopie des rayons X dans un quasicristal Al_{70,5}Pd₂₁Re_{8,5} (—●—) comparées à celles correspondant à l'aluminium métallique (—) (permission de E. Belin). Échantillon, préparé par J. Poon, ayant une résistivité de $1 \Omega \cdot \text{cm}$ à 4 K.

AlCuFe a aussi un maximum centré sur environ 1,2 eV mais la croissance de $\sigma(\omega)$ est continue et pratiquement linéaire de $\omega = 0$ à $\omega = 1,2$ eV et la décroissance au-delà du maximum est en gros de type Drude ; il est probable que dans ce dernier cas, le comportement intrinsèque soit masqué par des imperfections de la quasipériodicité au moins au voisinage de la surface des échantillons qui joue évidemment un rôle primordial dans des mesures de réflectivité. Pour AlPdMn ou AlPdRe, le pic de conductivité peut correspondre à l'activation d'un mécanisme de conduction par transition interbande à travers un gap de quelques dixièmes d'électrons-volt ; il peut aussi venir d'une véritable résonance sur une fréquence de sauts entre sites récurrents de localisation. Quoiqu'il en soit, ce comportement optique peut se révéler très intéressant pour fabriquer des couches ou des revêtements de réflectivité ou/et d'émissivité sélective. Ce point sera développé avec les applications dans le dernier chapitre de ce livre.

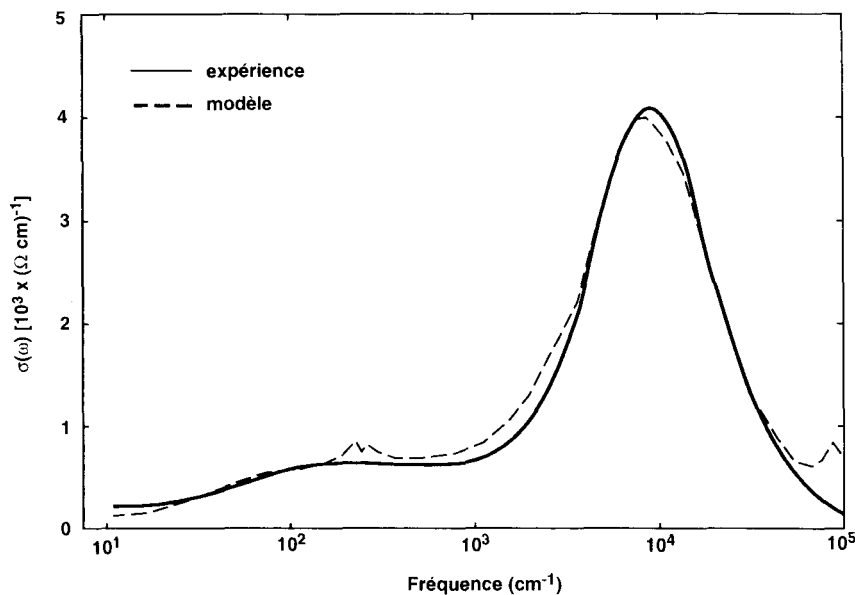


Fig. 4.22. Conductivité optique $\sigma(\omega)$ d'un quasicristal icosaédrique AlPdMn mesurée à la température ambiante. Le pic de Drude à $\omega = 0$ caractéristique des métaux est absent ici (permission de M.A. Chernikov).

Il faut enfin mentionner le comportement magnétique des quasicristaux. Lorsqu'ils sont de bonne qualité, ils sont essentiellement diamagnétiques, sauf à très basse température où une composante de type verre de spin de susceptibilité positive peut être attribuée à des impuretés ou à des imperfections résiduelles (Fig. 4.23).

Les susceptibilités magnétiques mesurées sont de l'ordre de -5×10^{-7} emu/g, soit environ deux fois les valeurs tabulées attribuables aux électrons, dits de cœur, des couches atomiques saturées. Une telle augmentation du diamagnétisme ne peut se concevoir que si *tous* les électrons de valence y contribuent, ce qui est difficilement compatible avec les états étendus d'un schéma de bande.

Il a surtout été question dans ce paragraphe des propriétés électroniques des quasicristaux icosaédriques. Certains quasicristaux pseudo-bidimensionnels de structures décagonales ont été également étudiés, notamment ceux appartenant aux systèmes stables $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ et $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$. Les études sont ici moins nombreuses et moins précises, les résultats sont moins caractéristiques et plus difficiles à obtenir. C'est que les échantillons de bonne qualité font souvent défaut et que, intrinsèquement, la structure décagonale « mélange » peu ou prou les comportements dus à la périodicité et à la quasipériodicité. On a vu en effet qu'une phase décagonale peut être décrite comme un empilement périodique de « plans atomiques » où l'ordre est quasipériodique, un peu « à la Penrose ». L'intérêt de ces phases décagonales est précisément de disposer, sur le même échantillon, de la périodicité et de la quasipériodicité. Il doit, en toute logique, en résulter de très fortes anisotropies de comportement. Il faut pour

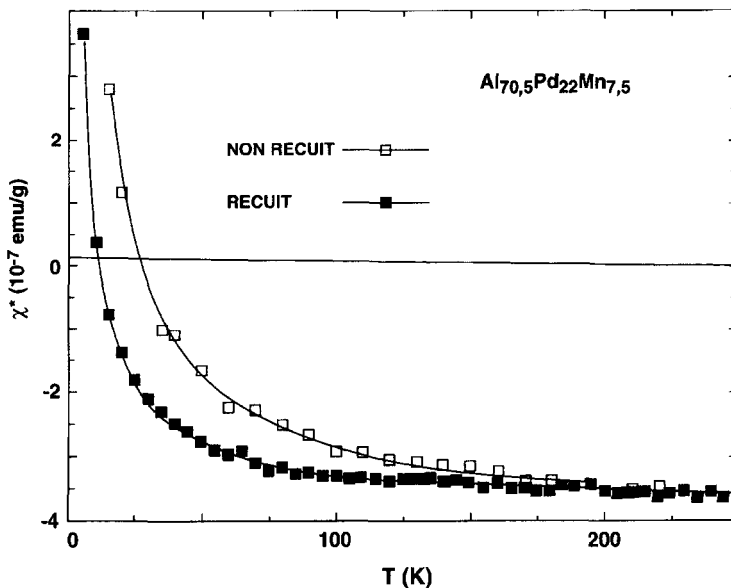


Fig. 4.23. Susceptibilité en fort champ magnétique $\chi(T)$ de $\text{Al}_{70,5}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_{7,5}$ pour l'état brut de trempe et l'état recuit. La composante diamagnétique reste constante alors que la contribution paramagnétique est réduite par le recuit (permission de C. Berger).

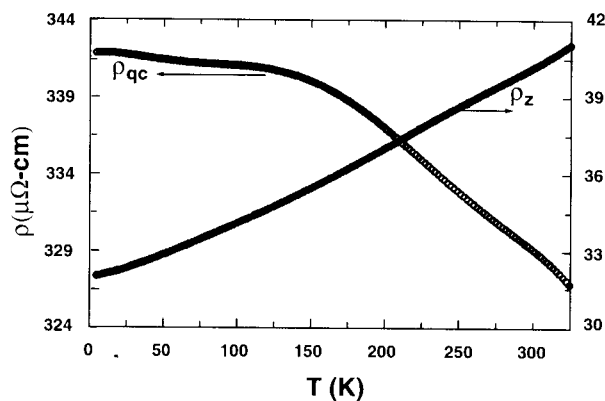


Fig. 4.24. Résistivités électriques ρ_z et ρ_{qc} mesurées dans un quasicristal décagonal $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ (permission de S.J. Poon).

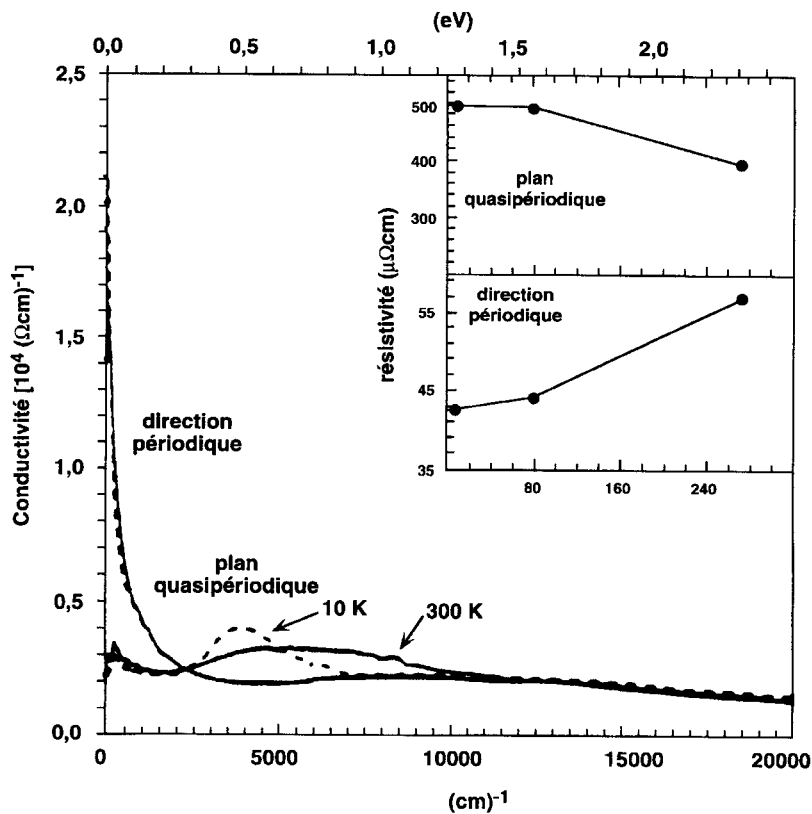


Fig. 4.25. Conductivité optique de la phase décagonale AlCuCo dans les directions périodiques et quasipériodiques. L'encadré montre les résistivités à très basses fréquences (permission de D.N. Basov).

cela disposer naturellement d'échantillons monocristallins (monograins dit-on) et être capable de discriminer les directions de mesures assez finement. Les monograins de phase décagonale AlNiCo et AlCuCo peuvent croître sous forme d'aiguilles, de plusieurs millimètres de long, pour quelques dixièmes de millimètre de diamètre (voir Chap. 3), l'axe de l'aiguille étant parallèle à la direction périodique de la structure. On peut ainsi mesurer la résistivité électrique ρ_z parallèlement à l'axe périodique et ρ_{qc} dans le plan quasicristallin perpendiculairement à l'axe ; on constate bien que ρ_z croît en gros linéairement avec la température de 30 à 60 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, alors que dans le même temps ρ_{qc} décroît d'environ 350 à 300 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ entre 4,2 et 600 K (Fig. 4.24). Ces valeurs suggèrent que l'ordre quasicristallin reste ici d'assez mauvaise qualité. La conductivité optique $\sigma(\omega)$ est aussi anisotrope, avec un comportement de type Drude le long de l'axe périodique et la présence d'un maximum mal résolu perpendiculairement, comme cela est illustré sur la figure 4.25. La « résonance » est plus visible et est déplacée vers les basses fréquences à basse température.

Enfin, suivant la direction du champ appliqué, la susceptibilité magnétique de la phase décagonale est respectivement faiblement paramagnétique et diamagnétique. Le coefficient de Hall et la magnétorésistance sont également anisotropes.

3.2. Mécanisme de transport par sauts hiérarchisés et propriétés d'un solide d'amas

Lorsque les électrons sont dans des états localisés plutôt que dans des états étendus, ils peuvent néanmoins participer au transport du courant si un mécanisme par saut peut être invoqué. Il y a de nombreux modèles permettant d'expliquer comment un électron peut sauter d'un site de localisation à un autre. Nous ne décrirons ici qu'une version extrêmement simplifiée du modèle proposé par Mott.

On considère deux sites de localisation (1) et (2), distants de r , séparés par une barrière de potentiel et correspondant à deux états d'énergie E_1 et E_2 tels que $\Delta E = E_2 - E_1$. Un électron se trouvant initialement en (1) peut sauter en (2) par effet tunnel, avec une probabilité ou fréquence proportionnelle à :

$$s = \exp(-\Delta E/k_B T) \exp(-r/R). \quad (4.19)$$

Le premier terme est la probabilité pour que l'agitation thermique modifie transitoirement l'environnement atomique de (1) ou/et de (2) pour égaliser les deux niveaux. Le second terme est la probabilité pour que le saut tunnel se produise (R dépend entre autres de la hauteur et de la forme de la barrière) ; ce terme exprime aussi le recouvrement des états (1) et (2).

À haute température, le premier terme est grand et les sauts peuvent se produire entre sites proches voisins. La conductivité, proportionnelle à s (Éq. (4.19)) varie alors comme $\exp(-\Delta E/k_B T)$. À basse température, il faut chercher des paires de sites qui diminuent ΔE , même s'il faut pour cela augmenter la distance de saut r . Dans les systèmes désordonnés, pour lesquels le modèle de Mott a été construit, ΔE varie en moyenne comme l'inverse du volume exploré ; l'expression (4.19) devient :

$$s = \exp(-\alpha/r^3 k_B T) \exp(-r/R)$$

dont le maximum est obtenu ($ds/dr = 0$) pour $r = (3\alpha R/k_B)^{1/4}$. La conductivité s'exprime alors par :

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}].$$

Cette dépendance en $T^{-1/4}$ est souvent observée dans les structures désordonnées.

Ce modèle de sauts sur des distances variables avec la température peut être appliqué aux quasicristaux, au prix de quelques modifications pour tenir compte de leur structure ordonnée. Sur la base de la structure du quasicristal AlPdMn telle que nous l'avons décrite et analysée plus haut dans ce chapitre, nous devons considérer une hiérarchie de familles des sites de localisation : il y a la famille des PIM définissant des sites séparés par des distances Λ (environ 20 Å) et confinant M/N e/atome, puis la famille des super-PIM qui sont τ^3 fois plus gros définissant des sites séparés par des distances $\tau^3 \Lambda$ et confinant $(M/N)/\tau^9$ e/at., et ainsi de suite, avec la hiérarchie des sites séparés par des distances croissantes $\tau^{3n} \Lambda$ et confinant un nombre décroissant $(M/N)/\tau^{9n}$ e/at. Chaque famille constitue un état qui s'étend sur un sous-ensemble fractal de la structure. Les fonctions d'onde de ces états sont, comme on l'a vu, définies par une loi de puissance de la taille du motif local idéal telle que $\psi(d) = 1/d^\alpha$ (avec $d = \tau^{3n} d_0$ où d_0 est le diamètre du PIM de base), et la probabilité pour que le saut tunnel se produise est égale au recouvrement des fonctions d'onde, c'est-à-dire à $1/d^{2\alpha}$. On voit immédiatement que pour une famille de sites donnée correspondant à une taille d , la distance de saut est proportionnelle à d et croît en τ^{3n} ; le nombre d'électrons par atome susceptibles de faire ces sauts varie en $1/d^3$; le nombre total d'électrons « sauteurs » ne dépend pas de d . La fréquence de saut $s(d)$ et la contribution à la conductivité $\sigma(d)$ s'expriment donc par :

$$\begin{cases} s(d) = \frac{1}{d^{2\alpha}} \exp(-\Delta E/k_B T) \\ \sigma(d) = s(d). \end{cases} \quad (4.20)$$

Les domaines d'une même famille étant équivalents par isomorphisme local, les valeurs de ΔE ne peuvent être que les distances entre niveaux d'énergies

permises par leur taille, soit $\Delta E = \beta/d^2 (\Delta p \Delta d \sim \hbar)$. Les équations (4.20) se transforment en :

$$\begin{cases} s(d) = \frac{1}{d^{2\alpha}} \exp(-\beta/d^2 k_B T) \\ \sigma(d) = s(d). \end{cases} \quad (4.21)$$

À haute température, les sauts courts vont être activés sans problème et la variation de $\sigma(T)$ va être définie par ces plus petits sauts (entre PIM voisins) suivant la loi :

$$\sigma_{HT}(T) \simeq \frac{1}{d_0^{2\alpha}} \exp[-\beta/d_0^2 k_B T] \quad (4.22)$$

($2\alpha = 2,6$ et $d_0 \sim 10 \text{ \AA}$ pour AlPdMn, Éq. (4.17)).

À basse température, ce sont les distances de sauts qui maximisent la fréquence $s(d)$, qui sont activées à chaque température ou domaine de température. On calcule facilement que $\partial s/\partial d = 0$ pour $d^2 = \beta/\alpha k_B T$ et la conductivité est alors donnée par :

$$\sigma(T) \simeq (\alpha k_B/\beta)^\alpha \exp(-\alpha) T^\alpha \quad (4.23)$$

soit $\sigma(T) \sim T^{1,3}$ dans le cas du quasicristal AlPdMn, tout à fait en accord avec les observations expérimentales faites sur les AlPdRe (isostructuraux de AlPdMn) les plus résistifs et peut-être $\sigma(T) \sim T^{1,58}$ pour AlCuFe.

On peut maintenant passer en revue les principales propriétés électroniques des quasicristaux et les confronter à ce modèle de localisation hiérarchisée récurrente et conduction par sauts.

La conductivité est bien expliquée, avec son comportement en loi de puissance jusqu'à une certaine température puis une croissance plus forte lorsqu'on s'approche du point de fusion. Le comportement, voisin de \sqrt{T} , observé sur les échantillons de moins bonne qualité quasicristallographique n'est pas intrinsèque (il vient des défauts chimiques ou géométriques) et n'est pas pris en compte par le modèle de sauts hiérarchisés. L'introduction de défauts et de désordre abaisse les barrières, déstabilise les amas et restitue de la conductivité par bande avec localisation faible d'Anderson. La conductivité optique $\sigma(\omega)$ telle qu'elle est illustrée sur la figure 4.22 du paragraphe précédent est bien compatible avec l'idée d'une sorte de résonance de « plasmons localisés » récurrents sur les sites PIM. Plus exactement, il est raisonnable d'imaginer que l'onde optique de fréquence convenable va se coupler avec des séquences oscillatoires de sauts d'un PIM à l'autre. Si pour simplifier, on suppose que l'énergie des électrons est purement cinétique pendant leurs sauts, on peut écrire :

$$E_{elec} = \frac{1}{2} m v_{elec}^2 = \frac{1}{2} m d_0^2 s_0^2 = \hbar s_0$$

où s_0 est la fréquence de saut, les autres notations étant évidentes ou déjà introduites. On a alors : $d_0 = (2h/ms_0)^{1/2}$. Les valeurs numériques déduites de la figure 4.22 sont $s_0 = 9\,679\text{ cm}^{-1} = 290,2\text{ THz} = 1,12\text{ eV}$, ce qui conduit à $d_0 = 22,4\text{ \AA}$, une distance vraiment peu différente de celle séparant les PIM proches voisins dans la structure expérimentale du quasicristal AlPdMn. Le déplacement vers les basses fréquences et l'affinement de la résonance observé lorsqu'on abaisse la température correspond bien à l'activation de sauts plus longs ; ce comportement est inexplicable dans un schéma de transitions interbandes.

Les densités d'états électroniques mesurées (Fig. 4.21) sont également bien décrites par l'empilement hiérarchisé des états d'amas (Fig. 4.10) qui présente également une structure en pics denses, avec un front de décroissance des états très abrupte vers le niveau de Fermi, et une enveloppe globale des sommets en $E^{1/2}$ bien compatible avec les observations les plus récentes (Fig. 4.26).

Les mesures de chaleur spécifique ne permettent pas de séparer les contributions électroniques des excitations par couplage de vibrations localisées ni des effets extrinsèques. En toute rigueur, les « excitations » électroniques par sauts se font entre états final et initial globalement identiques puisque cela correspond à des transitions « intrabandes » ; la chaleur spécifique électronique devrait donc être pratiquement nulle, aux effets de défauts près. C'est bien ce qui est constaté dans le cas du système AlCuRu (Fig. 4.20).

La susceptibilité diamagnétique des quasicristaux cesse également d'être mystérieuse. Les électrons de valences de l'alliage n'étant pas dans une bande d'états étendus mais très majoritairement confinés dans des amas de 10 \AA , il n'y a pas de paramagnétisme de Pauli. Les amas se comportent comme de gros atomes de « gaz rare », avec des états saturés et donc des spins exactement appariés. Le résultat ne peut être que du diamagnétisme, qui disparaît cependant à haute température où on observe une transition dia \leftrightarrow para. On reparlera plus loin de cette transition pour souligner, qu'à cette température, le quasicristal semble se transformer assez radicalement.

Le coefficient R_H de l'effet Hall n'est, en toute rigueur, égal à l'inverse du nombre de porteurs effectifs que dans le cas d'un gaz d'électrons libres. Pour tout autre mécanisme de conduction électronique, R_H reste en gros négatif et inversement proportionnel à la conductivité, soit en tenant compte de la dépendance en température décrite par l'équation (4.23) :

$$R_H \sim -T^{-\alpha} (\alpha = 1, 3)$$

et

$$\frac{dR_H}{dT} \sim T^{-(\alpha+1)}.$$

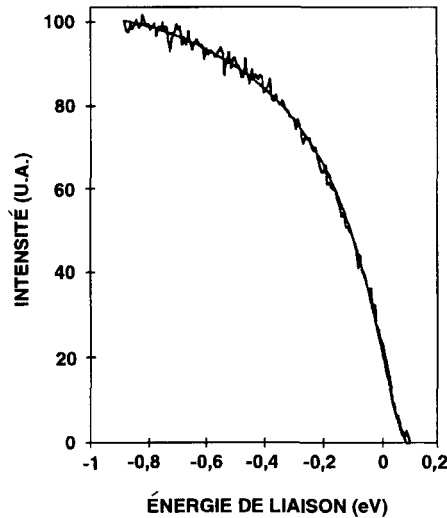


Fig. 4.26. Spectre de photoémission haute résolution (50 meV) mesuré près du niveau de Fermi pour un quasicristal $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21,5}\text{Mn}_{8,5}$. Le trait continu est un ajustement en $(1 - E/E_0)^{1/2}$ sur les données expérimentales⁽¹⁵⁾.

Ce résultat laisse prévoir une valeur de R_H assez fortement négative à basse température et une pente positive de $R_H(T)$ devenant très faible à haute température. L'injection de porteurs libres par des écarts à la stœchiométrie et l'abaissement des barrières de saut électroniques par des défauts modifie fortement ce panorama, jusqu'à masquer complètement le comportement intrinsèque. C'est bien ce qui est illustré sur la figure 4.18.

Pour en terminer avec les aspects électroniques, il est intéressant de conclure sur le bien fondé de l'idée qu'il n'y a pas d'électrons libres dans un vrai quasicristal en citant une expérience récente⁽¹⁶⁾. Dans un microscope à effet tunnel, on établit une différence de potentiel entre l'échantillon et l'électrode en pointe de l'appareil ; il en résulte alors un courant qui se forme par les électrons arrachés à la surface propre de l'échantillon placé à froid sous ultravide. Des valeurs typiques de cette tension et de ce courant sont 1/10 de volt et 10 nanoampères pour des échantillons métalliques. La même expérience faite avec un monograin de quasicristal AlPdMn demande l'application d'une tension au moins égale à 2,5 volts (25 fois plus forte) pour observer un courant très faible, très inférieur à 1 nanoampère (disons environ 100 fois plus faible qu'avec un métal). Décidément, les électrons libres sont une rareté, comme le laisse prévoir une description en solide d'amas hiérarchisés.

(15) Wu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 4540.

(16) Chevrier J. *et al.*, communication privée.

4. Vibrations atomiques et conduction thermique

4.1. Résultats expérimentaux

La détermination expérimentale des courbes de dispersion $\omega(\mathbf{k})$ et des densités d'état $n(\omega)$ correspondant aux modes de vibration utilise généralement la diffusion inélastique des neutrons dont les énergies sont comparables à celles de l'agitation thermique des atomes. Les mesures se font sur des spectromètres dits « 3-axes » qui permettent de déterminer quantité de mouvement et énergie des neutrons avant et après l'interaction avec la matière. Les bilans de l'interaction s'écrivent :

$$\hbar\mathbf{K}' - \hbar\mathbf{K} = \hbar\mathbf{k}$$

$$\frac{\hbar^2|\mathbf{K}'|^2}{2m_n} - \frac{\hbar^2|\mathbf{K}|^2}{2m_n} = \pm\hbar\omega$$

d'où l'on déduit les couples de valeurs (ω, \mathbf{k}) associés à un mode. En explorant l'espace réciproque, on obtient alors les lois de dispersion. Les résultats expérimentaux bruts se présentent en général sous la forme d'une intensité de diffusion en fonction de l'énergie ω , pour un vecteur $\mathbf{k} = \mathbf{q}$ donné, défini à partir d'une origine prise sur un pic de Bragg (centre de zone pour les cristaux). On peut aussi fixer le transfert d'énergie et balayer la zone de Brillouin. Cette approche expérimentale, propre aux cristaux où \mathbf{k} est un bon nombre quantique, a été appliquée sans modifications aux quasicristaux, en définissant des vecteurs \mathbf{q} à partir de pics de Bragg intenses, comme si zone, centre de zone et vecteur d'onde conservaient le même sens. À vrai dire, on ne voit pas trop quelle procédure alternative aurait pu être appliquée si ce n'est peut-être d'opérer près de $|\mathbf{G}| = 0$, systématiquement (rayons X inélastiques sur faisceaux synchrotrons étroits). Les résultats obtenus sur des monograins de grande taille et de bonne qualité concernent le quasicristal AlPdMn⁽¹⁷⁾. Des mesures analogues, plus limitées par la taille et la nature des échantillons, ont aussi été faites sur les quasicristaux AlLiCu et AlCuFe.

Les modes de vibrations mis en évidence dans AlPdMn sont de véritables phonons étendus tant que la région explorée de l'espace réciproque reste confinée autour d'un pic de Bragg intense. Ces phonons ont un caractère acoustique prononcé et on peut tracer les courbes de dispersions correspondantes, en déduire des constantes élastiques (module d'Young) et des vitesses du son ; ces résultats sont bien en cohérence avec les mesures macroscopiques (essais mécaniques et propagation ultrasonique) des mêmes grandeurs

(17) de Boissieu *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **5** (1993) 4945 ; Boudard *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **7** (1995) 7299 et *Phys. Scripta T* **57** (1995) 84).

($E \sim 100$ GPa en compression ; $v_{\text{son}} = 3\,593$ m.s⁻¹ et $6\,520$ m.s⁻¹ respectivement pour les modes transversaux et longitudinaux).

Les limites de ce « domaine acoustique » correspondent à des valeurs de $|\mathbf{q}|$ n'excédant pas une distance de $0,35 \text{ \AA}^{-1}$ d'un pic de Bragg intense. Au-delà de cette valeur, les excitations sont progressivement élargies en énergie et s'étalent dans l'espace réciproque. La figure 4.27 montre la variation de l'intensité de diffusion inélastique des neutrons en fonction de l'énergie (ω) pour une série de valeurs fixées du vecteur d'onde \mathbf{q} mesuré à partir d'un pic de Bragg intense choisi comme origine. La figure 4.28 donne les relations de dispersion correspondantes ainsi que la largeur des excitations, pour différentes régions de l'espace réciproque repérées sur la figure 4.29.

La description des modes de vibrations en termes d'ondes planes ne semble donc pas bien adaptée au cas des quasicristaux, sauf pour un petit domaine acoustique confiné près des pics de Bragg intenses et où l'approximation du milieu continu s'applique pour toutes les structures. Les figures 4.30 et 4.31 illustrent peut-être ce point encore plus clairement.

On y voit le « mode » observé en un point du réseau réciproque qui est, soit au-delà d'une certaine distance d'un pic de Bragg intense, soit quelque part loin de tout pic mesurable, soit encore près de pics de faible intensité ; l'énergie n'est plus définie et couvre une large bande de valeurs tout aussi étendue que ce que l'on obtient par une mesure de densité d'états (Fig. 4.32) (qui intègre tous les signaux inélastiques sans considération de leur nature ou/et de leur origine dans l'espace réciproque,⁽¹⁸⁾).

Il est bien clair, à la suite de ces résultats, que l'on ne peut plus définir sans ambiguïté le vecteur d'onde des modes de vibrations. C'est bien sûr ce qui arrive en général pour des modes localisés dans l'espace physique et qui, en corollaire, s'étendent dans tout l'espace réciproque. Cependant, dans le cas présent des quasicristaux l'intensité de diffusion inélastique est assez fortement modulée dans l'espace réciproque, ce qui suggère bien qu'on n'a pas une localisation ordinaire : la récurrence est équivalente à une convolution qui se traduit par une modulation dans l'espace réciproque. Des maxima de diffusion inélastique semblent exister (Fig. 4.30 et 4.31) pour des énergies voisines de $1,8\text{--}3\text{--}4$ et $5,4$ THz (à multiplier par $4,135$ pour avoir des meV). Si on explore l'espace réciproque autour de pics de Bragg à ces énergies, on obtient des branches de dispersion plates, représentées sur les figures 4.33.

L'ensemble de ces résultats milite bien en faveur d'une restriction des modes étendus de vibration (onde plane avec un vrai vecteur d'onde unique) aux petits domaines acoustiques de vecteurs d'ondes inférieurs à $0,35 \text{ \AA}^{-1}$. Pour $q > 0,35 \text{ \AA}^{-1}$ où la longueur d'onde associée est plus petite que 18 \AA , les modes

(18) Suck J.B., *J. Non-Cryst. Solids* 153-154 (1993) 573.

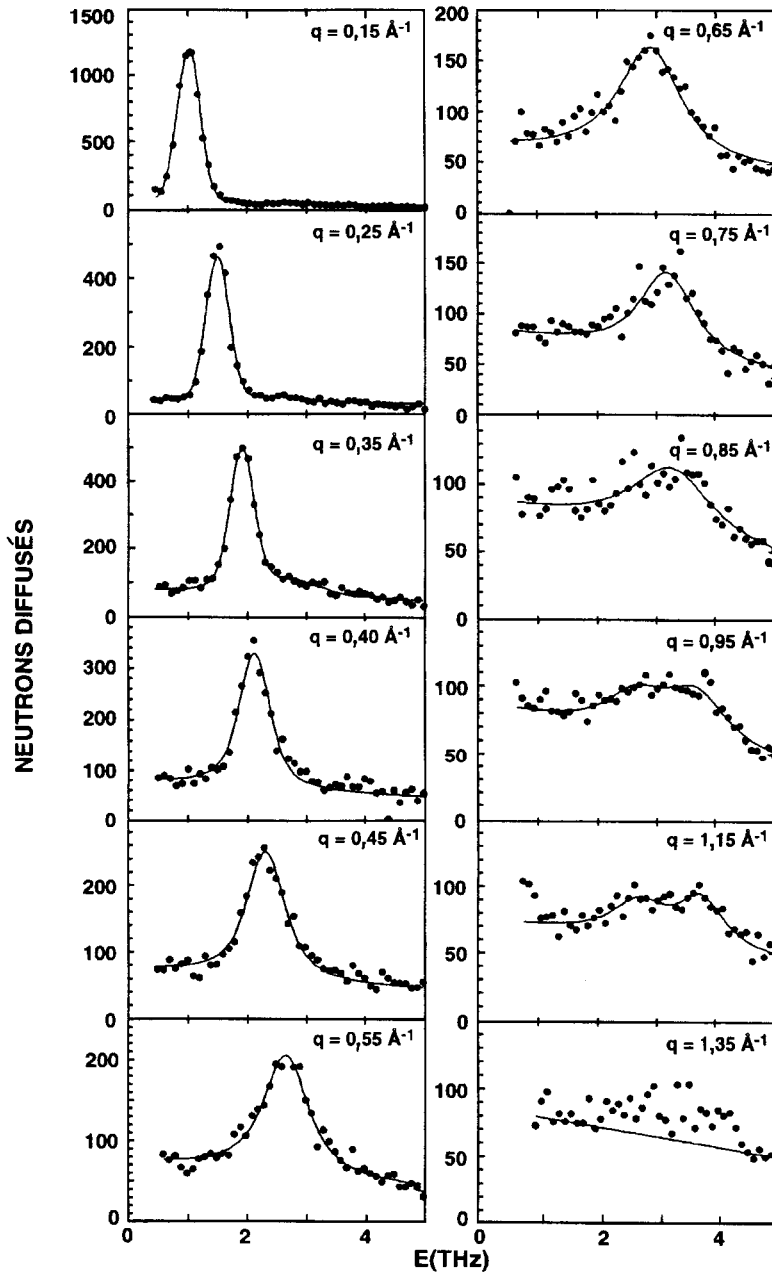


Fig. 4.27. Excitations correspondant aux modes de vibration dans un quasicristal icosaédrique AlPdMn, observées autour du point D dans l'espace réciproque (voir Fig. 4.29). Les traits continus sont des ajustements avec un ou deux oscillateurs harmoniques amortis. q est la distance à D dans l'espace réciproque.

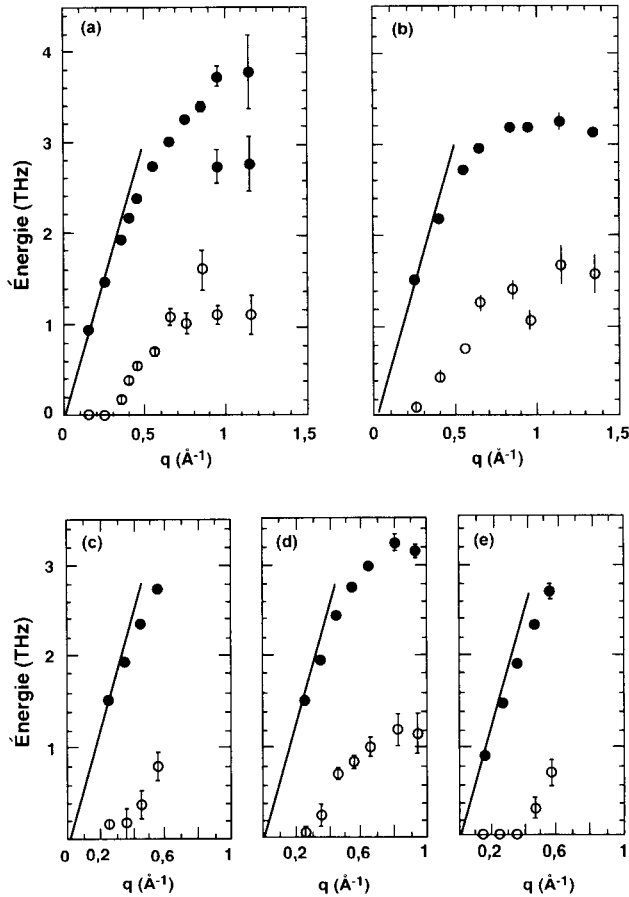


Fig. 4.28. Courbes de dispersion (\bullet) et largeur des excitations (Φ) pour les modes transversaux dans AlPdMn se propageant le long d'un axe 2 près de D (a), le long d'un axe 2 près de D' (b), le long d'un axe 5 $[1, \tau, 0]$ près de D (c), le long d'un axe 3 près de D' et G (d), et le long de $[-\tau, 1, 0]$ près de A (e). Voir la figure 4.29 pour les points repérés.

ne se propagent plus et il n'y a plus véritablement d'onde plane. Il est intéressant, et sans doute pas innocent, de noter que cela est bien le comportement attendu d'un solide d'amas rigides dont les modes propres de vibrations sont un peu équivalents à des modes stationnaires, de longueur d'onde maximale égale au double de leur taille, soit justement 18 \AA . La structure hiérarchisée devrait logiquement se traduire par une localisation également hiérarchisée dans la partie acoustique des relations de dispersion. Ce n'est en fait pas observé, sans que cela soit surprenant ; la résolution expérimentale a ses limites et les amas

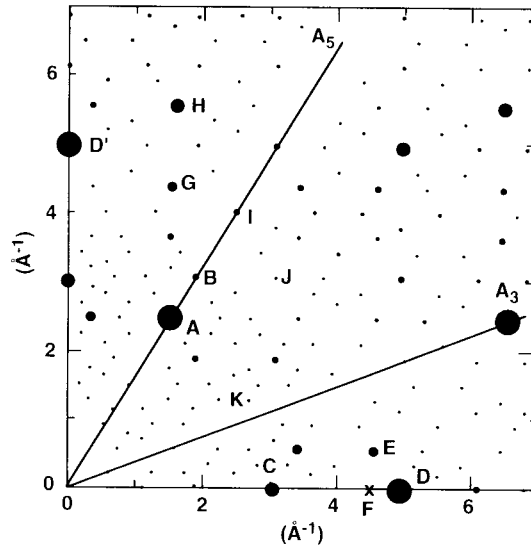


Fig. 4.29. Plan d'ordre 2 de l'espace réciproque pour le quasicristal icosaédrique AlPdMn. La taille des points est une indication de l'intensité des pics de Bragg correspondants.

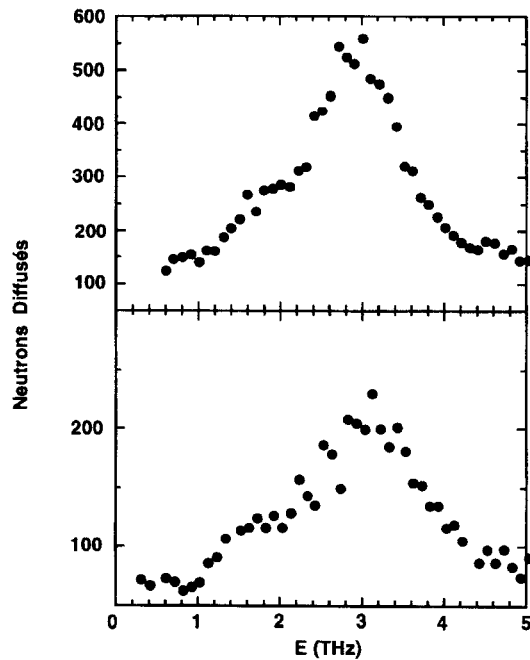


Fig. 4.30. Étalement en énergie du signal de diffusion inélastique à $0,65 \text{ \AA}^{-1}$ de D en mode transverse (figure du haut) et au point K dans une zone « vide » de l'espace réciproque (voir Fig. 4.29).

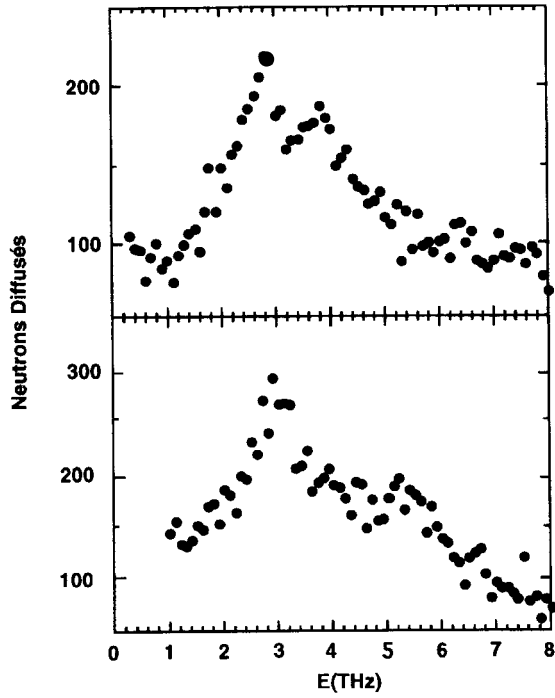


Fig. 4.31. Même représentation qu'à la figure 4.30 mais sur les points I et J proches de pics très faibles (Fig. 4.29) et le long d'un axe 5.

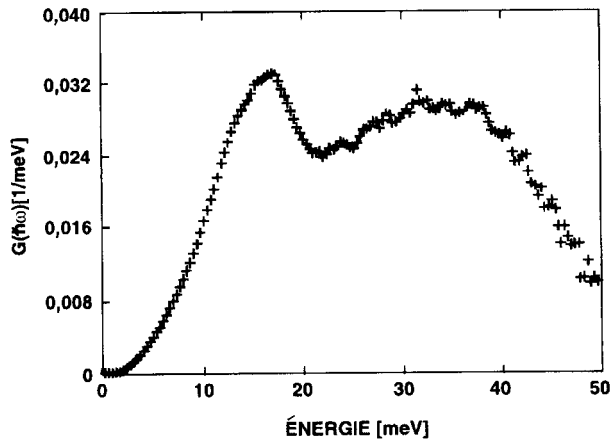


Fig. 4.32. Densité d'état de vibration mesurée sur un quasicristal icosaédrique AlPdMn par spectroscopie des pertes d'énergie de neutrons thermiques (permission de J.-B. Suck).

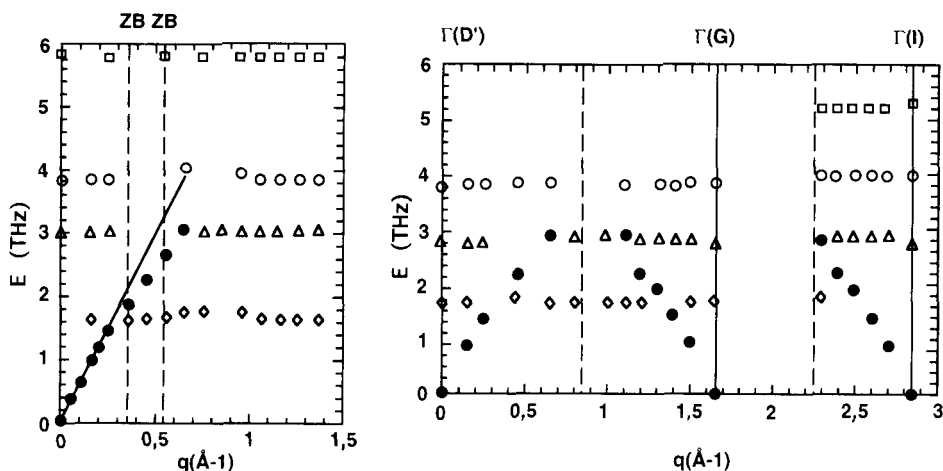


Fig. 4.33. Exploration de l'espace réciproque à partir de D (a) et le long de $D'GI$ (b) (voir Fig. 4.29) aux énergies définies par les maxima de diffusion inélastique observés sur les figures 4.30 et 4.31.

de seconde génération ont déjà des diamètres de l'ordre de 40 \AA , ce qui réduit à environ $0,1 \text{\AA}^{-1}$ l'étalement des modes correspondants dans l'espace réciproque ; on reste alors proche d'une situation de modes étendus dans l'espace physique.

Notons enfin, pour un usage ultérieur, que les modes acoustiques tels que $|\mathbf{q}| \leq 0,35 \text{\AA}^{-1}$ ont des énergies plus petites que 1,5 THz, soit 6 meV environ. Au-delà, on a les modes d'amas récurrents.

Les études de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ déjà citées (Basov *et al.*) fournissent un sous-produit intéressant pour la compréhension des modes de vibrations. Dans la gamme de 0 à environ 40 meV, correspondant à l'infrarouge, les ondes électromagnétiques sont en effet susceptibles de couplage avec les modes de vibrations atomiques, ce qui se traduit par une absorption. Pour que ce couplage soit effectif, deux conditions sont nécessaires :

- le mode doit être « antisymétrique » s'il est localisé, ou de vecteur d'onde nul (centre de zone) s'il est étendu, car l'onde électromagnétique (ou de manière équivalente le photon) ne possède pas de quantité de mouvement ;
- il faut en plus que le mode de vibration initie un moment dipolaire électrique global net pour dissiper l'énergie de l'onde électromagnétique.

Il en résulte que les molécules polaires ou polarisables absorbent l'infrarouge à certaines fréquences bien déterminées par leur structure et leur composition ;

les cristaux ioniques ont le même comportement pour leurs modes optiques (antisymétriques) du centre de zone ($|\mathbf{q}|=0$ et pour toutes les branches optiques). Dans les deux cas, on obtient des *spectres de raies* dont l'exploitation conduit à des informations sur la géométrie des édifices atomiques et sur les forces d'interactions mises en jeu. C'est aussi un outil de caractérisation en ce sens que les fréquences mesurées sont assez souvent corrélées à un type de liaison.

La figure 4.34 représente un spectre d'absorption infrarouge mesuré sur un quasicristal de AlPdMn par Basov *et al.* Des spectres analogues ont été aussi obtenus avec d'autres systèmes.

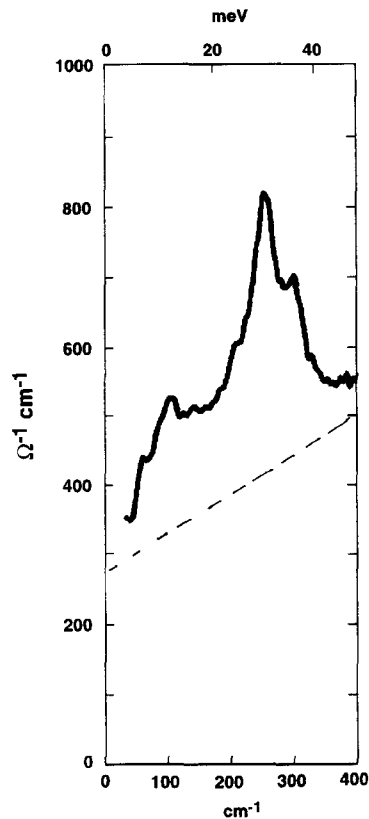


Fig. 4.34. Spectre d'absorption infrarouge du quasicristal icosaédrique AlPdMn (permission de D.N. Basov).

On remarque immédiatement que, contrairement à l'attente, on n'a pas un spectre de raies mais que l'absorption couvre une large bande. Qui plus est, en se reportant à la figure 4.32, il apparaît que le profil d'absorption est en tout point comparable à la forme de la densité d'état, avec toutefois une contribution à l'absorption plus forte de la part des modes (de type optique) de la partie hautes fréquences des modes de vibrations.

Ce comportement implique tout d'abord que l'onde électromagnétique active des dipôles électriques ; ceci n'est possible que si on a un certain caractère ionique des liaisons ou, pour le moins, s'il y a des transferts de charges entre atomes. C'est une belle confirmation expérimentale, totalement indépendante, du modèle de structure en termes d'amas « magiques » où nous avons vu que chaque atome Al « cédait » environ 0,4 électrons au niveau 3d des métaux de transitions dans le quasicristal AlPdMn.

Le transfert de charge, nécessaire pour qu'il y ait absorption, n'est pas suffisant pour expliquer qu'on n'a pas un spectre de raies mais une large bande d'absorption. Les modes de vibrations qui absorbent l'infrarouge doivent produire des variations en phase de toutes les distances interatomiques s'il s'agit d'un mode étendu sur une structure périodique. Le moment dipolaire total du système induit dans ce modèle est alors en effet de la forme :

$$P(\mathbf{k}) = eU \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$$

où \mathbf{R} doit être sommé sur toutes les mailles du réseau. Pour un système de grande taille, $P(\mathbf{k}) = 0$ sauf si $|\mathbf{k}| = 0$ où l'on a $P(0) = NeU$. Pour un système de petite taille ou un mode localisé, ce qui est équivalent, la somme $\sum_{\mathbf{R}}$ ne s'annule le plus même pour $|\mathbf{k}| \neq 0$. (la phase $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}$ ne peut plus prendre toutes les valeurs de 0 à 2π et il n'y a plus compensation des termes). On a ici une double confirmation du *transfert de charges* entre atomes et du *caractère localisé* des modes de vibrations, avec une répétition sur des sites équivalents pour justifier de l'intensité d'absorption globale.

Les mesures de conductivité thermique confirment s'il en était encore besoin que les quasicristaux ne sont pas des métaux et que les modes de vibrations n'y sont pas propagatifs par onde plane, sauf pour ce qui concerne les modes, de caractère acoustique, de petits vecteurs d'onde ($< 0,35 \text{ \AA}^{-1}$) et de faible énergie (6 meV). La conductivité thermique $\kappa(T)$ des quasicristaux est en effet très faible, pathologiquement faible pour des systèmes constitués uniquement de métaux. À la température ambiante, $\kappa(T)$, pour les quasicristaux AlFeCu ou AlPdMn, est plus de deux ordres de grandeur plus faible que pour l'aluminium, plus d'un ordre de grandeur plus faible que pour les aciers inoxydables, et équivalente à la conductivité thermique de la zircone (ZrO_2) pourtant considérée comme un excellent isolant thermique.

La variation $\kappa(T)$ de la conductivité thermique des quasicristaux maintient leur grande infériorité en tant que conducteur de la chaleur, surtout à basse température. Par exemple, un isolant électrique tel que LiF a une conductivité thermique de $10^4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ vers $T = 10 \text{ K}$; de même, le cuivre métallique présente un pic de conductivité thermique de $5 \times 10^3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ vers $T = 20 \text{ K}$. À ces mêmes températures, $\kappa(T)$ vaut à peine $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour AlFeCu, AlPdMn et AlPdRe. Enfin les profils d'évolution sont totalement différents, ainsi qu'il apparaît sur les figures 4.35 et 4.36.

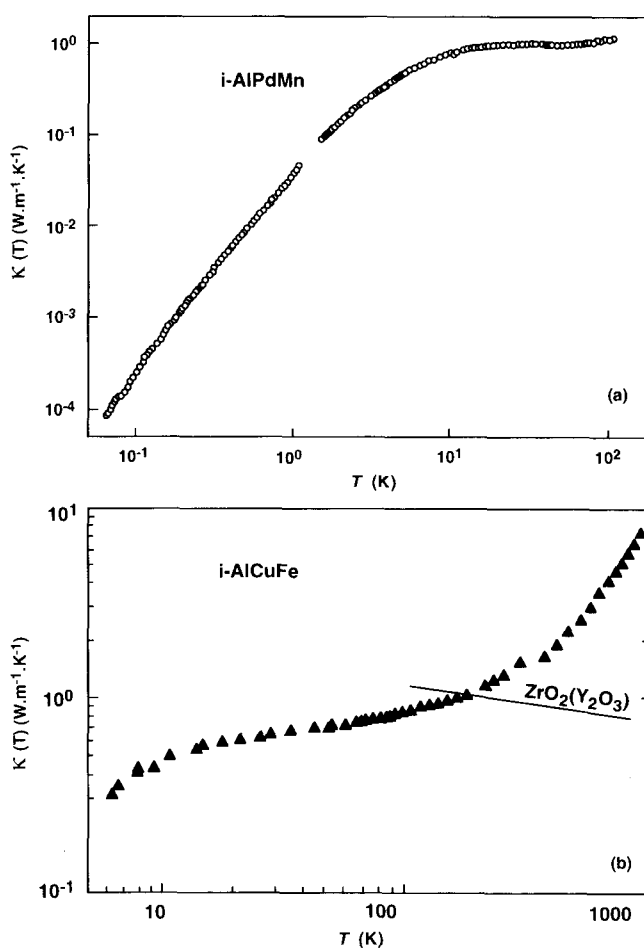


Fig. 4.35. Conductivité thermique des quasicristaux AlPdMn (permission de M.A. Chernikov) (a) et AlFeCu (b).

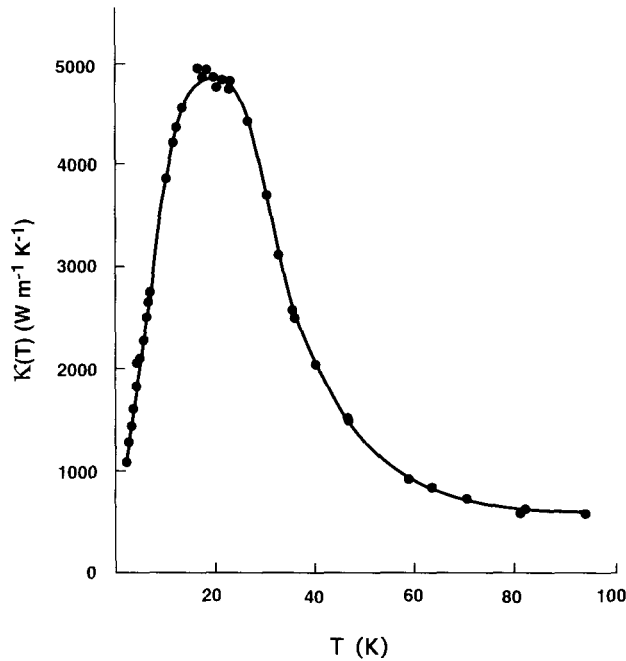


Fig. 4.36. Variation de la conductivité thermique en fonction de la température dans le cuivre.

Le comportement tout à fait original des quasicristaux tient, outre les valeurs très faibles de $\kappa(T)$ à toute température, en l'existence d'un plateau, où $\kappa(T)$ reste constante ou varie très peu pour des températures comprises environ entre 10 et 100 K. Ceci est certainement à considérer en référence à l'énergie maximale des modes acoustiques étendus, seuls susceptibles en principe de transporter la chaleur, avec l'aide éventuelle des « électrons sauteurs » invoqués plus haut ; cette énergie maximale de 6 meV correspond à une température de 70 K. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe suivant. On peut enfin citer les mesures de dilatation thermique, qui montrent que les quasicristaux, un peu comme des oxydes ou des isolants, sont environ deux fois moins dilatables que les alliages à base d'aluminium usuels.

4.2. Délocalisation assistée des modes d'amas

Une expression simple, probablement trop naïve, de la conductivité thermique est donnée par la théorie cinétique des gaz, soit :

$$\kappa(T) = \frac{1}{3} C \langle v \rangle \Lambda \quad (4.24)$$

où C est une chaleur spécifique, $\langle v \rangle$ la vitesse moyenne des particules caloporteuses et Λ leur libre parcourt moyen dans le mécanisme de transport concerné. Considérons tout d'abord le cas d'un *isolant électrique* cristallin où la conduction de la chaleur se fait par les phonons (modes étendus de vibrations). À *basse température*, peu de phonons sont excités, ils sont de basse énergie, donc de grande longueur d'onde ; il y a peu d'interactions entre eux et le libre parcourt moyen Λ reste constant, uniquement limité par des effets extrinsèques comme la surface du cristal ; $\langle v \rangle$ est la vitesse du son et ne varie pas ; C croît comme T^3 ; on aura donc $\kappa_{BT}(T) \sim (T)^3$ à basse température. À haute température, supérieure à la température de Debye θ_D , tous les phonons se saturent et on atteint le régime de Dulong et Petit où C ne varie plus ; la vitesse $\langle v \rangle$ continue à varier peu mais le libre parcourt moyen Λ va décroître par l'augmentation des interactions phonon-phonon. En désignant par $\langle n \rangle$ la densité moyenne de phonons, on a :

$$\Lambda \sim \langle n \rangle^{-1}$$

avec
$$\langle n \rangle \sim \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad \text{(Bose-Einstein)}$$

qui tend vers $k_B T/\hbar\omega$ à haute température. Donc, $\kappa_{HT}(T) \sim T^{-1}$. Entre le régime basse température en T^3 et le régime haute température en T^{-1} , $\kappa(T)$ va passer par un maximum souvent limité par des effets de dimension. On a déjà dit que ce maximum se situe vers 10-20 K et culmine à des $10^4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Fig. 4.37).

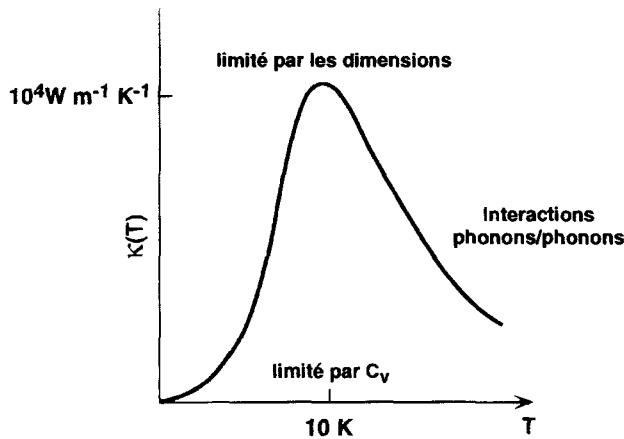


Fig. 4.37. Forme de principe de la variation avec la température de la conductivité thermique du réseau (phonons) dans un solide cristallin.

Défauts, impuretés, porosité, joints de grains diminuent $\kappa(T)$. Dans les interactions phonon-phonon, ce sont les processus « umklapp » qui contribuent le plus à la réduction de $\kappa(T)$ à haute température. Qu'est-ce qu'un processus « umklapp » ? Dans une interaction phonon-phonon, deux paquets d'ondes d'énergies ω_1, ω_2 et de vecteurs d'onde $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2$ peuvent se combiner en un seul phonon d'énergie $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ et de vecteur d'onde $\mathbf{q}_3 = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$ (conservation de l'énergie et du moment total). Si \mathbf{q}_3 ne sort pas de la première zone de Brillouin, cette combinaison n'affecte en rien le transport de la chaleur. On dit qu'il s'agit d'un processus « normal » ou processus « n ». Mais il peut arriver que les modules de \mathbf{q}_1 et \mathbf{q}_2 étant assez grands, celui de \mathbf{q}_3 excède $|\mathbf{G}|/2$ dans une direction proche de la sienne et donc se retrouve en dehors de la première zone de Brillouin, ainsi qu'il est schématisé sur la figure 4.38.

Lorsqu'on « ramène » \mathbf{q}_3 , par une translation $-\mathbf{G}$, dans la première zone de Brillouin où tous les modes indépendants peuvent être décrits, le moment effectivement résultant est de module plus petit et de direction presque opposée à ce à quoi on s'attendait. On parle alors de processus « umklapp » ou processus « u ». L'énergie et le moment « disparus » sont en fait absorbés par le réseau cristallin qui a la propriété de se comporter comme une source et un puits de moments, par quanta égaux à un vecteur \mathbf{G} de la structure ; la loi de Bragg en

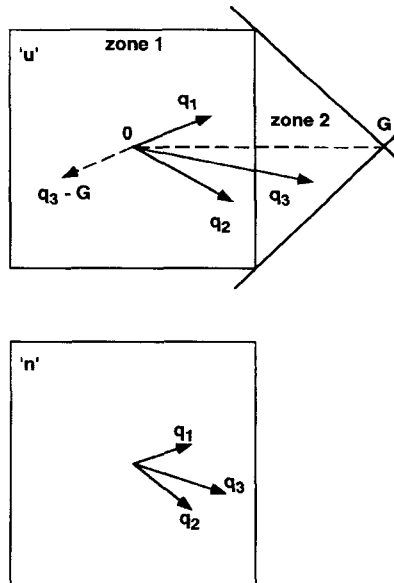


Fig. 4.38. Processus « umklapp » (u) représenté dans le réseau réciproque d'une structure périodique à maille carrée. Le phonon résultant ne consacre au transport de la chaleur ni toute l'énergie ni le moment total fournis par les phonons combinés. Le processus « normal » (n) est aussi montré pour comparaison.

est une manifestation. Il n'en demeure pas moins que le processus « u » est une sorte de rétrodiffusion des phonons, très efficace pour diminuer la conductivité thermique. Les phonons se combinant par processus « u » ont donc des moments $\mathbf{q} \simeq \mathbf{G}/4$ et, par conséquent, des énergies de l'ordre de $\kappa_B \theta_D/2$ (si on admet d'associer l'énergie $\kappa_B \theta_D$ aux vecteurs d'onde les plus grands possibles, c'est-à-dire $|\mathbf{G}|/2$). La probabilité pour qu'un phonon ait l'énergie $\kappa_B \theta_D/2$ est proportionnelle à $\exp(-\theta_D/2T)$, ce qui donne la tendance de $\kappa(T) \sim \exp(\theta_D/2T)$ à très haute température.

Si maintenant le cristal considéré est un bon conducteur de l'électricité, comme un métal, les électrons « libres » vont aussi contribuer au transport de la chaleur. On réalise même assez vite que cette contribution est primordiale puisqu'il est patent que les bons conducteurs de l'électricité (cuivre, aluminium, ...) sont aussi les meilleurs conducteurs thermiques, au moins aux températures pas trop basses. Seuls les électrons proches du niveau de Fermi participent au transport, comme à tout autre type d'excitation. Dans la relation (4.24) exprimant $\kappa(T)$, on a alors :

$$C = C_{\text{elec}} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} n(E_F) T$$

$$\langle v \rangle = v_F$$

$$\Lambda = v_F \tau_F$$

où v_F , E_F , $n(E_F)$, τ_F sont la vitesse, l'énergie, la densité d'état et le temps de relaxation moyen au niveau de Fermi. On en déduit :

$$\kappa(T)_{\text{elec}} = \frac{1}{3} \frac{\pi^2 k_B^2}{3} v_F^2 \tau_F n(E_F) T \tag{4.25}$$

que l'on peut combiner à l'expression de la conductivité électrique :

$$\sigma = \frac{1}{3} e^2 v_F^2 \tau_F n(E_F) \tag{4.26}$$

pour obtenir la loi de Wiedeman et Franz bien connue :

$$\frac{\kappa_{\text{elec}}}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} T \tag{4.27}$$

Pour un métal pur, la résistivité électrique augmente approximativement linéairement avec la température ; on a donc $\sigma \sim T^{-1}$ et la relation (4.27) nous laisse espérer que κ_{elec} ne varie pas ou peu avec la température. C'est à peu près ce que l'on observe à et au-dessus de la température ambiante. Mais l'exemple de la figure 4.36 illustre bien que l'on est loin du compte à basse température où $\kappa(T)$ varie pratiquement de la même manière pour un conducteur et un isolant électrique ! En fait, ce profil de variation n'est pas si surprenant. D'une part, la contribution du réseau (les phonons) à la conductivité thermique est aussi forte pour les métaux que pour les isolants électriques ; cette contribution est négligeable au-dessus de 100 K mais atteint $10^4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ vers 10-20 K alors que la contribution électronique, définie par l'équation (4.27), est approximativement constante à $400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. D'autre part, le libre parcours moyen des

électrons est aussi limité à basse température par des effets extrinsèques (la résistivité n'est jamais nulle !) ; $\kappa_{\text{elec}}(T)$ se met alors à décroître comme $C_{\text{elec}} \sim T$.

Enfin, toutes les approches qui précèdent sont fondées sur une description des phonons et des électrons en termes d'états étendus, ce qui n'est pas sans influence sur le formalisme traduit par les relations (4.25) et (4.26). Qu'en est-il des quasicristaux ? Ni isolants, ni conducteurs électriques au sens habituel des termes, il n'en demeure pas moins que les états de vibrations atomiques des quasicristaux ne sont étendus que dans un domaine basse fréquence assez restreint ($q \leq 0,35 \text{ \AA}^{-1}$ et $\hbar\omega \leq 6 \text{ meV}$ (70 K)) et que la conductivité électrique est toujours très faible (6 à 7 ordres de grandeur plus faible que celle des métaux) avec une *croissance* en loi de puissance de la température. Phonons ou électrons, il ne semble pas y avoir grand chose de disponible pour transporter la chaleur dans les quasicristaux et il n'est donc pas étonnant que $\kappa(T)$ reste inférieure à quelques $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, sur tout le domaine de température. *A priori*, les contributions de phonons et d'électrons doivent être aussi faibles l'une que l'autre.

Pour ce qui concerne la contribution des phonons, l'histoire commence comme pour les cristaux. À partir de l'expression (4.24) de $\kappa(T)$, l'évolution à basse température est dictée par la croissance en T^n de la chaleur spécifique ; $\langle v \rangle$ reste la vitesse du son et Λ ne varie pas eu égard au faible nombre de phonons excités (la limitation est extrinsèque). On doit donc encore observer :

$$\kappa_{\text{TBT}}(T) \sim T^n \quad (4.28)$$

(avec $n > 3$ à très basse température et $n \simeq 3$ vers 10 K), ce qui est bien le cas (Fig. 4.35). La suite est différente. Les seuls phonons existants sont de basses énergies ($\leq 6 \text{ meV}$). La température telle que $k_{\text{B}}T > \hbar\omega_{\text{max}}$ est donc très vite atteinte ; la chaleur spécifique C se trouve alors en « régime de Dulong et Petit », c'est-à-dire qu'elle ne varie plus avec la température, alors que Λ reste constant car les phonons existants sont d'assez grande longueur d'onde pour que les interactions phonons-phonons restent négligeables. La pente de $\kappa(T)$ diminue donc progressivement pour s'annuler et former un palier où $\kappa(T)$ est constante :

$$\kappa_{\sim 70\text{K}}(T) \sim \text{cste.} \quad (4.29)$$

C'est bien encore ce que montre l'expérience, la saturation des phonons semblant même débiter à un peu plus basse énergie que celle suggérée par les mesures de diffusion inélastique des neutrons. Au-delà de ce palier, la contribution de « réseau » à la conductivité thermique devrait rester constante ou éventuellement diminuer par couplage et diffusion des phonons au cours d'interactions avec les modes localisés récurrents. On observe au contraire une reprise de la croissance de $\kappa(T)$, d'autant moins nette que le quasicristal est de meilleure qualité (structurale et chimique ; voir AlPdMn *vs.* AlFeCu, Fig. 4.35).

On peut envisager que cette croissance (bien relative au demeurant) est attribuable aux électrons (conduction par sauts hiérarchisés décrite dans le paragraphe 3.2), ou encore qu'elle est due à un régime non linéaire correspondant à des interactions entre modes de vibrations localisés récurrents de hautes énergies et les phonons de basses énergies qui se propagent. On peut essayer d'estimer ces deux contributions éventuelles en commençant par la partie phonons-modes d'amas. Ce qui est évoqué ici est tout à fait similaire au mécanisme de sauts de fractons, assistés par les phonons de basse énergie existant dans les structures fractales⁽¹⁹⁾. On utilise toujours comme point de départ la relation (4.24) qui peut être reformulée en :

$$\kappa_{\text{amas}}(T) = \frac{1}{3} C \Lambda^2 \tau_{\Lambda}^{-1} \quad (4.30)$$

où Λ est maintenant la distance qui sépare les sites localement isomorphes et qui traduit donc les distances de sauts assistés pour les modes d'amas correspondants, avec la fréquence τ_{Λ}^{-1} . L'intégralité du raisonnement et des calculs développés au paragraphe 3.2 pour les sauts assistés d'électrons reste formellement valable et on obtient pour cette fréquence de sauts :

$$\tau_{\Lambda}^{-1} \simeq (\alpha k_{\text{B}}/\beta)^{\alpha} \exp(-\alpha) T^{\alpha} \quad (4.31)$$

(en conservant les mêmes notations par économie !). De même, la distance de saut optimisée en fonction de la température est encore :

$$\Lambda = \left(\frac{\beta}{\alpha} \frac{1}{k_{\text{B}} T} \right)^{1/2}. \quad (4.32)$$

Les sauts assistés de mode d'amas récurrents sont équivalents à des couplages par effet tunnel. Leur excitation thermique apporterait donc une contribution en :

$$C = \gamma_{\text{ET}} T \quad (4.33)$$

à la chaleur spécifique à basse température mais tendant vers une constante quand T augmente. En portant les résultats (4.31) à (4.33) dans l'équation (4.30) on obtient la loi de puissance en T pour $\kappa_{\text{amas}}(T)$ au-dessus du palier, soit :

$$\kappa_{\text{amas}} \sim T^{\alpha-1} \quad (4.34)$$

(avec $\alpha = 1, 3$ pour les quasicristaux AlPdMn et ceux de structures voisines comme AlPdRe).

Pour ce qui concerne la contribution électronique à la conductivité thermique, on peut conjecturer sans danger qu'elle est reliée à la conductivité électrique $\sigma(T)$ par une relation du type Wiedeman-Franz (4.27) qui n'exprime

(19) Nakayama *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **66** (1994) 1.

rien d'autre que, en dehors d'interactions, chaque électron transporte la chaleur $k_B T$ à la température T ; ceci reste vrai pour une conduction par sauts d'électrons, surtout s'ils sont peu nombreux comme c'est le cas pour les quasicristaux. On peut donc écrire :

$$\frac{\kappa_{\text{elec}}(T)}{\sigma(T)} = L T. \quad (4.35)$$

Si on conserve $L = \pi^2 k_B^2 / 3 e^2$ comme dans (4.27) et compte tenu des valeurs mesurées de $\kappa(T)$ et $\sigma(T)$ pour les quasicristaux AlPdMn, AlPdRe et AlFeCu, la contribution $\kappa_{\text{elec}}(T)$ reste inférieure à 1 % de la conductivité totale $\kappa(T)$ jusqu'à $T \simeq 100$ K. Ceci est bien cohérent avec la bonne description de $\kappa(T)$, mesurée dans ce domaine de température, par la loi en T^3 et le palier tels qu'expliqués plus haut. À 1000 K, $\kappa_{\text{amas}}(T)$ et $\kappa_{\text{elec}}(T)$ contribueraient de façons équivalentes à $\kappa(T)$; en tenant compte des relations (4.23), (4.34) et (4.35), il faudrait donc écrire :

$$\kappa(T) = A \underset{\substack{\downarrow \\ \text{modes} \\ \text{d'amas}}}{T^{\alpha-1}} + B \underset{\substack{\downarrow \\ \text{électrons}}}{T^{\alpha+1}} \quad (4.36)$$

pour la croissance de $\kappa(T)$ après le palier de saturation des phonons (avec $\alpha = 1,3$ pour AlPdMn ou $\alpha = 1,58$ pour AlFeCu). Le comportement à haute température de $\kappa(T)$ serait alors essentiellement influencé par la contribution électronique et devrait alors tendre vers une loi en $T^{\alpha+1}$ (soit $T^{2,3}$ ou $T^{2,58}$), ce qui est très proche de ce que suggèrent les résultats expérimentaux.

5. De tout un peu... Pour en finir !

5.1. Les autres propriétés des quasicristaux

Ce chapitre a surtout été consacré à l'analyse des propriétés directement reliées aux électrons et aux modes de vibration. Les interprétations proposées s'appuient sur la structure des quasicristaux décrite en termes d'un squelette d'amas hiérarchisés se développant de façon autosimilaire. Le solide d'amas ne peut se concevoir, et exister, que si les amas de base sont extrêmement stables et ne se déforment pas quand la structure croît. C'est l'origine d'états *captifs*, confinés, mais *répétitifs*, sur les sites isomorphes de chaque génération d'inflation, aussi bien pour les électrons que pour les modes de vibration, mis à part des phonons acoustiques de faibles énergies. Les conductivités thermique et électrique se font alors essentiellement par sauts assistés entre sites isomorphes localement, la longueur de sauts et donc la famille des sites incriminés dépendant

de la température. On obtient ainsi des lois en puissance de la température qui rendent bien compte des résultats expérimentaux.

Les autres propriétés connues des quasicristaux et non mentionnées jusqu'à maintenant dans ce livre sont curieusement celles qui tout à la fois ont été moins étudiées, sont moins bien comprises et, pourtant, semblent être celles qui ont, ou vont, déboucher sur des applications. Nous n'en donnerons ici qu'une liste brève et incomplète, en reportant au prochain chapitre leur analyse plus détaillée et la revue des connaissances expérimentales les concernant. Cependant, il est intéressant de noter que la description en solide d'amas « rigides » hiérarchisés permet, au moins qualitativement, de ne pas s'étonner outre mesure des comportements observés.

Les propriétés mécaniques par exemple sont essentiellement caractérisées par un comportement fragile à toute température jusque vers une centaine de degrés en dessous du point de fusion. La structure en amas hiérarchisés ne permet pas en fait de définir des systèmes de glissements simples et il est interdit de déformer les amas sous peine de déstabiliser la structure, d'où la fragilité. La rupture en traction des quasicristaux est, à cet effet, extrêmement instructive. Les deux surfaces de part et d'autre de la zone de rupture ne montrent aucune trace de fluage plastique et s'assemblent parfaitement comme un poinçon dans son empreinte. C'est habituellement ce qui est observé pour les faciès de fracture des solides à fortes liaisons atomiques directionnelles et où la diffusion des atomes est très lente, voire négligeable. Cependant, lorsque la température est assez élevée (entre 0,75 et 0,90 fois la température de fusion) pour permettre les sauts de phasons, la structure globale devient équivalente à des « grains » juxtaposés qui correspondent à des configurations de mêmes énergies à des sauts de phasons près. Les jonctions entre ces grains sont le lieu de sauts extrêmement rapides et nombreux ; ils constituent des zones « molles » permettant de grandes déformations de l'ensemble du matériau devenu « superplastique ».

Cette transition fragile → ductile s'accompagne d'un nombre élevé de manifestations expérimentales variées montrant que l'intégrité de la structure rigide en amas hiérarchisés n'est pas conservée : des sauts rapides d'atomes sont observés par diffusion quasi-élastique des neutrons ; on observe une transition diamagnétisme → paramagnétisme (Fig. 4.39) ; le diagramme de diffraction est profondément modifié avec une nouvelle répartition des intensités dans les pics ; la densité d'états de vibration s'élargit surtout vers les basses énergies (amollissement).

Certaines autres propriétés peuvent sans doute être attribuées plus justement à la surface qu'aux aspects structuraux à trois dimensions. Cette surface des quasicristaux, ou en tout cas de certains quasicristaux, semble être bénie des Dieux : elle est très dure (comparable aux aciers) et ne s'use pas facilement ; elle peut se révéler à frottement très doux dans certaines circonstances ; elle ne se corrode pas facilement (au point que le quasicristal AlPdMn reste brillant si on le chauffe à l'air jusqu'à 800 °C *s'il est parfait...* mais devient tout noir dans le

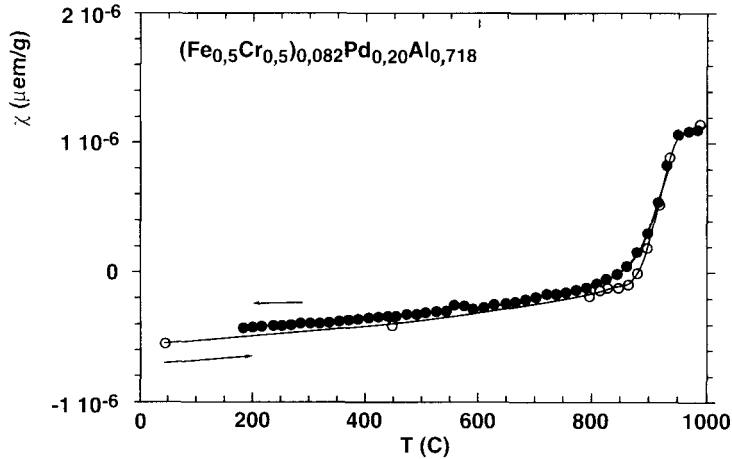


Fig. 4.39. Variation avec la température de la susceptibilité magnétique d'un quasicristal. On observe un passage réversible entre un état diamagnétique et un état paramagnétique environ 100 °C en dessous du point de fusion⁽²⁰⁾.

cas contraire) ; sa fragilité se « guérit » sous contrainte de compression ; la mouillabilité et l'adhésion organique sont très faibles. On peut ajouter que certains quasicristaux sont biocompatibles, c'est-à-dire qu'ils sont tolérés sans réactions néfastes lorsqu'ils sont placés à l'intérieur d'un organisme vivant.

L'ensemble de ces propriétés est une manifestation globale du fait que le matériau répugne à échanger quoique ce soit avec son environnement et se refuse à toute liaison par échange d'électrons et/ou d'atomes, comme il est bien normal pour un solide d'amas qui confine ses électrons et ses atomes en géométries stables pour exister. Interagir, pour un quasicristal, c'est accepter de se détruire ! Matière à philosopher !

5.2. Un mot du transport atomique

Les mécanismes de transport atomique par lacune ou/et interstitiels ne sont pas exclus *a priori* dans les quasicristaux. Mais on pense qu'un défaut spécifique devrait ici jouer un rôle prépondérant : il s'agit des sauts de phasons dont nous avons déjà parlé à plusieurs occasions. Pour illustrer le propos, considérons un morceau de chaîne de Fibonacci tel qu'il est représenté sur la figure 4.40.

(20) Boursier *et al.*, *C. R. Acad. Sci. Paris* **319** (1994) 409.

Supposons qu'un saut de phason inverse le premier couple $L-C$ en $C-L$ comme il est indiqué sur la figure. Ce saut, très court, est *a priori* facile. Mais il crée une séquence LLL sur sa droite. Cette séquence n'existe pas normalement dans la chaîne et peut donc être considérée comme instable. On peut l'éliminer soit en rebasculant le couple $C-L$ que l'on vient de créer, soit en inversant le second couple $L-C$ en $C-L$. La seconde opération génère en amont vers la droite une courte séquence instable que l'on efface par un nouveau saut de phason, et ainsi de suite. Le résultat net est un déplacement de la densité atomique vers la gauche de la chaîne ; il y a donc en principe possibilité de diffusion atomique par sauts de phasons, avec des barrières d'énergie très faibles à franchir.

Que dit l'expérience ? Deux choses *a priori* contradictoires, encore que les expériences soient encore une rareté dans ce domaine : (i) les mesures de fréquences de sauts par diffusion quasi-élastique des neutrons suggèrent une très grande mobilité atomique, comparable à celles habituellement observées dans les liquides ; (ii) les mesures macroscopiques ne révèlent qu'une diffusion atomique plutôt lente.

En fait, cette contradiction apparente n'est pas si extraordinaire que cela : dans beaucoup de solides moléculaires classiques, les sauts atomiques intramoléculaires sont fréquents et les sauts de molécule à molécule pratiquement inexistants. On peut penser qu'il en va de même dans les quasicristaux et pour les mêmes raisons : certains sauts intra-amas de base ou à leurs frontières peuvent être faciles et très fréquents ; ils ne déstabilisent pas la structure puisqu'ils conservent l'intégrité des blocs de base. Les sauts entre sites inflatés doivent se produire avec une fréquence qui décroît en proportion de l'inflation suivant une loi d'échelle. Le transport à longue distance se fait donc mal.

Dans les mesures « macroscopiques » de transport atomique, il y a aussi le problème de faire entrer l'élément diffusant dans le matériau en franchissant la barrière de la surface. Ce qu'on cherche à faire diffuser dans un quasicristal est en effet un des trois métaux qui le constitue. On dépose alors une fine couche de ce métal sur une des surfaces de l'échantillon et on mesure les pénétrations

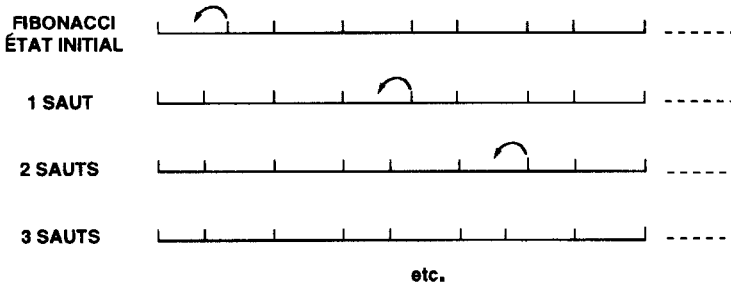


Fig. 4.40. Les sauts de phasons peuvent être à l'origine d'un transport atomique.

après des recuits plus ou moins longs à différentes températures. Mais il faut pour cela payer le prix, très élevé, qui consiste à extraire un atome de ses liaisons métalliques pour le plonger dans un système d'états localisés. Ce n'est pas si facile et rappelle l'exemple de la diffusion du fer dans le silicium. En effet, si on dépose du fer sur une surface de silicium, on a l'impression que la diffusion de Fe dans Si est impossible. Si on implante Fe en volume dans Si, la diffusion est très rapide à partir d'un mécanisme d'interstitiel. L'explication acceptée est que le Fe métallique ne peut s'échanger en surface avec un Si soumis à des liaisons covalentes ; cet atome Fe ne peut pas franchir davantage la surface pour occuper un site interstitiel car il devrait auparavant se transformer en Fe atomique. Par contre, si on implante un Fe atomique, il se met naturellement en position interstitielle où ses interactions avec le silicium ambiant sont faibles, ce qui lui laisse une grande liberté de déplacement. La situation pourrait être assez analogue pour la diffusion dans un quasicristal.

Enfin, les mécanismes par sauts de phasons doivent être étudiés plus en détails ; les calculs numériques sur des modèles à deux ou trois dimensions semblent montrer que les effets géométriques de corrélation pourraient bien les rendre inefficaces pour le transport atomique à grande distance. Les effets de corrélations, ou le facteur de corrélation géométrique, traduisent l'effet mémoire sur les sauts atomiques : après chaque saut, l'atome « se souvient » de la position qu'il vient de quitter et il y a une probabilité non nulle pour qu'il y revienne, soit immédiatement, soit après un circuit de quelques sauts. Ce facteur de corrélation est de l'ordre de 0,001 pour des structures icosaédriques (estimation de P. Kalugin) ; environ un saut de phasons sur 1000 pourrait participer au transport atomique. C'est dire autrement qu'ils sont surtout impliqués dans les sauts intra-amas.

5.3. Et les approximants ?

Les approximants ont souvent des propriétés voisines de celles de « leur » quasicristal. Leurs structures, pour ce qu'on en connaît, montrent qu'ils sont construits à partir des mêmes amas de base, ce qui est une justification de certaines similarités de comportement. Mais la hiérarchie (ou développement par inflation) s'arrête à une certaine échelle et la structure se complète alors par empilement périodique. Les approximants sont alors « un petit peu moins » ce que sont les quasicristaux, et ce d'autant plus qu'il s'agit d'approximants d'ordres moins élevés : un peu moins isolants, un peu moins résistants à la corrosion, *etc.*

La figure 4.41 sera à la fois la conclusion de ce chapitre, la transition vers le chapitre suivant... et une suggestion des choses qui restent à faire ou qu'il serait trop long de développer ici. Cette figure montre la conductivité électrique de plusieurs échantillons du système AlFeCu ; l'un est un cristal périodique de

composition proche de celle du quasicristal ; les autres sont des approximants et, à la limite de détection expérimentale, le quasicristal lui-même. Toutes les courbes $\sigma(T)$ sont parallèles et de pentes positives sauf celle du cristal « qui ne fait pas partie de la famille ». Mais les $\sigma(0)$ croissent lorsqu'on passe du quasicristal à ses approximants d'ordres décroissants ! On a envie d'en conclure que le mécanisme d'assistance thermique de la conductivité (allure des $\sigma(T)$) est le même pour toute la famille, et qu'il est typique de la famille puisqu'on ne le retrouve pas dans les « alliages étrangers » pourtant de mêmes compositions. Il s'agirait donc des sauts assistés tels que nous les avons décrits plus haut. La conductivité à 0 K ($\sigma(T)$) révèle l'apport de la périodicité, à différentes échelles, avec l'existence d'états étendus, dans une véritable zone de Brillouin d'autant plus large que la maille de l'approximant est petite. Dans cette philosophie, l'échantillon qualifié de quasicristal parfait, avec son $\sigma(0)$ de $100 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, n'est peut-être qu'un approximant d'ordre trop élevé pour être identifié par diffraction ?

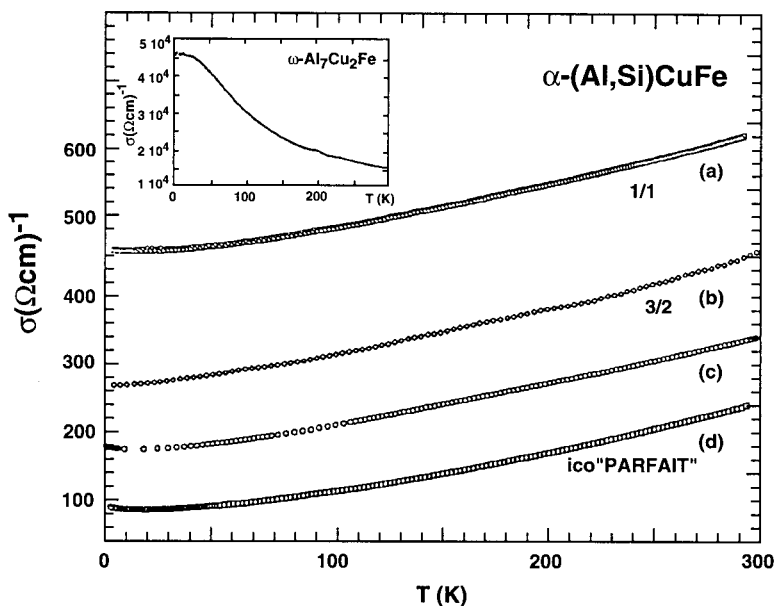


Fig. 4.41. Conductivité électrique des phases approximantes 1/1 (a) et 3/2 (b) et de deux phases icosédriques de AlFeCu. Dans l'encadré, la phase ω non approximante mais de composition voisine (permission de C. Berger).

Les quasicristaux, pour quoi faire ?

*« Ou, penchés à l'avant des blanches caravelles,
Ils regardaient monter en un ciel ignoré
Du fond de l'océan des étoiles nouvelles »*

José Maria de Heredia

1. Introduction

À quoi ça sert ? La question qui trop souvent justifie toute recherche, fut-elle la plus fondamentale ou la plus futile, s'applique aujourd'hui aux quasicristaux comme aux autres dons de la Nature ou à toute invention de l'esprit. Les quasicristaux vont-ils donc, douze ans après leur découverte, devenir des matériaux comme les autres ? Vont-ils servir le développement technologique ou plus simplement contribuer à notre bien-être quotidien ?

Ils quitteraient ainsi leur statut privilégié de composés modèles qui depuis un peu plus d'une décennie attire l'intérêt de nombreux chercheurs et fascine tous ceux qui sont sensibles à l'harmonie des formes, la raison des proportions et l'essence divine que les architectes et les géomètres de l'antiquité reconnaissaient au pentagone. Cette question, et d'autres qui lui sont connexes, nous est souvent posée. Elle l'est par des industriels, soucieux d'innovation ou enclins à protéger les acquis de leur technologie, qui voient dans les quasicristaux des concurrents éventuels. Elle l'est aussi par de nombreux scientifiques du monde industrialisé, où s'accélèrent maintenant les programmes de recherche sur la physique des quasicristaux et ses applications technologiques potentielles.

Ayant pris nous-mêmes une large part à l'étude de la structure et des propriétés des quasicristaux puis à la mise en évidence de leurs possibilités d'applications technologiques, nous avons pu ainsi constater combien le statut de ces matériaux s'est modifié au cours de ces dernières années. Au moment de leur découverte, les quasicristaux n'ont pas été perçus, loin s'en faut, comme des matériaux mais plutôt comme des composés exotiques dotés d'une structure bizarre qu'il fallait élucider au plus vite. Pour la plupart des cristallographes, comme nous l'avons exposé dès le premier chapitre, cette structure n'était d'ailleurs que le résultat d'un artefact, le maillage. De fait, les premiers

quasicristaux étaient des composés instables contenant beaucoup de défauts structuraux. La présence de ces défauts obscurcissait le décryptage de la structure mais cet obstacle a pu être largement contourné lorsque sont apparus les quasicristaux stables et surtout les magnifiques monocristaux qui ont autorisé la mise en œuvre d'études cristallographiques complètes.

À l'opposé de la spécificité structurale, le comportement thermodynamique des quasicristaux s'est révélé tout à fait classique, du moins pour les plus stables d'entre eux. Du point de vue de l'élaboration métallurgique, ces alliages quasicristallins sont donc des intermétalliques comme les autres. Cette constatation est plutôt encourageante si les quasicristaux doivent, à terme, servir à quelque chose car la fabrication industrielle des alliages intermétalliques est assez bien maîtrisée. Il est donc raisonnable, *a priori*, d'envisager une exploitation des quasicristaux dans la mesure où les connaissances déjà acquises sur les matériaux conventionnels et le faible coût des matières premières qui entrent dans leur composition militent en faveur de la faisabilité économique.

Un obstacle de taille a pourtant freiné quelque temps notre enthousiasme. Il s'agit de la fragilité mécanique de ces matériaux. Comme de nombreux autres intermétalliques, ils sont très durs à la température ambiante et n'offrent aucune ductilité permettant leur mise en forme comme il est possible de le faire avec les alliages métalliques habituels. Cet inconvénient majeur interdit encore aujourd'hui leur utilisation à l'état massif dans des applications mécaniques. En revanche, il est tout à fait possible d'en faire des revêtements de surface afin de découpler les fonctions : le substrat apporte la résistance mécanique tandis que le revêtement supporte les agressions superficielles. Cette solution est couramment adoptée pour la protection contre la corrosion, la résistance à la rayure, la réduction du frottement, la coloration superficielle, les revêtements anti-adhérents, *etc.*, dans de nombreux équipements d'usage quotidien. Comme nous le verrons plus loin, la plupart des applications des quasicristaux sont issues de la technique des dépôts épais qui a été présentée dans le chapitre 3. D'autres applications mettent en œuvre des films minces ou bien encore la précipitation de particules icosaédriques dans une matrice métallique. Des poudres de dimension nanométrique fournissent des catalyseurs de bon rendement et certains alliages icosaédriques forment d'excellents milieux de stockage de l'hydrogène. Or, les matériaux quasicristallins sont identifiables grâce à leurs caractéristiques cristallographiques. Par suite, il est simple de détecter leur mise en œuvre dans un dispositif, ce qui facilite la défense éventuelle des brevets. Ils sont relativement aisés à produire et d'un prix de revient suffisamment faible pour s'adapter aux contraintes de nombreux marchés, y compris du domaine grand public. Ce faisceau de caractéristiques réunit ainsi la plupart des conditions préalables à une innovation : performance, faisabilité industrielle et économique, protection industrielle.

Nous allons montrer dans ce chapitre que certaines des propriétés des quasicristaux pourraient convenir à des développements technologiques innovants. Pour cela, nous traiterons d'abord des propriétés mécaniques et tribologiques des alliages quasicristallins dont l'exposé est en rapport direct avec celui de leurs principales applications potentielles. D'autres applications suivront en relation avec les propriétés de surface qui pourtant sont loin d'être inventoriées en détail. À l'inverse, les propriétés de l'alliage massif sont beaucoup mieux connues, et quelques applications peuvent en résulter, à condition de maîtriser la production des quasicristaux à l'état massif. Ces deux constatations nous amèneront à esquisser quelques perspectives qui nous paraissent pertinentes en prolongement de cet ouvrage.

2. Les propriétés mécaniques

2.1. Dureté et fragilité

Les quasicristaux sont durs mais fragiles, du moins pour les températures inférieures à 500 ou 600 °C. C'est un fait d'expérience qui s'impose à l'élaborateur : les lingots se brisent au moindre choc thermique, les monocristaux volent en éclat en tombant du diffractomètre et les rubans faits par hypertrempe, pourtant si souples à l'état amorphe, se réduisent en poudre au premier essai de pliage. Ce tableau apocalyptique a longtemps fait douter d'une utilité quelconque des quasicristaux. C'est pour cette raison que leur première application s'est restreinte au domaine des dépôts superficiels. Pourtant, ce sont des matériaux semblables aux céramiques qui pourraient bénéficier des mêmes méthodes de mise en œuvre pour devenir performants. Nous y reviendrons plus loin.

La dureté d'un matériau est une notion relative : le diamant est le corps le plus dur qui soit, le talc et le beurre sont réputés mous (mais ce dernier, jamais assez en contact avec une biscotte !). Pour placer cette notion sur une base plus quantitative, on a recours à un essai normalisé qui consiste à enfoncer sous une charge connue un indenteur indéformable dans la surface du matériau. L'empreinte qu'il provoque renseigne sur la dureté du solide mais aussi sur d'autres caractéristiques mécaniques. L'essai le plus courant, appelé essai Vickers, utilise une pyramide de diamant, à base carrée et d'angle au sommet de 108°. Sous l'effet de la charge et après mise en équilibre, la déformation produite dans l'échantillon est la somme d'une composante élastique qui disparaîtra après le retrait de l'indenteur et d'une déformation plastique qui subsistera. Compte tenu de la géométrie de l'essai, la section plane de l'empreinte ne dépend pratiquement que de cette composante plastique alors que sa profondeur variera lorsque la charge sera retirée d'une quantité proportionnelle à la

contribution élastique, c'est-à-dire au module d'Young E . En mesurant cette profondeur résiduelle δ de l'empreinte ainsi que la longueur 2α de sa diagonale, on peut alors exprimer le rapport dureté H sur module d'Young E par :

$$\frac{H}{E} = -[2(1 - \nu^2)\gamma^2 \tan^{-1}\psi]^{-1}(\delta/\alpha)^2 + \tan^{-1}\frac{\psi}{2 - 2\nu^2} \quad (5.1)$$

où ν est le coefficient de Poisson du matériau, le demi-angle au sommet de la pyramide et $\gamma \approx 0,9$ un facteur *ad-hoc* qui tient compte de la bonne qualité des arêtes de la pyramide.

Le rapport δ/α peut être mesuré en observant l'empreinte sous différentes inclinaisons dans un microscope électronique à balayage ou éventuellement par des techniques de profilométrie de surface. Le coefficient de Poisson ν et le module E ainsi que les paramètres géométriques sont connus. On peut ainsi traduire la dureté de façon quantitative dans la même unité que le module d'Young (GPa), à condition de retenir que cette échelle n'a de valeur que pour l'essai Vickers. Par ailleurs, le rapport H/E représente la faculté du matériau à résister à un endommagement localisé puisqu'il traduit une compétition entre la trace irréversible laissée à la surface du matériau et son effacement dû au retour élastique. On montre⁽¹⁾ que ce nombre est d'autant plus élevé que le matériau est apte à dissiper l'énergie d'un impact.

Les valeurs représentatives de la dureté Vickers des quasicristaux s'échelonnent entre 7 et 12 GPa selon sa nature cristallographique et la présence ou non de joints de grains. Elle varie légèrement avec la direction cristallographique dans les monocristaux. Ainsi, on a $H = 12$ GPa sur la surface perpendiculaire à l'axe décagonal d'un monograin $\text{Al}_{63,5}\text{Co}_{16,4}\text{Cu}_{18,3}\text{Si}_{1,8}$ et $H = 9,5$ GPa sur une surface parallèle. De même, les faces d'ordre 2, 3 et 5 d'un monocristal $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ se distinguent légèrement du point de vue de la dureté (Fig. 5.1).

Lors d'un essai de compression, le module d'Young représente le rapport entre la contrainte appliquée et la déformation vraie dans le régime élastique. Il s'échelonne entre 70 et 200 GPa selon les échantillons quasicristallins, tout en dépendant essentiellement de la température (ce qui sera le sujet du prochain paragraphe). La détermination de H et E séparément donne les résultats reproduits sur la figure 5.2 pour trois matériaux classiques : l'aluminium métallique, l'alumine Al_2O_3 et le silicium polycristallins ainsi que pour l'approximant $\alpha\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$, une phase décagonale Al-Cu-Fe-Cr et la phase icosaédrique Al-Cu-Fe. Bien que les quasicristaux ne soient pas les matériaux les plus rigides ni les plus durs, ce sont eux qui offrent le meilleur compromis dureté/module élastique. Ce point explique vraisemblablement leur aptitude à bien résister au

(1) Bresson L., Lectures on Quasicrystals, déjà cité.

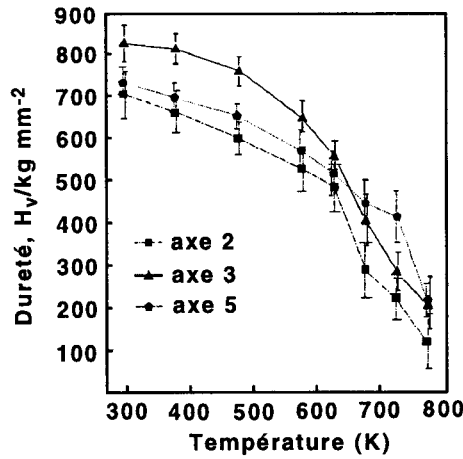


Fig. 5.1. Évolution avec la température de la dureté Vickers mesurée sur des facettes de monocristaux Al-Pd-Mn icosaédriques orientées perpendiculairement à des axes d'ordre 2, 3 et 5, respectivement (permission de A. Inoue, Sendai).

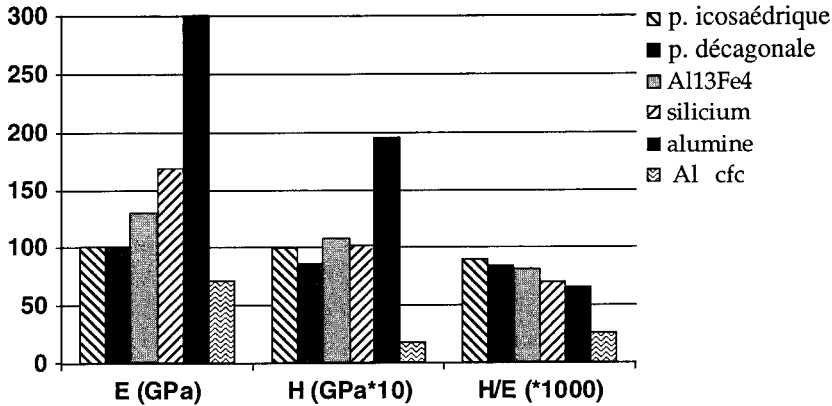


Fig. 5.2. Présentation comparative du module d'Young E , de la dureté Vickers H (les valeurs ont été multipliées par 10) et du rapport H/E (multiplié par 1000 pour la figure) dans trois matériaux cristallins et dans trois matériaux quasicristallins ou approximants.

frottement, car la charge est alors essentiellement locale comme nous le décrivons plus en détail dans le paragraphe 3.5.

Les constantes élastiques d'échantillons polycristallins de différentes phases icosaédriques ont pu être déterminées par une méthode de résonance. On obtient ainsi les coefficients de Lamé λ et μ qui relient selon la loi de Hooke

les composantes σ_{ij} du tenseur des contraintes aux composantes ε_{ij} du tenseur des déformations :

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \sum_n \varepsilon_{nn} + 2\mu \varepsilon_{ij} \quad (5.2)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker. Ces coefficients définissent les modules élastiques du solide, comme le module de rigidité :

$$B = \frac{3\lambda + 2\mu}{3}$$

et le coefficient de Poisson :

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (5.3)$$

d'où on déduit le module de cisaillement normalisé d'un matériau isotrope :

$$\frac{G}{B} = \frac{3(1 - 2\nu)}{2(1 + \nu)}. \quad (5.4)$$

Ce rapport traduit de quelle manière le matériau réagit à une déformation. Le module de rigidité mesure la résistance que le corps oppose à une déformation isotrope et correspond à la force des liaisons atomiques. Celles-ci ne changent pas de direction dans les solides de haute symétrie sous l'effet d'une sollicitation isotrope. Par contre, le module de cisaillement est associé aux changements de forme à volume constant et reflète ainsi l'effet directionnel des liaisons. Pour la plupart des métaux, le rapport G/B est petit (et par conséquent ν est grand) (Fig. 5.3). Ce résultat est à rapprocher bien entendu de la faible directionalité de la liaison métallique. Les semi-conducteurs en revanche sont beaucoup plus anisotropes de ce point de vue et présentent en effet de fortes valeurs de G/B (*i.e.* des valeurs de ν petites). Il est remarquable que les phases quasicristallines soient tout à fait comparables aux semi-conducteurs (Fig. 5.3). Cette conclusion va bien dans le sens du précédent chapitre qui insistait sur le caractère essentiellement non-métallique, presque ionique, de la liaison entre amas atomiques. On voit ici une évidence de la manifestation de cet effet dans le domaine des propriétés mécaniques. Nous allons bientôt en rencontrer une autre.

La fragilité correspond à l'incapacité d'un matériau à empêcher la propagation d'une fissure. Pour toutes sortes de raisons pratiques, il existe des amorces de fissures en grand nombre dans les matériaux soit aux joints de grains, soit dans la couche d'oxyde superficiel, soit encore parce que le contact avec l'atmosphère a provoqué des piqûres de corrosion, *etc.* Pour évaluer la fragilité de façon quantitative, on préfère créer une fissure de forme contrôlée, par exemple une fente elliptique de longueur $2l$ et de rayon r en fond de fissure. Sous l'effet d'une contrainte uniaxiale σ exercée à longue distance de la fissure,

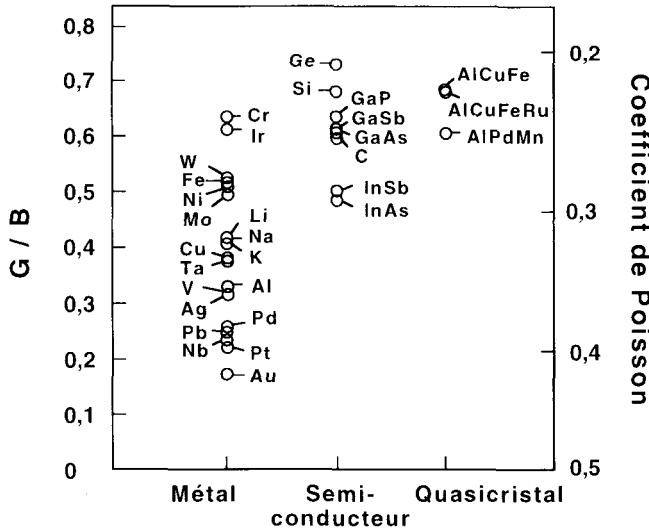


Fig. 5.3. Comparaison des modules de cisaillement normalisés, mesurés dans divers métaux, des semi-conducteurs et trois phases icosaédriques (permission de K. Tanaka, Kyoto).

le matériau développe une contrainte autour de la tête de la fissure :

$$\sigma_{R, \theta} = \frac{K f(\theta)}{(2\pi R)^{1/2}} \tag{5.5}$$

où R, θ sont des coordonnées polaires et $f(\theta)$ traduit la géométrie de l'expérience. Le facteur K , appelé facteur d'intensité de contraintes, représente le mode de propagation de la fissure. Il prend une valeur critique lorsque plus rien n'arrête le déplacement de la tête de la fissure. Ces essais, dits de tenacité, peuvent être quantifiés par un facteur d'intensité des contraintes K_C qui prend une valeur critique lorsque la fissure se propage sans obstacles. Le mode de rupture le plus fréquent correspond à une fissure dont les lèvres s'écartent en s'éloignant l'une de l'autre perpendiculairement à leur plan médian. Le facteur associé est noté K_{IC} .

Il apparaît des fissures qui émanent souvent des angles d'une empreinte Vickers si le matériau est fragile (Fig. 5.4). La longueur L de ces fissures permet d'estimer K_{IC} selon une loi telle que :

$$K_{IC} = P(\pi L)^{3/2} \tan 2\psi \tag{5.6}$$

où P est la charge appliquée à l'indenteur. Il ressort de ces mesures que les quasicristaux sont des matériaux extrêmement fragiles au voisinage de la température ambiante. En effet, on trouve $K_{IC} = 0,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ pour des monograins de phase icosaédrique AlPdMn. Cette valeur est d'un ordre de grandeur inférieure à celle de l'alumine et traduit à peu près la même fragilité que celle du

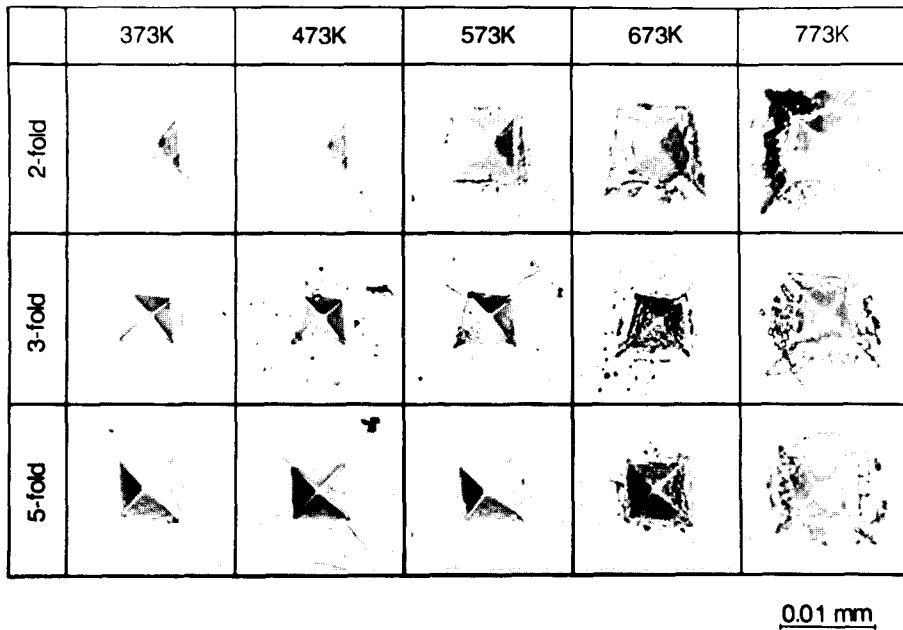


Fig. 5.4. Observations micrographiques d'empreintes Vickers pratiquées sur des monocristaux icosaoédriques AlPdMn orientés avec leurs surfaces perpendiculaires respectivement à des axes 2, 3 et 5 et maintenus aux températures indiquées en haut de la figure. Les fissures dues à la fragilité du matériau sont bien visibles à basse température tandis que la ductilité apparaît à haute température (permission de A. Inoue, Sendai, tous droits réservés).

silicium. Les phases icosaoédrique et décagonale polycristallines donnent une valeur un peu plus élevée : $K_{IC} = 1-1,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ mais qui reste bien en deçà de celle des alliages métalliques (20 à 100 $\text{MPa.m}^{1/2}$!). Par contre, lorsque la température s'élève au-dessus de 500 °C environ, on voit disparaître la fragilité (Fig. 5.4).

Les essais de compression traduisent le même phénomène. De fragile à basse température, le matériau devient ductile lors d'un chauffage au-dessus de 600 °C environ. Cette transformation, qui va justifier le prochain paragraphe, se déroule dans un intervalle de températures suffisamment restreint pour qu'on la qualifie de transition fragile-ductile (ou biscotte-brioche pour les gourmands !). Restons pour l'instant dans le domaine des basses températures, c'est-à-dire en dessous de 500 °C. Un essai de compression d'un monocristal donne un résultat très simple : la contrainte augmente linéairement avec la déformation et l'échantillon casse brutalement sans que se manifeste la moindre déformation plastique (Fig. 5.5, à gauche). La déformation atteinte au moment de la rupture est très faible, de l'ordre de 0,5 % ou moins. On peut l'augmenter cependant de façon significative dans les alliages polycristallins en introduisant des éléments bien choisis comme le bore (Fig. 5.5, à droite).

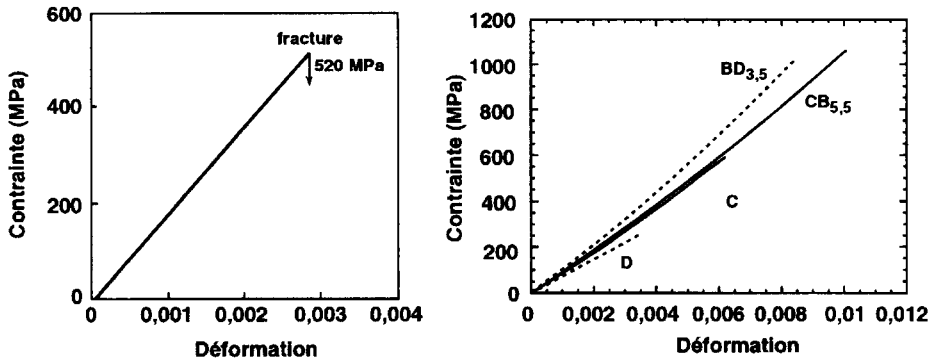


Fig. 5.5. Essais de compression à la température ambiante sur un échantillon de monocristal $i\text{-AlPdMn}$ (permission de A. Inoue, Sendai) et sur des alliages polycristallins icosaédriques $\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{24,5}\text{Fe}_{12}$ (D), $\text{Al}_{61,3}\text{Cu}_{23,6}\text{Fe}_{11,6}\text{B}_{3,5}$ ($\text{DB}_{3,5}$) ou décagonaux $\text{Al}_{67}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10,5}\text{Cr}_{10,5}\text{Si}_3$ (C) et $\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{8,5}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Si}_{2,5}\text{B}_{5,5}$ ($\text{CB}_{5,5}$).

Le gain sur la ductilité est directement lié à la multiplication des joints de grains dont la dimension diminue en présence de cette addition. Cet effet est encore renforcé dans le cas de l'alliage Al-Cu-Fe-Cr-B par la précipitation aux joints de grains de borures de chrome. La liaison entre ductilité et création de joints de grains est bien connue dans le domaine des céramiques. Elle a pu être étudiée directement sur des lames minces de quasicristal préparées pour la microscopie électronique par une technique d'amincissement spéciale, après avoir pratiqué une rangée d'indentations Vickers sur la surface d'un monocristal icosaédrique AlPdMn. La région traversée par le faisceau d'électrons est située à l'aplomb de la zone déformée lors de l'essai de dureté (Fig. 5.6). Clairement, le matériau n'est plus monocristallin dans cette région ; il consiste en un grand nombre de domaines quasicristallins de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres de diamètre. Le volume affecté a une forme conique qui se développe en profondeur sur environ cinq fois la profondeur de l'empreinte. Sa section en revanche correspond à celle de l'indentation. Ceci marque une différence avec les matériaux ductiles qui se déforment sur une zone hémisphérique qui entoure l'empreinte. La création de joints de grains lors de l'indentation est mise en évidence par les franges de Moiré qui révèlent l'existence de plusieurs cristaux superposés alors que l'échantillon est monocristallin à longue distance. Les dislocations ne semblent pas intervenir dans ce mécanisme. Il a été possible de détecter quelques fissures nanométriques séparant les grains mais les cristallites paraissent se ressouder immédiatement, en conservant leur désorientation et en retenant un fort niveau de contraintes. Le mécanisme de cette soudure à froid n'est pas élucidé pour l'instant mais il joue un rôle essentiel dans la bonne tenue à l'usure des quasicristaux (§ 3.4).

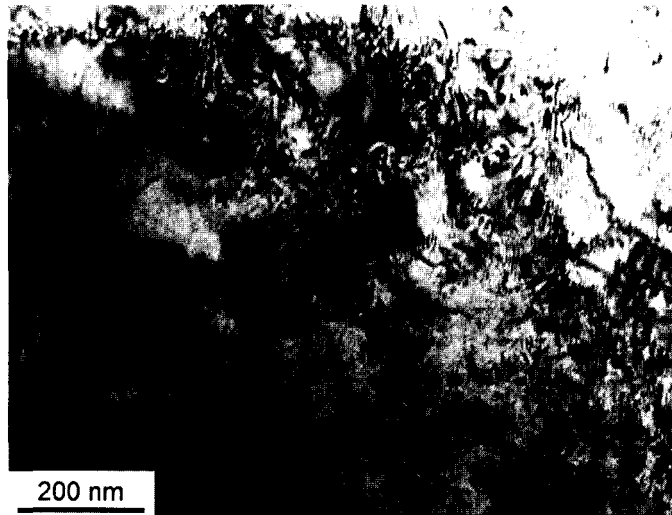


Fig. 5.6. Observation en microscopie électronique à transmission de la région déformée au-dessous d'une empreinte Vickers (charge 50 g) à la surface d'un monocristal $i\text{-Al}_{73}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_7$. Les zones de contraste flou, où se manifestent des franges de Moiré, correspondent au raccordement de plusieurs grains distincts. Aucune fissure n'est visible sur cette image. On peut les mettre en évidence ici et là en changeant les conditions d'observation (permission de M. Wollgarten et H. Saka, Nagoya, tous droits réservés).

2.2. Plasticité à haute température

À l'opposé de leur comportement fragile à basse température, les quasicristaux deviennent plastiques en approchant leur température de solidus. Ce changement s'installe assez brutalement dans un intervalle de températures étroit situé vers $0,8-0,9 T/T_{\text{solidus}}$. Cette température réduite T/T_{solidus} est plus élevée pour les monocristaux que pour les échantillons polycristallins mais elle est clairement identifiée pour tous les quasicristaux icosaédriques. Elle se manifeste aussi, de la même manière, pour les approximants comme la phase cubique $\alpha\text{-Al}_{55}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}\text{Si}_7$, approximant 1/1 de la phase icosaédrique $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$.

Les essais de compression pratiqués à température constante se présentent de la même façon pour l'ensemble des échantillons étudiés. On observe d'abord une augmentation essentiellement linéaire de la contrainte σ en fonction de la déformation ε imposée par la machine (Fig. 5.7). Ce régime élastique se poursuit jusqu'à une contrainte maximale σ_{max} où s'amorce le régime plastique. Le matériau commence alors un fluage caractérisé par une décroissance continue de la contrainte tandis que la déformation peut atteindre 100 % sans

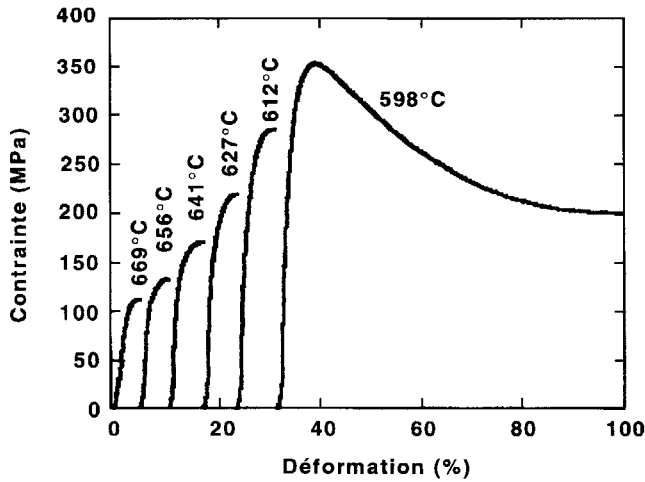


Fig. 5.7. Enregistrements représentatifs de la variation de la contrainte de compression en fonction de la déformation imposée à différentes températures à des échantillons de phase α -AlCuFeSi. Les courbes sont décalées par rapport à l'origine pour la clarté de la présentation. Elles ont été corrigées de l'effet de déformation du montage expérimental (permission de L. Bresson, Vitry).

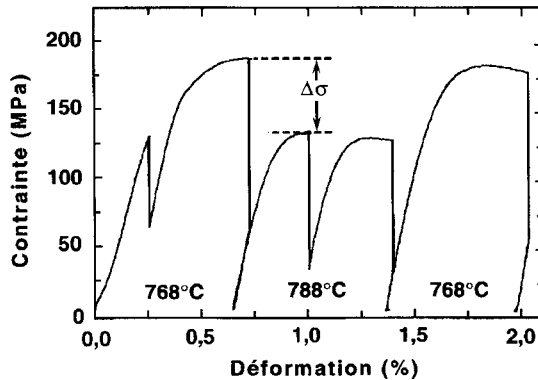


Fig. 5.8. Exemple d'expérience de relaxation de la contrainte de compression exercée sur un monocristal i -AlPdMn lors d'une déformation à taux contrôlé $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Les changements de température occasionnent une variation $\Delta\sigma$ de la contrainte d'écoulement (permission de K. Urban, Jülich).

fracture de l'échantillon. L'absence de tout écrouissage est remarquable. Des expériences de relaxation de la contrainte peuvent être appliquées au même échantillon en contrôlant le taux de déformation $\dot{\epsilon} = 1/\epsilon \text{ d}\epsilon/\text{d}t$ et en faisant varier la température (Fig. 5.8).

La contrainte maximale atteinte lors des essais de compression dépend de la température et bien entendu du matériau. Il est intéressant de rappeler tout

d'abord qu'elle est peu inférieure à la limite à la rupture observée à température ambiante lorsque la plasticité commence à apparaître. Ensuite, elle décroît rapidement lorsque la température s'élève. La figure 5.9 présente à gauche la variation de σ_{\max} avec la température relevée pour des échantillons de phases icosaédrique $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ et cubique $\alpha\text{-AlSiCuFe}$. À titre de comparaison, la température a été rapportée pour chaque type d'échantillon respectivement aux températures de solidus des phases. Les valeurs atteintes par σ_{\max} sont similaires pour les deux phases. Le domaine plastique est clairement identifié au-dessus de $T/T_{\text{solidus}} = 0,84$. Lorsque la température décroît au-dessous de cette limite, la phase $i\text{-AlCuFe}$ présente une augmentation rapide de σ_{\max} qui n'a pas été observée avec l'autre phase. Ce changement de pente ne se manifeste pas non plus avec des monocristaux de phase icosaédrique $i\text{-AlPdMn}$ (Fig. 5.10, en haut). Il marque la fin du comportement fragile des quasicristaux $i\text{-AlCuFe}$ lors d'une transition abrupte, style « biscotte-brioche », alors que les autres matériaux passent plus lentement dans l'état plastique en commençant à plus basse température.

Classiquement, on rend compte du fluage des matériaux en admettant que la déformation plastique se produit sous l'effet d'une contrainte de cisaillement dans un volume apparent V^* dès lors que le mécanisme qui produit la déformation a atteint une enthalpie d'activation ΔH . La contrainte associée est

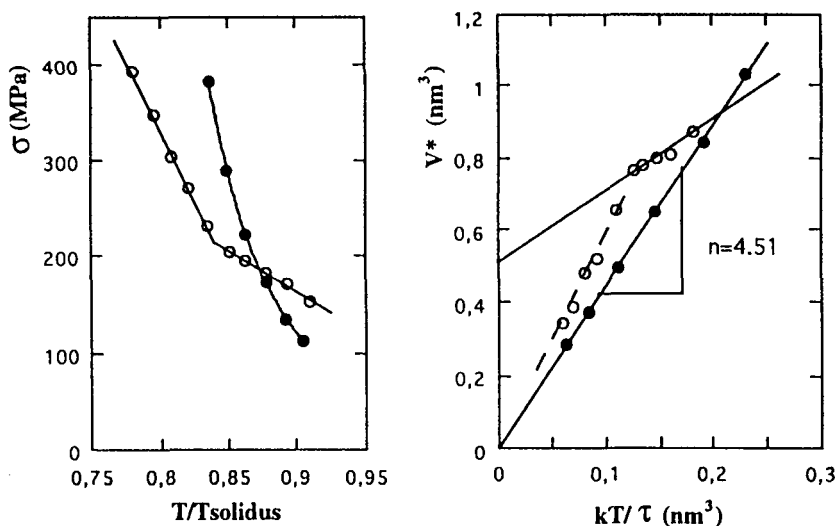


Fig. 5.9. À gauche, contrainte maximale supportée avant déformation plastique par des échantillons de phase icosaédrique $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ (○) et cubique $\text{Al}_{55}\text{Si}_7\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ (●). La température est rapportée à la température de solidus de chaque matériau. À droite, variation du volume d'activation apparent V^* avec kT/τ pour les mêmes échantillons (permission de L. Bresson, Vitry).

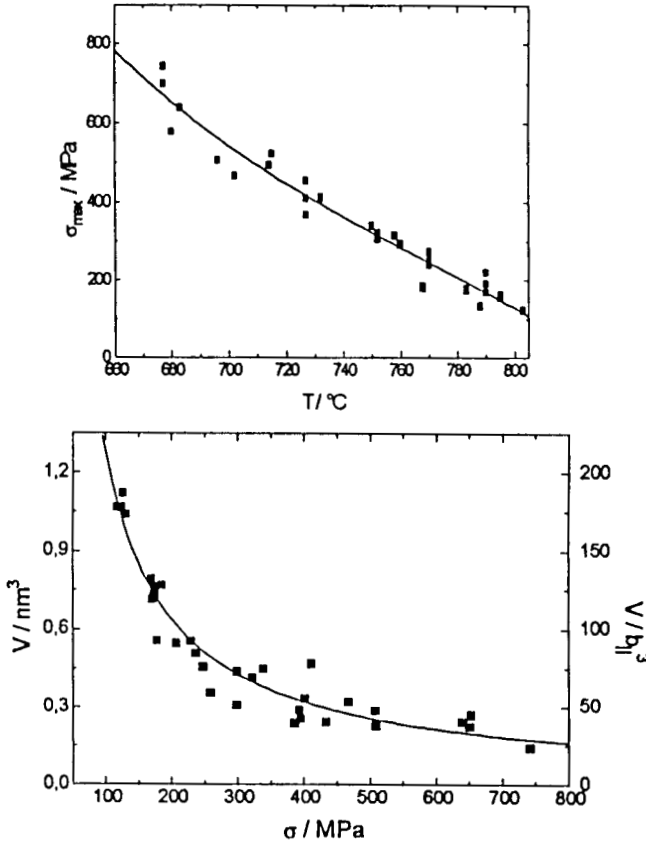


Fig. 5.10. Comme sur la figure 5.9 mais pour des monocristaux icosaédriques $Al_{70.5}Pd_{21}Mn_{8.5}$: en haut σ_{max} en fonction de la température et en bas, variation de V^* avec la contrainte appliquée (permission de K. Urban, Jülich).

appelée la cission critique τ . Elle est reliée géométriquement à σ_{max} , comme l'indique la figure 5.11, par :

$$\tau = \sin \chi \sin \lambda \sigma_{max} \tag{5.7}$$

où $s = \sin \chi \sin \lambda$ est appelé le facteur de Schmid. Dans des matériaux très isotropes comme ceux qui nous intéressent ici, on a $\chi = \lambda = 45^\circ$ et donc $s = 1/2$.

Lors d'un essai de relaxation de contrainte, la cission diminue avec la durée de maintien sous contrainte comme :

$$\Delta\tau = \frac{kT}{V^*} \ln \left(1 + \frac{t}{t_0} \right) \tag{5.8}$$

où t_0 est une donnée expérimentale qui varie selon la vitesse avec laquelle la machine de compression transmet la déformation à l'échantillon.

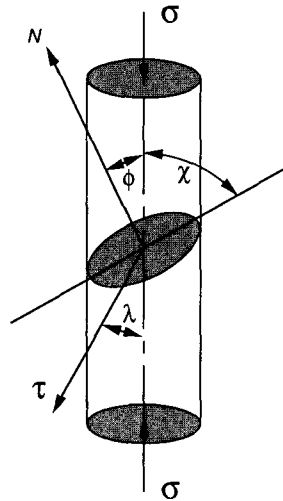


Fig. 5.11. Relation entre la contrainte appliquée σ et la cisssion critique τ qui provoque la déformation plastique de l'échantillon.

Le volume d'activation apparent V^* varie comme :

$$V^* = V_0 + \eta \frac{k_B T}{\tau} \quad (5.9)$$

où V_0 est le volume dans lequel le travail $-\tau V_0$ effectué par la cisssion critique contribue à la variation d'énergie libre $\Delta Q(\tau)$ du système. La figure 5.9 montre que V^* varie bien de façon linéaire avec $k_B T/\tau$. Pour la phase α -AlSiCuFe, on trouve $V_0 = 0$ et $n = 4,5$ tandis que la phase i-AlCuFe nécessite deux représentations. À basse température on a $V_0 = 0$ également, $n = 6$, et à haute température $V_0 = 0,51 \text{ nm}^3$ (ce qui représente le volume occupé par 36 atomes) et $n = 2$. Dans les phases i-AlPdMn, on observe aussi que V^* est une fonction hyperbolique de τ et donc de σ (partie inférieure de la Fig. 5.10) et on trouve que $V_0 \approx 0,1 \text{ nm}^3$.

L'enthalpie d'activation apparente ΔH est reliée à V^* par :

$$\Delta H = -T V^* \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)_\varepsilon \quad (5.10)$$

de telle sorte que

$$\Delta W = \tau V^* \quad (5.11)$$

est la part d'énergie d'activation apportée à la déformation plastique par la cisssion critique.

Les grandeurs introduites par les relations (5.10) et (5.11) sont reproduites sur la figure 5.12 pour les phases i-AlCuFe, α -AlSiCuFe et i-AlPdMn. Pour cette

dernière, ΔH varie linéairement avec la température et on a bien $\Delta(T = 0 K) = 0$. On trouve des valeurs assez proches de celles de la phase α . En revanche, la phase *i*-AlCuFe montre des valeurs plus faibles et réparties en deux ensembles selon que le matériau est fragile ou ductile. Le travail τV^* est de l'ordre de 0,4 eV. Il est largement inférieur à ΔH qui prend ses valeurs entre 5 et 7 eV pour la phase α -AlSiCuFe comme pour les monocristaux *i*-AlPdMn. Des valeurs moins élevées sont obtenues pour la phase *i*-AlCuFe dans le régime ductile ($\Delta H \sim 2-3$ eV) alors que ΔH vaut près de 5 eV juste avant la transition depuis la région fragile. Pour ce matériau, il semble donc que les mécanismes de la déformation ne sont pas identiques à basse et à haute température.

Dans le domaine ductile en revanche, il apparaît que tous les matériaux étudiés présentent les mêmes caractéristiques. L'enthalpie d'activation de la déformation plastique est toujours grande par rapport à celle du transport atomique (voir Chap. 3, § 6.1) sauf pour *i*-AlCuFe où elles sont voisines. On

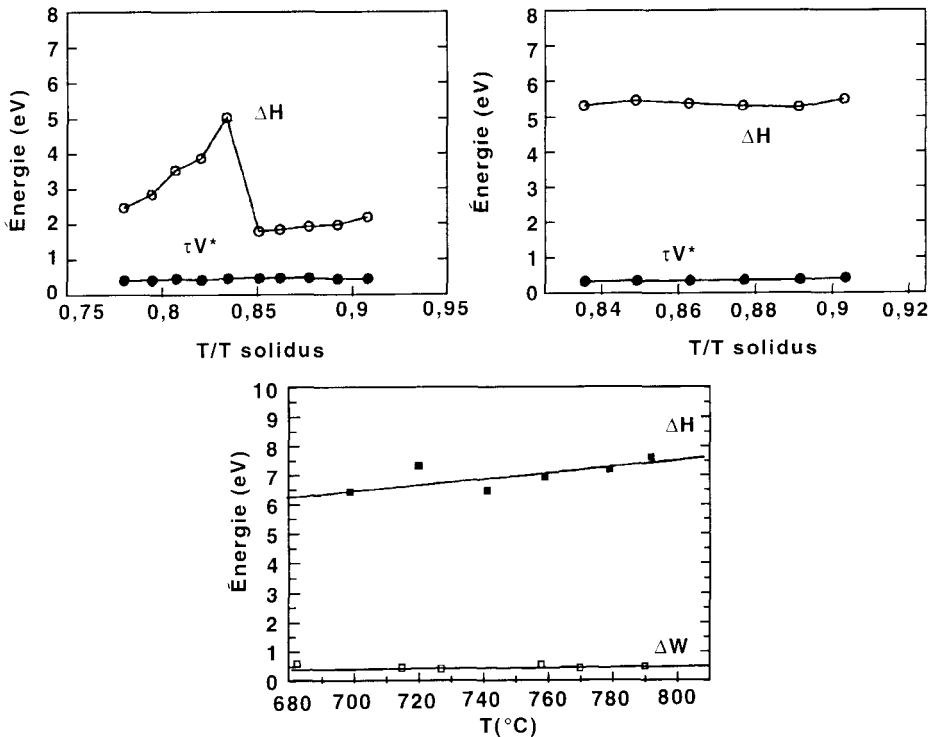


Fig. 5.12. Enthalpie d'activation apparente ΔH et travail apparent de la cisssion critique $\Delta W = \tau V^*$ mesurés pour *i*-AlCuFe (à gauche), α -AlSiCuFe (à droite) et *i*-AlPdMn (en bas) en fonction de la température (permission de L. Bresson, Vitry et K. Urban, Jülich).

peut en déduire que la déformation plastique n'est pas seulement activée par la diffusion à longue distance. Cette hypothèse est renforcée par l'énorme volume d'activation apparent associé à la déformation. On constate par exemple que V^* est plus de 100 fois plus grand que le volume $b_{//}^3$ caractéristique des dislocations produites dans les monocristaux i-AlPdMn lors de l'essai de relaxation (Fig. 5.10). Nous reviendrons sur ce point dans le prochain paragraphe. Il dépend aussi fortement de la contrainte appliquée. Ces données sont cohérentes si on admet que la déformation est provoquée par le glissement de dislocations et qu'elle est contrôlée par des obstacles qui gênent ce mouvement. Nous allons d'abord nous intéresser aux dislocations avant de revenir aux obstacles.

2.3. Le mécanisme de la déformation

Comme dans les cristaux normaux, la déformation plastique à haute température est véhiculée par une forte densité de dislocations. Bien que les sources des dislocations n'aient pas encore été clairement identifiées, il a été possible de vérifier par microscopie électronique que la déformation provoque une multiplication très importante du nombre des dislocations (Fig. 5.13) puis d'étudier leur déplacement en les observant directement dans le microscope⁽²⁾. La localisation d'une dislocation dans une lame mince observée au microscope électronique à transmission est possible lorsqu'elle est le siège d'un contraste interférentiel entre la zone de l'échantillon déformée par la présence de la dislocation et les régions éloignées où cette déformation s'est évanouie. Ce contraste disparaît classiquement lorsque la direction du vecteur de diffraction \mathbf{G} et le vecteur de Burgers de la dislocation sont perpendiculaires :

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{B} = 0. \quad (5.12)$$

Pour les phases icosaédriques, ces vecteurs existent dans l'espace complet à six dimensions et l'équation (5.12) s'écrit de façon détaillée comme :

$$\mathbf{G}_{//} \cdot \mathbf{b}_{//} + \mathbf{G}_{\perp} \cdot \mathbf{b}_{\perp} = 0 \quad (5.13)$$

à partir de leurs composantes respectives sur les espaces physique et complémentaire.

La disparition du contraste peut donc être le résultat soit d'une extinction forte lorsque :

$$\mathbf{G}_{//} \cdot \mathbf{b}_{//} = \mathbf{G}_{\perp} \cdot \mathbf{b}_{\perp} = 0 \quad (5.14)$$

(2) Wollgarten M. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **71-4** (1993) 549 ; ICQ5, op. cité à la fin de l'ouvrage.



Fig. 5.13. Observation par microscopie électronique en champ clair de la multiplication des dislocations dans un monocristal icosaédrique $Al_{70}Pd_{21}Mn_9$ déformé plastiquement à 750 °C. L'image du haut a été prise avec un échantillon chauffé à 750 °C mais n'ayant subi aucune déformation. Seules quelques rares dislocations sont visibles. L'image du bas vient d'un échantillon après 25 % de déformation. Les dislocations sont extrêmement nombreuses et sont réparties de façon homogène dans toute la zone étudiée (plusieurs micrographies sont assemblées pour couvrir un plus grand champ d'observation) (permission de K. Urban, Jülich, tous droits réservés).

soit d'une extinction faible si :

$$\mathbf{G}_{//} \cdot \mathbf{b}_{//} = -\mathbf{G}_{\perp} \cdot \mathbf{b}_{\perp}. \quad (5.15)$$

Ces deux types de disparition de contraste ont été clairement identifiés comme le démontre la figure 5.14. La micrographie en (a) révèle des dislocations bien visibles dans une lame mince de phase $i\text{-AlPdMn}$ déformée. Le contraste de cette image est obtenu à partir de la tache $(1/2 ; 3/-5 ; -2/-3)$.



Fig. 5.14. Images en champ clair d'une lame mince de monocristal $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$ contenant des dislocations (en face des flèches blanches). En (a), ces dislocations sont visibles mais elles s'effacent en (b) et (c) car la condition d'extinction forte est satisfaite par le choix des vecteurs de diffraction respectifs (voir le texte). De même, un autre choix de vecteur de diffraction conduit à l'extinction faible comme en (d) et (e) (permission de K. Urban, Jülich, tous droits réservés).

D'autres sélections de taches comme $(2/3 ; -1/-2 ; -1/-1)$ en (b) ou $(3/5 ; -2/-3 ; -1/-2)$ en (c) satisfont la condition d'extinction forte (Éq. (5.11)) qui efface les dislocations. De la même façon, on peut les faire disparaître selon l'équation (5.12) en (d) avec la tache $(0/0 ; 2/4 ; 0/0)$ ou en (e) avec $(0/0 ; 4/6 ; 0/0)$.

Il est relativement facile d'identifier les deux composantes du vecteur de Burgers d'une dislocation. On trouve ainsi que plus de 90 % des dislocations ont leur vecteur de Burgers aligné selon une direction d'ordre 2 dans l'espace à 6 dimensions. La plus fréquemment observée a une composante $\mathbf{b}_{//} = \mathbf{a} (2/\bar{1}; \bar{3}/2; \bar{1}/1)$ dans $E_{//}$ avec $a = 2,4 \text{ \AA}$, ce qui donne un module du vecteur de Burgers $b_{//} = 1,83 \text{ \AA}$ dans l'espace physique.

Les autres dislocations, beaucoup plus rares, ont des vecteurs de Burgers alignés selon des axes 5 ou des axes 3 mais qui ne correspondent pas à un vecteur de l'hyper-réseau. Ces dislocations sont donc partielles. La densité de dislocations, toutes catégories confondues, augmente brutalement au début de la déformation puis sature avant de diminuer aux grandes déformations (Fig. 5.15). Ces dislocations définissent les plans de glissement facile qui sont bien des plans denses comme dans les cristaux à empilement compact. On identifie ainsi les plans perpendiculaires aux axes d'ordre 5 et les directions de glissement sont le long d'axes d'ordre 2.

L'énergie élastique de chaque dislocation se répartit entre l'espace physique, où elle déplace des atomes de leur position d'équilibre comme le feraient des phonons, et l'espace complémentaire où elle induit des sauts de phasons. Pour

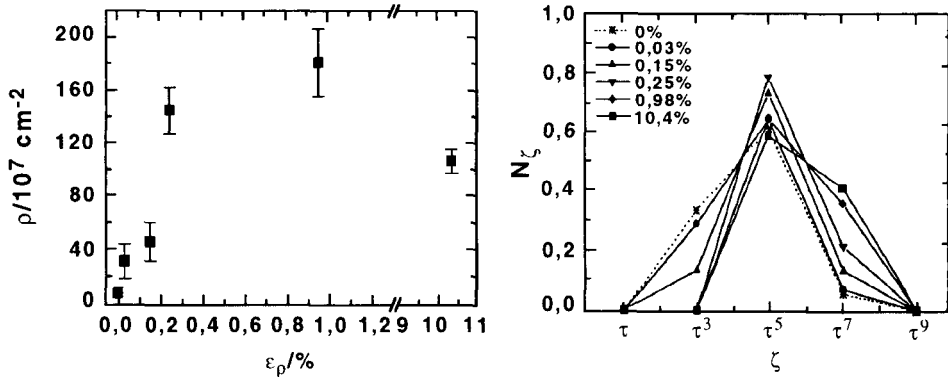


Fig. 5.15. Évolution de la densité de dislocations avec la déformation plastique appliquée à $760 \text{ }^\circ\text{C}$ à des monocristaux *i*-AlPdMn (à gauche). L'échantillon à $\varepsilon = 0$ correspond au monocristal juste après élaboration mais porté à $760 \text{ }^\circ\text{C}$. À droite, on a représenté la fréquence d'occurrence des dislocations de vecteur de Burgers selon un axe 2 et caractérisées par un taux d'accommodation de la déformation ξ donné pour différentes valeurs de la déformation plastique.

qualifier ces deux contributions l'une par rapport à l'autre, on définit un paramètre d'accommodation de la déformation propre à chaque dislocation :

$$\xi = \frac{|\mathbf{b}_\perp|}{|\mathbf{b}_\parallel|} = \tau^n \quad (5.16)$$

qui s'écrit toujours comme une puissance entière de τ . L'exposant n est impair pour les dislocations dont le vecteur de Burgers est selon un axe 2 et pair pour les autres types de dislocations. L'histogramme de ξ présente un maximum accentué pour τ^5 , ce qui désigne la dislocation la plus abondante, et il se déplace vers des valeurs plus élevées de ξ lorsque la déformation plastique est plus importante (Fig. 5.15, à droite). Ce résultat traduit simplement le fait que les fortes déformations sont véhiculées par des dislocations qui imposent des sauts de phases de plus en plus importants. L'énergie qui leur est affectée est aussi de beaucoup supérieure à la contribution de type phonon (car $\tau^5 \approx 11,1$). La dissipation de cette énergie affecte un volume dont l'ordre de grandeur est b_\parallel^3 , soit environ 100 fois moins que le volume d'activation apparent (Fig. 5.10). Différents auteurs (et en particulier K. Urban, NHQ5, sous presse) ont conclu de cette observation, ainsi que de la grande valeur de l'enthalpie d'activation, que le taux de déformation plastique des quasicristaux icosaédriques est contrôlé par des obstacles qui limitent la mobilité des dislocations.

2.4. La mobilité des défauts

La vitesse v de déplacement des dislocations peut être estimée à partir de la relation d'Orowan :

$$\dot{\epsilon}_{\text{pla}} = \rho v b_\parallel s \quad (5.17)$$

où ρ est la densité de dislocations dans le milieu qui se déforme plastiquement au taux $\dot{\epsilon}_{\text{pla}}$. Avec les données de la figure 5.15 et sachant que le taux de déformation a été fixé à 10^{-5} s^{-1} , on trouve une vitesse de déplacement de l'ordre de 10^{-7} m.s^{-1} . Cette vitesse est semblable à ce qui est mesuré dans d'autres matériaux. Elle peut être déduite d'une observation directe dans un microscope électronique. Il faut pour cela préparer tout d'abord une zone amincie dans une lame du quasicristal et la placer en traction dans l'axe du faisceau électronique d'un microscope à très haute tension tout en chauffant à la température choisie. Nous allons pudiquement négliger les difficultés expérimentales que cette étude suppose pour ne nous intéresser qu'aux résultats.

La mise en traction de la lame mince provoque l'apparition de dislocations qui se déplacent dans le champ de l'image. Leur distribution est inhomogène, certaines régions sont surpeuplées alors que d'autres sont pratiquement vides. Les vitesses de déplacement mesurées s'échelonnent entre $2 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ et $1,2 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$, en bon accord avec la valeur prédite. Ce mouvement est

continu, visqueux et ne procède pas par sauts successifs. Il laisse dans sa trace des défauts de phases en petit nombre.

La simulation numérique permet de mieux visualiser ce mécanisme à l'échelle atomique même s'il faut admettre que les simplifications indispensables pour la rendre opérationnelle peuvent être la source de sérieuses confusions. La première de ces hypothèses consiste à rendre périodique l'échantillon numérique (voir Chap. 3, § 3.1) en supposant que les propriétés au cœur de l'agrégat ne sont pas influencées par les bords dès lors que la période est très grande devant la portée des interactions. En principe, cet artifice n'est pas légitime pour une dislocation dont l'existence peut être détectée à toute distance par un circuit de Burgers qui l'entoure (Fig. 5.16). On préfère quelquefois abandonner cette commodité pour travailler avec des amas à bords libres mais il est ensuite très difficile de contrôler la forme et la densité, donc la pression, à l'intérieur de l'échantillon. Deuxièmement, il faut connaître l'énergie du système pour déplacer les atomes vers leur position d'équilibre et par conséquent disposer de potentiels de paires (pour simplifier). Les potentiels pratiques, type Lennard-Jones, sont largement irréalistes et il convient toujours de bien vérifier que les conclusions de la simulation correspondent à quelque réalité expérimentale.

En dépit de ces attendus, la simulation numérique a fourni des renseignements précieux sur le mouvement des dislocations et la propagation des fissures dans des modèles atomiques aperiodiques (H.R. Trebin, op. cités à la fin de l'ouvrage). En accord avec l'expérience, elle a montré que la déformation

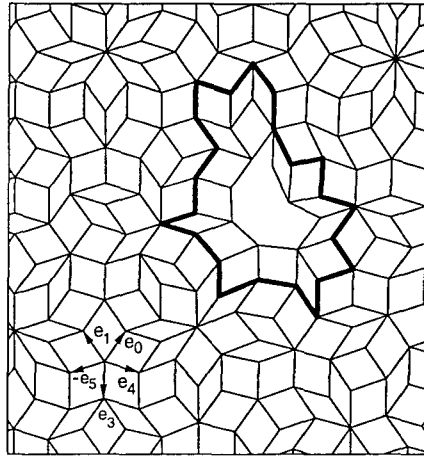


Fig. 5.16. Circuit de Burgers permettant de localiser une dislocation dans un pavage de Penrose à trois dimensions. On a représenté un plan du pavage vu selon un axe 5 pris le long du vecteur unitaire e_2 . La ligne de dislocation est perpendiculaire à ce plan. La fermeture d'une ligne qui entoure la dislocation donne le vecteur de Burgers, ici $b = \sum_{i \in \text{plan}} e_i = e_0$ (permission de H.R. Trebin, Stuttgart).

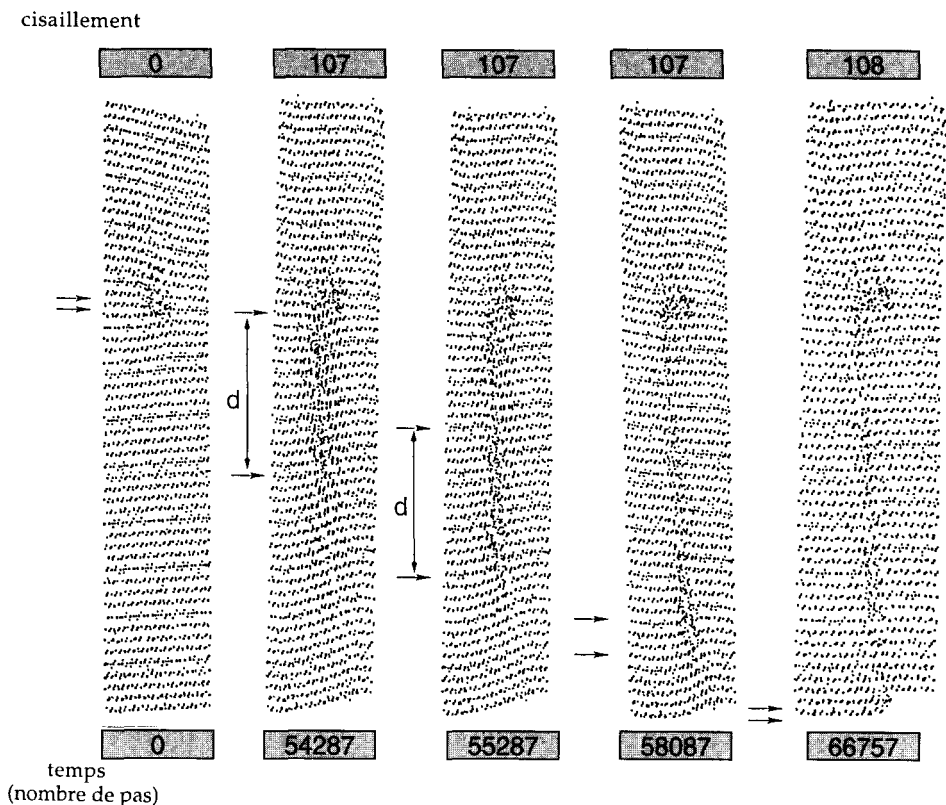


Fig. 5.17. Vue d'un plan perpendiculaire à un axe 5 extrait d'un échantillon numérique de structure icosaédrique. La simulation est effectuée en bords libres avec des potentiels de paires type Lennard-Jones. La relaxation des coordonnées atomiques est faite avec un pas de temps très court (en bas) selon un algorithme de dynamique moléculaire. Un cisaillement est appliqué régulièrement à cet ensemble (en haut) pour imposer la déformation. On a créé un dipôle de dislocations (marquées par des flèches) à l'étape initiale. Ce dipôle s'écarte d'une distance d , qui reste ensuite constante à mesure que le dipôle se déplace vers le bas. Il subsiste à l'arrière une traînée de défauts qui forment une ligne de fautes d'empilement. Lorsque les dislocations atteignent la frontière inférieure de l'amas pour disparaître, leur distance de séparation diminue à cause de la tension de surface qui maintient l'échantillon. La déformation macroscopique qui subsiste marque l'émergence de la ligne de défauts (permission de H.R. Trebin, Stuttgart).

provoque la création de dipôles de dislocations (Fig. 5.17) qui glissent le long des plans denses (pour cette simulation, il s'agissait de plans d'ordre 2 comme dans AlLiCu). La direction du glissement est perpendiculaire à la contrainte de cisaillement tandis que le vecteur de Burgers lui est parallèle. Ce mouvement des dislocations laisse derrière lui une paroi de fautes d'empilement (Fig. 5.18 en bas) qui finit par canaliser les nouvelles dislocations et émet des paires de dislocations secondaires. Ces défauts de phase contribuent à de la diffusion

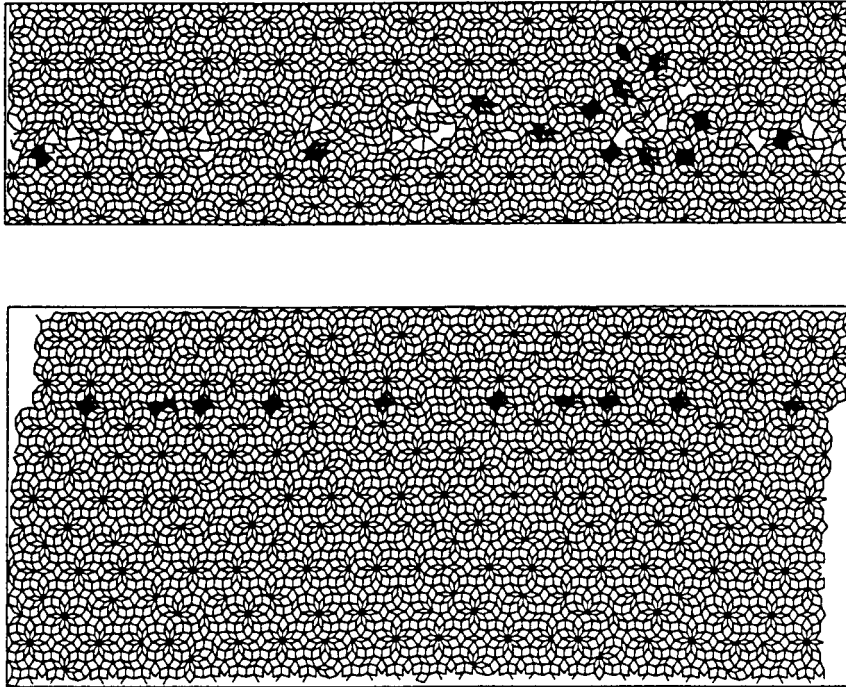


Fig. 5.18. Simulations numériques du glissement des dislocations effectuées à basse température (en bas) et à plus haute température (en haut). Les fautes d'empilement d'abord confinées dans une paroi de phasons ont tendance à envahir une région plus large sous l'effet de l'élévation de température, source de diffusion atomique (permission de H.R. Trebin, Stuttgart).

atomique et la paroi observée à basse température s'élargit en une région de déformation plastique à plus haute température (Fig. 5.18 en haut). La création de plans de glissement provient ainsi de l'affaiblissement des liaisons interatomiques liées aux innombrables défauts de phason.

On peut également simuler la propagation des fissures en utilisant les mêmes techniques numériques. Pour l'instant, les résultats ne concernent que des pavages du plan, moins consommateurs en temps de calcul. Là aussi, la réalité physique doit être caricaturée par des potentiels et des configurations atomiques simplistes mais les conclusions du modèle s'accordent bien avec les faits expérimentaux.

Le pavage du plan qui est considéré est appelé pavage binaire parce qu'il porte deux types d'atomes, des gros et des petits sur la figure 5.19, dont les liaisons constituent un réseau aperiodique décagonal. On définit les profondeurs des potentiels de sorte que l'énergie de la liaison hétéro-atomique est double de celles des liaisons homoatomiques. Ceci renforce considérablement

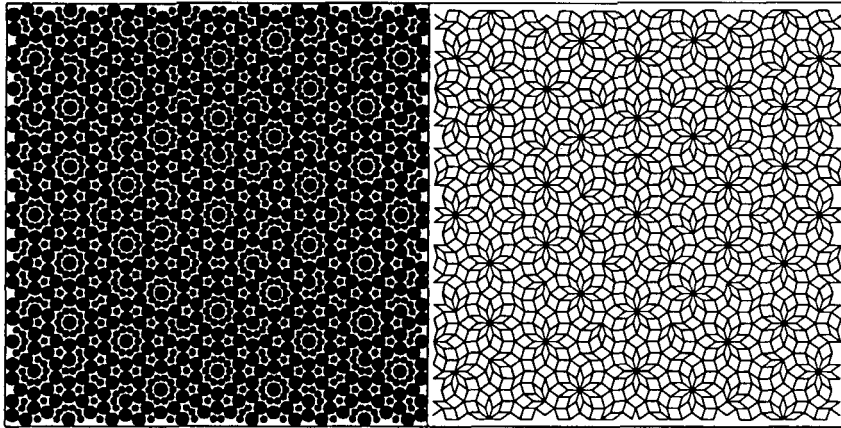


Fig. 5.19. Pavage binaire du plan à l'aide de deux espèces atomiques distinctes arrangées de manière aperiodique pour former un réseau de liaisons de paires de symétrie décagonale (à droite). Les amas décagonaux complets (à gauche) correspondent aux regroupements de dix losanges étroits à droite (permission de H.R. Trebin, Stuttgart).

la stabilité des amas dont la symétrie décagonale est complète. Il est possible de construire ainsi un échantillon numérique de forme rectangulaire, de très grande longueur devant la largeur $2b$ (Fig. 5.20). D'un côté, on découpe une fente triangulaire à mi-largeur. Soit L l'extension longitudinale de cette fissure. Si on éloigne les grands côtés de l'échantillon d'une quantité Δ , la fissure aura tendance à se propager quand l'énergie de surface γ_s de ses deux lèvres sera équilibrée par la diminution de l'énergie élastique⁽³⁾.

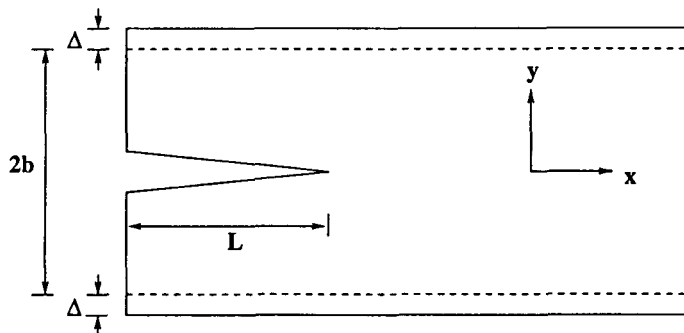


Fig. 5.20. Géométrie de l'échantillon numérique pour la simulation de la propagation des fissures.

[3] Griffith A.A., *Philos. Trans. Roy. Soc. Lond.* **221A** (1921) 163.

Très loin de la fissure, les composantes du tenseur des contraintes s'écrivent :

$$\sigma_{yy} = \frac{E}{1 - \nu^2} \frac{\Delta}{b} \quad (5.18)$$

$$\sigma_{xx} = \nu \sigma_{yy}$$

(tous les paramètres ont déjà été introduits). La densité d'énergie élastique par unité de surface est :

$$w = \frac{1}{2} \frac{E}{1 - \nu^2} \left(\frac{\Delta}{b} \right)^2 \quad (5.19)$$

qui baisse d'une quantité $g = 2bw$ si L augmente d'une unité de longueur. Le critère de Griffith suppose que L augmente si :

$$g \geq 2\gamma_s \quad (5.20)$$

c'est-à-dire si l'énergie élastique est convertie en énergie de clivage de l'échantillon lorsqu'on atteint une déformation critique :

$$\varepsilon_{\text{crit}} = \sqrt{2\gamma_s \left(1 - \frac{\nu^2}{bE} \right)}. \quad (5.21)$$

Les constantes élastiques qui interviennent dans les relations (5.18) et (5.19) peuvent être déterminées dans les unités appropriées par des simulations numériques qui déterminent la compressibilité et le cisaillement de l'échantillon sous l'effet de variations contrôlées de l'énergie potentielle. L'énergie de surface γ_s peut être estimée en remarquant tout d'abord que les alignements atomiques (« les plans de clivage ») du pavage binaire sont de deux natures essentiellement différentes (Fig. 5.21). Il y a des lignes qui traversent les amas décagonaux ou bien passent entre des amas dont la distance de séparation est faible. Ces lignes, comme les lignes d'orientation arbitraire, ont une forte énergie de surface $\gamma_s = 2,3$ (dans les bonnes unités). Les lignes qui au contraire traversent les régions du pavage qui ne contiennent pas d'amas complets ont une faible énergie de surface $\gamma_s = 1,9$.

La fissure aura donc tendance à emprunter ces chemins et à bifurquer d'une direction à une direction équivalente si elle vient à rencontrer un amas complet sur son chemin. C'est bien ce que montre la simulation (Fig. 5.22). La surface de séparation provoquée par le passage de la fissure est par conséquent rugueuse. Un examen attentif de la structure à la pointe de la fissure montre qu'une dislocation est émise à partir de la zone de plus forte déformation. Cette dislocation en se propageant crée des défauts de phasons qui affaiblissent la cohésion du cristal et ouvrent la voie à la fissure le long d'un chemin en zig-zag évitant les amas complets.

Ces simulations s'accordent de façon remarquable avec les observations expérimentales de la microscopie électronique autant que des essais mécaniques.

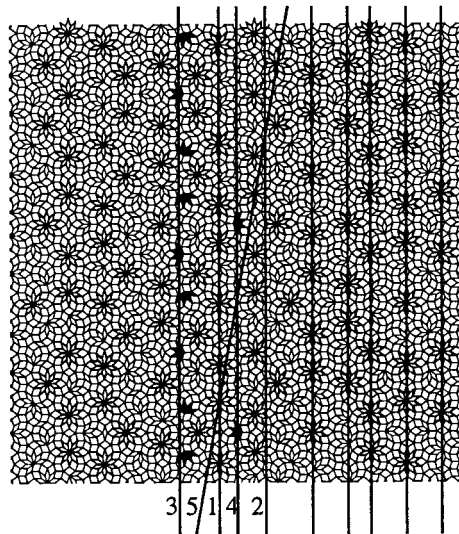


Fig. 5.21. Visualisation de rangées atomiques du pavage binaire qui passent par (1) ou à proximité immédiate (2, 5) du centre des amas décagonaux ou au contraire les évitent (3, 4) (permission de H.R. Trebin, Stuttgart).

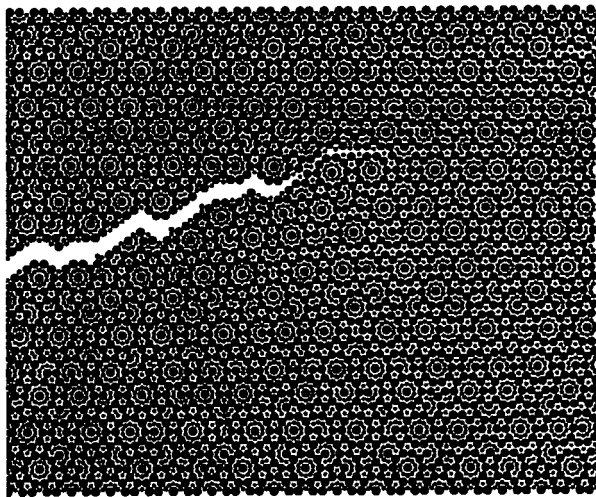


Fig. 5.22. Fissure en cours de propagation dans un pavage binaire (l'origine de la fissure n'est pas visible). On distingue la surface rugueuse des lèvres et les amas décagonaux complets que la fissure a évité (permission de H.R. Trebin, Stuttgart).

Elles renforcent l'idée que la déformation plastique des quasicristaux est due au glissement visqueux d'une population de dislocations qui entraîne la création d'innombrables défauts de phasons. Ce mouvement est contrôlé par des obstacles rigides en première approximation et dont l'identité persiste

jusqu'aux températures d'essais, proches de la température de solidus. Ces obstacles sont naturellement les PIM que nous connaissons bien maintenant et dont nous avons étudié la stabilité au chapitre précédent. Leur nombre et leur dimension correspondent au volume apparent d'activation de la déformation puisqu'ils sont séparés de 2 nm environ pour un diamètre de 0,9 nm, soit V^* de l'ordre du nm^3 si la déformation s'installe dans le volume de séparation des PIM. À mesure que la température s'élève, les sauts de phases ont tendance à réduire le nombre de PIM rigides et par conséquent le nombre d'obstacles. Ceci se traduit par une diminution de V^* . Nous allons voir dans un prochain paragraphe que ces obstacles sont quelques fois visibles à la surface d'un quasicristal convenablement préparé.

3. Le comportement de la surface

3.1. La stabilité de la surface

Au fil des pages qui suivent, nous pourrions constater combien la surface des quasicristaux est mise à contribution dans leurs applications pratiques. Mais quelle est cette surface ? Est-elle stable sous l'effet d'une excursion en température ou d'une agression mécanique ? Nous avons vu dans le chapitre 3, § 5.3 que sa composition évolue avec la température. En présence d'oxygène, il se forme une couche d'oxyde dont les caractéristiques dépendent beaucoup de l'histoire thermique antérieure de l'échantillon. L'épaisseur de cette couche, sa rugosité du côté de l'atmosphère autant qu'à l'interface avec le quasicristal sont des paramètres géométriques qui peuvent jouer un rôle important vis-à-vis des propriétés de surface. Une estimation en a été faite dans le cas d'un monocristal i-ALPdMn finement poli. Cette mesure est effectuée à partir d'une analyse d'un faisceau de rayons X réfléchi et diffusé en incidence rasante par la surface. On peut distinguer ainsi la contribution de la surface libre et celle de l'interface oxyde-quasicristal.

Ce dernier semble très peu rugueux. La densité électronique à ce niveau est identique à celle du quasicristal massif. Au contraire, la surface libre de la couche d'oxyde (épaisseur : 20 Å environ) est très perturbée, autant dans la direction verticale, perpendiculaire à l'interface, que latéralement. Sa densité électronique est réduite de 30 % par rapport à celle de la phase icosaédrique. En l'absence d'autres expériences, on ne peut pas étendre cette conclusion à des films d'oxyde d'épaisseur différente. Sous ultra-vide, il est possible de sublimer cette couche par chauffage. Son évaporation est inhomogène dans le plan de la surface ; il se forme d'abord des trous qui percent la couche puis percolent pour dégager finalement l'intégralité de la surface. Dès le début du processus, des atomes quittent le quasicristal et il apparaît des cavités identiques

à celles de la figure 3.4. À la fin de ce traitement, la surface libre est donc devenue nécessairement rugueuse. Dans la pratique courante, les surfaces des dépôts épais destinés aux applications mécaniques doivent être lissées par abrasion mécanique. Il arrive que des cavités semblables se forment lorsque le quasicristal s'échauffe notablement. Ces conditions sont d'autant plus facilement réunies que le matériau est plus mauvais conducteur et que sa température de réaction péritectique est basse.

Le polissage introduit également des défauts de phasons qui altèrent les propriétés du quasicristal dans la région proche de la surface. À titre d'illustration, la figure 5.23 présente deux raies de Bragg, mesurées à très haute résolution avec un rayonnement synchrotron, d'une part pour un monograin *i*-AlPdMn clivé et d'autre part pour un monograin identique mais dont la surface a été polie mécaniquement. Ce polissage a été fait avec une succession de papiers abrasifs de métallographie et terminé avec une suspension aqueuse de grains d'alumine de un micromètre. Les largeurs de raies sont nettement différentes et mettent en évidence un fort degré de désordre phasonique dans l'échantillon poli (Fig. 5.24). Les raies du monograin clivé sont un peu plus larges que la résolution expérimentale sans qu'il soit possible d'estimer si cet élargissement est dû à des contraintes de surface à la suite de la fracture plutôt qu'à des défauts de croissance du matériau. Par ailleurs, des contraintes beaucoup plus importantes sont induites dans les revêtements dès la phase de projection puis au cours des traitements successifs du dépôt. Elles peuvent dépasser 300 MPa à l'approche de la surface, c'est-à-dire entraîner la fissuration du dépôt et éventuellement le détacher du substrat.

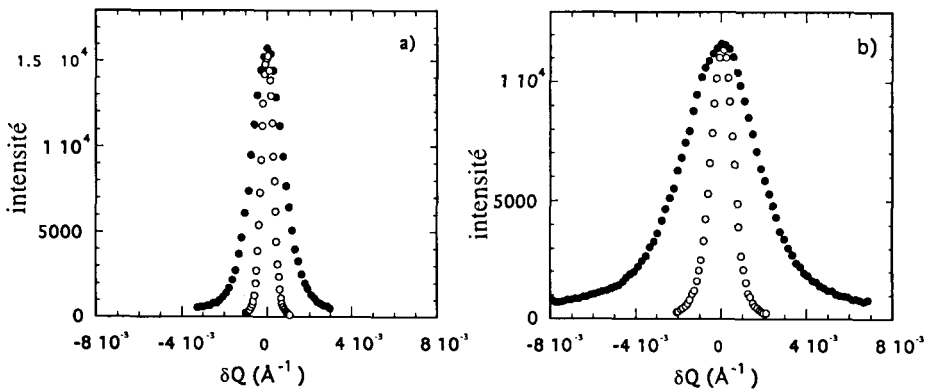


Fig. 5.23. Profil des raies 18/29 (○) et 18/9 (●) mesurées à très haute résolution pour un monocrystal *i*-AlPdMn clivé (à gauche) et poli mécaniquement (à droite). L'échelle de représentation est identique pour les deux échantillons (permission de M. Boudard, Grenoble).

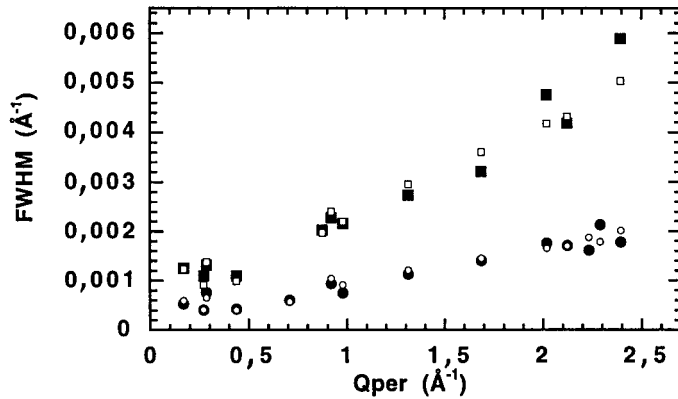


Fig. 5.24. Variation de la largeur de raie à mi-hauteur (FWHM) en fonction de Q_{\perp} pour les raies de diffraction du rayonnement synchrotron de l'échantillon clivé (●) et poli (■). Les symboles vides correspondent à l'élargissement calculé en $\delta Q^2 = a^2 Q_{\parallel}^2 + b^2 Q_{\perp}^2$ avec $a = 4 \times 10^{-4}$, $b = 20 \times 10^{-4}$ pour l'échantillon poli (permission de M. Boudard, Grenoble).

3.2. Énergie de surface

Habituellement, les métaux et alliages sont très facilement mouillés par les substances liquides, l'eau tout particulièrement. Réciproquement, les métaux liquides ne s'étalent pas facilement sur les solides comme les oxydes par exemple. Ce comportement général est la source principale des difficultés d'élaboration des composites métal-céramique, les fameux cermets, mais souffre d'exceptions notables comme les frittés de carbure de tungstène-cobalt qui doivent leur extraordinaire résistance mécanique au mouillage des particules durcissantes par le cobalt liquide. L'alumine en revanche est peu mouillée par les alliages liquides, circonstance heureuse qui est mise à profit pour en faire l'un des meilleurs matériaux connus pour la fabrication des creusets d'élaboration.

L'origine de ce comportement tient aux énergies de surface des matériaux mis en contact. Celles-ci naissent à l'interface entre la matière et le vide du fait de la brisure de symétrie du potentiel d'interaction entre les molécules, ou les atomes, qui forment la substance en question. Dans les liquides organiques, les forces d'interaction sont de type van der Waals ; elles résultent des moments dipolaires électriques que portent les édifices moléculaires. Ces forces ne s'équilibrent pas en surface de la même manière qu'au cœur du liquide, donnant naissance ainsi à une énergie libre de surface γ_L . Il est commode de séparer les forces dites de London, ou encore dispersives, qui proviennent des moments dipolaires instantanés, c'est-à-dire du mouvement relatif et constant des charges électriques les unes par rapport aux autres, de celles qui sont créées par les moments dipolaires permanents. Ce terme polaire, que nous appellerons ici

non-dispersif, peut être important dans certains liquides constitués de molécules fortement asymétriques. L'eau en est le meilleur exemple avec sa disposition bien connue des deux protons de part et d'autre de l'atome d'oxygène. On sépare habituellement les deux contributions en écrivant :

$$\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^N \quad (5.22)$$

où les indices D et N désignent respectivement les termes dispersifs et polaires. Les valeurs caractéristiques de l'eau sont $\gamma_L^D = 21,6 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $\gamma_L^N = 51 \text{ mJ.m}^{-2}$. L'origine de l'énergie de surface des métaux est totalement différente. Elle provient de la fonction d'onde attachée aux électrons libres qui ne s'annule pas rigoureusement à la surface du cristal mais un peu à l'extérieur. Il en résulte une énergie de surface très importante qui peut être mesurée dans une expérience de clivage par exemple à partir de l'énergie E_G nécessaire à la séparation du cristal en deux parties. On a alors :

$$\gamma_S = E_G/2. \quad (5.23)$$

Dans le cas de l'aluminium cfc, on trouve ainsi $\gamma_S = 1200 \text{ mJ.m}^{-2}$ c'est-à-dire une valeur près de 50 fois supérieure à l'énergie de surface des liquides organiques. Cette énorme différence explique pourquoi les liquides organiques mouillent les métaux (voir Éq. (5.27) ci-après). En fait, les choses ne sont pas si simples car la plupart des métaux et alliages sont recouverts d'une couche d'oxyde dans les conditions où il est normalement possible de les mettre en contact avec un liquide. C'est donc l'interface liquide-oxyde qui détermine le mouillage et l'énergie de surface des oxydes est bien différente de celle des métaux. Elle varie beaucoup selon les conditions de préparation. Pour l'alumine, on trouve ainsi $\gamma_S \approx 50 \text{ mJ.m}^{-2}$ pour un échantillon monocristallin mais $\gamma_S = 170 \text{ mJ.m}^{-2}$ pour un échantillon polycristallin de grande surface spécifique.

Une goutte liquide posée sur la surface d'un solide adopte une forme d'équilibre lorsque les forces qui tendent à augmenter son aire de contact avec le solide compensent son énergie de surface propre. Cette forme d'équilibre est une calotte sphérique, paramétrée par l'angle du ménisque θ et le rayon de l'aire de contact (Fig. 5.25) si les forces de gravité sont négligeables, c'est-à-dire si le volume de la goutte est minuscule ($< 1\mu\text{l}$). L'équilibre des énergies interfaciales conduit dans ces conditions à la relation de Dupré :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (5.24)$$

où γ_{SV} est l'énergie libre de la surface du solide en présence de la vapeur du liquide et γ_{SL} l'énergie libre de l'interface solide-liquide. Cette relation permet de définir l'énergie réversible d'adhésion du liquide sur le solide comme la différence entre les énergies des deux corps séparés et en contact, soit :

$$W_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (5.25)$$

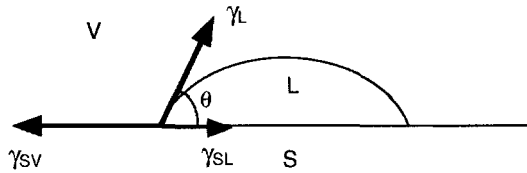


Fig. 5.25. Forme d'équilibre d'une goutte de liquide de très petit volume placée au contact d'une surface solide plane.

soit encore :

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos \theta) + \pi_e \tag{5.26}$$

où $\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SL}$ est appelée pression d'étalement du liquide sur le solide.

Le coefficient :

$$S = W_{SL} - W_{LL} \tag{5.27}$$

$$= \gamma_S - \gamma_L - \gamma_{SL} \tag{5.28}$$

représente donc la propension du liquide à s'étaler sur le solide si :

$$S > 0$$

ou en bien encore :

$$W_{SL} > W_{LL} \tag{5.29}$$

c'est-à-dire dans la situation où l'énergie d'adhésion domine l'énergie de cohésion du liquide $W_{LL} = 2\gamma_L$ ou au contraire la faculté de la goutte liquide à conserver sa forme après contact avec le solide si :

$$S < 0 \text{ (ou } W_{SL} < W_{LL}\text{)}. \tag{5.30}$$

Le mouillage du solide par le liquide, et par conséquent l'énergie d'adhésion au niveau du contact, seront d'autant plus grands que :

- l'énergie de surface du solide sera grande, cas des métaux et alliages non oxydés ;
- l'énergie de surface du liquide sera faible, cas des liquides organiques ;
- l'énergie du couple solide-liquide sera réduite.

Ce dernier terme est imprévisible et doit être déterminé expérimentalement. Il est essentiellement dépendant des conditions de préparation de la surface et de son évolution ultérieure (oxydation, corrosion, *etc.*).

Dans la limite des faibles énergies de surface, il est admis que les contributions à l'énergie d'adhésion venant des moments dipolaires instantanés du liquide et du solide se découpent des interactions entre moments permanents :

$$W_{SL} = I_{SL}^D + I_{SL}^N \tag{5.31}$$

où les I_{SL}^i représentent la moyenne géométrique des composantes :

$$I_{SL}^q = 2 (\gamma_S^q \gamma_L^q)^{1/2} \quad q = D \text{ ou } N. \quad (5.32)$$

Cette approximation permet de relier l'angle (en fait $\cos \theta$) du ménisque aux composantes γ_{ij}^q par une relation linéaire :

$$1 + \cos \theta = 2 (\gamma_S^D)^{1/2} \frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L} + 2 (\gamma_S^N)^{1/2} \frac{(\gamma_L^N)^{1/2}}{\gamma_L} + \pi_e \quad (5.33)$$

qui se simplifie encore en remarquant que $\pi_e \approx 0$ pour les liquides organiques déposés sur un alliage. Finalement, on a donc :

$$\cos \theta = 2 (\gamma_S^D)^{1/2} \frac{(\gamma_L^D)^{1/2}}{\gamma_L} + 2 (\gamma_S^N)^{1/2} \frac{(\gamma_L^N)^{1/2}}{\gamma_L} - 1 \quad (5.34)$$

où $\cos \theta$ peut être mesuré pour une série de liquides connus et représenté en fonction de $x = (\gamma_L^D)^{1/2} / \gamma_L$ pour un solide donné dont on veut connaître les contributions γ_S^D et γ_S^N à l'énergie de surface $\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^N$.

On remarque que le graphe de $\cos \theta$ en fonction de x est une droite passant par -1 pour $x = 0$ dès lors que les liquides utilisés n'ont pas de composante polaire ou bien que $\gamma_S^N = 0$. Cette condition est satisfaite par les PTFE dont la molécule symétrique n'a aucune composante polaire et une très faible énergie de surface $\gamma_S = 17,5 \text{ mJ.m}^{-2}$. La figure 5.26 représente ainsi les mesures de $\cos \theta$ effectuées avec cinq liquides différents, dont l'eau qui est essentiellement polaire et deux liquides non polaires correspondant à $x = 0,11$ et $x = 0,16$. Les valeurs expérimentales sont toutes situées sur une droite dont la pente donne γ_S . Au contraire, un monocristal d'alumine possède un fort champ cristallin, à l'origine d'une énergie de surface γ_S^N appréciable. On note une forte dispersion des mesures, reproduite ici par des segments de droite passant par les valeurs calculées en prenant pour ce solide $\gamma_S = 47 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\gamma_S^D = 28 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $\gamma_S^N = 19 \text{ mJ.m}^{-2}$. Cette situation se renouvelle pour l'aluminium poli en raison de la présence de la couche d'oxyde. Si le polissage précède immédiatement la mesure, c'est-à-dire si la couche passivante ne dépasse pas une épaisseur de quelques couches atomiques, on a $\gamma_S = 35 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\gamma_S^D = 27 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $\gamma_S^N = 8 \text{ mJ.m}^{-2}$. Ces valeurs sont résumées sur l'histogramme de la figure 5.27.

Un monocristal de phase icosaédrique i-AlPdMn, poli dans des conditions strictement identiques à celles des échantillons précédents, avec une rugosité arithmétique finale $R_a \approx 0,5 \mu\text{m}$, donne des résultats bien différents de l'aluminium. On observe en effet un graphe pratiquement linéaire de $\cos \theta$ vs. x . Une légère déviation est visible pour $x = 0,064 \text{ m} \cdot (\text{mJ})^{-1/2}$, c'est-à-dire pour l'eau, dont il est rendu compte avec une contribution non-dispersive inférieure à $\gamma_S^N = 1 \text{ mJ.m}^{-2}$. Cette valeur n'est pas significative. Au total, on a donc pour ce monocristal $\gamma_S^D = 24 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\gamma_S^N \leq 1 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\gamma_S \leq 25 \text{ mJ.m}^{-2}$, soit un

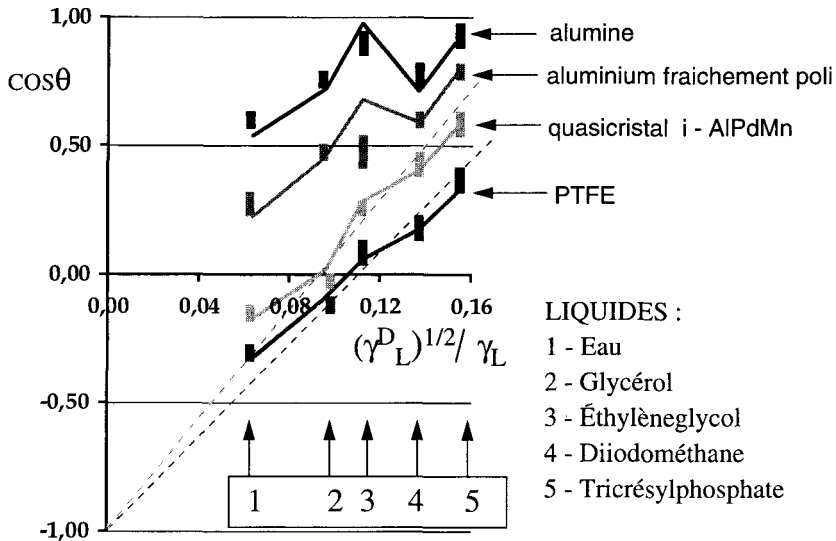


Fig. 5.26. Évolution du cosinus de l'angle du ménisque de cinq liquides paramétrés par $x = (\gamma_L^D)^{1/2} / \gamma_L$ pour quatre matériaux, à savoir un échantillon de PTFE massif, un monocristal i-AIPdMn, un échantillon polycristallin d'aluminium cfc et un monocristal d'alumine Al_2O_3 . Toutes les surfaces ont été préparées de la même façon avec une rugosité arithmétique finale $R_a \leq 0,5 \mu m$ sauf pour Al_2O_3 ($R_a \approx 0,25 \mu m$). Les rectangles rassemblent une vingtaine de mesures chacun. Les segments de droite relient les valeurs calculées selon l'équation (5.34). Les droites en tirets sont portées en admettant que $I_{SL}^N = 0$ pour le PTFE et le monocristal icosaédrique.

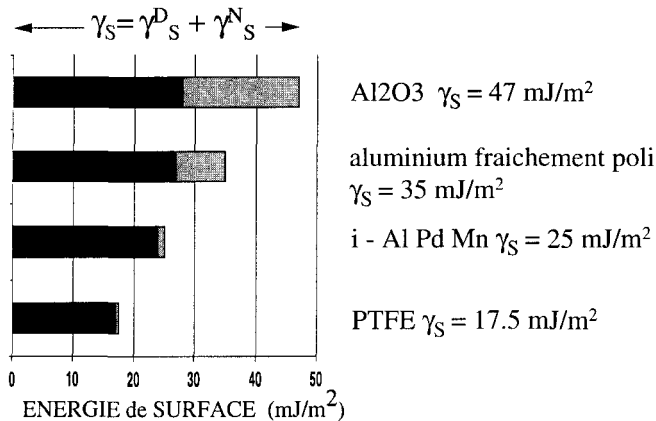


Fig. 5.27. Histogramme résumant les contributions γ_S^D et γ_S^N à l'énergie de surface déduites des mesures de la figure 5.26. On notera la faible différence entre les énergies de surface des échantillons PTFE et i-AIPdMn et l'absence de composante polaire sur ce dernier alliage qui le distingue nettement de l'aluminium métallique.

comportement beaucoup plus proche de celui des PTFE que de celui du constituant principal, l'aluminium, même très bien poli (Fig. 5.26).

Cette conclusion est d'autant plus surprenante que nous savons, d'après le paragraphe 5.3 du chapitre 3, que la surface du quasicristal est nécessairement oxydée. Cette couche d'oxyde semble donc n'apporter aucune contribution décelable à l'énergie de surface du monocristal icosaédrique tandis qu'elle se manifeste clairement sur l'aluminium métallique préparé dans des conditions identiques. L'analyse détaillée de ces surfaces montre d'ailleurs que les couches d'oxyde ont des épaisseurs faibles, de l'ordre de 5 à 10 Å, dans l'un et l'autre cas. Leurs compositions chimiques sont assez proches puisque ni le palladium ni le manganèse ne participent à la formation de l'oxyde en surface du quasicristal. Quelle est donc l'origine de cette énergie si faible de la surface du quasicristal ?

Il est vraisemblable que deux contributions, pour l'instant distinctes, concourent à réduire γ_s . D'une part, la surface possède une « épaisseur », comme le démontre une observation directe à l'aide d'un microscope à effet tunnel (Fig. 5.28). D'autre part, la densité d'états au niveau de Fermi, qui est considérablement moindre que dans un métal classique (chap. 4, § 3.1), reste faible jusqu'à la surface du matériau. Nous allons voir un peu plus en détail ce que cela signifie.

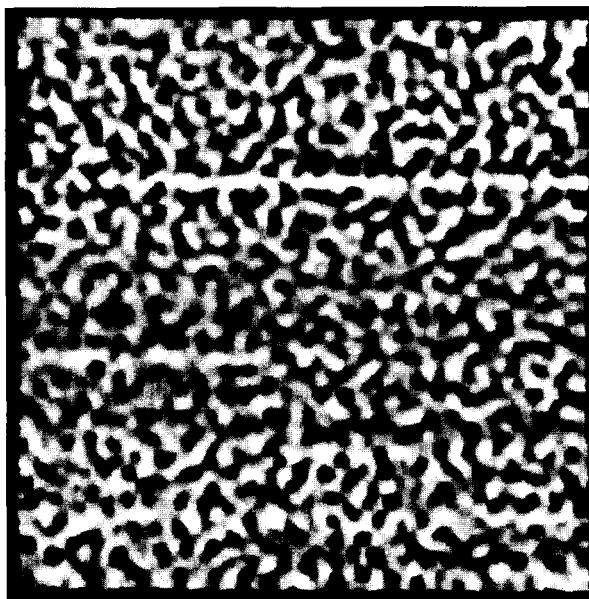


Fig. 5.28. Visualisation de la surface d'un quasicristal à l'aide d'un microscope à effet tunnel opérant à l'air libre. Les fluctuations d'altitude des atomes par rapport à un niveau de référence sont comprises entre 0 et 15 Å. La surface couverte par l'image est de 200 x 200 Å.

L'épaisseur de la surface correspond aux fluctuations de l'élévation des positions atomiques par rapport à un niveau moyen de référence, horizontal pour simplifier. Cette notion n'a de valeur que pour les meilleurs polissages, capables d'éliminer les fluctuations à l'échelle du grain qui ne sont pas pertinentes ici. Pour les quasicristaux, on constate que des variations de niveau, de l'ordre de un à quelques nanomètres, persistent quel que soit le moyen de polissage employé. Elles ne sont pas détruites par les premiers stades de l'oxydation, tant que l'épaisseur de la couche d'oxyde reste inférieure à leur amplitude. Cette surface corruguée peut donc être considérée comme une interface au sens de Gibbs telle que la densité $\rho(x)$ (atomique, électronique, ...) passe de la valeur au cœur du matériau à celle du vide sur une distance δ_0 « l'épaisseur » de la surface. On montre⁽⁴⁾ que l'énergie libre de Gibbs de la surface décroît si son épaisseur augmente, comme :

$$G_s = \frac{2}{3} A \frac{\rho_0^2}{\delta_0} \quad (5.35)$$

où A est une constante de rigidité et $\rho_0 = \rho(0)$ la densité du matériau massif. De plus, la rugosité de la surface peut minimiser l'énergie d'adhésion par accrochage du liquide (Fig. 5.29). Dans ces conditions en effet, l'angle de contact du liquide, qui serait θ_0 sur une surface plane, est augmenté de la courbure locale de la surface. On observe $\theta_{e\rho\rho} = \theta_0 + \alpha$ qui diminue W_{SL} .

L'architecture corruguée qu'il est possible de produire en surface d'un quasicristal, et sa grande stabilité vis-à-vis de l'oxydation pour des températures n'excédant pas 500 °C (Fig. 3.61) sont donc pour partie responsables de la faible énergie de surface. Par ailleurs, les mesures des propriétés de transport indiquent que le nombre d'états $n(E_F)$ disponibles au niveau de Fermi est considérablement inférieur à ce qui est attendu pour un métal. L'exploration directe de la structure électronique des phases icosaédriques par des techniques de spectroscopie met en évidence aussi un pseudo-gap profond et asymétrique (Fig. 4.21). Ces méthodes explorent une faible épaisseur de matière à partir de la surface et semblent donc confirmer que la réduction de $n(E_F)$ s'étend

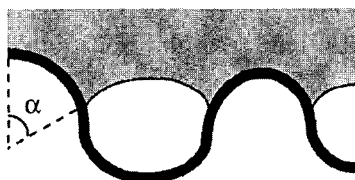


Fig. 5.29. Illustration schématique de l'accrochage d'un liquide sur une surface corruguée (permission de N. Rivier, Strasbourg).

(4) Rivier N., in *New Horizons in Quasicrystals* (1996) et d'autres auteurs avec lui.

jusqu'à la surface (la démonstration intangible de cet argument reste à élaborer). La contribution du cortège électronique à l'énergie de surface provient du gradient de la densité d'états entre la surface et le cœur du matériau :

$$\begin{aligned}\gamma_S &= \int dx \int_0^0 d\varepsilon \varepsilon [n(\varepsilon, x) - n^{\text{massif}}(\varepsilon)] \\ &= \delta_0 \int_0^0 d\varepsilon \varepsilon [n(\varepsilon, x_d) - n^{\text{massif}}(\varepsilon)]\end{aligned}\tag{5.36}$$

où la variable x repère la position de l'interface dans la direction normale à la surface (*i.e.* la variation de $\rho(x)$ qui marque l'interface d'épaisseur δ_0 est située en x_d). Le terme $n^{\text{massif}}(\varepsilon)$ ne peut varier considérablement d'un matériau à un autre qu'au voisinage du niveau de Fermi. Or, il se trouve que dans les quasicristaux, $n^{\text{massif}}(E_F)$ est petit et qu'il y a tout lieu de penser que $n(E_F, x_d)$ est tout aussi faible. Cette conclusion est encore valable si x_d est localisée dans une couche d'oxyde mono ou bi-atomique. On attend ainsi que l'existence du pseudo-gap si marqué dans les quasicristaux soit la cause principale de leur adhérence réduite, à condition qu'il persiste jusqu'à la surface. Des métaux, comme le tungstène, présentent aussi un pseudo-gap mais celui-ci disparaît à la surface. De même, après une oxydation prononcée ou sous l'effet d'une corrosion, la surface du quasicristal peut changer sa composition et se transformer en phase cubique type CsCl. Elle devient alors adhérente et se comporte comme un alliage métallique classique. Il sera fait un usage direct des propriétés d'adhérence réduite des quasicristaux aux paragraphes 4.1 et 4.2 mais nous devons attendre le paragraphe 5.1 pour constater que la rugosité nanométrique de la surface et son peu de propension à céder des électrons sont intimement liés.

3.3. Résistance à la corrosion

Le milieu au contact de la surface peut faire varier son énergie. L'oxydation est un bon exemple de ce type de dégradation. Si son influence est négligeable à basse température, elle peut être considérablement amplifiée en présence d'autres éléments comme l'eau ou des radicaux acides. Une immersion de 12 heures dans l'eau d'un échantillon Al-Cu-Fe icosaoédrique décuple l'épaisseur de la couche d'oxyde. Certaines applications imposent ainsi d'ajouter du chrome pour rendre l'alliage plus résistant à l'oxydation mais cette modification fait évoluer la structure vers celle des approximants orthorhombiques.

En même temps, on constate que la résistance à la corrosion de ces alliages est tout aussi sensible à leur composition. La façon la plus commode de quantifier cette propriété consiste à mesurer la différence de potentiel qui s'installe entre l'échantillon et une électrode de référence sachant qu'on impose un certain courant vers un milieu électrolytique donné. Le graphe du potentiel de corrosion en fonction du courant renseigne alors sur l'aptitude du matériau à

résister à la corrosion électrolytique dans les conditions de l'expérience (température, aération, *etc.*). On résume généralement ce comportement en donnant le courant I_{corr} et le potentiel E_{corr} qui marquent le point du graphe où le matériau commence à se dissoudre dans l'électrolyte.

Ainsi, on observe une différence très importante de résistance à la corrosion par les bases lorsqu'on passe de l'aluminium métallique, à la phase icosaoédrique $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ puis à l'approximant orthorhombique $\text{Al}_{70}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10,5}\text{Cr}_{10,5}$ (Fig. 5.30). Dans un électrolyte comme la soude NaOH 0,1 M, de pH égal à 13, on a I_{corr} supérieur à $1000 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le métal pur, $I_{\text{corr}} = 360 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour la phase icosaoédrique mais I_{corr} est aussi faible que $1,6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le composé approximant. Cette forte variation est corrélée à des différences du potentiel de corrosion ($E_{\text{corr}} = -1930$; -1370 et -1030 mV, respectivement, par rapport à une référence) qui indiquent que la nature même des couches superficielles est essentiellement variable. L'excellente tenue du composé orthorhombique est attribuée à la présence de chrome dans la couche passivante tandis que les résultats plus médiocres de la phase icosaoédrique sont à rapprocher de la formation d'une couche d'aluminium en surface comme nous l'avons déjà mentionné à propos de l'oxydation.

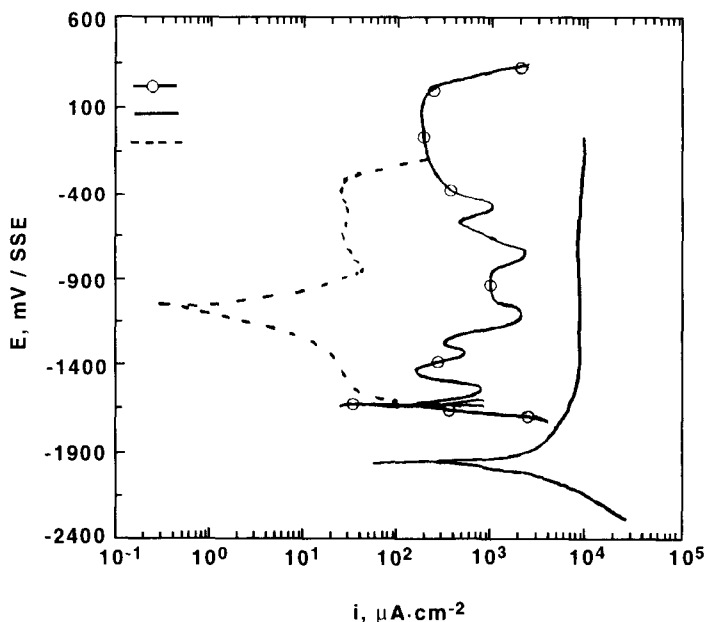


Fig. 5.30. Courbes de polarisation mesurées à $\text{pH} = 13$ et $T = 300$ K pour un échantillon d'aluminium métallique (Al), un de phase $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ (l) et un échantillon approximant $\text{Al}_{70}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10,5}\text{Cr}_{10,5}$ (O).

Une solution de 4 % d'acide acétique dans l'eau constitue un électrolyte pertinent en vue de l'application des quasicristaux aux surfaces de cuisson (dénomination domestique : vinaigre). Elle a pour cette raison été étudiée à 95 °C afin de rendre les effets de la corrosion aussi rapides que possible. Ces travaux ont montré par exemple que la phase icosaoédrique primitive qui se forme dans les dépôts de l'alliage $\text{Al}_{70}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10,5}\text{Cr}_{10,5}$ lors de la projection plasma sont sensibles à la corrosion par cet électrolyte. On a alors $I_{\text{corr}} > 3000 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Il suffit d'un maintien de 3 min à 830 °C pour réduire significativement le courant de corrosion qui devient négligeable pour des durées de traitement plus longues (Fig. 5.31). À noter cependant qu'un échantillon d'aluminium pur se corrode près de dix fois plus dans ces conditions. L'analyse des éléments d'alliage passés en solution, par exemple après 4 heures d'immersion au potentiel d'abandon, montre que la phase icosaoédrique perd préférentiellement l'aluminium et les métaux Fe et Cr. En échange, elle s'enrichit en cuivre et ses couches superficielles finissent pas se transformer en phase cubique. En revanche, la dissolution des constituants est négligeable pour les revêtements traités dans l'état orthorhombique. Cet alliage semble donc tout particulièrement résistant à ces conditions de corrosion. Une comparaison directe avec des aciers inoxydables (Fig. 5.32) montre d'ailleurs qu'un revêtement quasicristallin est supérieur à un acier ferritique qui pourtant est produit par laminage et ne présente en conséquence que peu de défauts de surface.

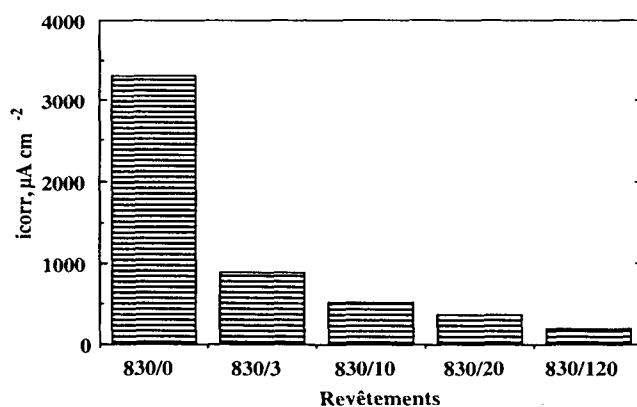


Fig. 5.31. Variation du courant de corrosion dans l'acide acétique dilué, à 95 °C, de dépôts plasma de l'alliage $\text{Al}_{70}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10,5}\text{Cr}_{10,5}$ aussitôt après élaboration et après maintien de 3 min, 10 min, 20 min et 120 min à 830 °C. Les échantillons ont été polis de manière à produire toujours la même rugosité de surface. L'échantillon brut d'élaboration était icosaoédrique tandis que tous les suivants étaient orthorhombiques. La diminution de I_{corr} traduit le changement de structure puis l'élimination progressive des défauts de structure et des joints de grains.

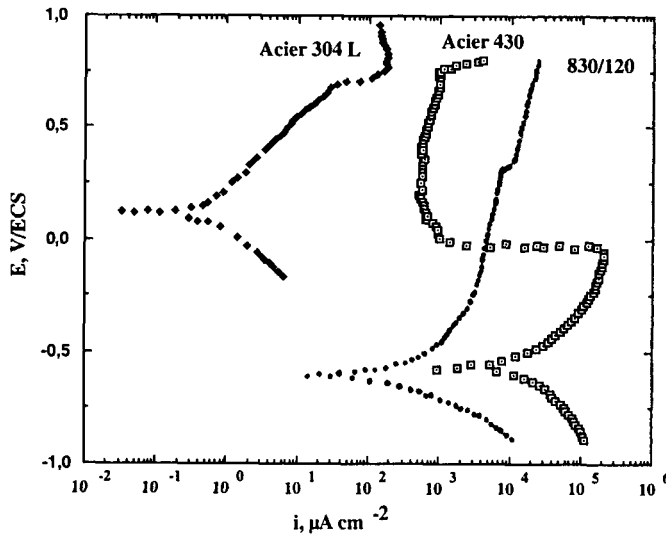


Fig. 5.32. Comparaison entre la résistance à la corrosion dans l'acide acétique dilué et à 95 °C de deux aciers inoxydables, austénitique et ferritique, et un revêtement $Al_{70}Cu_9Fe_{10,5}Cr_{10,5}$ traité 120 min à 830 °C. À noter que les échantillons d'acier proviennent de tôles laminées.

3.4. Propriétés tribologiques

La tribologie est la science qui traite du frottement entre deux corps en contact. Elle relève de nombreuses situations quotidiennes. Qui n'a pas poussé sa voiture sur un sol verglacé ou dû maîtriser un embrayage récalcitrant ? C'est grâce au frottement en effet qu'il est possible de transmettre les efforts entre différentes parties d'un mécanisme, comme d'une poulie à une courroie, ou au contraire, c'est à cause du frottement que se disperse tout ou partie de cette énergie. Dans un véhicule moderne par exemple, un tiers de l'énergie environ est consommé par le frottement des pièces les unes sur les autres. L'expérience du frottement est très ancienne et elle a été mise à profit dès les premiers mécanismes inventés par l'homme. Cependant, ce n'est qu'au XVI^e siècle que Léonard de Vinci a été le premier à le traduire en chiffres. Il a en effet observé que le rapport entre le poids d'un corps et la force qu'il faut lui appliquer pour le mouvoir sur un autre corps ne dépend que des matériaux en question et pas de l'aire de la surface de contact. Ceci définit le coefficient de frottement :

$$\mu = \frac{F_t}{F_N} \quad (5.37)$$

où F_N et F_t sont respectivement les forces appliquées normalement à l'aire de contact et tangentiellement à cette surface.

Ce coefficient n'a de valeur que pour le couple de matériaux mis en présence. Dans la pratique, l'usure, un lubrifiant, *etc.*, rendent toutes les situations spécifiques et limitent ainsi la valeur intrinsèque du coefficient de frottement à une expérience donnée. Il est possible toutefois de simplifier les conditions expérimentales de telle sorte que des comparaisons entre matériaux soient pertinentes. On pourra par exemple utiliser des antagonistes identiques pour des matériaux différents et recourir à des expériences de frottement standard, avec des paramètres maintenus constants. C'est ce que nous allons faire ici mais en sachant que l'extrapolation des résultats de ces tests à d'autres situations n'est pas nécessairement justifiée.

Le prototype des tests tribologiques standards est schématisé sur la figure 5.33. Le principe de l'expérience est très simple : un indenteur de géométrie bien définie, une calotte sphérique de préférence, raye la surface à tester à vitesse prédéfinie. Cette vitesse est généralement constante et la charge appliquée à l'indenteur peut être soit constante soit augmenter linéairement avec le temps c'est-à-dire avec la distance parcourue. Ces conditions de fonctionnement du test sont facilement reproductibles. Une variante intéressante consiste à déplacer l'indenteur plusieurs fois dans la même trace, toujours dans la même direction, afin d'évaluer ainsi la tenue à l'usure et la durée de vie du matériau. Un capteur enregistre la force qui s'oppose au déplacement de l'indenteur, d'où on déduit le coefficient de frottement, et souvent un autre capteur enregistre l'émission acoustique en provenance de la zone de contact. Les fissures qui émanent de cette région ou l'arrachement de particules sont ainsi détectés puis localisés lors d'un examen ultérieur du sillon laissé par l'antagoniste.

La figure 5.34 présente une observation métallographique du sillon produit au passage d'un indenteur de carbure de tungstène fritté sur un échantillon

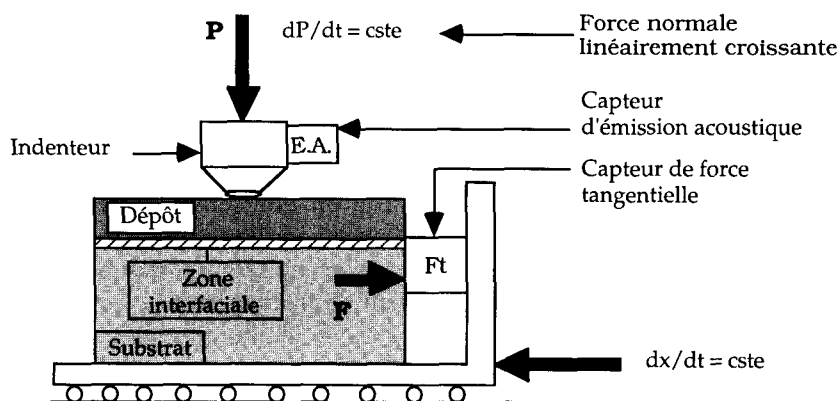


Fig. 5.33. Schéma de principe d'un test de rayure standard.

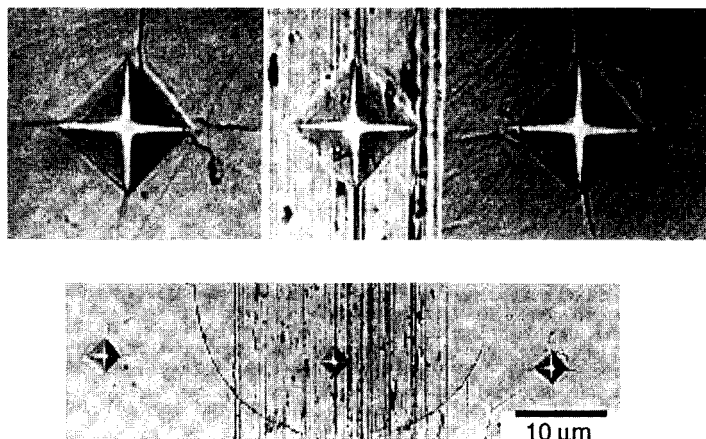


Fig. 5.34. Examen métallographique de la trace d'un indenteur de carbure de tungstène fritté ($\mu = 0,2$) sur un échantillon de phase icosaédrique $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ pure. Cette surface a été polie jusqu'à une rugosité arithmétique $R_a \approx 0,5 \mu\text{m}$. La charge appliquée à l'indenteur était de 30 N. Trois indentations Vickers ont été pratiquées sous 0,5 N de part et d'autre du sillon et en son centre. Cette indentation révèle la ductilité du matériau sollicité par le test de frottement alors que le matériau est normalement fragile.

massif de phase icosaédrique $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$. À faible grossissement (partie inférieure de la figure), la trace consiste en un grand nombre de rayures, parallèles à la direction de déplacement auxquelles se superposent quelques fissures circulaires. Ces dernières marquent l'empreinte de l'indenteur lorsqu'il vient buter sur quelque défaut de polissage. Des indentations Vickers de très petite dimension ont été pratiquées au milieu de la trace et de part et d'autre. À l'extérieur de la trace, on remarque les fissures qui traduisent la fragilité bien connue du quasicristal (partie supérieure de la Fig. 5.34). Il est donc tout à fait étonnant de voir que le quasicristal est devenu ductile après le passage de l'indenteur comme le démontre l'absence de fissure au centre de la trace. Une telle capacité de restauration est rarement observée dans les matériaux cristallins. Elle est plutôt le fait de certains verres, également fragiles.

La valeur du coefficient de frottement est anormalement basse pour un alliage métallique. Vis-à-vis du carbure de tungstène fritté, on a $\mu = 0,2$ et $\mu = 0,10\text{--}0,12$ pour un indenteur en acier dur, type 100 C6. Dans le cas d'un indenteur en diamant, il est beaucoup plus faible encore et descend significativement au-dessous de $\mu = 0,05$. Cette valeur est représentative du frottement du diamant sur lui-même et constitue en quelque sorte un record par valeurs inférieures. Le coefficient de frottement du diamant sur un échantillon de phase icosaédrique $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ pure a même tendance à décroître lors de ses passages successifs (Fig. 5.35), en accord avec l'apparition de la ductilité vue plus haut.

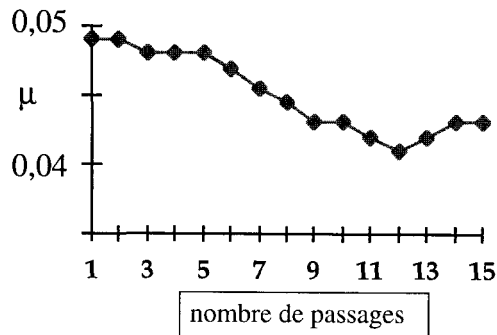


Fig. 5.35. Évolution du coefficient de frottement d'une sphère de diamant de 1,6 mm de diamètre, chargée à 5 N, lors de passages successifs sur la surface d'un échantillon $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$ poli.

Dans le cas d'un indenteur indéformable et parfaitement lisse comme une calotte hémisphérique de diamant, on peut estimer que le frottement résulte de trois composantes :

- Une contribution élastique qui vient de la déformation du matériau sur la face avant de l'indenteur en mouvement. Cette composante de « labourage » peut être calculée, ici $\mu_e = 0,03$, à partir des constantes élastiques du quasicristal. Elle représente l'essentiel, incontournable, du frottement mis en jeu dans ce test.
- Une composante due à la rugosité des surfaces en contact. Après plusieurs passages, la rugosité macroscopique a disparue et seule subsistent les fluctuations au niveau de la maille cristalline. Des cristaux semblables peuvent alors se souder s'il y a cohérence de leurs réseaux cristallins et le coefficient de frottement augmente normalement avec le nombre de passages. Avec les quasicristaux, on observe l'inverse car aucun accord ne peut être réalisé avec un réseau cristallin.
- Une composante enfin provenant directement de l'énergie d'adhésion des deux solides. Cette énergie est faible comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.2.

Les propriétés tribologiques des quasicristaux sont ainsi très favorables à la réduction du frottement. Un gain de plus d'un ordre de grandeur est obtenu par rapport à des surfaces métalliques conventionnelles (exemple $\mu = 5$ pour une surface de cuivre sur une autre surface de cuivre). La réduction du frottement réalisable avec des quasicristaux permet de rivaliser avec des solutions autrement plus onéreuses, comme le diamant sur du diamant. Ceci reste vrai bien sûr tant que la surface n'est pas couverte d'un oxyde épais (§ 3.3) ...

4. Quelques domaines d'applications potentielles

4.1. Surfaces de cuisson

C'est historiquement la première idée d'application des revêtements quasicristallins qui a germé dans l'esprit de l'un des auteurs de cet ouvrage lorsqu'un gérant d'une petite entreprise lui a demandé s'il était possible de recouvrir des surfaces de grill avec un verre métallique pour en augmenter la durée de vie. Le choix de ce matériau amorphe n'était pas adéquat car la température de fonctionnement est trop élevée pour qu'il reste amorphe longtemps. La fabrication de cette surface aurait également été impossible à un coût économique réaliste. Par contre, les alliages quasicristallins présentaient plusieurs avantages : peu onéreux et *a priori* stables donc faciles à mettre en œuvre par projection thermique. Sous réserve de vérification, ils étaient également inoffensifs d'un point de vue alimentaire. Ils avaient par ailleurs été mentionnés dans un brevet antérieur appartenant au CNRS, ce qui garantissait un minimum de protection industrielle et pouvait ainsi ouvrir des perspectives au transfert vers le secteur économique.

Compte tenu de leur dureté et de leur résistance mécanique, il était évident qu'ils pourraient renforcer les substrats métalliques utilisés en agro-alimentaire vis-à-vis des agressions venant des ustensiles de cuisine. Allaient-ils de plus améliorer les conditions de la cuisson, diminuer l'adhérence des aliments, faciliter le nettoyage, voire développer la qualité gustative de certains aliments ? Personne ne pouvait prédire ce résultat au vu des connaissances de l'époque (1987-1988). C'est pourtant ce qu'ont démontré les expériences menées avec la ferveur gourmande que l'on imagine. En dépit de la rigueur scientifique assez douteuse de ces manipulations, il est apparu que les surfaces de cuisson ainsi revêtues donnent des qualités d'anti-adhérence intermédiaires entre celles des revêtements organiques et celles de surfaces purement métalliques ou des émaux, que leur nettoyage est effectivement aisé et qu'ils résistent bien aux agressions mécaniques normales par des matériaux de dureté comparable. On a ainsi réalisé un excellent compromis entre des propriétés par ailleurs incompatibles dans les autres solutions disponibles sur le marché. De façon surprenante, on a aussi réalisé que la cuisson des viandes est accélérée.

Ces qualités sont encore largement incomprises, bien qu'on puisse distinguer trois origines :

- Matériaux durs et fragiles, les quasicristaux peuvent retenir un poli de grande finesse qui est indispensable, non seulement pour des raisons esthétiques, mais aussi pour la faible adhérence et le nettoyage.
- Mauvais conducteurs de la chaleur, ils imposent une température de contact voisine de 110 °C entre la surface chaude (~ 200 °C) et l'aliment à la température ambiante. À cette température, le film de

vapeur d'eau, qui se développe à l'interface avec le revêtement, n'est pas stable. Cette instabilité du milieu vaporisable maximise le flux de chaleur échangé entre l'aliment et l'ustensile. Au contraire, une surface purement métallique provoque la caléfaction alors qu'un revêtement organique forme d'abord un film d'eau à l'interface. Dans l'un et l'autre cas, la cuisson est moins rapide qu'avec un revêtement dont les caractéristiques thermiques sont celles du quasicristal (c'est-à-dire, paradoxe, avec un mauvais conducteur de la chaleur). Cet argument sera repris dans le paragraphe 4.3.

- Résistant bien à l'oxydation, ils conservent leur structure électronique spécifique après dépôt à la torche plasma et polissage adapté (Fig. 5.36). Les arguments développés au § 3.2 s'appliquent pour expliquer leur comportement faiblement adhésif.

La mise au point de démonstrateurs de cette application a été une affaire longue et difficile, onéreuse, car c'était la première du genre, moins de dix ans après la découverte initiale des quasicristaux. Il nous a fallu tout apprendre, de la fabrication en grande quantité des poudres quasicristallines, de la préparation des dépôts, sans porosité ou presque, *etc.*, aux méthodes de contrôle des produits et de leur innocuité alimentaire. Aujourd'hui, la preuve existe que ces ustensiles offrent des performances appréciées en cuisine qui devraient justifier, un jour peut-être, leur mise sur le marché.

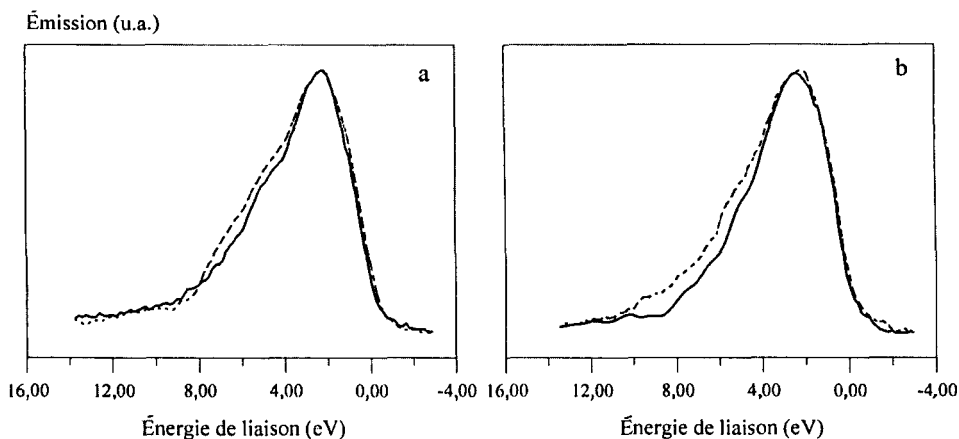


Fig. 5.36. Densité d'états Al3p dans la bande de valence d'un échantillon $\text{Al}_{70}\text{Cu}_9\text{Fe}_{10,5}\text{Cr}_{10,5}$ préparé par solidification rapide en phase icosaédrique métastable (---) et en phase orthorhombique stable préparée par recuit de l'échantillon précédent (—) à gauche (a). Les mêmes structures sont obtenues respectivement après projection plasma (-.-.-) et traitement thermique à 830 °C (—) à droite (b). Le niveau de Fermi correspond à l'origine de l'échelle des énergies. La similitude complète des courbes démontre que les dépôts ont la même structure électronique que les échantillons de référence préparés en laboratoire.

4.2. Réduction du frottement et de l'usure

Tout, ou presque, a été écrit au § 3.5 sur les propriétés tribologiques des alliages quasicristallins. Ces propriétés sont également celles des revêtements épais de projection thermique lorsqu'il est possible de les préparer sans porosité significative. L'absence de défauts émergeant en surface est en fait une gageure difficile à réaliser par projection plasma et tout à fait impossible au chalumeau à flamme. Il y a là un véritable obstacle qui a pu toutefois être franchi après une exploration systématique des paramètres de projection et une adaptation très pointue des caractéristiques de la poudre. Ce savoir-faire ne peut pas être divulgué mais nous pouvons décrire deux essais de frottement non lubrifié qui démontrent la bonne résistance à l'usure des revêtements.

Ce type d'essai est pratiqué en appliquant un indenteur sur un disque revêtu comme le schématise la figure 5.37. Le disque est mis en rotation de telle sorte que l'indenteur repasse au même point de la trace pendant un grand nombre de tours programmé à l'avance. Les conditions de frottement et d'usure sont les plus extrêmes si aucun lubrifiant n'est employé et si les éventuels débris d'usure ne sont pas retirés du sillon en cours d'expérience. Pour évaluer le degré de dégradation du revêtement ou de l'indenteur, on peut qualifier par exemple le profil du sillon en fonction du déroulement du test (temps ou distance parcourue) ou plus simplement, comme nous le ferons ici, mesurer la perte de masse de l'un ou l'autre des antagonistes.

L'indenteur utilisé est une bille d'acier 100 C6, de 6 mm de diamètre, qui représente bien le contact avec une pièce mécanique. La pression de contact en

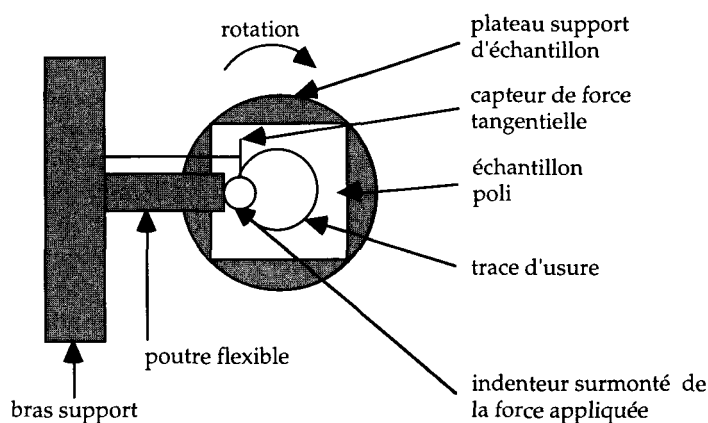


Fig. 5.37. Représentation schématique d'un essai pion-disque. La charge est appliquée verticalement, selon une direction perpendiculaire au plan de la figure.

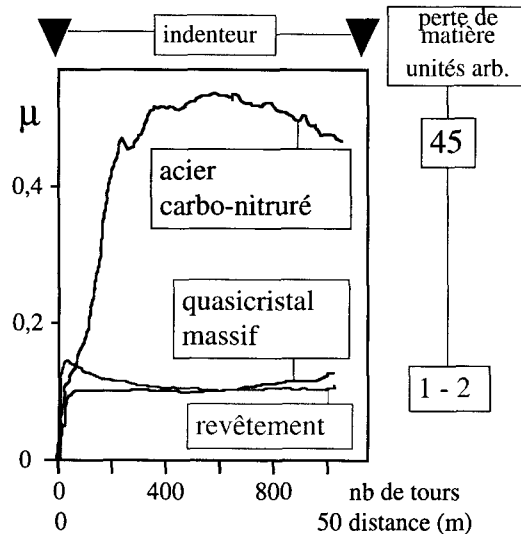


Fig. 5.38. Enregistrements du coefficient de frottement entre une bille d'acier 100 C6 de 6 mm de diamètre, chargée à 5 N, et trois disques, respectivement un acier carbo-nitruré, un échantillon massif de phase icosaédrique préparé par frittage et un revêtement de même nature déposé par projection plasma sur un substrat en acier. Le rayon de rotation au niveau de l'indenteur était de 15 mm et la vitesse de défilement de $0,08 \text{ m.s}^{-1}$. Les nombres donnés à droite sont proportionnels à la diminution de masse de la bille observée à la fin de l'essai. Aucun lubrifiant n'a été employé. La rugosité arithmétique des surfaces en début d'essai était $R_a \approx 0,5 \mu\text{m}$.

début d'essai peut être évaluée à partir de la largeur de la trace. Sous une charge de 5 N, on a 300 à 400 MPa, là aussi une valeur habituelle en mécanique. L'évolution du coefficient de frottement avec le nombre de tours du disque revêtu est présentée en figure 5.38.

On observe une décroissance lente du frottement, stabilisée après 400 tours environ autour de $\mu = 0,10$. À titre de comparaison, nous avons placé sur le même graphe les enregistrements obtenus avec un échantillon quasicristallin massif, préparé par frittage de la même poudre qui a servi à produire le revêtement, ainsi qu'avec un substrat en acier traité superficiellement par carbo-nituration. Les trois essais ont été conduits dans les mêmes conditions (charge 5 N, diamètre de la trace : 30 mm, vitesse de défilement du revêtement sous l'indenteur : $0,08 \text{ m.s}^{-1}$). On constate immédiatement que l'acier traité ne résiste pas plus d'une centaine de tours à cet essai très sévère puis se dégrade en émettant des particules d'usure. Le coefficient de frottement augmente alors très vite puisque ces débris ne sont pas emportés hors du sillon par un lubrifiant. Le quasicristal massif quant à lui ne se distingue pas réellement du dépôt et donne un coefficient de frottement également voisin de 10 % tout au long de cet essai qui a été limité à 1000 tours.

La variation de masse des billes d'acier utilisées comme indenteur a été évaluée par pesée avant et après l'essai. Pour l'échantillon fritté, il s'agit d'une perte de matière d'une fraction de milligramme (par rapport à une masse totale de l'ordre du gramme). On trouve environ le double pour le revêtement et près de 50 fois plus pour l'acier carbo-nitruré. Ce résultat, associé à la faible valeur du coefficient de frottement, est largement en faveur de l'utilisation de revêtements quasicristallins pour réduire l'usure et le frottement à la surface de pièces mécaniques en mouvement. Pour confirmer la tenue de ce type de traitement de surface sur des durées plus réalistes, la figure 5.39 reproduit l'enregistrement d'un essai pion-disque qui a duré 200 000 tours (vitesse $0,55 \text{ m.s}^{-1}$ et charge 10 N). Le revêtement était identique au précédent. Le dispositif de rotation imprimait des vibrations mécaniques de faible amplitude au contact entre revêtement et indenteur. Ces vibrations sont mises en évidence sur la figure 5.39 par des oscillations de l'enregistrement qui sont généralement masquées grâce au réglage de l'intégrateur.

Au total, on constate que ce revêtement optimisé résiste sans dégradation à un essai de longue durée, sous pression de contact importante. Le coefficient de frottement, compris entre $\mu = 0,12$ et $\mu = 0,13$ du début à la fin de l'expérience, est attractif compte tenu de l'absence de lubrification. Les possibilités d'emploi en mécanique sont innombrables à condition toutefois de reproduire ces caractéristiques au niveau industriel et sur des pièces dont la géométrie, les propriétés, la mise en œuvre, *etc.*, ne facilitent pas nécessairement la production de ces dépôts.

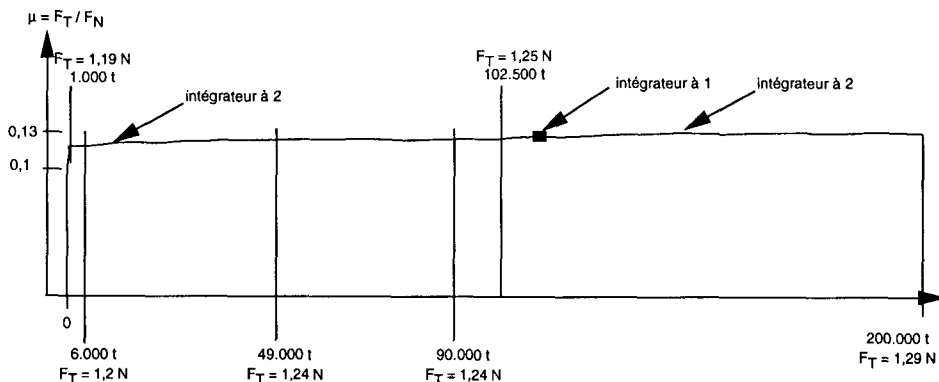


Fig. 5.39. Coefficient de frottement mesuré en continu pendant un essai pion-disque sans lubrifiant entre une bille d'acier 100 C6 (diamètre : 6 mm) et un revêtement icosaédrique préparé par projection plasma et poli ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$). Conditions de l'essai : charge 10 N , diamètre de trace : 30 mm , vitesse de défilement : $0,55 \text{ m.s}^{-1}$, durée totale de l'essai : 6 heures, 200 000 tours.

D'autres résultats tempèrent également l'optimisme né de l'examen de la figure 5.39. Il faudrait en effet retrouver ces mêmes propriétés avec d'autres antagonistes que l'acier pour répondre aux conditions de fonctionnement d'un plus grand nombre de mécanismes. Ces qualités doivent être conservées si la température des pièces en contact augmente. Il est indispensable aussi que le revêtement résiste bien aux agressions majeures que sont les chocs, les rayures, *etc.* Ceci introduit beaucoup de contraintes qui sélectionnent les solutions possibles au regard d'autres matériaux dont le développement est peut être plus avancé ou le coût plus faible.

On voit par exemple (Fig. 5.40) que le frottement d'une bille d'alumine Al_2O_3 sur un revêtement plasma AlCuFe est notablement plus élevé que ce qui a été trouvé précédemment avec l'acier lors d'un test pion-disque similaire. À l'évidence, une large part de l'écart tient à la présence d'une fraction notable de phase cubique mélangée à la phase icosaédrique étudiée ici⁽⁵⁾. Nous trouvons là un bon exemple des variations qui peuvent affecter les productions de différents revêtements et peuvent être à l'origine de résultats contradictoires. Il n'empêche que pour des dépôts par ailleurs identiques, cette étude montre que

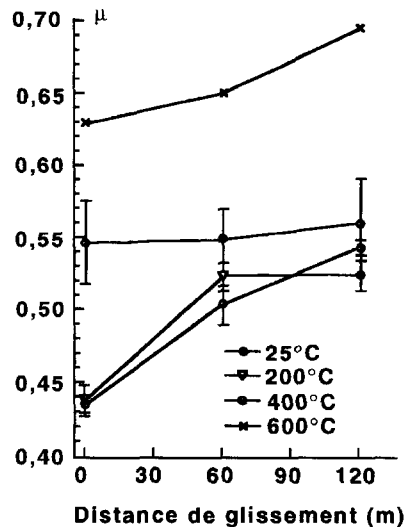


Fig. 5.40. Frottement observé lors d'un essai pion-disque entre une bille d'alumine de 6 mm de diamètre et des revêtements produits par projection plasma d'une poudre $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. Les échantillons ont été polis initialement de la même manière. Les températures d'essai sont indiquées (permission de D. Sordelet, Ames).

(5) Sordelet D. *et al.*, Actes de la conférence ICQ5 *op. cit.*

le coefficient de frottement augmente brutalement au-delà de 400 °C. On retrouve ici l'influence de la couche d'oxyde superficielle dont l'épaisseur devient notable dans cette zone de température (Fig. 3.61). L'accroissement de μ correspond ainsi à un frottement de l'alumine sur elle-même qui a fait perdre l'intérêt de la présence du quasicristal.

De même, l'application d'une couche de quasicristal à la surface d'un alliage métallique, par essence ductile, n'a de sens que si son épaisseur est suffisante pour empêcher sa détérioration lors d'une rayure. Cet effet est bien connu de ceux qui s'aventurent à patiner sur un lac gelé, l'espérance de survie du patineur étant largement liée à l'épaisseur de la couche de glace. Une rayure à l'aide d'un diamant hémisphérique de faible rayon de courbure R apporte une bonne simulation de la situation. Sous une charge de 20 N avec $R = 0,2$ mm, les conditions de rayure sont sévères pour des substrats ductiles comme le cuivre, le duralumin ou l'acier doux (Fig. 5.41). Un revêtement de composition $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{18}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$, l'un des approximants orthorhombiques de la phase décagonale à l'état stable, offre après projection plasma une dureté modeste de 5,5 GPa (Vickers sous 30 g). Le coefficient de frottement, important pour les substrats non revêtus, décroît en présence du dépôt mais ne se stabilise qu'au-dessus de 80 μm d'épaisseur. Cette valeur représente donc l'épaisseur minimale qui garantit la résistance de ce dépôt à une seule agression de ce type. Pour des raisons pratiques et de sécurité, l'épaisseur nécessaire est plus grande. Elle dépend naturellement des spécificités de l'application envisagée.

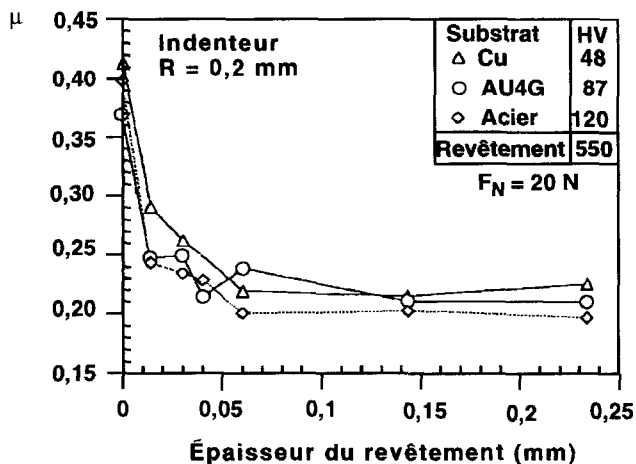


Fig. 5.41. Coefficient de frottement détecté avec un diamant de faible rayon de courbure ($R = 0,2$ mm) chargé à 20 N lors d'un test de rayure standard sur des dépôts AlCuFeCr d'épaisseur variable déposés sur un substrat de cuivre, de duralumin AU4G et d'acier doux. Les duretés Vickers des matériaux sont indiquées dans l'encart. Les surfaces ont toujours été préparées de façon identique lors des différents essais.

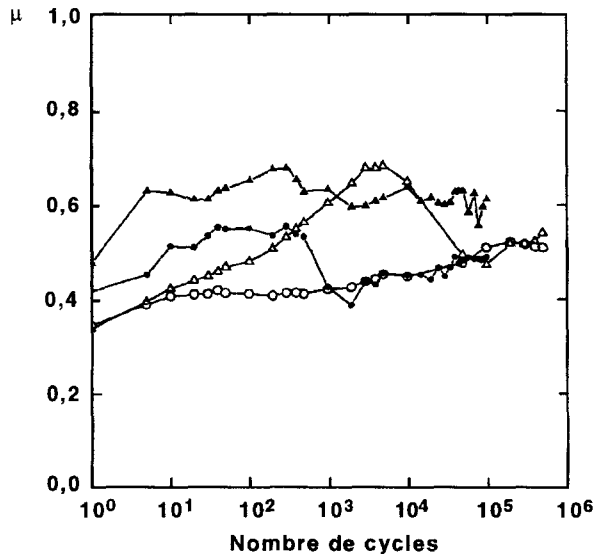


Fig. 5.42. Coefficient de frottement mesuré en fonction du nombre de cycles de fretting pour un dépôt de diamant CVD et des indenteurs en WC-Co fritté (symboles vides) ou d'acier au chrome (symboles pleins). Les charges appliquées étaient soit de 1 N (triangles), soit de 4 N (cercles). Ne pas oublier en comparant avec la figure 5.39 que les conditions d'essais ne sont pas identiques (permission de J.P. Celis, Louvain).

Elle peut avoir un impact important sur le coût du revêtement, qui doit être comparé à celui de l'une ou l'autre des solutions alternatives. L'énumération de ces solutions serait trop fastidieuse, contentons-nous d'un simple exemple en complément de la comparaison qui a déjà été faite sur la figure 5.38. Le coefficient de frottement de la figure 5.42 correspond à des dépôts de diamant CVD sur un substrat en acier dur. L'essai ici est un test dit de « fretting » qui consiste à faire osciller l'indenteur à 10 Hz environ sous une charge assez faible (1 et 4 N) et sur une centaine de micromètres de distance. Bien que les conditions de cet essai soient différentes de celles de la figure 5.39, on constate le net avantage du revêtement quasicristallin dont le coût de production est bien inférieur à celui des films diamants. Cette comparaison, qui n'engage que les auteurs, ne peut en aucune manière être extrapolée à d'autres couples de matériaux ou à d'autres situations tests.

4.3. Barrières thermiques

De nombreux appareils, et en particulier les dispositifs qui convertissent la chaleur en travail comme les moteurs à explosion, comportent des pièces

soumises à des températures élevées. Il peut être judicieux de protéger ces pièces en leur adjoignant un revêtement isolant pour augmenter la température de fonctionnement de la source chaude, prolonger la durée de vie de la pièce, diminuer les rejets toxiques en changeant le point de fonctionnement du dispositif, *etc.*

Les matériaux de revêtement employés sont extrêmement variés : organiques à basse température et sollicitation mécanique négligeable, minéraux à plus haute température par exemple. Pour les températures très élevées, sur les machines tournantes, on préfère employer la zircone ZrO_2 , après stabilisation par des additions comme Y_2O_3 ou MgO , car ce matériau présente une très faible conductivité et peut être appliqué en surface des pièces par projection plasma ou par PVD sans grande difficulté.

À la température ambiante, la conductivité thermique des quasicristaux et de leurs approximants est remarquablement faible en comparaison de celle des métaux et semi-conducteurs ainsi que de nombreux oxydes (Fig. 5.43). Elle est inférieure de plus de deux ordres de grandeur par rapport aux bons conducteurs comme les métaux purs (cuivre $\lambda = 400$ W/mK et aluminium $\lambda = 200$ W/mK), d'un ordre de grandeur par rapport aux mauvais conducteurs métalliques (aciers réfractaires $\lambda = 15$ W/mK) et équivalente de celle de la zircone ZrO_2 ($\lambda = 0.8-1$ W/mK).

Toutefois, la conductivité thermique, comme les autres propriétés de transport, dépend essentiellement de la non-périodicité de la structure et de la température. Elle vaut 1 W/mK dans les phases icosaoédriques à 300 K mais

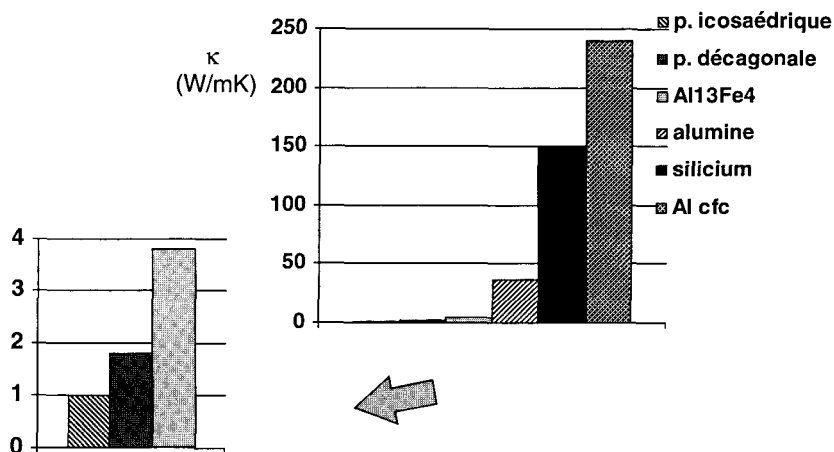


Fig. 5.43. Histogramme comparatif des conductivités thermiques à 300 K de trois matériaux classiques, un métal l'aluminium, un semi-conducteur : le silicium et un oxyde : Al_2O_3 ainsi que de l'approximant $\lambda-Al_{13}Fe_4$, la phase décagonale polycristalline Al-Co-Cu et la phase icosaoédrique Al-Cu-Fe. Pour ces trois derniers matériaux, l'échelle de présentation a dû être agrandie à gauche pour rendre la présentation lisible.

augmente jusqu'à 4 W/mK dans les structures approximantes à petit paramètre de maille comme les structures isotopes de Al_5Co_2 . Dans les phases icosaédriques, elle est faible, inférieure à celle de la zircone et approximativement constante jusque vers 200 °C. Au-delà, et jusqu'à la température de solidus, elle augmente de près d'un ordre de grandeur alors qu'elle décroît plutôt pour les zircons (Fig. 4.35).

Les revêtements quasicristallins sont donc de bons candidats pour la confection de barrières thermiques. Leur principale limitation vient de leur passage à l'état liquide à une température insuffisante. En revanche, les quasicristaux deviennent plastiques dès 600 °C, ce qui réduit considérablement les contraintes de cisaillement qui s'exercent à l'interface entre la barrière et le substrat en raison des différences de coefficients de dilatation thermique des matériaux. Des valeurs représentatives de ces coefficients sont $\alpha = 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour ZrO_2 , $\alpha = 12\text{--}15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour les alliages de fer et $\alpha = 22\text{--}24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour les alliages d'aluminium. Les valeurs mesurées pour les quasicristaux s'échelonnent de 12 à $16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre la température ambiante et 600 °C. Au-dessus de cette température, on note une légère augmentation de α pour certains alliages qui atteignent alors $\alpha = 19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en approchant la fusion.

Pour la zircone, le problème est habituellement résolu en intercalant une couche de liaison entre le substrat et le dépôt. Cette couche devient ductile lorsque le dispositif est à sa température de fonctionnement. Elle absorbe alors les contraintes d'interface qui sinon provoquent la destruction de la barrière par cisaillement à proximité de la zone de contact avec le substrat. La présence de cette couche nuit au bon dessin des pièces puisque, n'étant pas isolante, elle augmente l'épaisseur totale de la barrière et perturbe l'écoulement de la veine de gaz chaud. Un dépôt de quasicristal au contraire réalise les deux fonctions simultanément.

À titre d'exemple, la figure 5.44 présente le profil de température qui s'établit dans un cylindre en alliage d'aluminium de 80 mm de diamètre soumis sur sa face gauche à une atmosphère à 400 °C et dont la partie droite est maintenue à la température ambiante. Le profil de température, avec et sans revêtement, démontre qu'un dépôt de 500 μm de quasicristal est suffisant pour concentrer l'essentiel du gradient thermique dans l'épaisseur du dépôt. Les applications de ce type de solution sont évidentes pour de nombreux dispositifs.

Un autre type de comportement de ces barrières thermiques est plus paradoxal car il consiste à accélérer le refroidissement d'une pièce métallique lors d'une trempe dans un liquide vaporisable en la munissant d'une protection isolante. En réalité, c'est l'instabilité du film de vapeur qui se développe au contact de la pièce chaude avec le liquide qui pilote le refroidissement. La partie gauche de la figure 5.45 illustre cet effet pour un cylindre d'aluminium initialement à 500 °C et plongé brutalement dans un bain d'eau à 100 °C : la vitesse de refroidissement la plus élevée est atteinte non pas sans revêtement mais au contraire avec la barrière de quasicristal la plus épaisse, ici 685 μm . La

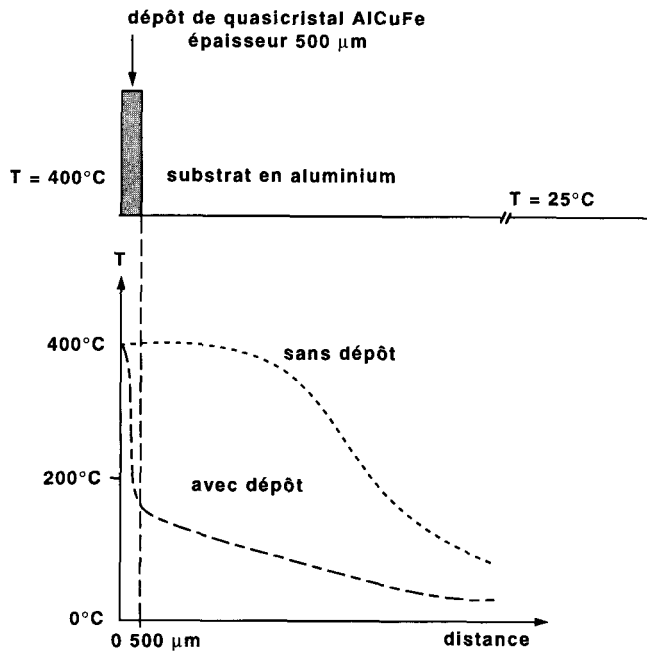


Fig. 5.44. Représentation simplifiée du profil de température qui s'installe dans un cylindre d'aluminium de 80 mm de diamètre revêtu par 500 μm de quasicristal Al-Cu-Fe icosaoédrique avec $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ sur la face gauche et $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ à droite. L'essentiel du gradient thermique est confiné dans le dépôt alors qu'en son absence, l'élévation de température pénètre largement à l'intérieur de la pièce (permission de P. Archambault, Nancy).

situation est moins tranchée dans le cas d'un cylindre de nickel placé à $800\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'eau froide (Fig. 5.45 à droite) car l'effet isolant de la barrière se manifeste déjà pour des barrières plus minces. Aux faibles épaisseurs, on observe cependant une accélération du refroidissement qui, si on inverse les températures, reproduit le comportement accéléré de la cuisson mentionné au paragraphe 4.1. La température de contact T_c entre le solide S chaud et le liquide L froid est imposée par leurs effusivités respectives et leurs températures initiales :

$$T_c = \frac{T_S e_S + T_L e_L}{e_S + e_L} \tag{5.38}$$

où l'effusivité du milieu S ou L, $e = (\lambda \rho C_p)^{1/2}$ exprime la « vitesse » de propagation de la chaleur dans ce milieu. Avec les caractéristiques de masse spécifique ρ , de conductivité thermique λ et de chaleur spécifique C_p connues pour les matériaux en présence, nous avons numériquement $T_c = 105\text{ }^\circ\text{C}$ lors du contact de l'eau à $25\text{ }^\circ\text{C}$ avec le revêtement quasicristallin maintenu à $200\text{ }^\circ\text{C}$.

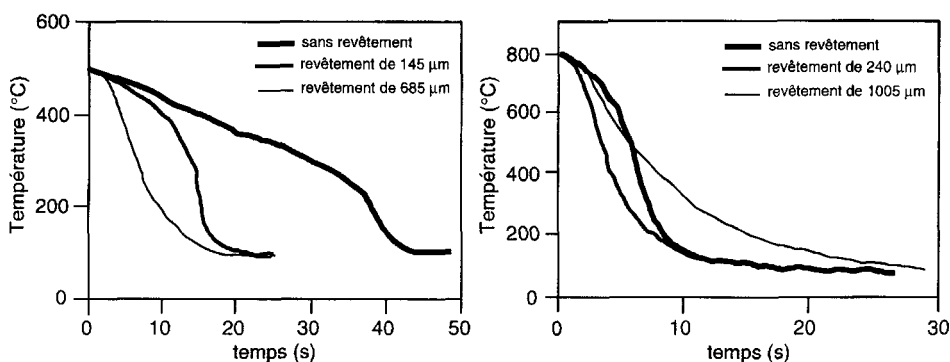


Fig. 5.45. Des expériences de refroidissement par trempe dans l'eau de cylindres revêtus de quasicristaux donnent ces profils de température. À gauche, on a pris des cylindres d'aluminium de 16 mm de diamètre et de 48 mm de hauteur, revêtus par projection plasma avec les épaisseurs de dépôts indiquées. Le signal de température représenté ici provient d'un thermocouple placé au centre de l'éprouvette. En présence du revêtement, on note une accélération notable du refroidissement si la trempe est effectuée dans l'eau proche de son point d'ébullition. De même, à droite, des éprouvettes de nickel refroidissent plus vite avec un revêtement de 240 μm d'épaisseur qu'en son absence. Au-delà de cette valeur, se manifeste l'effet de barrière thermique attaché à un revêtement suffisamment épais (permission de P. Archambault, Nancy).

Lors du contact avec une plaque d'aluminium non revêtue à la même température, on a $T_c = 180^\circ\text{C}$ tandis qu'avec un polymère fluoré, on aurait plutôt $T_c = 50^\circ\text{C}$. Nous retrouvons bien ici les principales caractéristiques du transfert thermique évoquées au § 4.1. Elles ne sont pas spécifiques du quasicristal, tout autre corps comme la zircone qui produit approximativement la même effusivité, conduirait à la même conclusion. On peut douter cependant que ce matériau (ZrO_2) soit vraiment adapté au contact alimentaire.

4.4. Films minces pour l'absorption du rayonnement solaire

La répercussion des propriétés électroniques sur la conductivité optique $\sigma(\omega)$ des quasicristaux a été évoquée au § 3.1 du chapitre 4. Pour la phase icosaédrique i-AlPdMn, on trouve une conductivité très faible tant que la fréquence ω est inférieure à 10^3 cm^{-1} , suivie d'une forte résonance à 10^4 cm^{-1} (Fig. 4.22). Le quasicristal Al-Cu-Fe, dont le réseau cristallin est moins parfait, montre plutôt une croissance continue de $\sigma(\omega)$ jusque vers $\hbar\omega = 1,2 \text{ eV}$ puis une décroissance de $\sigma(\omega)$ similaire à celle des métaux. La réflectance de ce quasicristal est de 0,6 dans un large domaine de longueur d'ondes (Fig. 5.46). Elle est bien inférieure à celle des bons métaux comme l'argent ($R = 1$) ou même à celle du fer qui ne se comporte pas comme un système à électrons libres.

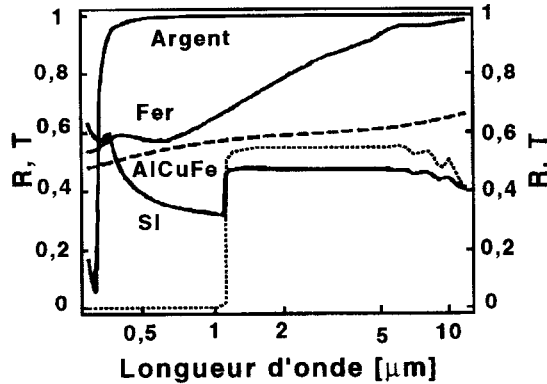


Fig. 5.46. Réflectance R de l'argent, du fer, du silicium (trait continu) et de la phase icosaoédrique $i\text{-AlCuFe}$ massifs (en trait discontinu) et transmittance T (pointillés) d'une tranche de silicium de 1 mm d'épaisseur en fonction de la longueur d'onde (permission de T. Eisenhammer, Munich).

Ces caractéristiques désignent les matériaux quasicristallins pour certaines applications optiques et en particulier pour la récupération de l'énergie solaire. Dans ce but, il faut en effet une forte absorption α_s dans le domaine du visible et du proche infrarouge et une faible émissivité au-delà. Ces propriétés sont réalisées par les phases icosaoédriques. Elles peuvent être considérablement renforcées en jouant sur les effets d'interférence obtenus par des empilements de films minces comme un sandwich diélectrique–quasicristal–diélectrique déposé sur un collecteur de cuivre. De même, cette fonction est remplie par un cermet, c'est-à-dire une dispersion de fines particules de quasicristal dans un liant comme l'alumine.

La réflectance de ces dispositifs a été calculée⁽⁶⁾ pour différentes configurations du sandwich, c'est-à-dire différentes épaisseurs des films et différents choix des matériaux, comme l'indique la légende de la figure 5.47. Des absorbances aussi élevées que 92 % peuvent être produites dans le domaine du rayonnement solaire alors que l'émissivité est réduite à 3,0–3,5 % entre 120 et 250 °C, selon la solution retenue. En adjoignant un film anti-rélecteur d'oxyfluorure d'aluminium AlF_xO_y , on peut même conserver une faible émissivité de 5 à 6 % jusqu'à 550 °C.

L'épaisseur de la couche de quasicristal qui optimise les performances du sandwich doit cependant être particulièrement faible, de l'ordre de 150 Å environ. De même, l'efficacité du cermet demande des diamètres de particules plus faibles encore. Cette prouesse technologique a été réalisée très récemment avec

(6) Eisenhammer T., *Thin Solid Films* **270** (1995) 1.

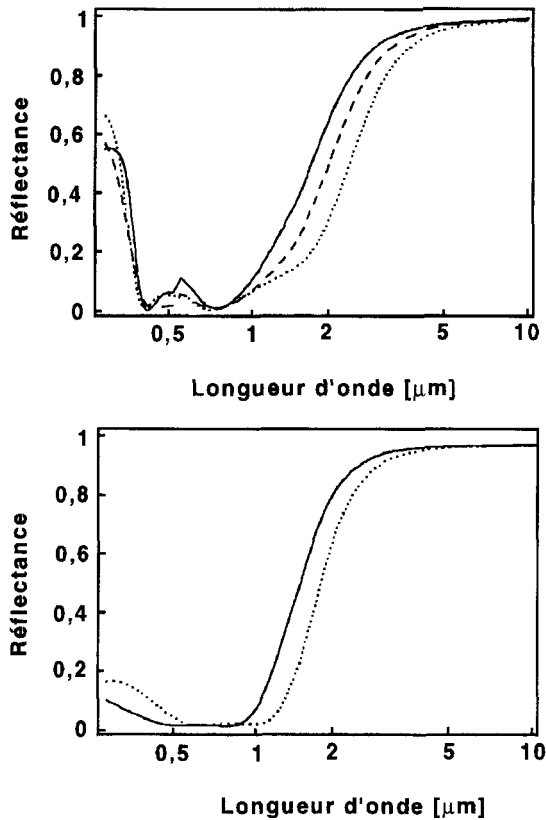


Fig. 5.47. En haut, réflectance calculée en utilisant la phase $i\text{-AlPdMn}$ dans trois sandwichs diélectrique-quasicristal-diélectrique sur un collecteur en cuivre : 1) (courbe en pointillés) $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{qc}/\text{Y}_2\text{O}_3$ avec des épaisseurs respectives de 600 Å, 150 Å et 550 Å, 2) (courbe en trait plein) $\text{TiO}_2/\text{qc}/\text{Y}_2\text{O}_3$ (340/120/560 Å) et 3) $\text{HfO}_2/\text{qc}/\text{verre}$ (560/110/740 Å). Ces épaisseurs sont celles qui optimisent les performances du dispositif. En bas, même chose mais pour des films cermet contenant 30 % en volume de quasicristal et recouverts d'un dépôt antirélecteur AlF_xO_y : 4) (courbe en pointillés) cermet $\text{qc-HfO}_2/\text{AlFO}$ (épaisseurs 600 et 800 Å), 5) (courbe en trait plein) cermet $\text{qc-Y}_2\text{O}_3/\text{AlFO}$ (800/1000 Å) (permission de T. Eisenhammer, München).

un film de quasicristal AlCuFe de 100 Å placé entre deux couches d'alumine de 500 et 700 Å ou bien en préparant un cermet contenant 30 % de quasicristaux dans un film d' Al_2O_3 de 140 Å. Les réflectances sont proches des caractéristiques attendues (Fig. 5.48). Le développement industriel de ces films est en cours. Ils bénéficient aussi de la stabilité thermique et de la bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion des quasicristaux qui leur offrent un avantage décisif vis-à-vis d'autres solutions comme une dispersion de particules de carbone ou de nickel. D'autres applications sont possibles également comme des filtres optiques, des peintures décoratives absorbantes ou des détecteurs.

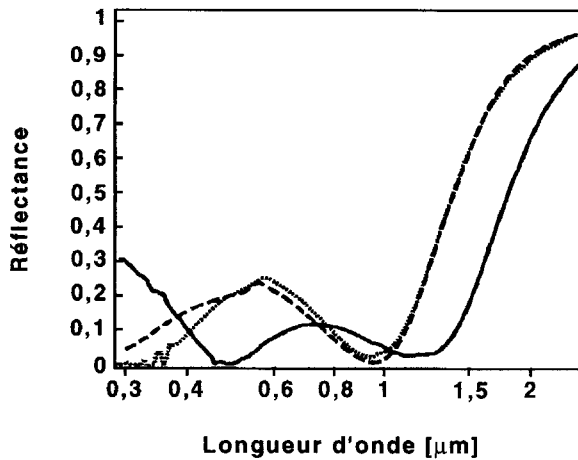


Fig. 5.48. Réflectances expérimentales obtenues en fonction de la longueur d'onde pour un film de phase $i\text{-AlCuFe}$ de 100 Å d'épaisseur placé en sandwich entre un film de 500 Å d' Al_2O_3 déposé sur le collecteur en cuivre et un film de 700 Å d' Al_2O_3 du côté éclairé par la lumière (courbe en trait plein). La courbe en pointillés correspond à un cermet de 30 % de nanoparticules $i\text{-AlCuFe}$ entre deux films d'alumine (350 Å environ), sur du cuivre également, tandis que la courbe en tirets provient de la modélisation de ce dispositif. Cette comparaison démontre la validité du modèle théorique. Une certaine perte de performances, avec $\alpha_s = 0,79$ et une émissivité de 5 % à 220 °C est due au pic à $\lambda = 0,6 \mu\text{m}$ (permission de T. Eisenhammer, München).

4.5. Le stockage de l'hydrogène

Nous allons maintenant évoquer des possibilités d'applications des alliages quasicristallins dans des secteurs pointus que seules des compositions d'alliages particulièrement bien choisis peuvent satisfaire. La première de ces applications se réfère à l'absorption et au stockage de l'hydrogène. C'est là un domaine de recherche en pleine expansion touchant d'un côté à l'accumulation d'un combustible très énergétique qui, combiné à l'oxygène, produit de l'énergie de façon non polluante. D'un autre côté, c'est un vecteur du courant électrique (un proton plus un électron) à la base de la majorité des dispositifs de stockage de l'électricité (piles, batteries, accumulateurs) qui ont envahi notre quotidien et pourraient un jour changer radicalement notre conception du transport urbain. De nombreux dispositifs apportent une densité de puissance satisfaisante selon l'emploi envisagé, de l'ancienne pile Leclanché à base d'oxyde de manganèse, aux nouveaux hydrures de terre-rare ou de titane. L'apport d'un nouveau matériau tient donc autant à ses qualités propres, capacité de stockage par exemple, qu'à sa flexibilité de mise en œuvre. Ce dernier point pose encore question pour les quasicristaux.

Par contre, les performances de la phase icosaédrique $i\text{-TiNiZr}$ dépassent aujourd'hui celles de la plupart des matériaux connus puisqu'elle peut retenir jusqu'à 1,9 atomes d'hydrogène par atome constitutif. Elles dépendent un peu du mode de chargement du proton (Fig. 5.49) mais constituent bien une percée en comparaison de nombreux métaux et alliages. On obtient en effet une densité de $5,6 \times 10^{22}$ atomes d'hydrogène par cm^3 dans la phase icosaédrique $i\text{-Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$, densité comparable ou supérieure à celle de l'hydrogène liquide ($4,2 \times 10^{22}$ at/ cm^3) ou à celle des intermétalliques comme TiFe ($6,7 \times 10^{22}$ at/ cm^3) ou LaNi_5 ($6,0 \times 10^{22}$ at/ cm^3). Après plusieurs années de recherche, les initiateurs de ce travail⁽⁷⁾ ont réalisé que le passage par l'hydrure

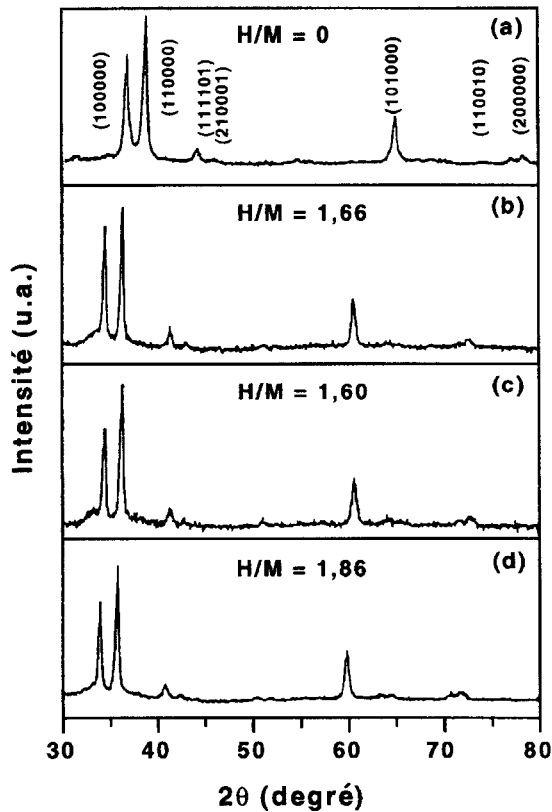


Fig. 5.49. Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés avec des poudres d'un alliage icosaédrique TiZrNi aussitôt après solidification ultrarapide (a), après maintien à 230°C sous 27 atmosphères d'hydrogène pur (b), après broyage à la température ambiante sous 5 atmosphères d'hydrogène (c) et enfin après charge électrolytique dans une solution de potasse 5M (d) (permission de K. Kelton, St Louis).

(7) Viano A.M. *et al.*, *Phys. Rev. B* **51-17** (1995) 12026.

de la phase icosaédrique peut être réversible sans entraîner pour autant de cristallisation du matériau. Ce résultat entrouvre des perspectives tout à fait nouvelles quant à l'utilité pratique de ces quasicristaux. En même temps, il apporte une voie originale pour sonder la structure et la dynamique du quasicristal grâce aux propriétés particulières de la diffusion des neutrons par le proton. Ces voies sont en cours d'exploration d'un point de vue fondamental, tout autant qu'est entrepris un vaste travail d'investigation de la réponse de ce matériau et de ces approximants aux détails des conditions d'hydrogénation et de la réversibilité de la désorption.

4.6. Les catalyseurs

Il faut avouer que les propriétés catalytiques de nanoparticules quasicristallines sont encore largement confidentielles. Un seul brevet (EP 0645 464 A2) en fait état mais il semble indiquer que l'activité catalytique de particules nanométriques de quasicristal peut être beaucoup plus importante que celle des métaux habituels (Ni, Pd par exemple). Ces particules sont produites par sublimation d'un lingot d'alliage dans un arc électrique parcouru par un flux d'argon capable de les entraîner vers un piège refroidi. Ainsi, leur taille dépasse-t-elle rarement 2000 Å en diamètre.

Ces produits, comme la phase icosaédrique Al-Pd métastable, catalysent la réaction de cracking du méthanol pour produire de l'hydrogène selon le schéma $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$. À des fins de comparaison, on peut aussi utiliser un catalyseur classique comme des nanoparticules de palladium de mêmes dimensions. La figure 5.50 compare l'activité des deux catalyseurs pendant le cycle thermique représenté en haut de la figure et pour des conditions d'exposition aux réactifs identiques par ailleurs. Bien que le catalyseur quasicristallin ne soit pas stable, on constate sur cette figure que le rendement de la réaction est très largement supérieur à celui d'un catalyseur conventionnel. Ce comportement est assez généralement observé pour d'autres phases icosaédriques comme AlCuFe, AlPdMn, AlPdFe, *etc.* Il augure lui aussi de débouchés industriels pour cette nouvelle classe de matériaux.

4.7. Composites à matrice métallique

La fragilité rédhibitoire des quasicristaux interdit jusqu'à présent de les employer à l'état massif pour des applications mécaniques. Astucieusement en revanche, il est possible de les mélanger à une matrice ductile, métallique en particulier, pour en renforcer la dureté et la ténacité. L'homogénéité du mélange, sa compacité et plus encore la cohérence des interfaces entre

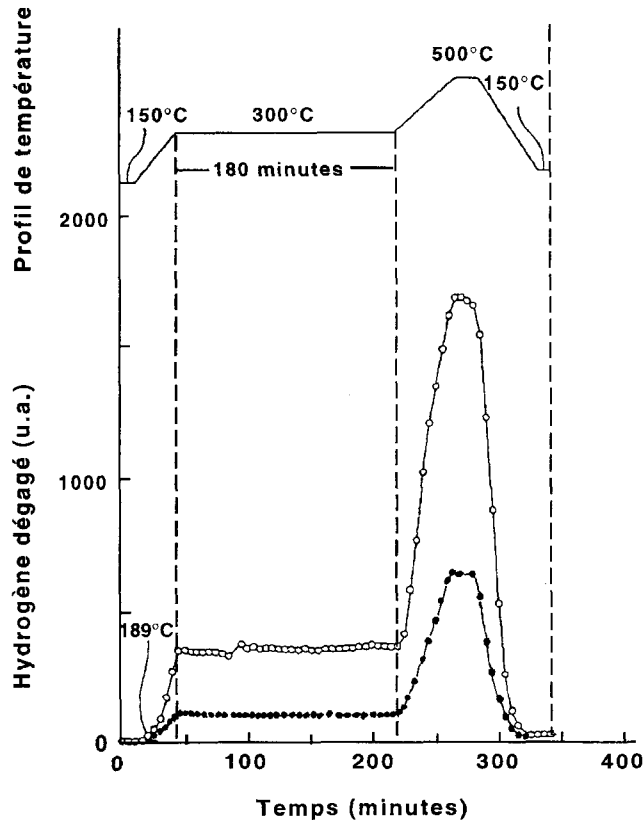


Fig. 5.50. Profil de température imposé à une prise test de catalyseur de $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de surface spécifique utilisé pour la réaction de cracking du méthanol (en haut) et rendements observés avec la phase i-AlPd (O) et une poudre de palladium métallique (●) (extrait du brevet EP 0645 464 A2).

particules et matrice sont délicates à optimiser si la matrice est un alliage métallique, à base d'aluminium par exemple. C'est toutefois réalisable en combinant une phase de broyage et une étape de compaction à chaud. Une telle expérience a été réalisée avec des particules de phase icosaédrique $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$ broyées mécaniquement pour réduire leur dimension moyenne à moins de $10 \mu\text{m}$ avec une valeur moyenne de $5 \mu\text{m}$. Cette poudre a été mélangée à des grains d'aluminium puis soumise à un broyage intense sous vide pendant 3 heures. À l'issue de cette étape, on a obtenu une matière pulvérulente faite de grains sphériques de $0,2$ à 2 mm de diamètre et contenant une répartition homogène et finement dispersée de zones quasicristallines dans l'aluminium. Ensuite, une compaction à chaud a permis de produire des échantillons massifs adaptés aux essais mécaniques.

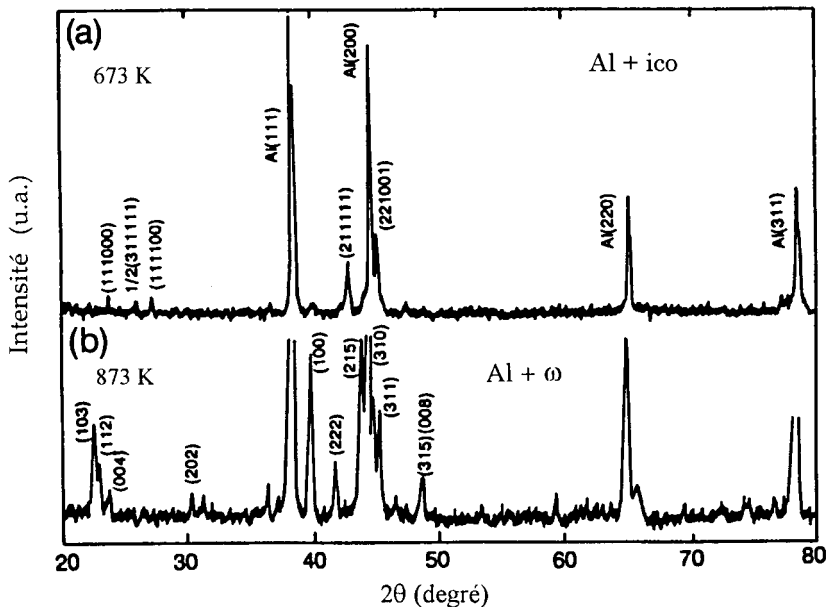


Fig. 5.51. Diagrammes de diffraction des rayons X réalisés avec un composite obtenu par broyage mécanique sous vide d'un alliage d'aluminium et de 25 % en volume de grains de phase icosaédrique i-AlCuFe suivi d'une compaction à 673 K pendant 1 heure (a) ou à 873 K pendant 3 heures (b) (permission de A.P. Tsai, Sendai).

La figure 5.51 montre qu'un pressage d'une heure à 673 K sous 260 MPa n'altère pas la nature des phases en présence tandis qu'on observe l'apparition du composé quadratique ω -Al₇Cu₂Fe et la disparition de la phase icosaédrique après 3 h de maintien à 873 K sous 60 MPa. La formation de ce composé correspond au déplacement de la composition dans le diagramme de phases par réaction de i-AlCuFe avec l'aluminium. Elle est activée fortement par la phase préliminaire de broyage qui crée un grand nombre de défauts facilitant le transport atomique.

La dureté Vickers de ces échantillons massifs est représentée sur la figure 5.52 pour différentes fractions volumiques de particules durcissantes. Elle passe de 0,25 GPa (25 kg.mm⁻²) dans l'alliage d'aluminium seul à 1,2 GPa après incorporation de 25 % en volume de particules icosaédriques. Pour cette fraction volumique, on remarque que l'alliage pressé à 873 K sous 60 MPa offre une dureté légèrement inférieure à celle de l'autre échantillon. Ce petit écart provient vraisemblablement plus des différences de conditions de compaction que du changement de phases associé.

La dureté augmente avec la fraction volumique V_f des particules. Pour une dispersion homogène, cette fraction contrôle en fait la distance moyenne d de

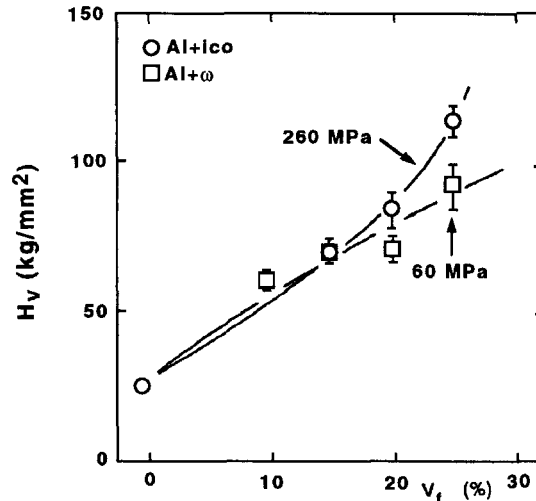


Fig. 5.52. Dureté Vickers mesurée pour des échantillons pressés à chaud après avoir été homogénéisés par broyage mécanique sous vide. La fraction volumique de particules initialement icosaédriques incorporées à un alliage d'aluminium de 25 kg.mm^{-2} de dureté est portée en abscisse. Les conditions de pressage sont indiquées (permission de A.P. Tsai, Sendai).

séparation des particules de rayon moyen r comme :

$$d = \frac{4}{3} r \frac{1-f}{f} \quad (5.39)$$

où $f = V_f/100$ et $r \approx 2,5 \mu\text{m}$. En retour, on attend une variation en d^{-1} de la contrainte de cisaillement critique qui détermine le niveau de dureté de l'échantillon. Ce comportement est bien celui qui est observé sur la figure 5.52 pour les particules utilisées ici. L'adhésion entre ces grains et la matrice est donc particulièrement forte pour la pression de compaction la plus élevée. Ce point est apparemment en contradiction avec la faible valeur de l'énergie interfaciale introduite dans le chapitre 3, § 5.1. En fait, en créant un interface cohésif entre le quasicristal et un bon métal, la compaction a établi un très fort gradient de charges qui engendre une énergie interfaciale élevée comme l'indique la relation (5.36). Nous ne disposons pas malheureusement de données supplémentaires comme la limite à la rupture et la résilience atteintes avec ces mélanges. Il semble que cette recherche, entreprise au Japon, ait été abandonnée au profit d'une autre application plus prometteuse (§ 5.2) car elle est trop complexe et peu économique (broyage sous vide, compaction à chaud).

4.8. Outils chirurgicaux

L'incorporation d'inclusions durcissantes reste la voie habituelle qui permet de porter les caractéristiques mécaniques des alliages au niveau que nous leur connaissons. On réalise cet objectif par précipitation de composés à partir d'une phase homogène produite à haute température puis placée dans un état métastable au refroidissement. Ainsi, les aciers classiques sont le siège d'une précipitation de carbures comme la cémentite Fe_3C (et de beaucoup d'autres encore). Les alliages d'aluminium sont durcis grâce à la formation des fameuses zones de Guinier-Preston qui rassemblent dans de petites régions du réseau, les atomes étrangers devenus insolubles dans la matrice aux environs de la température ambiante. La cohérence des réseaux de part et d'autre de l'interface entre précipité et matrice est extrêmement variable selon les situations. Elle joue un rôle majeur sur les propriétés mécaniques, tout autant que l'énergie de cohésion du précipité lui-même. De nombreux ouvrages ont été (et sont toujours) consacrés à ce thème.

Le même phénomène détermine les caractéristiques de certains aciers destinés à l'industrie nucléaire. De façon surprenante, on s'est aperçu que certains précipités ont une morphologie icosaédrique et diffractent le rayonnement comme les phases icosaédriques primitives⁽⁸⁾. Cette heureuse circonstance a été mise à profit par la Société Sandvick Steel en Suède pour définir une nouvelle gamme d'aciers maraging de très hautes performances. Ces aciers ont une composition nominale $\text{Fe}_{72}\text{Cr}_{12}\text{Ni}_9\text{Mo}_4\text{Cu}_2\text{Ti}_1$ en % en poids. Lors d'un traitement thermique isotherme à 475 °C, des précipités de composition $\text{Mo}_{48}\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{13}\text{Ni}_2\text{Si}_4$ (en poids) se forment. Leur dimension moyenne est inférieure à 1 μm . Cette précipitation entraîne une augmentation très importante de la limite à la rupture de l'alliage qui atteint 3000 MPa. On observe en même temps un accroissement de la dureté qui évolue lentement en fonction du temps de recuit à 475 °C de 5,5 GPa à 7 GPa (Fig. 5.53). Une température de maintien plus élevée, comme 540 °C, produit une autre variation de la dureté comme l'indique la figure.

Une étude fine par microscopie électronique⁽⁹⁾ prouve que les précipités formés en régime isotherme à 475 °C sont bien des particules icosaédriques. La figure 5.54 montre les diagrammes de diffraction obtenus selon les axes d'ordre 2, 3 et 5. Si la température de maintien est plus grande, les précipités se transforment en phases de Laves et en un composé de symétrie trigonale. Leurs compositions sont légèrement différentes et cette transition est du second ordre. En revanche, il est clair que les précipités icosaédriques subsistent sans changement pendant au moins 1000 heures à 475 °C et semblent donc stables aux températures inférieures.

(8) Sidhom H. et Portier R., *Philos. Mag. Lett.* **59-3** (1989) 181.

(9) Ping Liu *et al.*, *Acta Metall. Mater.* **43-7** (1995) 2881.

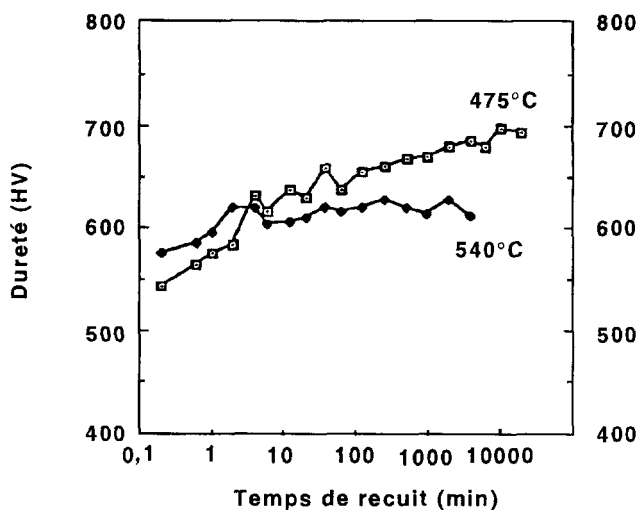


Fig. 5.53. Augmentation progressive de la dureté de l'acier Sandvick accompagnant la précipitation à 475 °C des particules icosaédriques. Cet effet se manifeste également à 540 °C puis tend à disparaître quand les particules se transforment ultérieurement en précipités de phase de Laves et en composés trigonaux (permission de J.O. Nilsson, Sandvick).

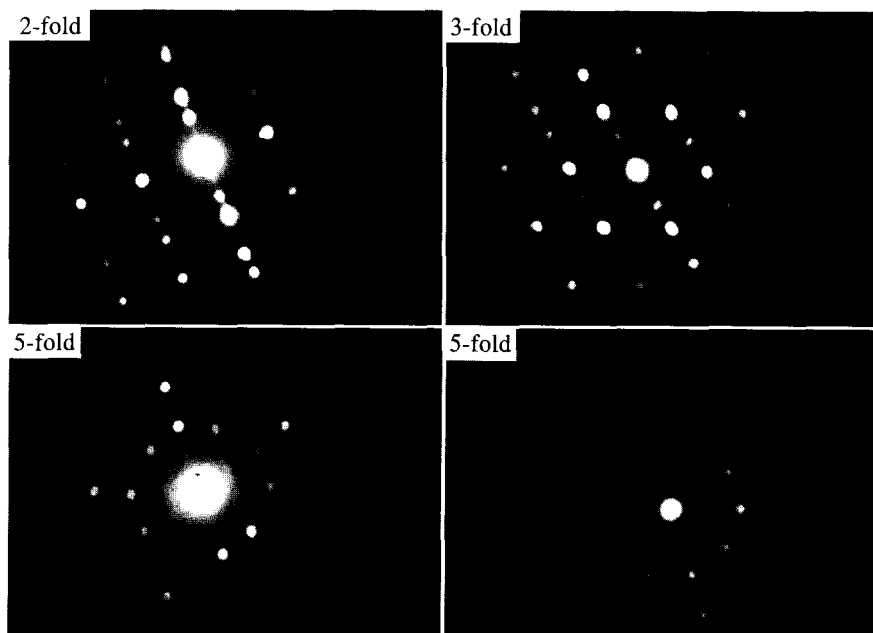


Fig. 5.54. Diagramme de diffraction électronique des fins précipités icosaédriques de l'acier Sandvick recuit à 475 °C pendant 1000 heures. Les diagrammes selon les axes 2, 3 et 5 correspondent à une phase icosaédrique primitive mais leur résolution est limitée par la faible dimension des particules (permission de J.O. Nilsson, *New Horizons in Quasicrystals. Research and Applications* (World Scientific, 1997) p. 264).

Ce résultat particulièrement heureux a conduit Sandvick Steel à proposer cet acier pour la fabrication d'outils chirurgicaux comme des aiguilles ou des écarteurs qui doivent soutenir sans faiblesse d'énormes contraintes mécaniques. À notre connaissance, cette application des quasicristaux est la première (et à ce jour la seule) à venir réellement sur le marché.

5. Perspectives

5.1. La surface, incomprise mais prometteuse

La faible réactivité chimique des quasicristaux, leur excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion, au moins jusqu'à des températures pour lesquelles les alliages d'aluminium commerciaux commencent à fondre, sont au cœur de leurs promesses d'applications technologiques. Elles déterminent tout autant les propriétés de faible adhérence que la réduction du frottement, même s'il est vrai que les caractéristiques de l'alliage massif, module d'Young et dureté, jouent également un rôle crucial dans le comportement des quasicristaux en tribologie.

Une bonne compréhension de la structure cristallographique et des propriétés électroniques de la surface du quasicristal est donc indispensable. Curieusement, très peu d'études lui ont été consacrées jusqu'à présent. Elles ont déjà été résumées, pour l'essentiel, au fil des pages qui précèdent. La conclusion la plus nette qui émerge de ces travaux est que l'on ne sait rien de cette surface si ce n'est qu'elle aussi est surprenante, tout autant que l'alliage massif. Le réseau de la phase icosaédrique par exemple est un empilement dense d'atomes dont la description cristallographique, comme nous l'avons vu sur la figure 2.19, met en évidence une succession de plans compacts espacés d'environ 2 Å. Ces plans sont perpendiculaires aux axes d'ordre 5 dans i- AlMnPd . Par analogie avec ce qui est bien connu pour les monocristaux de métaux purs, on s'attend ainsi à trouver la même disposition des atomes à la surface d'un monograin de phase icosaédrique convenablement orienté. Plusieurs tentatives ont été effectuées pour détecter des arrangements atomiques pentagonaux à l'extrême surface d'un monocristal. La résolution atomique peut en principe être atteinte avec un microscope à effet tunnel, à condition bien sûr de travailler dans des conditions « propres », sous ultravide et après décapage ionique et reconstruction de la surface. D'emblée, les expérimentateurs se rendent compte que les réglages habituels de l'appareil, adaptés aux métaux, ne sont pas satisfaisants. Il faut augmenter la différence de potentiel entre la surface et la pointe de l'électrode et le courant obtenu est considérablement réduit, comme pour un semi-conducteur. Ensuite, il est presque impossible de voir les atomes alors que ces réglages donnent une excellente résolution atomique avec les semi-conducteurs. Les yeux de la foi, et un très

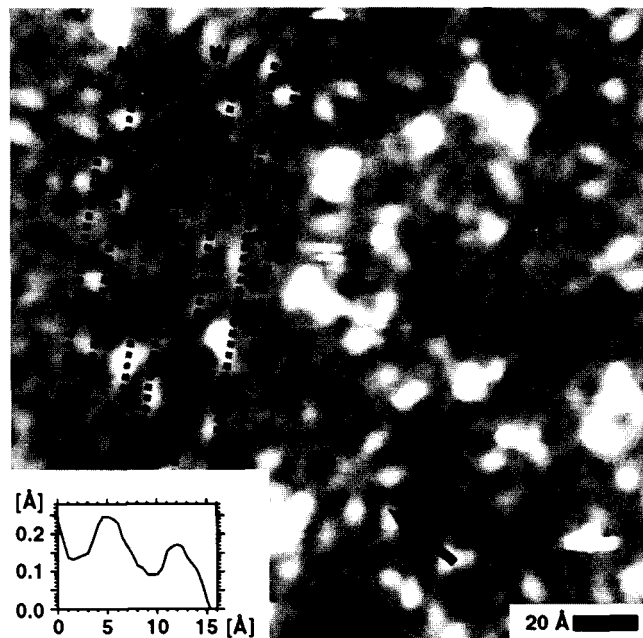


Fig. 5.55. Observation par microscopie à effet tunnel d'une surface d'ordre 5 d'un monocristal $i\text{-Al}_{69}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_8$. La flèche marque la présence d'un pentagone d'atomes en contact. Les lignes indiquent des alignements atomiques séparés par des distances larges W et étroites N comme dans une série de Fibonacci (permission de T. Schaub, Bâle, tous droits réservés).

sérieux traitement numérique de l'image, laissent entrevoir quelques pentagones formés par cinq atomes en contact et plus facilement des rangées atomiques espacées selon la séquence de Fibonacci (Fig. 5.55).

En fait, des informations beaucoup plus pertinentes peuvent être obtenues en abandonnant la résolution atomique et en observant la surface d'un peu plus loin. La figure 5.56 montre ainsi que des terrasses se forment, comme sur un cristal conventionnel. La mesure de l'élévation de ces terrasses par rapport à un niveau arbitraire fait apparaître une succession d'intervalles grands ($H = 6,8 \text{ \AA}$) et petits ($L = 4,2 \text{ \AA}$) (encadré de la Fig. 5.56) qui forment bien une série de Fibonacci mais sont tous deux supérieurs à la distance de séparation entre plans denses voisins.

Ces plans denses sont représentés selon un axe d'ordre 5 sur la figure 2.19. Leur plus courte distance de séparation est très proche de $2,1 \text{ \AA}$. Elle correspond à l'écart entre le plan équatorial d'un PIM et l'un des anneaux de cinq atomes du grand icosaèdre (voir la partie 2 de la Fig. 2.18). Nous retrouvons ces plans compacts sur la figure 5.57 qui reproduit la même structure de la phase $i\text{-AlPdMn}$ mais vue selon un axe d'ordre 2 perpendiculaire à l'axe quinaire

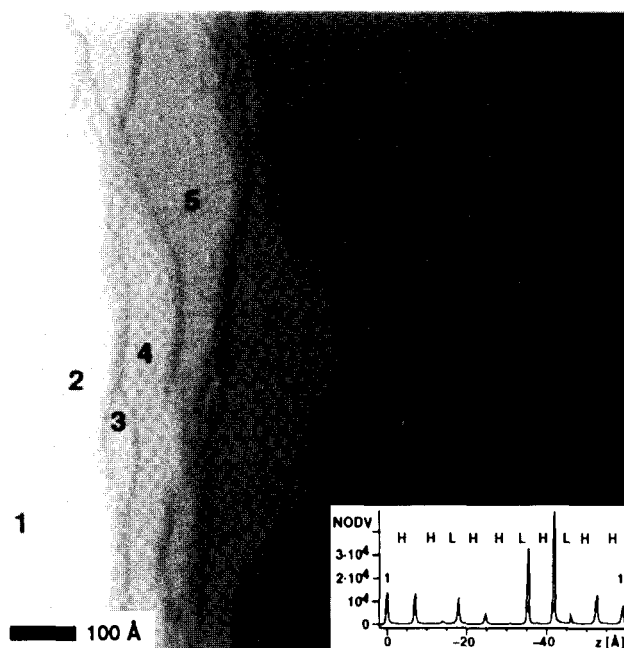


Fig. 5.56. Terrasses formées à la surface d'un monograin $i\text{-Al}_{69}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_8$ et observées par microscopie à effet tunnel à faible résolution. L'encadré représente l'histogramme du niveau des terrasses par rapport à une élévation de référence. Deux hauteurs de séparation apparaissent, grande H et faible L , et elles s'ordonnent selon une séquence de Fibonacci (permission de T. Schaub, Bâle, tous droits réservés).

(marqué $[1, \tau, 0]_{//}$). Si nous admettons que la croissance du quasicristal s'achève sur les plans les plus compacts, nous pouvons reconstituer une surface en coupant la structure le long des intervalles qui ne contiennent pas d'atomes (la ligne en pointillés de la Fig. 5.57). Cette manipulation crée des terrasses espacées de $H \simeq 6,7 \text{ \AA}$ et $L = 4,2 \text{ \AA}$, comme observé expérimentalement.

La confirmation de cette hypothèse est apportée par la figure 5.58. Ici, le monocristal a été clivé directement dans l'ultra-vide pour s'affranchir des incertitudes qui pourraient résulter de la préparation de la surface par abrasion ionique suivie d'un recuit en température. Un cristal classique de métal ou de semi-conducteur se brise normalement le long des plans denses. La résolution atomique est alors généralement atteinte dans de bonnes conditions d'ultra-vide et il est possible d'étudier directement l'arrangement atomique du plan dense. Avec un monocristal $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_8$, il n'en est rien. Au contraire, on visualise une surface corruguée, constituée de nodules agrégés. Au plus fort grandissement, apparaissent des alignements de taches floues de 6 ou 7 Å de diamètre et espacées de 10 Å environ lorsque la surface est orientée perpendiculairement à un axe d'ordre 2. Comme le contraste en microscopie à effet tunnel provient du gradient de la densité d'états électroniques occupés, ces images révèlent le

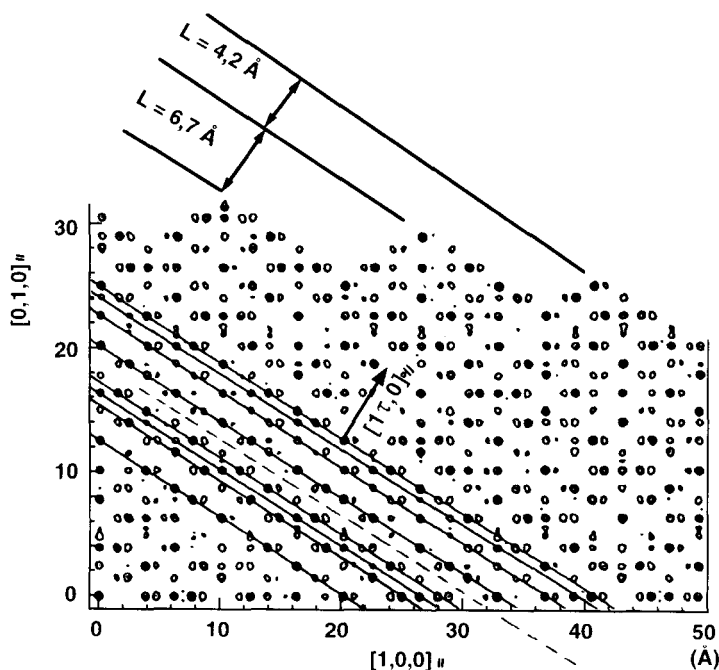


Fig. 5.57. Vue en coupe selon un axe d'ordre 2 de la structure de la phase $i\text{-AlPdMn}$. Un axe d'ordre 5 est placé dans le plan de la figure. Des terrasses espacées de 4,2 et 6,7 Å apparaissent si on coupe la structure le long des intervalles dépourvus d'atomes qui séparent les plans les plus compacts (ligne en tirets).

remplissage des états occupés et par conséquent l'arrangement des PIM. Ils démontrent ainsi clairement leur rôle de puits quantiques hiérarchisés. Nous disposons donc ici de la première confirmation directe du modèle développé au chapitre 4. C'est en même temps la preuve que la surface d'un quasicristal est très éloignée des conceptions habituelles des surfaces métalliques. Gageons que sa compréhension détaillée justifiera bientôt de nombreuses études et qu'il en résultera des applications en catalyse par exemple et plus généralement dans la mise en œuvre de matériaux quasicristallins finement divisés.

5.2. Les pièces massives

À l'autre extrémité du spectre, la possibilité de produire des pièces massives tenant leurs propriétés de la présence de quasicristaux devrait ouvrir des perspectives d'applications en mécanique et, espérons-le, susciter l'intérêt des producteurs de matériaux. Nous avons déjà rencontré deux tentatives qui vont

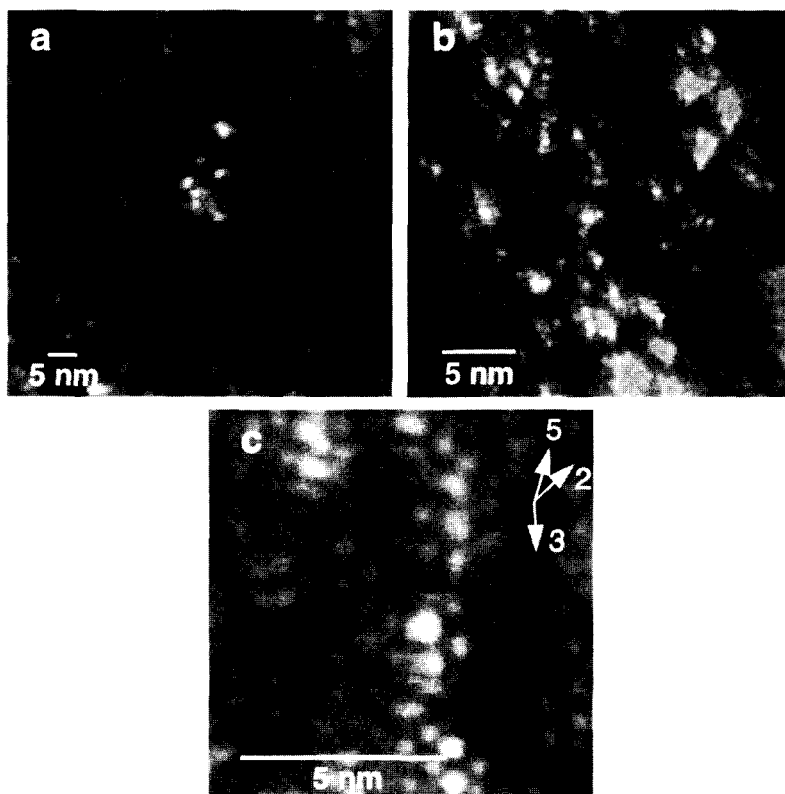


Fig. 5.58. Images de microscopie à effet tunnel réalisées à courant constant sur une surface de quasicristal AlPdMn clivé sous ultra-vide avec un axe 2 perpendiculaire au plan de l'image. Ces images de la densité des états occupés révèlent des amas atomiques de plus en plus petits à mesure que l'agrandissement augmente mais n'atteint pas la résolution atomique (permission de K. Urban, Jülich, tous droits réservés).

en ce sens avec les alliages d'aluminium renforcés par des particules icosaédriques et l'acier maraging à précipités icosaédriques. Il est possible aussi de préparer des alliages riches en aluminium et contenant en même temps une forte fraction volumique de phase icosaédrique. De tels alliages se forment en effet grâce à l'addition d'un peu de cérium au binaire Al-Mn (Fig. 5.59) ou à des alliages comme $\text{Al}_{94,5}\text{Cr}_3\text{Ce}_1\text{Co}_{1,5}$ solidifiés rapidement. On obtient ainsi 60 à 70 % en volume de phase icosaédrique jusqu'à des teneurs en aluminium aussi élevées que 92–94 % at, par exemple pour la composition $\text{Al}_{92}\text{Ce}_2\text{Mn}_6$. De même, cette phase icosaédrique métastable apparaît en abondance dans des alliages Al-Mn-Co comme $\text{Al}_{93}\text{Mn}_5\text{Co}_2$ après refroidissement très rapide du liquide.

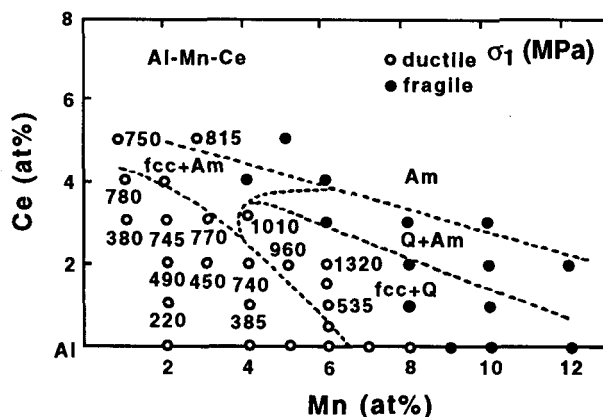


Fig. 5.59. Identité des phases et limite à la rupture à température ambiante relevées dans le coin riche en aluminium du système Al-Mn-Ce solidifié par hypertrempe. Les phases sont la solution solide cfc, la phase icosaédrique (Q) et la phase amorphe (Am). Les nombres indiquent la valeur de la limite à la rupture (en MPa) mesurée avec des rubans en traction (permission de A. Inoue, Sendai).

La phase résiduelle est de l'aluminium cubique à faces centrées. La morphologie des deux phases est nanocristalline. On observe des particules essentiellement sphériques de phase icosaédrique, de quelques dizaines de nanomètres de diamètre, séparées par une fine matrice d'aluminium ne dépassant guère quelques nanomètres d'épaisseur. Apparemment, cette matrice ne contient pas de joints de grains.

Ces données expliquent pourquoi la limite à la rupture de ces alliages peut dépasser 1300 MPa tout en leur permettant de supporter des déformations importantes (Fig. 5.59). Ce qui est plus intéressant encore est la possibilité de compacter ces matériaux pour fabriquer des pièces massives. Ainsi, des poudres atomisées de composition nominale $\text{Al}_{93}\text{Mn}_5\text{Co}_2$ ont été extrudées à une température voisine de 650 K de sorte que leur volume apparent a été réduit d'un facteur 10. Un fil de 7 mm de diamètre a été produit et des éprouvettes d'essai de traction ont pu être préparées⁽¹⁰⁾. Ce procédé conserve le mélange des phases à l'échelle nanométrique. Les résultats des essais mécaniques sont spectaculaires puisque la limite à la rupture est supérieure à 500 MPa pour une déformation en traction dépassant 20 %. La figure 5.60 situe ces performances par rapport à celles des poudres extrudées d'amorphes à base d'aluminium et par rapport aux alliages d'aluminium conventionnels. Les alliages à phase icosaédrique autorisent par exemple des déformations doubles de celles des quelques alliages aéronautiques qui atteignent la même limite à la rupture.

(10) Inoue A., *J. Japan Inst. Light Metals* 45 (1995) 284.

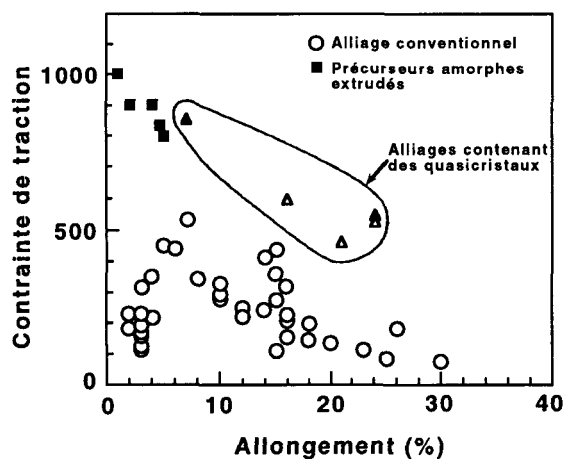


Fig. 5.60. Limite à la rupture en traction atteinte à la température ambiante en fonction de la déformation à la rupture dans différents alliages d'aluminium. Les carrés représentent les alliages formés par extrusion de poudres amorphes et les ronds sont pour divers alliages conventionnels. Les alliages contenant la phase icosaédrique se situent dans la région entourée (permission de A. Inoue, Sendai).

Leur module d'Young est voisin de 100 GPa à la température ambiante. Enfin, leur limite à la rupture ne baisse que de 350 MPa à 210 MPa si la température augmente respectivement de 473 K à 573 K. Les caractéristiques de l'ambiante sont donc largement conservées, et en tout cas beaucoup mieux que pour les alliages de type duralumin. Ces nouveaux alliages devraient normalement se développer en compétition avec les formulations actuelles. D'autres possibilités existent aussi de valoriser les alliages quasicristallins par des techniques de frittage identiques à celles des céramistes. À l'aide d'une machine construite spécifiquement dans ce but (Fig. 5.61), nous avons pu ainsi produire des lingotins de 30 mm de diamètre à partir de poudres fines atomisées. Les valeurs de K_{IC} correspondantes sont équivalentes à celles des céramiques comme les aluminés frittées. Certaines applications de ces frittés quasicristallins sont d'ailleurs identiques. À titre d'illustration, nous reproduisons sur la figure 5.62 le résultat d'un test de bio-compatibilité qui suggère que des éléments de prothèse en quasicristal pourraient être employés en chirurgie réparatrice tout en espérant un frottement et une usure encore plus faibles qu'avec les matériaux actuels.

De ce point de vue, nous constatons que les quasicristaux sont devenus des matériaux comme les autres. Leur mise au point sera encore longue et difficile mais elle sera de plus en plus conditionnée par la fonction qu'ils devront remplir plutôt que par le manque de connaissances de base. À cet égard, leur coût de production et de mise en œuvre devient un paramètre central de leur développement.

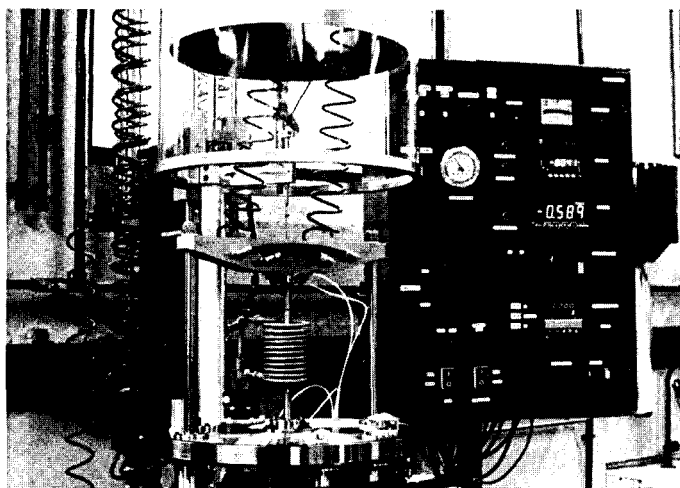


Fig. 5.61. Photographie d'une machine mise au point à l'École des Mines de Nancy pour l'étude du frittage des poudres quasicristallines. L'appareil consiste en une presse et un four à induction afin de comprimer à chaud un volume d'échantillon suffisant pour les études de mécanique et de tribologie. Des capteurs de température et de déformation permettent de contrôler l'avancement du frittage.

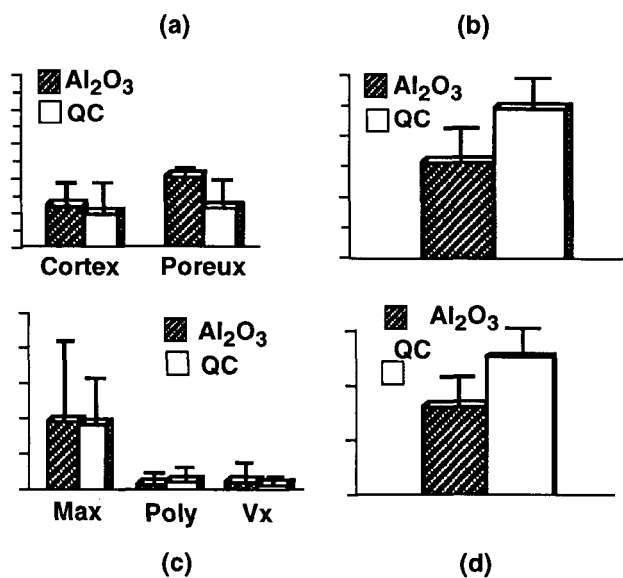


Fig. 5.62. Résultats d'un test de bio-compatibilité comparée entre des implants d'alumine servant de référence et de quasicristaux. Ces derniers semblent non-toxiques dans les conditions de cette expérience puisque la croissance du tissu osseux est comparable pour les deux matériaux (a) et que les fibres musculaires (b-d) autour des implants se sont reproduites de manière semblable. Aucune réaction toxique ni de multiplication de cellules anormales n'ont été détectées (permission de L. Sedel, Paris).

5.3. Un si long voyage

Nous voici donc parvenus au terme d'un long voyage. Fourbus des détours que nous avons dû consentir pour accéder à une meilleure compréhension des choses, inquiets souvent de ne pas trouver les clés de cette connaissance dans les livres savants, étonnés quelquefois des résistances académiques à la nouveauté de nos concepts. Heureux surtout, et beaucoup plus, d'avoir inventé la route en chemin, d'avoir pu partager notre enthousiasme, à défaut de notre savoir si fragile des quasicristaux. Satisfaits aussi, pourquoi le nier, d'avoir découvert quelques pistes, étroites et bientôt envahies de broussailles, dans la jungle des matériaux utiles et de leurs applications multiformes. Il ne nous appartient plus aujourd'hui de veiller au développement de ces matériaux. C'est l'affaire de quelques industriels qui, ici ou là, semblent vouloir s'intéresser à ces produits et peuvent les porter sur les divers marchés de l'agro-alimentaire, de la mécanique, des économies d'énergie et d'autres encore.

Nous avons rapporté de notre périple deux impressions essentielles. Tout d'abord, les quasicristaux sont des objets fascinants et nous espérons en avoir convaincu le lecteur. Ils apportent la preuve que des phénomènes entièrement nouveaux, et pour l'instant insuffisamment compris, peuvent se manifester dans des domaines apparemment connus et explorés de longue date comme les alliages d'aluminium. Ils ont ébranlé la cristallographie, science fondée il y a deux siècles et devenue depuis l'un des piliers de notre compréhension de la matière. Ils en ont forcé la généralisation, tissant par là même des liens étroits entre différents domaines de la mathématique, de la physique et de la chimie. De ce point de vue, les quasicristaux ont déjà prouvé leur utilité sociale en libérant l'émergence de concepts nouveaux et en provoquant un très sérieux avancement des connaissances.

D'autre part, nous avons eu le sentiment de vivre une belle aventure humaine. Nous avons été heureux de voir travailler de concert, en France puis au travers des frontières, des spécialistes de toutes ces disciplines qui ont forgé la science des quasicristaux. Puis sont venus se joindre à eux d'autres partenaires, ingénieurs, hommes d'affaires, avocats, publicitaires, commerciaux, journalistes, cuisiniers, experts en brevets, de qui nous avons tant appris et qui ont pu observer dans le microcosme des quasicristaux un développement presque complet d'un concept jusqu'à son aboutissement pratique. Nul doute alors que nos quasicristaux, quel que soit leur avenir technologique, doré ou misérable, ont déjà servi à quelque chose. Clairement aussi, ils sont arrivés à la croisée des chemins. Issus de la recherche fondamentale, ils posent plus de questions profondes sur la matière condensée qu'ils n'en résolvent. Source d'innovation, c'est leur avenir industriel qui nous préoccupe car leurs procédés d'élaboration et de mise en œuvre sont devenus de véritables enjeux. Produits commerciaux en devenir, ils ne pourront s'imposer sur les marchés concurrentiels que par la volonté des investisseurs et la force de conviction de leurs agents commerciaux. Gageons que la diversité des intérêts en présence soit, pour quelque temps encore, matière à paradoxes.



Épilogue

*« Le plus beau jardin n'est pas
celui qui a le plus de fleurs,
mais celui où se trouve la fleur que tu aimes »*

Marc Labedenz

D'habitude, les épilogues s'écrivent à la fin des contes et des récits. Cela peut donc sembler particulièrement mal venu pour cet ouvrage car l'histoire des quasicristaux ne fait peut-être (probablement ?) que commencer. Mais comment nier que ce que l'on en sait déjà est un sujet de réflexion assez déroutant ?

Les quasicristaux se révèlent peu à peu, et chaque découverte est une sorte de pied de nez à la recherche rationnelle. D'abord, D. Shechtman les découvre en cherchant autre chose. Puis, leurs structures sont « réputées impossibles » et il faut composer avec la cristallographie traditionnelle pour les faire accepter puis les comprendre. Ensuite, la plupart de leurs comportements sont aux antipodes des prévisions. Enfin, nés aux confins de l'académisme et des hyperespaces, on prévoit de les retrouver bientôt au fond des poêles à frire et dans des technologies qui n'ont rien d'éthéré.

Les quasicristaux sont bel et bien un exemple, modeste certes mais exemple tout de même, des grandes incertitudes du progrès scientifique. Ils s'inscrivent à l'évidence parmi les nombreuses et heureuses découvertes fortuites, ou plutôt exclues de la planification officielle, dont l'histoire raffole. Si on a pu légitimement croire que la Science avait le visage d'un calme développement bien encadré par un positivisme de bon aloi (science d'où prévoyance, prévoyance d'où action, n'est-ce pas ?), il semble temps de revoir ces certitudes à la lumière d'une situation foisonnante et chaotique qui est, de fait, celle du monde moderne en général et du monde de la science en particulier. Effet de taille d'une communauté de chercheurs qui a échappé aux aspects artisanaux-familiaux des origines, énormité des connaissances acquises et des sujets explorés, volume gigantesque des résultats publiés chaque jour, communications multi-formes et désordonnées, font qu'il est sans doute vain de vouloir « gérer » la science au niveau de sa découverte. Ou sinon, n'est-ce pas prendre le risque de gêner cette même découverte par des « politiques » du futur qui, évidemment, ne peuvent au mieux qu'extrapoler le présent ? Ne pourrait-on accepter dans

les faits organisationnels qu'il y ait à la fois une logique de la découverte scientifique et une contingence de cette découverte scientifique, que rien n'est fortuit, mais aussi que rien n'est absolument nécessaire ? La science ne peut réellement progresser qu'en détruisant ses propres certitudes ; elle devrait se caractériser moins par un souci de la prévision que par une ouverture déterminée à l'imprévu, à l'aléatoire, à l'incertain. Ce qui à l'évidence renvoie l'homme de science à sa liberté et les sociétés humaines à leurs responsabilités.



Pour en savoir plus

- Annales de Chimie, Science des Matériaux. Numéro spécial « Les Matériaux Quasicristallins » (Masson, Paris, 1993).
- Baake M., Selected topics in the theory of quasicrystals (World Scientific, Singapore, 1993).
- Chapuis G. et Paciorek W. (Eds), *Aperiodic'94* (World Scientific, Singapore, 1995).
- Delacour J. et Levy J.C.S., Systèmes à mémoire, une approche multidisciplinaire (Masson, Paris, 1989).
- Dubois J.M., Les propriétés des quasicristaux, *Pour la Science* n°226 (1996).
- Dubost B., Lang J.M., Tanaka M., Sainfort P. et Audier M., Large AlCuLi single quasicrystals with triacontahedral solidification morphology, *Nature* **324** (1986), 48-50.
- Duneau M. et Janot C., La magie des matériaux (Éditions Odile Jacob, Paris, 1996).
- Fujiwara T. et Ogawa T. (Eds.), Quasicrystals, Springer Verlag Series in *Solid State Sciences* **93** (1990).
- Godrèche C., Du cristal à l'amorphe (Les Éditions de Physique, Paris, 1988).
- Goldman A.I., Sordelet D., Thiel P.A. et Dubois J.M., New Horizons in Quasicrystals (World Scientific, Singapore, 1997).
- Gratias D. et Michel L. (Eds.), Proceedings of the International Workshop on *Aperiodic Crystals*, *J. Phys. (France)* **43** Colloque C3, supplément No. 7 (1986).
- Grünbaum B. et Sheppard G.C., Tilings and patterns (W.H. Freeman *et al.*, New York, 1987).
- Hargittai I., Quasicrystals, networks and molecules of fivefold symmetry (V.C.H. Publishers, New York, 1990).
- Hargittai I., Fivefold symmetry (World Scientific, Singapore, 1992).
- Hippert F. et Gratias D. (Eds.), Lectures on Quasicrystals (Les Éditions de Physique, Paris, 1994).

- Janner A. et Janssen T., Symmetry of periodically distorted crystals, *Phys. Rev. B* **15** (1977) 643-658.
- Janner A. et Janssen T., Superspace groups, *Physica A* **99** (1979) 47-76.
- Janner A. et Janssen T., Symmetry of incommensurate crystal phases. I: Commensurate basic structures, *Acta Cryst. A* **36** (1980) 399-408.
- Janner A. et Janssen T., Symmetry of incommensurate crystal phases. II: Incommensurate basic structures, *Acta Cryst. A* **36** (1980) 408-415.
- Janot C. et Dubois J.M. (Eds.), Quasicrystalline materials (World Scientific, Singapore, 1988).
- Janot C., Quasicrystals: a primer, 2nd edition (Oxford Science Publications, Oxford, 1994).
- Janot C. et Mosseri R. (Eds.), Quasicrystals, Proceedings of the ICQ5 Conference (World Scientific, Singapore, 1995).
- Janot C., The Properties and Applications of Quasicrystals, *Europhysics News* **27** n° 2 (1996) 60-64.
- Jaric M.V. (Ed.), Aperiodicity and order. Vol. 1 (1988), Vol. 2 (1989) and Vol. 3 (1990) (Academic Press, New York).
- Jaric M.V. et Lundqvist S. (Eds), Quasicrystals (World Scientific, Singapore, 1990).
- Jena P., Khanna S.N. et Rao B.K., Physics and chemistry of finite systems : from clusters to crystals I and II. Nato Asi Series C, vol. 374 (Plenum, New York, 1992).
- Kelton K.F., Quasicrystals and related structures in "Intermetallic Compounds", Vol. 1, Principles. Westbrook J.H. and Freisher R.L., Eds. (John Wiley and Son Ltd, 1994).
- Kuo K.H., Quasicrystals Materials Science Forum, vol. 22-24 (Trans. Tech. Publications, Switzerland, Aedermannsdorf, 1987).
- Kuo K.H. et Ninomiya T., Quasicrystals (World Scientific, Singapore, 1990).
- Levine D. et Steinhardt P.J., Quasicrystals : a new class of ordered structures. *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2477-2480.
- Levy J.C.S., Nouvelles structures de matériaux (Masson, Paris, 1993).
- Luck J.M., Moussa P. et Waldschmidt M., Number Theory of Physics. Springer Proceedings in Physics **47** (Springer Verlag, Berlin, 1990).
- Perez-Mato J.M., Zuniga F.J. et Madariaga G., Methods of structural analysis of modulated structures and quasicrystals (World Scientific, Singapore, 1991).
- Sadoc J.F., Geometry in condensed matter physics (World Scientific, Singapore, 1990).
- Scott J.F. et Clark, N.A., Incommensurate crystals, liquid crystals and quasicrystals, *Nato Asi Series B: Physics* **166** (Plenum, New York, 1987).

- Senechal M., Crystalline symmetries : an informal mathematical introduction (Adam Hilger, Bristol, 1990).
- Senechal M., Quasicrystals and Geometry (Cambridge University Press, 1995).
- Shechtman D., Blech I., Gratias D. et Cahn J.W., Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1951-1953.
- Sivardière J., La symétrie en mathématiques, physique et chimie (Presses Universitaires de Grenoble, 1995).
- Steinhardt P.J. et DiVincenzo D. (Eds.) Quasicrystals : the State of the Art, Directions in *Condensed Matter Physics* **11** (World Scientific, Singapore, 1991).
- Steinhardt P.J. et Ostlund S., The Physics of Quasicrystals (World Scientific, Singapore, 1987).
- Strandburg K.L. Bond-orientational order in condensed matter systems (Springer Verlag, Berlin, 1992).
- Toledano J.C. (Ed.), Geometry and thermodynamics: common problems of quasicrystals, liquid crystals and incommensurate systems. *Nato Asi Series B : Physics* **229** (Plenum Press, New York, 1990).
- Tsai A.-P., Inoue A. et Masumoto T., New stable quasicrystals in Al-Cu-M (M = V, Cr or Fe) systems, *Trans. JIM* **29** (1988) 521-524.
- Tsai A.-P., Inoue A., Yokoyama Y. et Masumoto T., New icosahedral alloys with superlattice order in the AlPdMn system prepared by rapid solidification, *Philos. Mag. Lett.* **61**(1) (1990) 9-14.
- Venkataraman G., Sahoo D. et Balakrishnan V., Beyond the crystalline state. Series in Solid State Sciences **84** (Springer Verlag, Berlin, 1989).
- Waldschmidt M. et Luck J.M., From number theory to physics (Springer Verlag, Berlin, 1992).
- Yacaman M.J., Romeu D., Castaño V. et Gómez A. (Eds.), Quasicrystals and incommensurate structures in condensed matter (World Scientific, Singapore, 1990).
- Yacaman M.J. et Torres, Crystal-quasicrystals transitions (Elsevier, Amsterdam, 1993).

Index

- absorption infrarouge : 232
agrégats : 20, 124, 151, 162
amas : 26, 100, 103, 104, 105, 222, 233
Amman : 38
amorphe : 18
approximant : 25, 73, 87, 88, 89, 91, 108, 114,
120, 124, 144, 225, 227, 255
atomisation : 186
autosimilaire : 56, 70, 101
autosimilarité : 22, 24, 245
- Babinet : 53
barrières thermiques : 340
basculon : 77
Bessel : 54
Bloch : 229
Borman : 46
Bragg : 28, 49, 52, 222, 231
Bravais : 7, 10, 49, 50, 51
Brillouin : 49, 53, 222, 229, 230, 266, 287
broyage mécanique : 164
Burgers : 304-309
- chaleur spécifique : 224, 232
cisaillement : 85, 86, 87, 88, 89
cission critique : 301
commensurable : 54
composition : 221
conduction thermique : 266
conduction par sauts : 263, 281, 282
conductivité optique : 250, 257, 260, 342
conductivité thermique : 339, 341
corrosion : 290, 294, 318
couches minces : 165
coupe : 57, 59, 61
cristaux : 1
croissance : 108, 109, 110, 112, 147
Czochralski : 46, 173
- Debye : 256, 275
déformation : 291
densité d'état : 231, 256, 273, 278
désordre : 49
diagramme de phase : 121, 139, 178
diamagnétisme : 232, 250, 258, 264
diffraction : 28, 40, 49, 54
dislocation : 304, 307, 308, 312
domaine d'acceptance : 76
ductilité : 290, 294, 328
Dupré : 318
dureté : 291, 328
effusivité : 341
espace perpendiculaire : 95
espace parallèle : 59
états critiques : 222
états récurrents : 245
Euler : 10
Ewald : 52, 122
extinction : 73, 77, 78, 88, 304
- facteur de structure : 51
fautes d'empilement : 310
Fermi : 229, 230
Fibonacci : 25, 32, 56, 63
Fick : 196
fissures : 294-296
fluage : 299
fonction de paires : 19, 21
Fourier : 49, 50, 51, 82
fractale : 21, 26
fragilité : 290, 294, 328, 347
fretting : 338
frottement : 290, 292, 327, 329
- germination : 134
Hafner : 225, 227, 231
Hall : 253, 254, 260

- hiérarchie : 26, 103, 226, 240
 Hume-Rothery : 230, 231, 248, 253
 hyperspace : 60
 hypertrempe : 159, 161

 image périodique : 57, 66, 76, 79, 80, 91
 images haute résolution : 41
 indexation : 55, 65, 67, 71, 74
 inflation : 24, 27, 28, 33, 56, 70, 103, 106
 irrationnel : 56
 isomorphe : 60
 isomorphisme : 245, 262

 jellium : 235

 Lamé : 294
 lévitation : 134
 liquide : 107, 108
 localisation : 221, 222, 228, 245, 260

 Mackay : 37
 maclage : 180
 macle : 36, 37
 maille : 87, 89
 Miller : 51, 54, 69, 95
 mobilité des défauts : 308
 modulation : 147, 49, 53
 module d'Young : 292
 modulée (structure) : 14
 modules élastiques : 294
 monocristaux : 107, 172
 monograin : 45, 46
 morphologie : 110, 113
 mosaïcité : 46
 motif : 48
 Mott : 248, 262
 mouillage : 317, 319

 nombre d'or : 25, 33
 nombres magiques : 235

 ordre-désordre : 201
 Orowan : 308
 oxydation : 183

 Pauling : 41, 42, 228
 pavage : 6, 7, 8, 10
 pavage aléatoire : 45
 Penrose : 10, 29, 30
 pentagone : 7
 péritectique : 108, 140, 164
 péritectoïde : 164
 phase dodécagonale : 128
 phase pentagonale : 124

 phase octogonale : 125, 127
 phase décagonale : 114, 128
 phason : 17, 45, 77, 78, 80, 147, 199, 209, 219, 311
 phonons : 223, 224, 247, 266, 274
 plasma : 166, 168, 170
 plasticité : 296, 300
 Platon (solide de) : 12
 Poisson : 292, 294
 potentiel de paires : 132
 préparation : 109
 projection : 54, 55, 57
 propagation par sauts : 26
 propriétés électroniques : 258
 pseudo-gap : 230
 puits sphérique : 22

 quasicristal 1D : 127
 quasicristaux stables : 107

 réciproque (espace, réseau) : 50, 51
 réflectance : 342
 règles d'assemblage : 29, 30, 38
 relation de dispersion : 223
 résistivité électrique : 248, 249, 260, 279
 résonance : 257, 260, 264
 revêtement : 168, 170

 satellites : 49
 Schmid : 301
 Shechtman : 6, 39, 41, 43, 45
 solidification : 107, 108, 110
 sous-refroidissement : 134
 structure électronique : 224
 substitution : 23, 24, 26
 surface : 108, 112, 128, 290, 291, 320
 surfaces atomiques : 61, 62, 63, 66, 67, 74

 transport atomique : 109, 284
 triacontaèdre : 45
 tribologie : 327

 umklapp : 224, 256, 276
 usure : 359

 valence effective : 230
 valence : 156
 Van Hove : 129
 Van der Waals : 317
 verre : 44, 45, 46
 verre icosaédrique : 247
 Vickers : 291, 292, 295, 326

© EDP Sciences 1998

Imprimé en France. - JOUVE, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS
N° 256621W - Dépôt légal : Avril 1998

