

Les propriétés des quasicristaux

JEAN-MARIE DUBOIS

Les exceptionnelles propriétés électriques, mécaniques et tribologiques des quasicristaux sont d'heureuses surprises qui promettent d'intéressantes applications technologiques.

Les quasicristaux vont-ils, 12 ans après leur découverte par Dany Shechtman et ses collaborateurs Ilan Blech, John Cahn et Denis Gratias, devenir des matériaux comme les autres ? Quitteront-ils leur statut privilégié de composés modèles et académiques pour contribuer à notre bien-être quotidien ? Ces questions sont souvent posées, surtout par des industriels soucieux d'innovation ou enclins à protéger les acquis de leur technologie. Nous faisons le point, dans cet article, sur les propriétés de ces matériaux et leurs applications potentielles.

Des arrangements étranges, mais stables

Lors de leur découverte, les physiciens perçurent les quasicristaux comme des composés exotiques dotés d'une structure bizarre qu'il fallait élucider au plus vite. Pour l'essentiel, cette structure est aujourd'hui bien comprise. Il a fallu, pour la comprendre, généraliser la cristallographie et y inclure la description des structures à symétrie quinaire qui avaient longtemps été considérées comme interdites. Cette structure cristallographique était celle des quasicristaux.

À l'opposé des difficultés soulevées par la compréhension de la structure, le comportement thermodynamique des quasicristaux s'est révélé classique. Les premiers quasicristaux Al-Mn étaient produits par solidification ultrarapide à des vitesses de refroidissement dépassant 1 000 000 °C par seconde. Comme tous les alliages de métaux qui subissent un tel traitement,

les structures obtenues par refroidissement ultrarapide sont dans un état métastable et évoluent vers un état plus stable quand ils sont chauffés. Les alliages se transforment alors en un mélange de phases cristallines.

Pendant les quelques années qui ont suivi la découverte, les chercheurs ont cru que tous les quasicristaux présentaient cette caractéristique. Ils les ont alors rattachés à un état intermédiaire entre l'état cristallin parfaitement ordonné et l'état vitreux caractéristique du désordre partiel qui prévaut dans un liquide. La position était commode parce que suffisamment imprécise. Cette interprétation a changé radicalement en 1987 lorsque A.P. Tsai, qui terminait sa thèse à Sendai, au Japon, a publié une série d'articles démontrant l'existence de quasicristaux stables, associés à des diagrammes de phases bien définis. Ces cristaux étaient des alliages intermétalliques tels que Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co, Al-Co-Ni et Al-Pd-Mn. En fait, le pas décisif avait été franchi l'année précédente lorsque B. Dubost et ses collaborateurs du Centre de Recherches de Pechiney, à Voreppe, avaient préparé des monocristaux icosédriques par solidification lente, à partir de l'état liquide, d'un alliage Al-Li-Cu. Ces cristallites, facetées, diffractaient le rayonnement comme les quasicristaux et, de plus, leurs facettes définissaient sans ambiguïté la forme d'un polyèdre du groupe de l'icosaèdre. Figure de diffraction et morphologie cristalline montraient qu'il s'agissait bien d'un quasicristal.

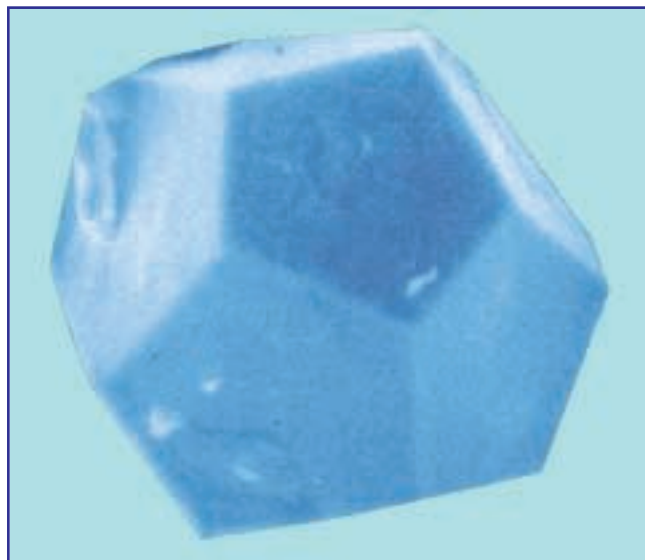
Aujourd'hui les revêtements quasi cristallins sont identifiables par leurs

caractéristiques cristallographiques ; aussi est-il simple de les détecter dans un dispositif, ce qui facilite la défense des brevets. Ils sont relativement aisés à produire et d'un prix de revient suffisamment faible pour s'adapter aux contraintes de nombreux marchés.

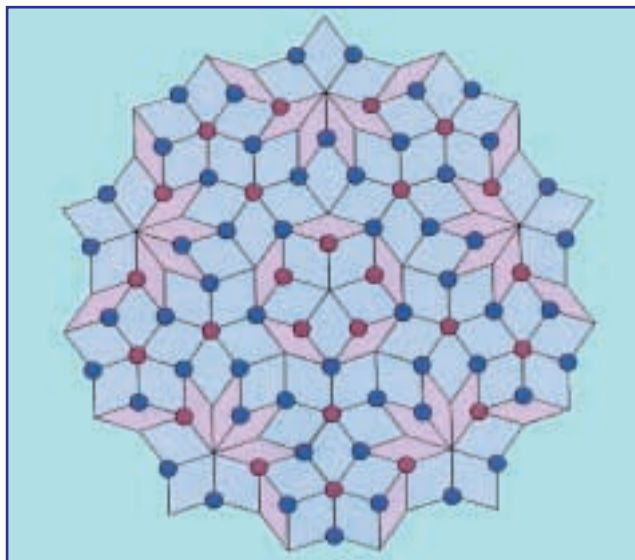
Un obstacle de taille a pourtant freiné quelque temps notre enthousiasme : la fragilité mécanique de ces matériaux. Comme de nombreux autres intermétalliques, ils sont très durs à la température ambiante, et leur ductilité très faible ne permet pas une mise en forme aisée. Cet inconvénient majeur interdit encore aujourd'hui l'utilisation des quasicristaux à l'état massif dans des applications mécaniques. En revanche, il est tout à fait possible d'en faire des revêtements de surface : le substrat apporte la résistance mécanique, tandis que le revêtement résiste aux 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.

Déconcertantes propriétés des quasicristaux

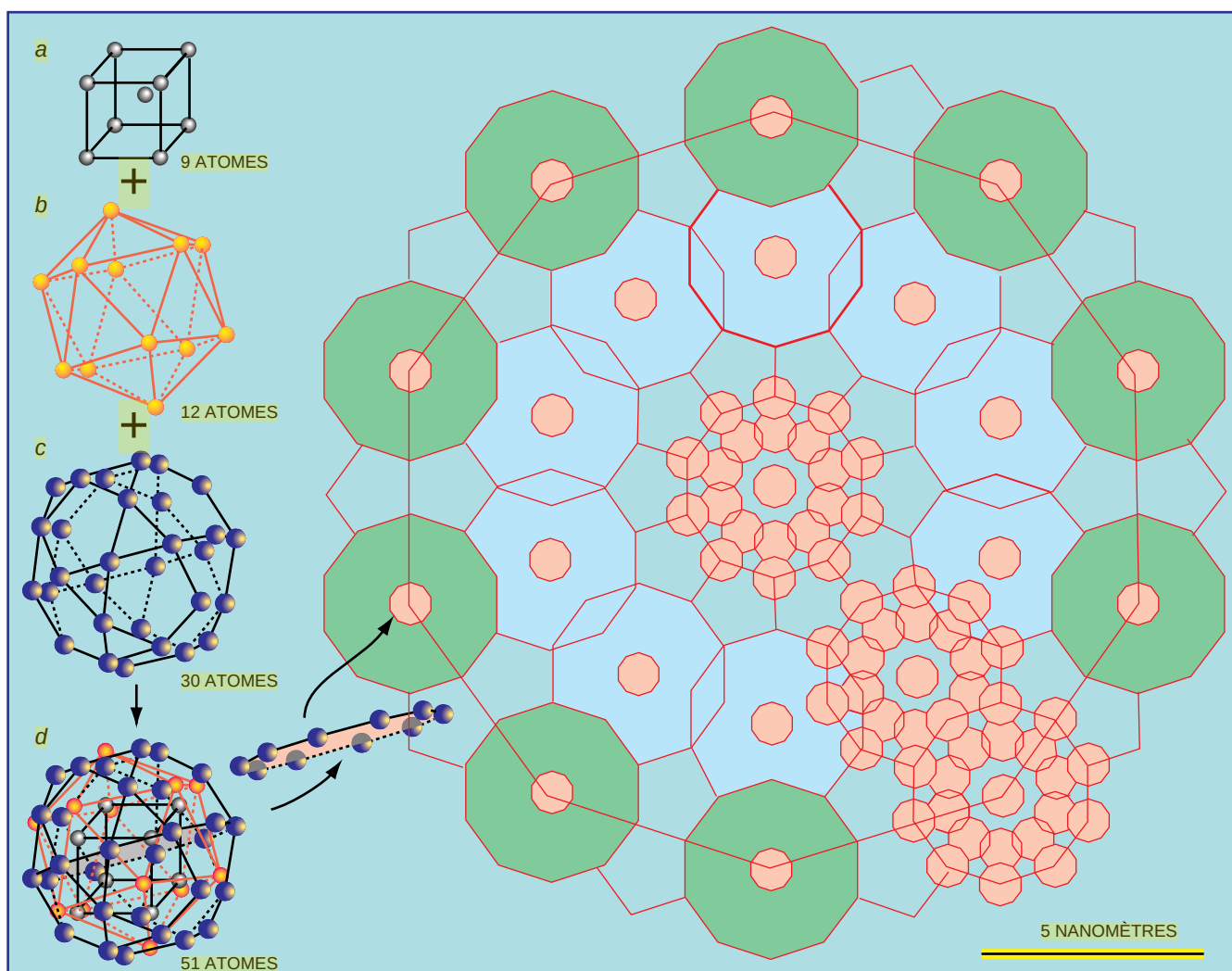
À la surprise générale, les quasicristaux icosédriques se sont révélés de piètres conducteurs de l'électricité et de la chaleur, contrairement à leurs constituants métalliques. Leur conductivité est d'autant plus réduite que la perfection du réseau cristallin est grande ; certains alliages, comme $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$, icosédrique seraient



1. QUASICRISTAL icosaédrique Al-Pd-Mn à faces pentagonales.



2. PAVAGE DE PENROSE obtenu à partir de deux losanges.



3. STRUCTURE DE 51 ATOMES (à gauche) constituant l'agrégat élémentaire du quasicristal Al-Pd-Mn. Cet agrégat, ayant les symétries de l'icosaèdre, est constitué de trois éléments emboîtés *a*, *b*, *c*. L'élément *a* central a neuf atomes d'aluminium. Les deux autres éléments existent sous deux «colorations» chimiques distinctes (non représentées) : d'une part, 6 Mn plus 6 Pd pour l'élément à 12 atomes, et 30 Al pour celui à 30 atomes ; d'autre part, 12 Al et 20 Pd plus

10 Al. À droite, on a représenté l'organisation hiérarchique du quasicristal : chaque niveau de la hiérarchie reproduit la structure icosaédrique de l'agrégat élémentaire, avec la structure du niveau précédent aux sommets de l'icosaèdre de ce niveau. Les agrégats sont représentés par leur plan équatorial et tous les plans équatoriaux des agrégats représentés sont dans un même plan. L'anneau de l'agrégat de base est figuré par un petit cercle orange.

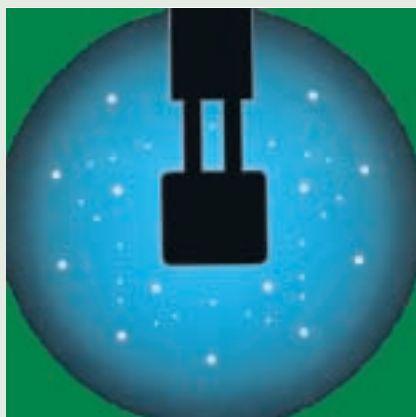
La structure des quasicristaux

Un diagramme de diffraction est une figure d'interférences créée par la superposition des ondes (rayons X, électrons ou neutrons) réfléchies dans une direction donnée par les atomes d'un cristal. La direction qui donne lieu à des interférences constructives, c'est-à-dire à une tache, correspond à des ondes diffractées décalées d'un nombre entier de longueur d'onde (figure a). Cette direction indique la distance qui sépare les plans atomiques, lesquels constituent autant de «miroirs» pour les ondes produites par la source éclairant l'échantillon. L'ensemble des taches de diffraction reflète l'arrangement des plans atomiques qui définissent le cristal.

Ce diagramme de diffraction (figure b) est semblable à celui du premier cristal découvert par D. Shechtman. Il présente deux groupes de taches intenses, décalés angulairement de 36° , qui marquent les sommets de deux étoiles à cinq branches. Ces figures sont invariantes par rotation d'un cinquième de tour autour du centre de la figure, ce qui implique que, dans l'échantillon, la disposition des plans atomiques possède cette symétrie de rotation.

L'invariance par rotation de $2\pi/5$ n'est pas compatible avec la symétrie de translation qui caractérise les cristaux habituels. Pour s'en convaincre, il suffit d'imaginer un carrelage réalisé avec des pentagones. Un tel pavage ne peut pas couvrir toute la surface parce que l'angle au sommet du pentagone (108°) n'est pas égal à une division entière d'un tour ($2\pi/n$ avec n entier). Il n'est pas possible de disposer un nombre entier de pentagones autour d'un sommet, alors que cette construction est réalisable avec des hexagones, des carrés ou des triangles équilatéraux.

En 1974, R. Penrose a résolu le problème du pavage du plan, sans trou ni recouvrement, de telle sorte que la symétrie globale du pavage soit quinaire. Le diagramme de



b. Figure de diffraction d'un quasicristal.

diffraction de ce pavage est alors strictement invariant par rotation d'un cinquième de tour autour de son origine. Pour obtenir cette symétrie d'ordre cinq, Penrose a abandonné la notion de maille unitaire unique des cristaux traditionnels et utilisé deux éléments de construction distincts (des losanges d'angles au sommet $4\pi/5$ et $\pi/5$ d'une part et $3\pi/5$ et $2\pi/5$ d'autre part), associés l'un à l'autre par des règles d'assemblage strictes (voir la figure 2). Le pavage résultant n'est plus périodique, en ce sens qu'il est impossible de trouver une distance de déplacement finie telle que le pavage se superpose exactement à lui-même. En revanche, presque tous les points du pavage se superposent à un point du pavage original si on glisse, par exemple, la copie selon le côté d'un losange : le pavage est presque périodique, quasi périodique ou quasi cristallin.

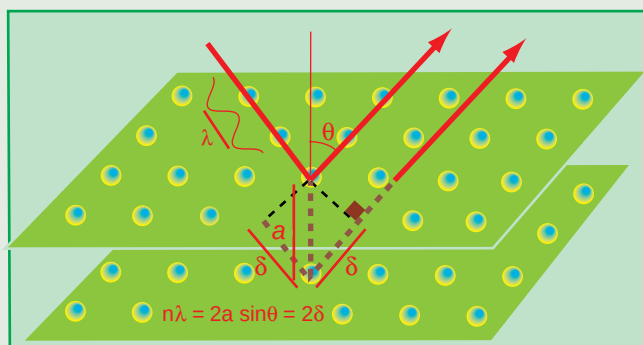
La mathématique des fonctions quasi périodiques était connue avant la découverte des quasicristaux. Elle a apporté le cadre du problème central de la localisation des atomes dans les quasicristaux. En effet, une fonction quasi périodique dans un espace de dimensions n (ici n égal à 3) peut toujours être considérée comme une opération de coupe par l'espace en question d'une fonction périodique

dans un espace de dimension plus grande. Pour illustrer cette cristallographie à haute dimension, considérons l'exemple représenté sur la figure c. Nous voulons construire une fonction quasi périodique, la densité atomique, le long d'une droite E , c'est-à-dire une fonction qui prenne, soit la valeur 0 (il n'y a pas d'atome), soit la valeur 1 (l'atome est présent au point considéré) dans un espace à une dimension.

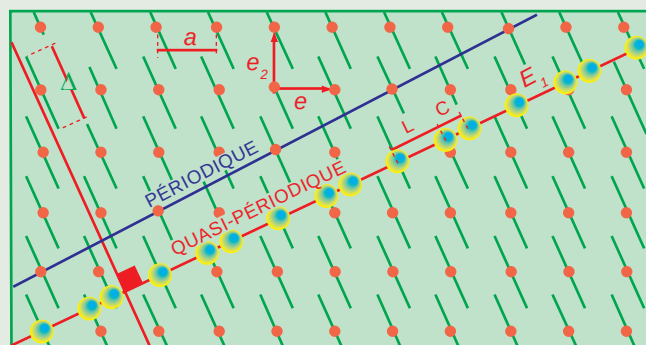
Pour cela, nous construisons d'abord un réseau périodique, carré pour simplifier et de paramètre a , engendré dans un espace D à deux dimensions par translations selon les vecteurs de base (e_1, e_2) . Tout vecteur de ce réseau a des composantes à coefficients entiers sur (e_1, e_2) , mais peut être rapporté aussi, de façon univoque, à une base portée par D ; l'espace complémentaire D' , orthogonal à D est de dimension unité.

Nous munissons ensuite le réseau carré d'une densité atomique choisie pour que l'intersection entre D et E se réduise à des points, les atomes de E . L'option la plus simple consiste à placer des segments de longueur Δ sur les nœuds du réseau (e_1, e_2) , perpendiculaires à E , et appartenant à l'espace D' . La longueur Δ est telle que l'on obtienne la densité atomique voulue sur E .

Chaque intersection entre l'espace E et les segments de droite Δ détermine la position d'un atome, car, par construction, cette intersection se réduit à un point. Les atomes sont ainsi séparés par des distances courtes C ou longues L . La séquence des segments L et C sera nécessairement périodique si la pente de E rapportée au référentiel (e_1, e_2) est un nombre rationnel, car alors E passe périodiquement par des nœuds du réseau. La densité atomique, comme la succession des distances L et C construites entre ces nœuds, se reproduit donc périodiquement, identique à elle-même entre chaque couple de nœuds du réseau carré que



a. Interférences constructives dans un cristal.



c. Interprétation géométrique de la structure d'un quasicristal.