

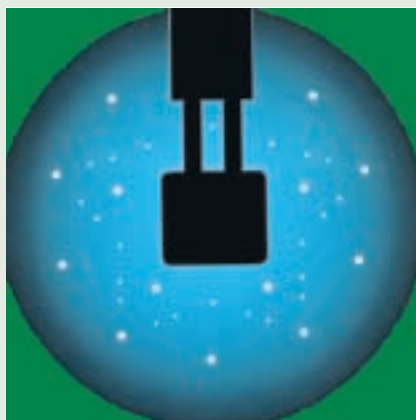
La structure des quasicristaux

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.

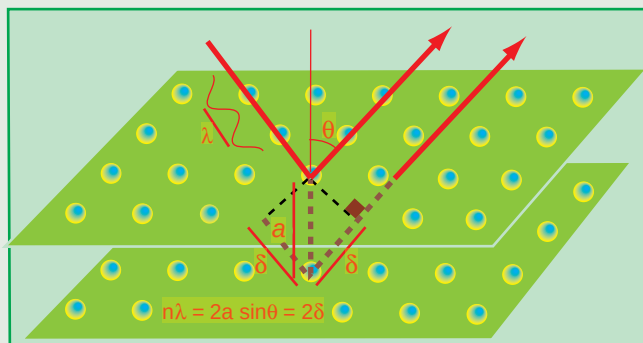
La mathématique des fonctions quasi périodiques était connue avant la découverte des quasicristaux. Elle a apporté le cadre du problème central de la localisation des atomes dans les quasicristaux. En effet, une fonction quasi périodique dans un espace de dimensions n (ici n égal à 3) peut toujours être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

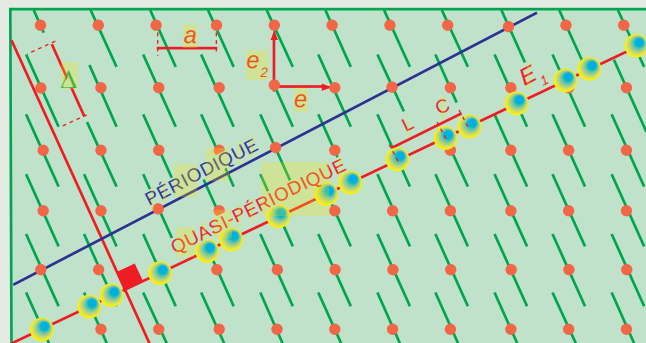
Pour cela, nous construisons d'abord un réseau périodique, carré pour simplifier et de paramètre a , engendré dans un espace D à deux dimensions par translations selon les vecteurs de base (e_1, e_2) . Tout vecteur de ce réseau a des composantes à coefficients entiers sur (e_1, e_2) , mais peut être 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.

rencontre E . En revanche, si la pente de E est un nombre irrationnel, E passe par un seul nœud du réseau carré, et la séquence des distances L et C est apériodique. Cette configuration correspond au quasicristal.

La position de E est bien entendu arbitraire. Toute autre droite parallèle à E représente également un quasicristal, globalement identique au premier même si, localement, on peut observer une inversion de deux segments L et C en C et L . Ce mécanisme de saut localisé ne change pas la densité atomique globale, mais change l'environnement proche d'un atome. Il semble jouer un rôle crucial pour la mobilité atomique dans les quasicristaux, car il met en jeu des barrières énergétiques minimales entre sites équivalents, tout en autorisant le transport de matière à longue distance dans les quasicristaux réels de dimension plus grande que l'unité. Enfin, la figure *c* montre bien que de nombreux cristaux peuvent exister avec des arrangements atomiques très voisins de ceux du quasicristal, dès lors que la pente de E est rationnelle, mais peu différente de la pente irrationnelle. Ces cristaux sont appelés approximants et existent effectivement dans les systèmes d'alliages qui contiennent des quasicristaux au sens strict.

La construction de la figure 3 présente donc une généralisation de la notion de cristal. Elle rend compte soit du cristal classique si la pente de E est rationnelle, soit du quasicristal si ce nombre est irrationnel.

De même, un réseau périodique à quatre dimensions, décoré par des polygones et coupé par un plan, rend compte des pavages apériodiques comme le pavage de Penrose. Cette situation correspond, dans les alliages réels, aux phases décagonales qui contiennent des empilements, périodiquement ordonnés selon une direction, de plans atomiques quasi périodiques. Les quasicristaux icosaédriques sont apériodiques dans les trois directions de notre espace habituel. Ils peuvent être engendrés par la coupe d'un espace hypercubique de dimension 6 par notre espace de dimension 3. La densité atomique dans l'hyperespace est représentée alors par des polyèdres du groupe de symétrie de l'icosaèdre, on dit des hypersurfaces ou des surfaces atomiques, contenus dans l'espace complémentaire de dimension 3 également.

Bien que cette méthode ne soit plus aussi intuitive que la cristallographie classique, elle a l'avantage d'en restituer les principaux avantages. En particulier, elle associe à l'espace périodique de grande dimension du cristal un espace réciproque, périodique également et de même dimension, qui porte l'intensité des diagrammes de diffraction. On a pu ainsi déterminer la majorité des positions atomiques dans les quasicristaux.

même classés dans les isolants. La conductivité de cet alliage passe de 10 (ohm-cm)^{-1} environ à quelques centaines d' (ohm-cm)^{-1} entre 1K et 1 000K. Ce comportement est à rapprocher de celui des semiconducteurs qui, contrairement aux métaux, conduisent d'autant plus que la température s'élève. Pourtant, le mécanisme qui assure la conduction dans les quasicristaux est spécifique.

Dans un cristal semiconducteur, les états d'énergie des électrons sont répartis dans deux bandes séparées par un gap, la bande de valence et la bande de conduction. Pour que ce cristal conduise l'électricité, il faut que certains électrons franchissent le gap et se trouvent dans la bande de conduction. À température nulle, le cristal n'est pas conducteur. Sous l'effet de la température, des électrons de la bande de valence bondissent dans la bande de conduction, où ils conduisent l'électricité ; dans le même temps, un trou de charge positive se constitue dans la bande de valence, trou qui conduit aussi l'électricité.

Dans les quasicristaux, aucun gap ne sépare nettement le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction. En revanche, dans les phases icosaédriques, une dépression profonde de la densité d'états – appelée un pseudo-gap – sépare la région des états occupés de celle des états inoccupés. La dépression, qui nuit à la conduction, est d'autant plus marquée que la phase icosaédrique est moins conductrice : cette observation cadre bien avec la forte résistivité des cristaux icosaédriques. En fait, il semble que les électrons soient confinés par les agrégats atomiques dans des « puits quantiques » d'où ils s'échappent sous l'effet des excitations thermiques pour assurer un minimum de conduction.

Les autres propriétés liées au transport électronique dans les phases icosaédriques s'écartent tout aussi nettement du comportement métallique. Dans les phases icosaédriques, la conduction à basse température est assurée par des électrons et la contribution des trous augmente avec la température. La nature du porteur de charge est cependant très sensible au degré de pureté du quasicristal.

De plus, la nature du porteur change brutalement de signe lorsque la composition des alliages Al-Cu-Fe passe par la composition correspondant précisément à la concentration électronique

de 1,86 électron par atome. La résistivité la plus élevée et la perfection structurale sont obtenues conjointement dans cet alliage particulier.

De même, le comportement des quasicristaux vis-à-vis du rayonnement électromagnétique ne suit pas le modèle qui explique bien la conductivité optique des métaux. Dans ce modèle, la transparence est une fonction croissante de la fréquence du rayonnement électromagnétique : les métaux sont transparents pour les photons de très courte longueur d'onde, ultraviolets et en deçà, et réfléchissants aux grandes longueurs d'onde de l'infrarouge et du rayonnement micro-métrique.

Les mesures effectuées sur des cristaux icosaédriques $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ témoignent d'un comportement différent : la transparence est faible tant que la longueur d'onde est inférieure à $1\,000 \text{ cm}^{-1}$, passe par un maximum au voisinage de $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ puis diminue.

Il en va de même de la conduction thermique. La phase icosaédrique $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_8$, par exemple, ne conduit pratiquement pas la chaleur à basse température : sa conductivité thermique passe de 10^{-4} à 10^{-3} W/mK entre 1 et 10 K. Cette valeur est comparable à celle des meilleurs isolants thermiques, comme la laine de verre ou la plume d'oie des vestes de duvet que chérissaient les alpinistes avant l'invention des textiles modernes. La conductivité thermique augmente ensuite rapidement avec la température, puis stagne entre 100K et 300K avant de reprendre une croissance approximativement exponentielle avec la température. Les valeurs atteintes dans le régime des hautes températures, au-delà de la température ambiante, restent cependant faibles par rapport à des matériaux classiques : la conduction thermique est analogue à celle de la zircone, prototype des isolants utilisés dans l'aéronautique.

Dureté et plasticité

Nous avons mentionné que les quasicristaux sont durs, mais fragiles. Les duretés caractéristiques, appréciables pour un alliage léger, sont comparables aux duretés des intermétalliques comme Al-Fe ou des aciers martensitiques de haut de gamme. En revanche, les monocristaux icosaédriques sont d'une grande fragilité : ils ne résistent pas à la propagation d'une fissure.