

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.

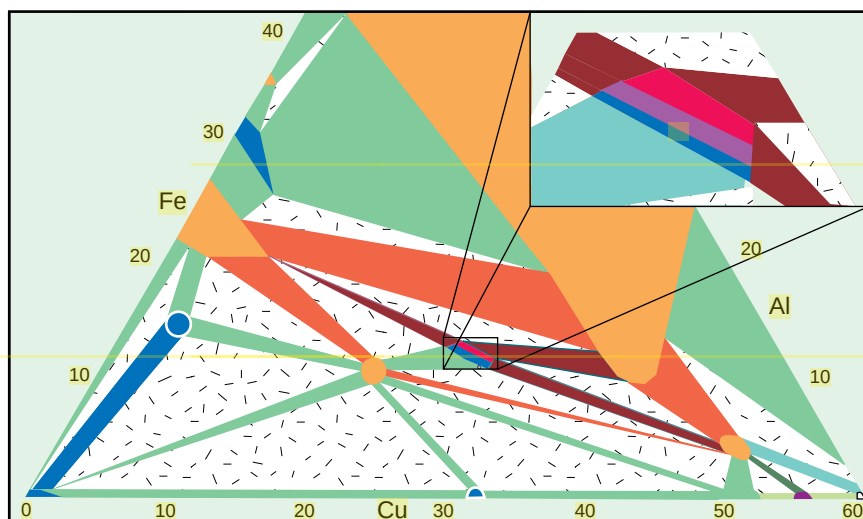
De même, le comportement des quasicristaux vis-à-vis du rayonnement électromagnétique ne suit pas le modèle qui explique bien la conductivité optique des métaux. Dans ce modèle, la transparence est une fonction croissante de la fréquence du rayonnement électromagnétique : les métaux sont transparents 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.



4. COUPE À 700°C du diagramme de phases Al-Cu-Fe montrant en insert un agrandissement de la région de la phase icosaoédrique. Celle-ci se forme dans l'étroite région colorée en rouge qui correspond à une concentration de 1,86 électron par atome. Elle voisine avec des composés cristallins à grande maille (région marquée en bleu) qui possèdent des arrangements atomiques presque identiques. Ce diagramme de phases est la version moderne du diagramme de ce système publié en 1939. Les auteurs soulignaient alors l'existence dans cette région d'une phase nouvelle, impossible à identifier par diffraction des rayons X sur poudre. Les microscopes électroniques n'existaient pas à l'époque...

Les caractéristiques mécaniques sont plus intéressantes à température élevée. La résistance mécanique observée à la température ambiante persiste jusqu'au-delà de 600 °C, ce qui est intéressant industriellement. En comparaison, les alliages aéronautiques de haute performance perdent leurs caractéristiques dès 300-350 °C. Lorsque la température dépasse 650 °C, le quasicristal n'est plus fragile et, au contraire, devient ductile. Des déformations sans rupture de plus de 100 pour cent ont été obtenues par compression de certains alliages quasi cristallins.

Cette transition n'est pas liée uniquement à la mobilité des joints de grains, puisqu'elle est aussi observée dans les monocristaux. L'apparition de la ductilité a été associée à la création d'une forte densité de dislocations, comme dans les alliages classiques lorsqu'ils dépassent leur limite élastique : il est possible que les sauts atomiques entre sites énergétiquement équivalents contribuent également à la déformation du quasicristal ou participent à la création de dislocations dans le cristal.

Avec les techniques modernes de la microscopie à champ proche, on voit les atomes de la surface d'un cristal. Pour cela, on part d'un monocristal que l'on clive directement dans l'ultravide du microscope pour prévenir toute dégradation ultérieure à la fracture. Un

bon métal ou un matériau comme le silicium présente alors des facettes planes où il est facile de reconnaître les arrangements atomiques réguliers du cristal.

Dans les quasicristaux, de telles images sont très difficiles, voire impossibles, à observer. Il est préférable d'abandonner la résolution atomique pour regarder la surface d'un peu plus loin. On voit alors une surface rugueuse, faite de creux et de bosses. La hauteur moyenne (et le diamètre) de ces irrégularités est variable, mais elle ne descend pas au-dessous d'une dizaine d'angströms. Il est tentant d'assimiler ces bosses à des amas constitués d'entités de base qui remplissent, selon une règle d'inflation hiérarchique, la totalité de l'espace (voir la figure 3).

On admet alors que la rupture se propage entre les amas, dans la zone interstitielle, et non pas le long des plans denses d'atomes qui sont identifiés sans difficulté dans les modèles atomiques. Cette hypothèse n'est pas encore complètement validée. Elle aurait pour conséquence, entre autres, que la mécanique de la rupture des quasicristaux serait semblable à celle des verres et que la transition fragile-ductile serait provoquée par une transition de nature semblable à la transition vitreuse caractéristique des matériaux amorphes (mais se produirait au chauffage, et non au refroidissement).

Sauf précautions exceptionnelles, les quasicristaux sont soumis à l'action de l'oxygène de l'air. Des études récentes ont montré qu'ils se couvrent d'une couche d'un oxyde d'aluminium. À la température ambiante, la vitesse à laquelle cet oxyde recouvre la surface est très importante. En revanche, son épaisseur est très faible, de l'ordre de une ou deux couches atomiques, contrairement aux alliages d'aluminium classiques qui se couvrent d'oxydes beaucoup plus épais. Cette couche d'oxyde est étanche (passivante) et elle empêche le passage ultérieur de l'oxygène. Même à des températures proches du point de fusion de l'alliage, la couche d'oxyde ne dépasse pas quelques nanomètres d'épaisseur.

Il en résulte que les quasicristaux sont particulièrement résistants à l'oxydation et qu'ils peuvent soutenir des utilisations prolongées à des températures de quelques centaines de degrés, ce qui est appréciable pour un composé de faible densité. De même, leur résistance à la corrosion est intéressante.

Adhérence et frottements

La faible réactivité chimique de la surface des quasicristaux, que soulignent les expériences d'oxydation et de corrosion, est industriellement prometteuse. C'est vers son étude que se tournent maintenant nombre de recherches tant fondamentales qu'appliquées, puisqu'elle explique vraisemblablement la faible adhérence des quasicristaux avec des liquides ou d'autres solides. Cet effet est, lui aussi, surprenant, car les métaux et alliages usuels présentent des énergies de surface assez élevées qui correspondent habituellement à des forces de « collage » importantes.

Nous avons mis en évidence cette caractéristique des quasicristaux de deux manières distinctes. Notre première approche, très empirique, se rapporte au problème quotidien et incontournable de la cuisson des aliments. Ainsi, nous avons préparé des surfaces de cuisson revêtues de quasicristaux. Elles sont plus adhérentes que les revêtements de PTFE (polytétrafluoroéthylène), mais meilleures que les autres surfaces, en particulier métalliques. Comme la résistance des quasicristaux aux agressions mécaniques, leur stabilité thermique et leur durée de vie sont bien supérieures à celles