

des PTFE, les revêtements de quasicristaux offrent un compromis attrayant qui a franchi la porte des laboratoires depuis quelques années déjà.

Pour mesurer les propriétés d'adhérence des quasicristaux, nous pouvons déposer sur la surface d'un échantillon une minuscule goutte d'un liquide dont les propriétés sont connues. Cette goutte est soumise à des forces de tension superficielle qui modèlent sa forme, car les molécules du liquide sont diversement attirées par le substrat solide et par le gaz. L'angle du ménisque de la goutte sur l'échantillon mesure ces tensions superficielles à l'équilibre. Avec cette technique, nous avons comparé les énergies d'adhésion de divers substrats, dont un monocristal de phase icosaoédrique Al-Pd-Mn, pour différents liquides.

L'énergie de surface du monograin de phase icosaoédrique Al-Pd-Mn n'est pas beaucoup plus élevée que celle d'un échantillon de PTFE. Elle est plus faible que celle d'un alliage métallique habituel (tous les autres paramètres de préparation des surfaces étant égaux) et l'on ne détecte pas l'effet de la couche d'oxyde superficielle.

Un autre moyen d'apprécier les qualités d'adhérence de la surface d'un solide met en œuvre une expérience de tribologie : on applique un frot-

teur, l'indenteur, avec une force constante et on le déplace à vitesse constante sur la surface à étudier. On enregistre pendant le déplacement la force qui s'oppose à son mouvement. On étudie après le passage de l'indenteur, les dommages induits. Le frottement résulte de la combinaison des effets de la déformation élastique des deux matériaux, des rugosités des surfaces en contact, des forces d'adhérence, etc. Très souvent intervient aussi un troisième corps dû à la présence d'un lubrifiant, de débris d'usure, etc.

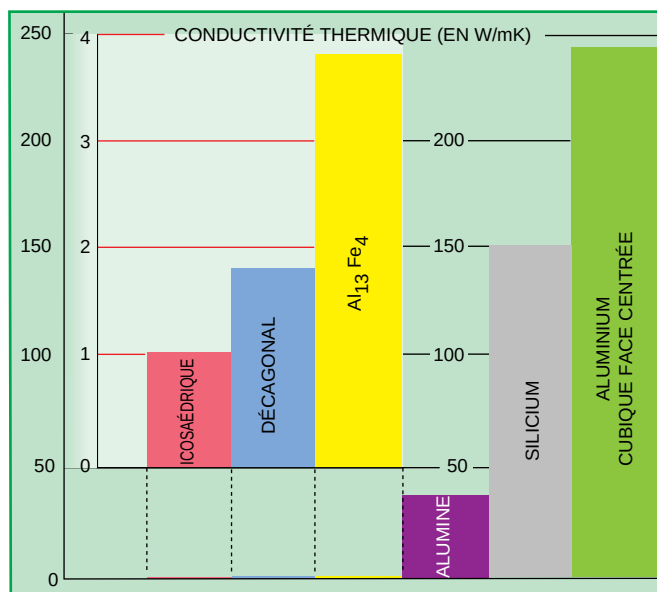
Pour simplifier, nous considérons ici un indenteur en diamant, indéformable et parfaitement lisse. Pour minimiser les effets de rugosité, nous préparons la surface du quasicristal par un polissage soigné, de sorte que sa rugosité macroscopique devienne négligeable. Les causes du frottement se réduisent alors, pour l'essentiel, à la déformation élastique du quasicristal (l'indenteur repousse de la matière sur sa face avant) et aux forces d'adhérence. On effectue plusieurs passages dans la même trace après avoir éliminé, à chaque fois, les débris d'usure.

Le coefficient de frottement est très faible, y compris lorsque la pression exercée sur la surface de contact dépasse notablement la limite de rupture du quasicristal. Cette valeur est préservée (elle a même tendance à

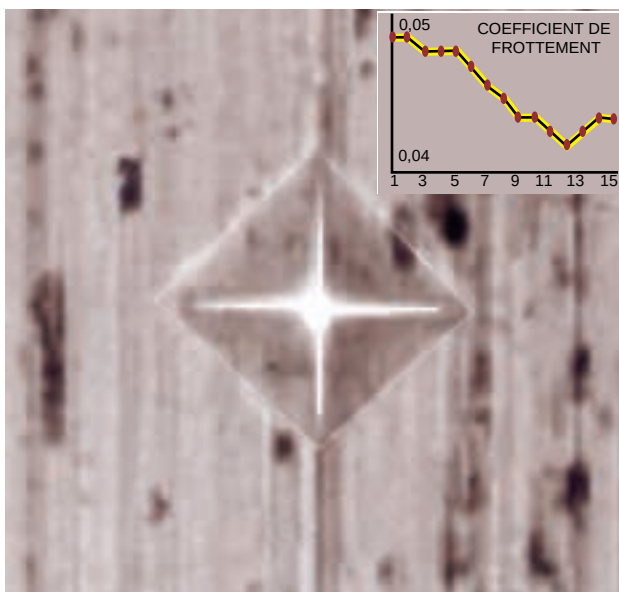
décroître) lors de passages successifs de l'indenteur qui «lisse» la surface. À titre de comparaison, le frottement d'un diamant sur un film de diamant réalisé par pulvérisation cathodique donne un coefficient de frottement identique. Connaissant les caractéristiques mécaniques du quasicristal, on sait évaluer, par la théorie, la contribution au frottement de la déformation du matériau sous l'effet de la charge de l'indenteur. Cette contribution est très proche de la valeur mesurée : autrement dit, les forces d'adhérence ne contribuent pas, ou très peu, au frottement avec le diamant.

La raison pour laquelle les forces d'adhérence à la surface du quasicristal sont si peu élevées reste mystérieuse. Une contribution importante devrait venir de la réduction de la densité d'états au niveau de Fermi et de l'aplatissement de la bande de conduction, car ces paramètres déterminent les échanges électroniques disponibles pour créer des liaisons chimiques au contact d'autres matériaux. Ce point est établi pour le cœur du matériau, mais pas encore pour sa surface. Or, c'est l'extrême surface qui importe dans les phénomènes d'adhérence, et nous savons qu'elle est toujours constituée d'un oxyde. Le sujet reste donc ouvert.

D'autres matériaux d'indenteurs ne produisent pas un frottement sur



5. CONDUCTIVITÉS THERMIQUES à la température ambiante comparées entre un métal : l'aluminium, un semiconducteur : le silicium, un oxyde : Al_2O_3 , un composé approximant de la phase décagonale : $Al_{13}Fe_4$, une phase décagonale et une phase icosaoédrique polycristallines. La conductivité thermique du quasicristal icosaoédrique est 250 fois plus faible que celle de l'aluminium.



6. MICRO-INDENTATION pratiquée au centre d'une rayure d'un quasicristal icosaoédrique par un indenteur en carbure de tungstène fritté. La forme de l'indentation indique que le matériau rayé est ductile, alors qu'il était initialement fragile. En haut, variation du coefficient de frottement lors de passages successifs d'un indenteur diamant.

La conduction électrique des métaux

Certains atomes, tels l'aluminium et le cuivre, partagent les électrons les plus externes de leur cortège électronique pour former un gaz d'électrons libres confinés à l'intérieur du cristal. Ce cristal est alors un métal ou un alliage métallique. Le terme «gaz» signifie qu'en première approximation on peut négliger les interactions entre électrons et ne prendre en compte que l'interaction du nuage d'électrons avec le potentiel des ions positifs constitué par les atomes épluchés de leurs électrons externes. Les électrons apportés par chaque atome du métal remplissent des états d'énergie croissante.

Cette loi de croissance des énergies est parabolique : le nombre d'états $n(E)$ ayant l'énergie E est proportionnel à la racine carrée de E . Les états sont occupés en commençant par les niveaux inférieurs. La séparation entre niveaux est si faible que le remplissage paraît continu, bien qu'il s'effectue par états discrets. On parle alors de bande d'énergies. Le remplissage se poursuit jusqu'à une énergie maximale qui correspond à l'affectation de l'ultime électron disponible. Si les atomes apportent n électrons au gaz d'électrons libres, cette énergie E_F , appelée énergie de Fermi, est proportionnelle à $(n_0)^{2/3}$, où n_0 est la densité d'électrons libres, ou concentration électronique du métal ($n_0 = n/V$, V étant le volume offert au gaz d'élec-

trons par le cristal). À la température T , seuls les états situés juste au-dessous du niveau de Fermi sont excités vers des états situés juste au-dessus. Le nombre de ces états est environ égal à kT/kT_F , où k est la constante de Boltzmann et kT_F est égal à l'énergie de Fermi E_F .

Le nombre d'électrons qui contribuent à la conduction est approximativement égal au nombre d'états disponibles de part et d'autre du niveau de Fermi dans un domaine d'énergie de largeur kT . Sous l'effet d'une excitation thermique d'amplitude kT , la variation d'énergie du gaz électronique est proportionnelle à $n(E_F)k^2T^2$.

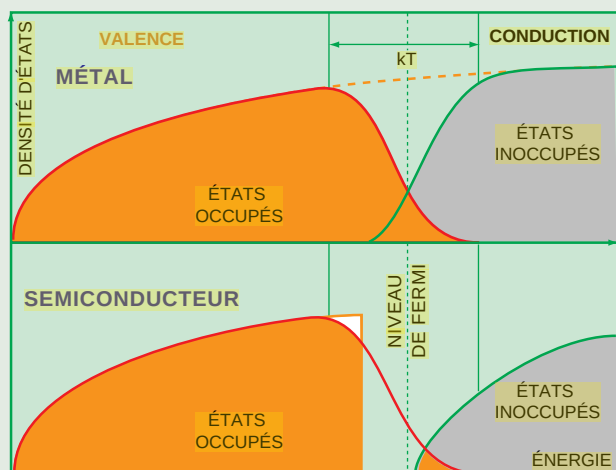
Soumis à un champ électrique, ces électrons du niveau de Fermi assurent la conduction du courant. Dans l'hypothèse du gaz de particules chargées sans interaction, chaque électron parcourt librement une distance moyenne λ à la vitesse v_F (E_F égal à $1/2 mv_F^2$) avant de rencontrer un obstacle où il est diffusé de façon élastique après un temps de vol $\tau = v_F \lambda$. La conductivité électrique σ est ainsi proportionnelle au nombre de particules qui se déplacent, c'est-à-dire $n(E_F)$, que multiplie le temps moyen τ entre deux collisions. Aussi la résistivité est faible, car λ est grande dans les métaux purs et bien cristallisés. Elle croît avec la température, ainsi qu'avec la densité de défauts dans le cristal, car tous deux diminuent λ .

On admet aussi que les électrons sont les agents caloporteurs. La conductivité thermique κ est ainsi proportionnelle au produit de la chaleur spécifique du gaz électronique, de la vitesse de migration des particules et de leur libre parcours moyen. Il vient ainsi une expression de κ proportionnelle au nombre de porteurs de charge, à la température et au temps τ . Le rapport κ/σ est donc simplement proportionnel à la température : $\kappa/\sigma = LT$.

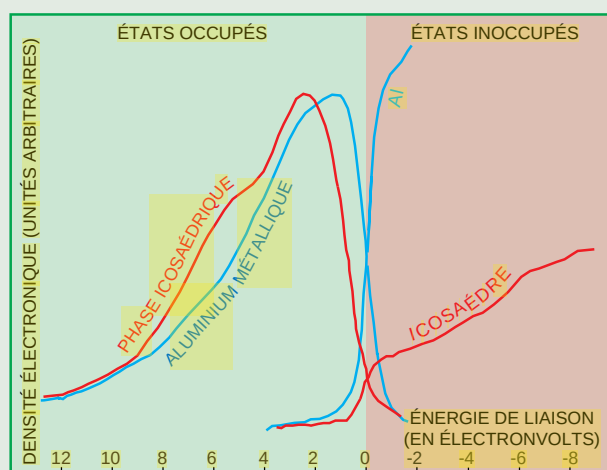
Cette loi, dite de Wiedemann-Franz, est l'un des meilleurs soutiens à la théorie des métaux. En effet, la constante de Lorentz $L = (\pi^2/3)(k/e)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ (où e est la charge de l'électron) est mesurée avec un bon accord par rapport à sa valeur théorique dans tous les métaux, y compris les plus mauvais conducteurs.

Aucune de ces lois n'est observée dans les quasicristaux : la conductivité σ , de même que κ sont faibles et augmentent avec la température T et avec la densité des défauts structuraux. La contribution des porteurs de charge à la conductivité thermique est négligeable à basse température (inférieure à 300 K) et comparable à celle des phonons au-dessus de la température ambiante.

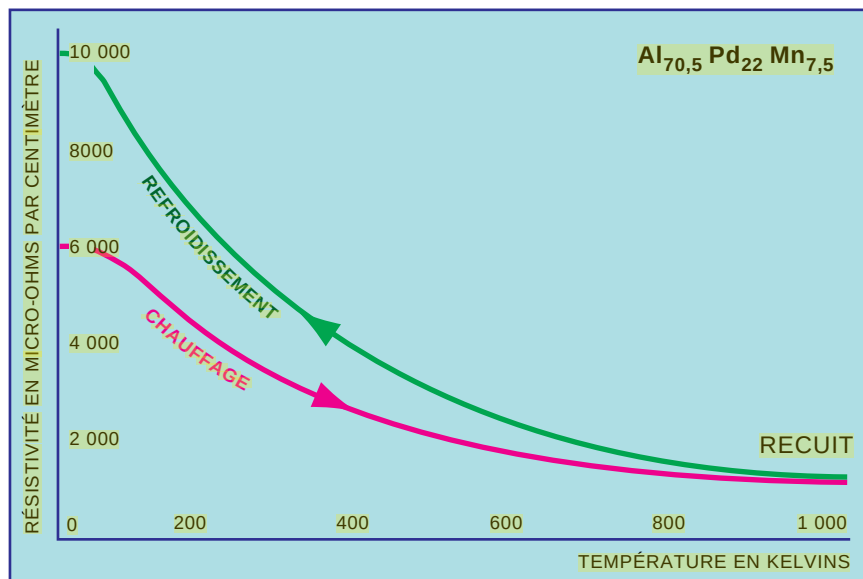
On constate alors que la loi de Wiedemann-Franz prend une forme différente dans les quasicristaux : $\kappa/\sigma = LT$ plus une constante qui augmente avec la perfection structurale du matériau.



a. Dans un métal, les états occupés et inoccupés se recouvrent et la conduction par les électrons est facile puisqu'aucune barrière ne s'oppose à une augmentation de l'énergie des électrons. Dans un semiconducteur, bandes de valence et de conduction sont séparées par un gap, et la conduction n'est obtenue que si kT est supérieur à la largeur du gap (les électrons conduisent alors).



b. Densité des états électroniques de niveau p dans l'aluminium. On a environ quatre fois moins d'électrons au niveau de Fermi dans le composé AlCuFe icosaoédrique que dans l'aluminium. Dans les états inoccupés, la faible densité des états de conduction de la phase icosaoédrique est visible et la bande de conduction est aplatie.



7. LA RÉSISTIVITÉ de la phase icosaoédrique Al-Pd-Mn est grande à basse température et elle diminue lors du chauffage. Quand on pratique un recuit à haute température pour éliminer les défauts cristallins, la résistivité augmente plus vite lors du refroidissement.

un quasicristal aussi faible que le diamant. L'augmentation du frottement par rapport au diamant est liée à l'importante ductilité de ces indenteurs, mais elle reste bien inférieure aux frottements dans des systèmes traditionnels comme des aciers ou des céramiques en contact sans lubrification.

Par ailleurs, la rayure d'un échantillon de phase icosaoédrique par un indenteur en carbure de tungstène a une caractéristique technique intéressante. En effet, le quasicristal, initialement fragile, est devenu ductile dans la région sollicitée lors du passage de l'indenteur.

Les quasicristaux, du moins les phases icosaoédriques, possèdent donc une faculté de restauration qui réduit, sous fortes charges, les défauts tels que les fissures produites lors du premier contact. À l'inverse, les composés intermétalliques classiques et les céramiques techniques sont beaucoup plus sensibles à la création, puis à la propagation des fissures.

Des quasicristaux utiles

On conçoit l'intérêt des quasicristaux dans les industries mécaniques, l'automobile, l'électroménager et le spatial, où la réduction du frottement et de l'usure fait l'objet de recherches nombreuses, afin d'économiser l'énergie et/ou d'accroître les performances.

D'autres secteurs, qui visent également les économies d'énergie, peuvent bénéficier des propriétés thermiques des quasicristaux. On envisage des barrières isolantes tirant simultanément avantage de la faible conductivité thermique et de la plasticité à haute température des quasicristaux. Ces matériaux limitent les flux de chaleur et accommodent aisément les déformations qui naissent lors des cycles thermiques. On obtient ainsi, soit une prolongation de la durée de vie des pièces protégées, soit une augmentation de la température de fonctionnement du moteur, c'est-à-dire un rendement plus élevé.

Les applications technologiques des quasicristaux sont aujourd'hui considérées dans plusieurs pays industriels. Les chercheurs de l'Institut des matériaux de Sendai, au Japon, ont mis au point un nouvel alliage d'aluminium de faible densité (2,9 g/cm³), où se forment des précipités nanométriques de phase icosaoédrique. Ces précipités décuplent les caractéristiques mécaniques de l'alliage, tout en lui conservant une ductilité importante. À terme, cet alliage pourrait rivaliser avec les bons alliages aéronautiques.

Les chercheurs de l'Université Washington, à Saint Louis, ont découvert une nouvelle série d'alliages icosaoédriques à base de titane qui stockent l'hydrogène. Le nombre d'atomes d'hydrogène que ces alliages peuvent

fixer est de 1,6 par atome de métal, c'est-à-dire une performance d'assez peu inférieure aux meilleurs hydrures connus. Il est encore trop tôt pour savoir si ces nouveaux quasicristaux ont un avenir commercial, mais on sait déjà que leur coût de fabrication devrait être modeste, compte tenu de leur composition chimique. Citons encore l'utilisation des propriétés d'absorption optique des phases icosaoédriques, comme le proposent par exemple les chercheurs de l'Université de Munich, en Allemagne. Ils s'agit là de construire un capteur solaire très sélectif, grâce à un film mince de quasicristal Al-Cu-Fe placé en sandwich entre deux diélectriques, absorbant dans le visible et peu émissif dans l'infrarouge.

Comme toute innovation, les quasicristaux devront vaincre sur les marchés la concurrence avec d'autres solutions technologiques et franchir les obstacles, nombreux, qui parsèment les stratégies de développement industriel. Quel que soit leur avenir technologique, doré ou misérable, je ne voudrais pas clore cet article sans rappeler que les quasicristaux ont déjà démontré leur utilité scientifique. Ils ont ébranlé les bases de la cristallographie, fondée il y a deux siècles par l'abbé Haüy. Ils ont forcé sa généralisation et prouvé que des phénomènes physiques entièrement nouveaux apparaissent dans des domaines apparemment connus et explorés de longue date. La compréhension de ces phénomènes est en gestation et elle se doit d'emprunter à des disciplines très éloignées de celles qui paraissent *a priori* adaptées au problème posé. Les quasicristaux ont déjà ébranlé la science des matériaux et la physique du solide. Peut-être marquent-ils aussi, dans une certaine mesure, «la fin des certitudes»?

Jean-Marie DUBOIS, directeur de Recherches au CNRS (URA 159), effectue ses recherches à l'École des Mines de Nancy.

J.-M. DUBOIS, *Structure et propriétés des quasicristaux et leurs applications technologiques potentielles*, Annales de chimie, numéro spécial *Quasicristaux*, n° 18, p. 423, 1993.

Lectures on Quasicrystals, sous la direction de F. Hippert et D. Gratias, Les Éditions de physique, Les Ulis, 1994.

C. JANOT, *Quasicrystals, a Primer*, Oxford University Press, Oxford 1992 et 1994.