

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 percurent 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 Pêcheiney, à Voreppe, avaient préparé des monocristaux icosaédriques par solidification lente, à partir de l'état liquide, d'un alliage Al-Li-Cu. Ces cristallites, facettes, 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.

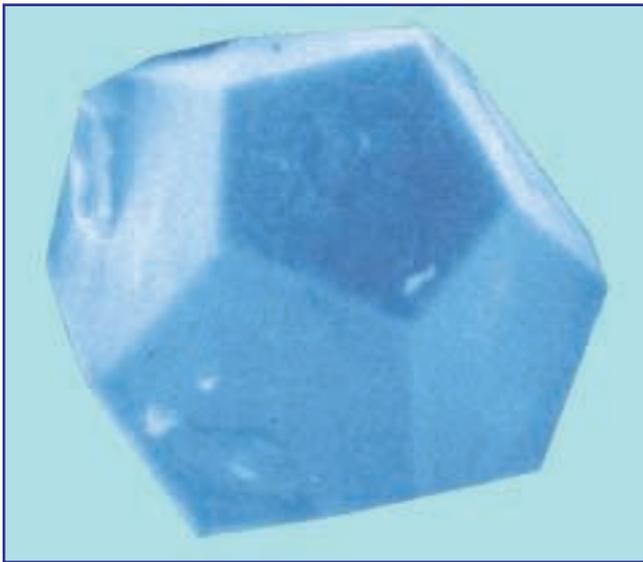
Aujourd'hui les revêtements quasi cristallins sont identifiables par leurs

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.

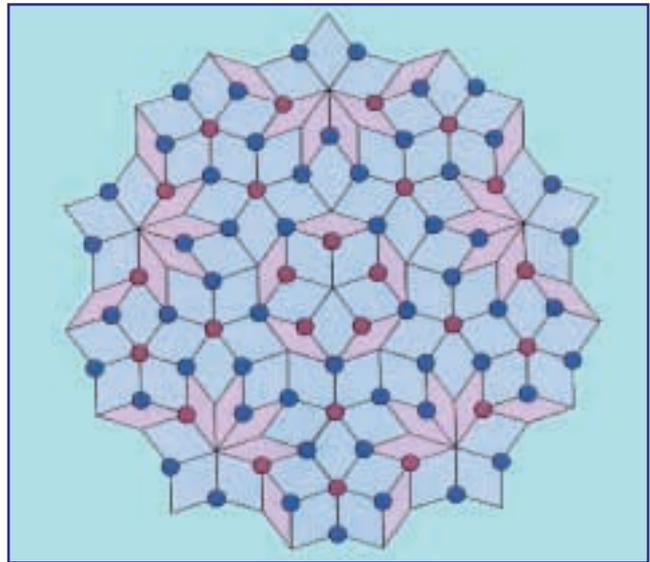
Un obstacle de taille a pourtant freiné quelque temps notre enthousiasme : la fragilité mécanique de ces matériaux. Comme de nombreux autres intermétalliques, ils sont très durs à la température ambiante, et leur ductilité très faible ne permet pas une mise en forme aisée. Cet inconvénient majeur interdit 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

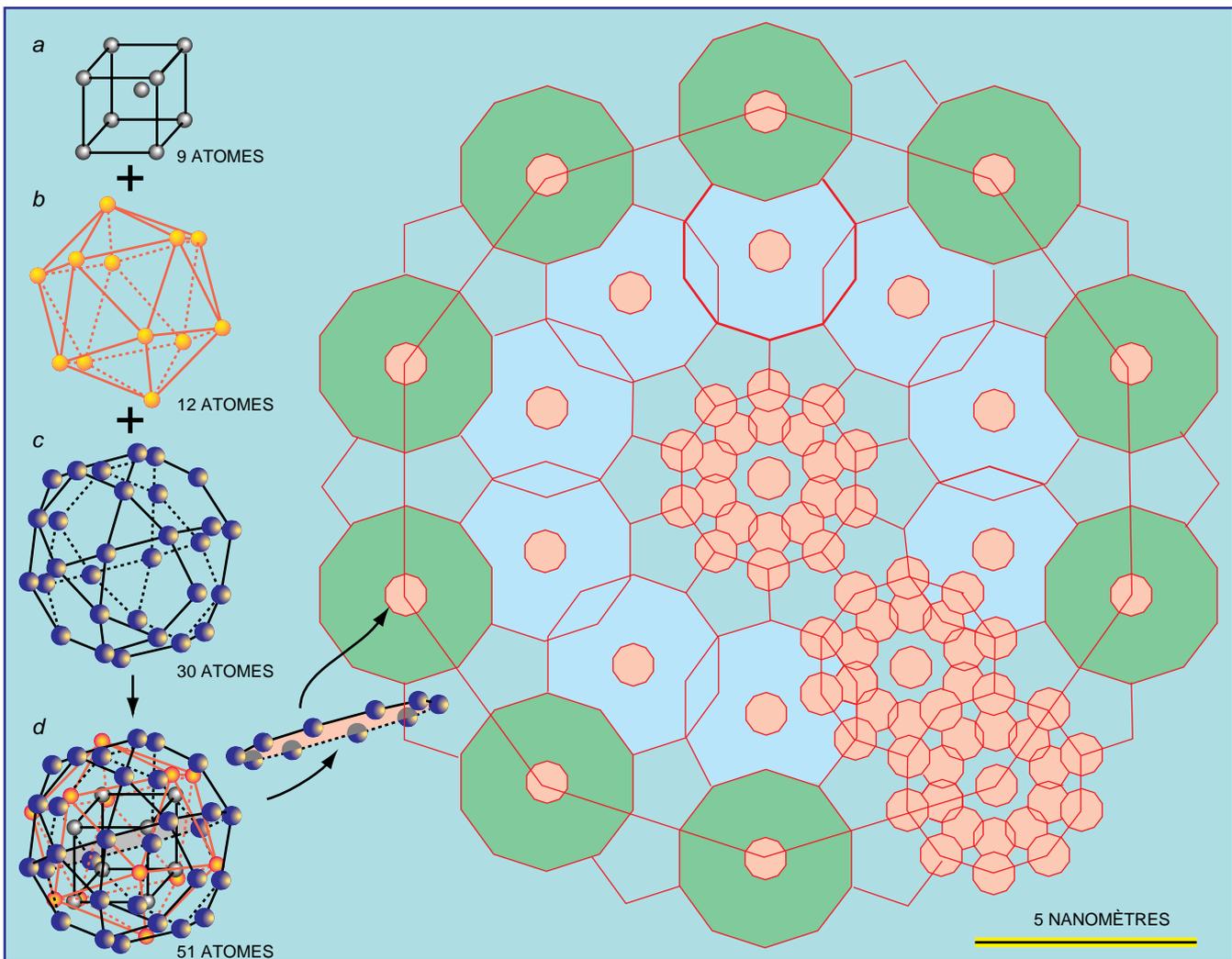
À la surprise générale, les quasicristaux icosaédriques se sont révélés de piètres conducteurs de l'électricité et de la chaleur, contrairement à leurs constituants métalliques. Leur conductivité est d'autant plus réduite que la perfection du réseau cristallin est grande ; certains alliages, comme $Al_{70}Pd_{20}Re_{10}$, icosaédrique 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.

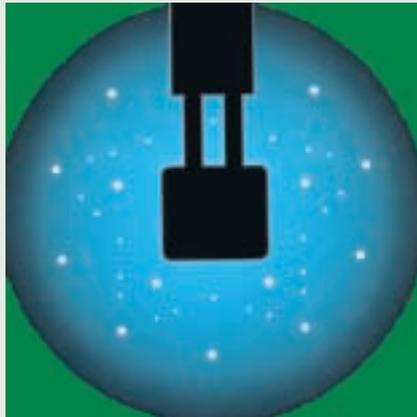
La structure des quasicristaux

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.

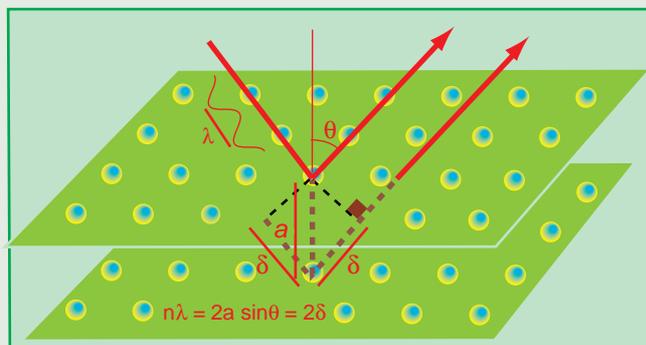
La mathématique des fonctions quasi périodiques était connue avant la découverte des quasicristaux. Elle a apporté le cadre du problème central de la localisation des atomes dans les quasicristaux. En effet, une fonction quasi périodique dans un espace de dimensions n (ici n égal à 3) peut toujours être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

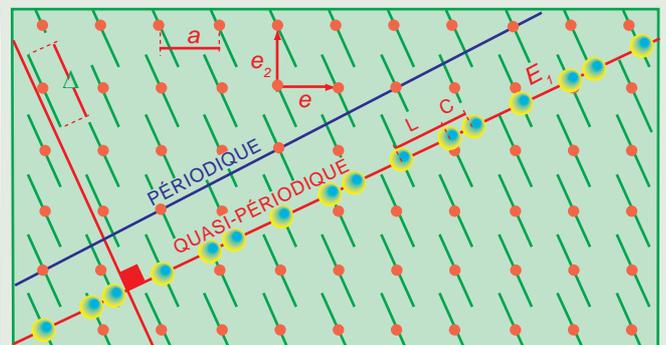
Pour cela, nous construisons d'abord un réseau périodique, carré pour simplifier et de paramètre a , engendré dans un espace D à deux dimensions par translations selon les vecteurs de base (e_1, e_2) . Tout vecteur de ce réseau a des composantes à coefficients entiers sur (e_1, e_2) , mais peut être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

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 aperiodique. 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 C en C 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 aperiodiques 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 aperiodiques 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.

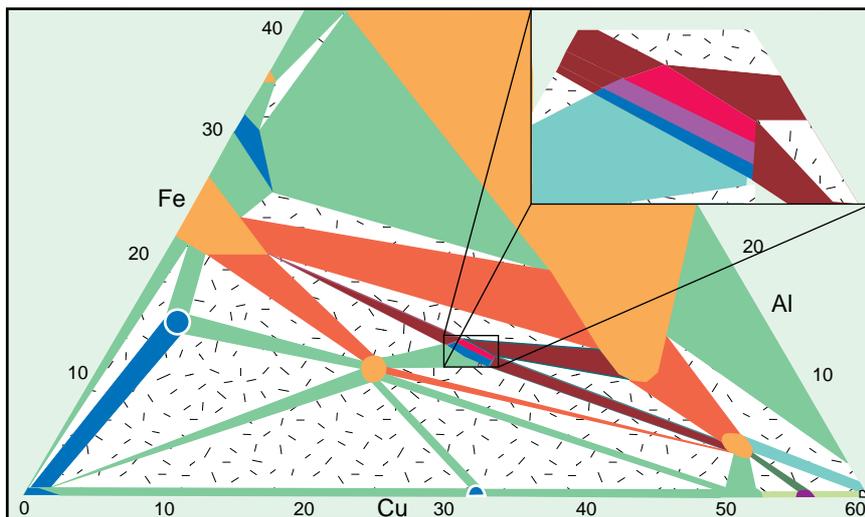
De même, le comportement des quasicristaux vis-à-vis du rayonnement électromagnétique ne suit pas le modèle qui explique bien la conductivité optique des métaux. Dans ce modèle, la transparence est une fonction croissante de la fréquence du rayonnement électromagnétique : les métaux sont transparents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

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 icosaédrique Al-Pd-Mn, pour différents liquides.

L'énergie de surface du monograin de phase icosaédrique 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.

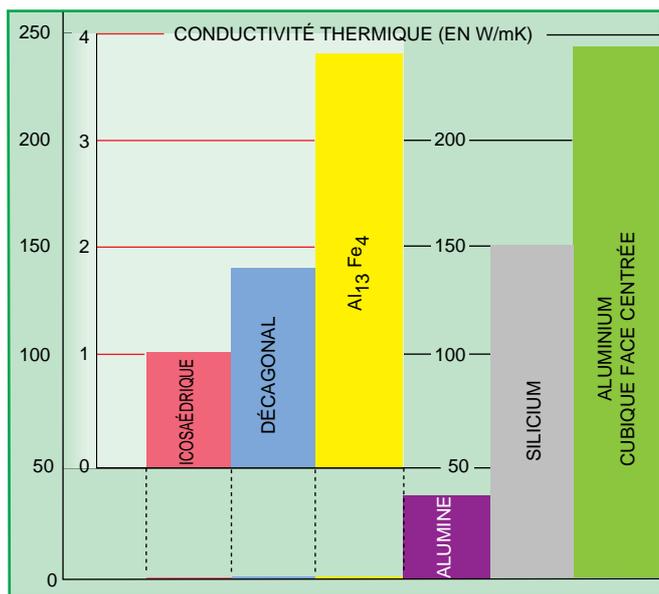
Pour simplifier, nous considérons ici un indenteur en diamant, indéformable et parfaitement lisse. Pour minimiser les effets de rugosité, nous préparons la surface du quasicristal par un polissage soigné, de sorte que sa rugosité macroscopique devienne négligeable. Les causes du frottement se réduisent 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

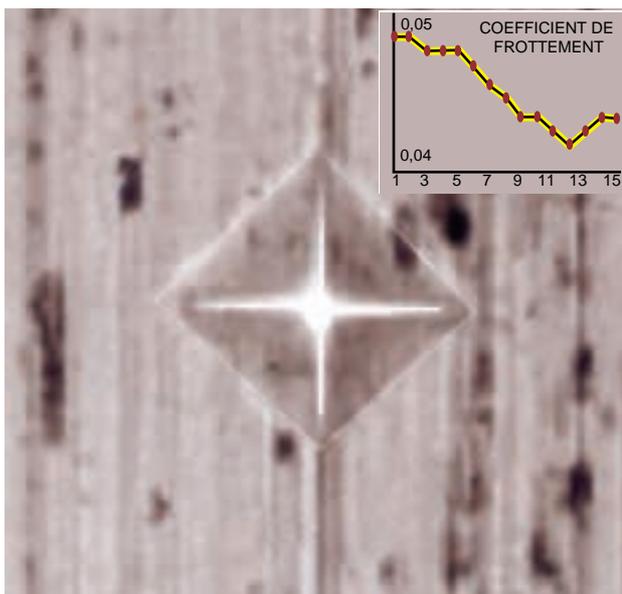
décroître) lors de passages successifs de l'indenteur qui «lisse» la surface. À titre de comparaison, le frottement d'un diamant sur un film de diamant réalisé par pulvérisation cathodique donne un coefficient de frottement identique. Connaissant les caractéristiques mécaniques du quasicristal, on sait 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 icosaédrique polycristallines. La conductivité thermique du quasicristal icosaédrique est 250 fois plus faible que celle de l'aluminium.



6. MICRO-INDENTATION pratiquée au centre d'une rayure d'un quasicristal icosaédrique 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 $n(E_F)k^2T^2$.

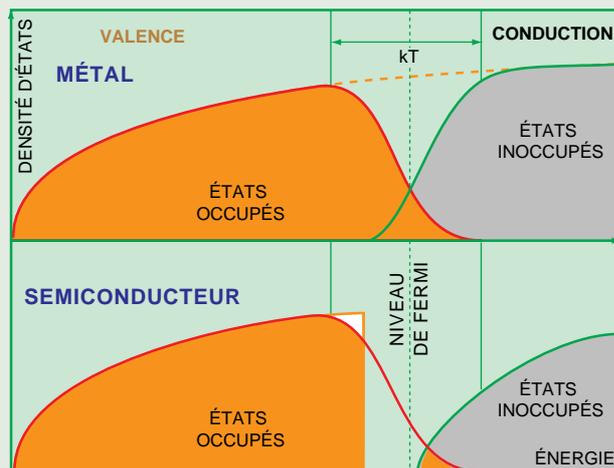
Soumis à un champ électrique, ces électrons du niveau de Fermi assurent la conduction du courant. Dans l'hypothèse du gaz de particules chargées sans interaction, chaque électron parcourt librement une distance moyenne λ à la vitesse v_F (E_F égal à $1/2 mv_F^2$) avant de rencontrer un obstacle où il 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 : $\kappa/\sigma = LT$.

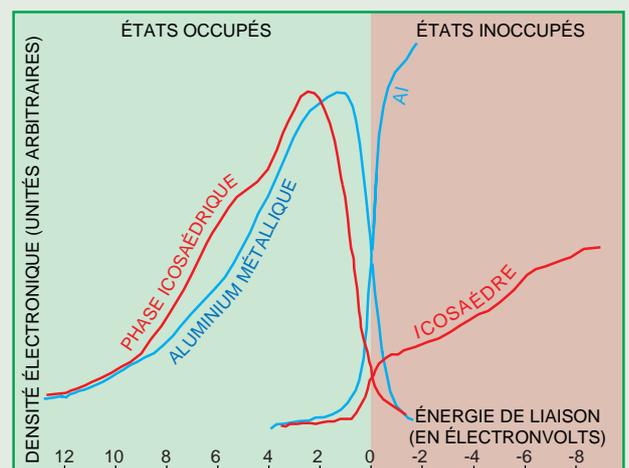
Cette loi, dite de Wiedermann-Franz, est l'un des meilleurs soutiens à la théorie des métaux. En effet, la constante de Lorentz $L = (\pi^2/3)(k/e)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ (où e est la charge de l'électron) est mesurée avec un bon accord par rapport à sa valeur théorique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

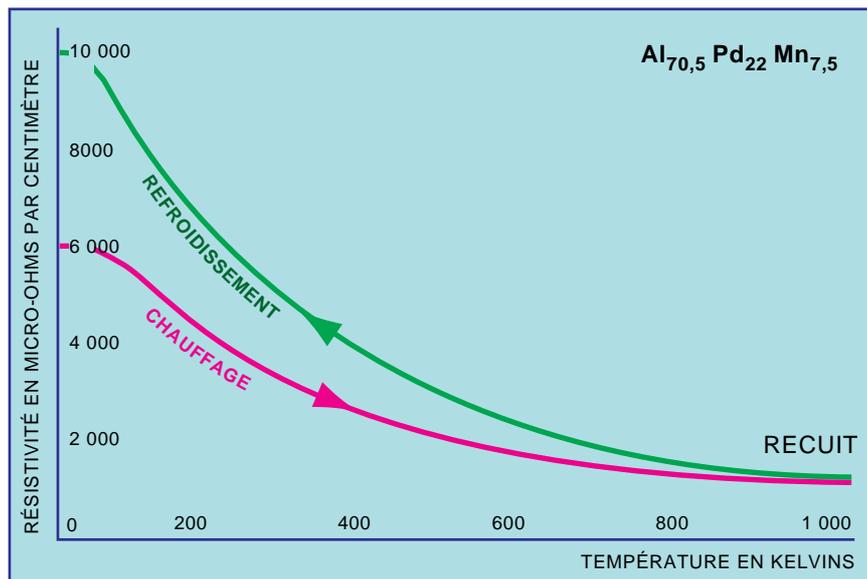
On constate alors que la loi de Wiedermann-Franz prend une forme différente dans les quasicristaux : $\kappa/\sigma = LT$ plus une constante qui augmente avec la perfection structurale du matériau.



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 icosaédrique que dans l'aluminium. Dans les états inoccupés, la faible densité des états de conduction de la phase icosaédrique est visible et la bande de conduction est aplatie.



7. LA RÉSISTIVITÉ de la phase icosaédrique 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 icosaédrique 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 icosaédriques, 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 ($2,9 \text{ g/cm}^3$), où se forment des précipités nanométriques de phase icosaédrique. 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 icosaédriques 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 icosaédriques, comme le proposent par exemple les chercheurs de l'Université de Munich, en Allemagne. Il 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.
