



HAL
open science

Etats tunnel dans les quasicristaux et dans les cristaux de grandes mailles

Fabrice Bert

► **To cite this version:**

Fabrice Bert. Etats tunnel dans les quasicristaux et dans les cristaux de grandes mailles. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2001. Français. NNT: . tel-00002113

HAL Id: tel-00002113

<https://theses.hal.science/tel-00002113>

Submitted on 11 Dec 2002

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY, N° D'ORDRE

UNIVERSITE PARIS XI
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

Présentée pour obtenir
Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY
PAR

Fabrice BERT

**Etats tunnel dans les quasicristaux et
dans les cristaux de grandes mailles**

Soutenue le 8 octobre 2001 devant la Commission d'Examen :

M.	G. Bellessa	
M.	M. Héritier	Président
Mme	F. Hippert	Rapporteur
M.	S. Hunklinger	Rapporteur
M.	C. Janot	

Etats Tunnel dans les Quasicristaux et dans les
Cristaux de Grandes Mailles

F. Bert

29 octobre 2001

Table des matières

Introduction	5
1 Le modèle des états tunnel élastiques	7
1.1 Propriétés des verres à basse température	7
1.2 États tunnel	9
1.2.1 Description statique – Système à deux niveaux	9
1.2.2 Description dynamique	11
1.2.3 Processus de relaxation	15
1.3 Densité d'états des états tunnel	21
1.4 Propriétés acoustiques et états tunnel	23
1.4.1 Vitesse et atténuation acoustique	24
1.4.2 Contribution d'un état tunnel	25
1.4.3 Contribution d'une distribution d'états tunnel	27
1.4.4 Effets non linéaires	30
1.5 Echos de Phonons	31
1.6 Limites du modèle et perspectives	35
1.6.1 Limites du modèle	35
1.6.2 Description microscopique et universalité	38
1.7 Résumé	39
2 Méthodes Expérimentales	43
2.1 Introduction	43
2.2 Dispositif cryogénique	44
2.3 Préparation des échantillons	48
2.3.1 Coupe et polissage	48
2.3.2 Propagation des ondes acoustiques	49
2.3.3 Montage des transducteurs	51
2.4 Mesure des propriétés acoustiques	52
2.4.1 Principe de la mesure	52
2.4.2 Chaîne électronique	55

I	États tunnel et quasicristaux	59
3	Quasicristaux	61
3.1	La découverte des quasicristaux	61
3.2	Pavages et symétries interdites	63
3.3	Quasicristal idéal	67
3.3.1	Description périodique des quasicristaux	68
3.3.2	Construction d'un quasicristal à 1D	69
3.3.3	Cristaux approximants	70
3.4	Les défauts des quasicristaux	72
3.4.1	Phasons	73
3.4.2	Sauts de phasons	74
3.4.3	Des quasicristaux aux approximants	75
3.5	Quelques propriétés des quasicristaux	77
3.5.1	Propriétés électroniques	77
3.5.2	Vibrations atomiques	79
4	Étude d'un quasicristal parfait i-AlCuFe	83
4.1	Motivations de l'étude	83
4.2	Échantillon	85
4.3	Résultats des expériences acoustiques	85
4.4	Analyse	87
4.4.1	Variation de la vitesse acoustique	87
4.4.2	Atténuation acoustique	88
4.5	Conclusion	93
5	États tunnel et quasicristaux imparfaits	95
5.1	Le paradoxe des quasicristaux imparfaits	95
5.2	Choix des échantillons	96
5.2.1	Une expérience à basse fréquence dans i-AlLiCu	96
5.2.2	Préparation des échantillons	97
5.3	Variations de la vitesse acoustique	98
5.3.1	Échantillon approximant	98
5.3.2	Échantillons quasicristallins	103
5.4	Synthèse	108
6	États tunnel dans un quasicristal décagonal	111
6.1	Anisotropie et quasicristaux décagonaux	111
6.2	Propagation des ondes acoustiques	112
6.3	Variations de la vitesse acoustique	115
6.3.1	Basses températures	116

6.3.2	Hautes températures	118
6.4	Résumé	119
II	États tunnel dans les cristaux de grandes mailles	121
7	Cristaux minéraux de grandes mailles	123
7.1	Motivations de l'étude	123
7.2	Choix et préparation des échantillons	124
7.3	Propriétés acoustiques de l'olivine	127
7.3.1	Résultats des mesures	127
7.3.2	Gap dans la densité d'états	129
7.3.3	Relaxation des états tunnel	132
7.4	Propriétés acoustiques de la cordiérite	134
7.4.1	Basses températures	134
7.4.2	Processus activés	135
7.4.3	Saturation de l'atténuation	138
7.4.4	Échos de phonons	140
7.5	Synthèse	141
	Synthèse et conclusion	145
	Bibliographie	147
A	Tunneling states in a single-grain Al-Cu-Fe quasicrystal	153
B	Tunneling states in mineral crystals	159

Introduction

A basse température, les matériaux amorphes présentent des propriétés physiques qui se distinguent nettement de celles des cristaux. Parmi ces propriétés, on peut citer la capacité calorifique, la conductivité thermique ou encore les propriétés acoustiques. Il faut ajouter que ces propriétés dépendent très peu de la nature du matériau amorphe (métal, isolant, polymère). La figure 1 est une illustration habituelle de la spécificité des matériaux désordonnés. Elle représente la variation de la vitesse des ondes ultrasonores en fonction de la température dans le quartz, SiO_2 cristallin, et dans la silice, SiO_2 amorphe. Alors qu'à basse température la vitesse acoustique dans le cristal est indépendante de la température, elle est croissante dans la structure amorphe. Il semble donc qu'il existe des excitations de basses énergies intimement liées au désordre de structure.

Le comportement spécifique des amorphes est bien décrit par le modèle phénoméno-

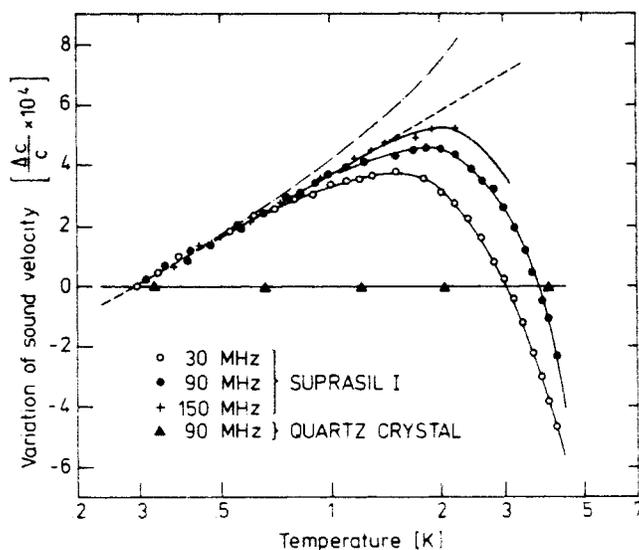


FIG. 1 – Variation de la vitesse acoustique dans le quartz et dans le suprasil I (essentiellement SiO_2 amorphe) d'après Piché *et al* (1974).

logique des *états tunnel* proposé par Phillips (1972) et Anderson *et al.* (1972). Dans ce modèle, on suppose que le désordre de structure autorise l'existence de configurations atomiques proches couplées par effet tunnel. Ceci donne lieu à des excitations spécifiques appelées états tunnel. Pour autant, la question de la nature microscopique de ces états tunnel est toujours un problème ouvert.

Afin de progresser sur cette question, il est important de bien comprendre le lien entre états tunnel et désordre de structure. Pour cela, nous avons entrepris l'étude de matériaux présentant un degré d'ordre intermédiaire entre la structure désordonnée des amorphes et l'ordre périodique des cristaux. On peut alors espérer que de tels matériaux présenteront un comportement intermédiaire entre ceux présentés sur la figure 1, dont on pourra déduire des informations sur les états tunnel et les conditions nécessaires pour leur existence.

Une grande partie de ce travail de thèse est ainsi consacrée à l'étude des propriétés acoustiques des *quasicristaux*. Ces nouveaux matériaux découverts par Shechtman *et al.* (1984) sont ordonnés à longue distance mais contrairement aux cristaux habituels, ils ne présentent pas d'ordre de périodicité. Ils sont donc parfaitement adaptés pour notre démarche. Les propriétés physiques de ces matériaux sont souvent très originales et encore mal comprises. Nous verrons que leurs propriétés acoustiques à basse température sont aussi surprenantes. Nous insisterons en particulier sur le lien entre les états tunnel et le désordre de structure propre aux quasicristaux, les *phasons*.

Nous avons aussi étudié des matériaux cristallins. On sait que les cristaux simples comme le quartz ne présentent pas d'états tunnel. Cependant, on peut imaginer que dans des cristaux avec une maille cristalline plus grande et un ordre local plus complexe, les configurations atomiques soient moins strictement définies et que l'on retrouve des états tunnel. Suivant cette idée directrice, nous avons étudié des *cristaux minéraux de grandes mailles cristallines*.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré au modèle des états tunnel. Nous nous intéressons plus spécifiquement à l'effet de la présence des états tunnel sur les propriétés acoustiques. Le lecteur pressé pourra trouver, à la fin de ce premier chapitre, un résumé donnant les éléments de base du modèle pour comprendre les principaux résultats expérimentaux. Dans le second chapitre nous décrivons notre dispositif expérimental ainsi que la préparation des échantillons pour les expériences d'acoustique. Le chapitre 3 est une introduction aux quasicristaux. Il donne les éléments de base permettant l'analyse des résultats obtenus dans les échantillons quasicristallins et qui sont présentés dans les chapitres 4 à 6. Le lecteur intéressé par les quasicristaux pourra se référer aux ouvrages généraux Hippert et Gratias (1994), Janot et Dubois (1998) et Belin-Ferré *et al.* (2000) qui fournissent une description beaucoup plus détaillée et dont le chapitre 3 est largement inspiré. Le chapitre 7 présente les propriétés acoustiques mesurées dans des cristaux minéraux de grandes mailles, l'olivine et la cordiérite.

Chapitre 1

Le modèle des états tunnel élastiques

1.1 Propriétés des verres à basse température

A basse température, les excitations élastiques pertinentes sont les excitations de basses énergies $E \leq k_B T$. A 1K et pour une vitesse acoustique typique de 4000 m.s^{-1} , les vibrations du réseau correspondantes ont une longueur d'onde de l'ordre de 200nm. Cette longueur d'onde est très grande devant l'échelle atomique, et le milieu peut être considéré comme continu. A basse température, on s'attend donc à ce que les propriétés d'origine élastique soient similaires dans tous les matériaux, cristallins ou amorphes, indépendamment de leur arrangement atomique.

En 1971, Zeller et Pohl ont établi qu'il n'en est rien. Leurs mesures de capacité calorifique et de conductivité thermique dans différents solides isolants amorphes au-dessous de 1K diffèrent fortement, tant qualitativement que quantitativement, du comportement cristallin :

- dans un cristal isolant, la conductivité thermique varie en T^3 à basse température. Dans les amorphes, elle varie approximativement en T^2 . De plus, la conductivité thermique est sensiblement plus faible dans les amorphes, ce qui traduit l'existence de défauts capables de diffuser les phonons¹ et donc de réduire leur libre parcours moyen.
- le modèle de Debye prévoit une variation de la capacité calorifique en T^3 . C'est ce qui est observé dans les cristaux isolants. Dans les amorphes, la capacité calorifique est plus élevée et elle varie à peu près linéairement avec la température au-dessous de 1K.

Il y a donc, dans les amorphes, des excitations de basses énergies en excès et capables d'interagir avec les phonons.

¹En toute rigueur le concept de phonon dans une structure non périodique n'a pas de sens. Nous conserverons cependant ce terme dans le cas d'une vibration élastique dont la longueur d'onde est grande devant les dimensions atomiques.

L'intérêt du travail de Zeller et Pohl (1971) est d'avoir montré que les variations ainsi que les valeurs numériques de ces propriétés étaient sensiblement les mêmes dans tous les amorphes étudiés. C'est cette universalité qui a suscité de très nombreux travaux théoriques et expérimentaux dans les années qui suivirent.

Anderson *et al.* (1972) et Phillips (1972) proposèrent indépendamment un modèle phénoménologique fondé sur l'hypothèse de l'existence d'une large distribution en énergie de systèmes à deux niveaux (SDN) dans la matière amorphe. Notons que cette hypothèse rend immédiatement compte de la variation de la capacité calorifique en T . En effet, l'énergie moyenne U d'un SDN dont l'écart entre les niveaux d'énergie est E vaut

$$U = E / \left(1 + e^{\frac{E}{k_B T}} \right) \quad (1.1)$$

et sa capacité calorifique s'écrit

$$C(E) = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{E^2}{4k_B T^2} \cosh^{-2} \left(\frac{E}{2k_B T} \right). \quad (1.2)$$

Si l'on suppose que la densité d'état $n(E)$ de ces SDN est constante, $n(E) = n_0$, sur un intervalle très large devant $k_B T$, on obtient pour la capacité calorifique totale

$$C = \int_0^{+\infty} n(E) C(E) dE = \frac{\pi^2}{6} n_0 k_B^2 T \quad (1.3)$$

Les auteurs proposent que ces systèmes à deux niveaux résultent d'un effet tunnel d'atomes ou de groupes d'atomes entre plusieurs configurations quasiment dégénérées. Ceci est rendu possible par le désordre de structure qui caractérise les verres. Par contre de telles configurations n'existent pas dans les cristaux bien ordonnés. De plus, ces *états tunnels* possèdent une très large distribution en énergie car, à cause du désordre, des configurations atomiques très différentes peuvent exister.

Jäckle calcula ce que devraient être les propriétés acoustiques des amorphes dans le cadre de ce modèle des états tunnel (Jäckle (1972) et (1976)). La vérification expérimentale (Piché *et al.* (1974)) de ces prédictions contribua beaucoup à faire accepter le modèle. En particulier, l'observation de la réduction de l'atténuation des ondes acoustiques lorsque l'on augmente la puissance incidente (Golding *et al.* (1973)) et l'observation d'échos de phonons (analogue des échos de spin en Résonance Magnétique Nucléaire, Golding et Graebner (1976)) montrèrent clairement que les excitations de basse énergie des amorphes étaient des systèmes à deux niveaux. Les expériences d'acoustique permirent aussi de montrer que les métaux amorphes possèdent le même comportement anormal que les amorphes isolants à basse température (Bellessa et Bethoux (1977)).

Le modèle des états tunnel s'est finalement imposé comme le cadre standard de l'interprétation du comportement des verres à basse température. Dans la suite de ce chapitre, nous allons détailler ce modèle. Nous insisterons sur les résultats concernant les propriétés acoustiques qui nous intéressent plus particulièrement dans cette thèse.

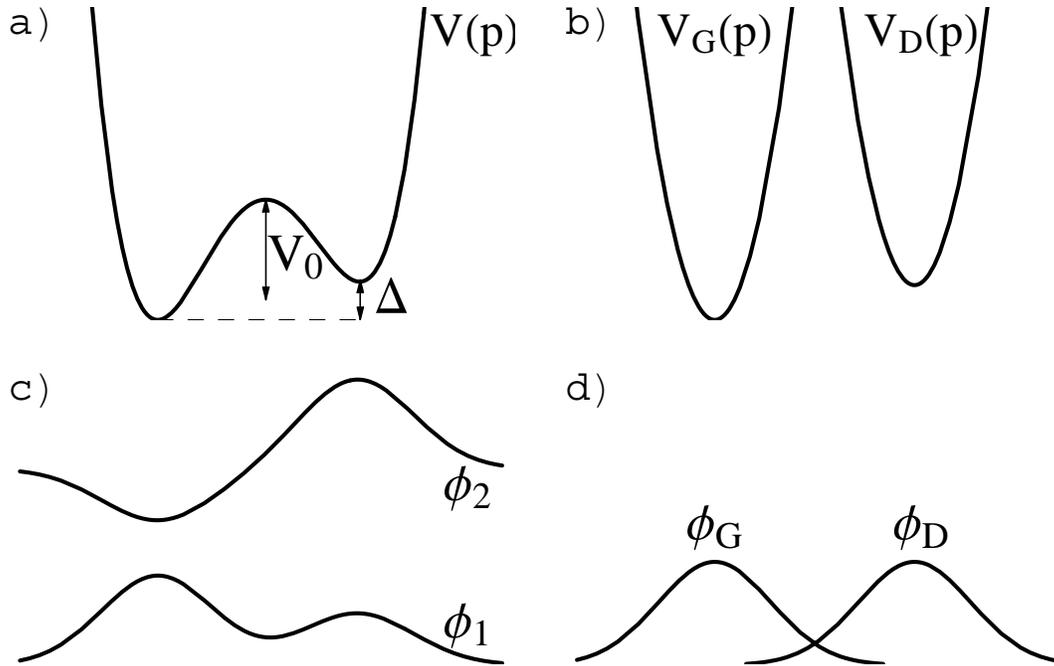


FIG. 1.1 – Schémas (a) du double puits de potentiel V , et (b) des puits simples V_G et V_D approxinant les deux puits de V . Les figures (c) et (d) représentent les états propres de plus basse énergie correspondants.

1.2 États tunnel

1.2.1 Description statique – Système à deux niveaux

Dans le modèle d'Anderson *et al.* (1972) et Phillips (1972), une particule, un atome ou un groupe d'atomes, possède deux configurations d'équilibre. On traduit ceci en disant que la particule est soumise à un double puits de potentiel $V(p)$ tel que celui représenté sur la figure 1.1.a. Dans cette représentation p est un paramètre d'évolution dans l'espace des configurations ; p peut être la position d'un atome dans le cas d'un seul atome possédant deux positions d'équilibre ou encore un angle lorsque les deux configurations correspondent à la rotation d'un groupement d'atomes. V_0 est la barrière de potentiel à franchir pour passer d'une configuration à l'autre et Δ est l'asymétrie du double puits.

Pour calculer les états propres de ce système, il est pratique d'introduire les puits simples V_G et V_D qui approximent les deux puits du double puits V (figure 1.1.b)). On notera H_G et H_D les Hamiltoniens correspondants à ces puits simples et ϕ_G et ϕ_D les états fondamentaux de ces Hamiltoniens. Comme nous allons travailler à très basse température, seuls les états fondamentaux ϕ_G et ϕ_D pourront être peuplés et nous noterons E_G et E_D les énergies correspondantes.

Dans le cas d'une barrière de potentiel V_0 infinie, la particule est effectivement dans l'un des états ϕ_G ou ϕ_D , c'est-à-dire localisée dans le puits de gauche ou dans celui de droite. Mais, lorsque l'on abaisse la barrière V_0 , les deux états ϕ_G et ϕ_D se recouvrent (voir figure 1.1.d)) et ne sont plus les états propres du double puits. L'Hamiltonien H^0 de la particule dans le double puits peut cependant s'écrire

$$H^0 = H_G + (V - V_G) = H_D + (V - V_D) \quad (1.4)$$

d'où son expression dans la base localisée

$$H_{\phi_G, \phi_D}^0 = \begin{pmatrix} E_G + \langle \phi_G | V - V_G | \phi_G \rangle & \langle \phi_G | H^0 | \phi_D \rangle \\ \langle \phi_D | H^0 | \phi_G \rangle & E_D + \langle \phi_D | V - V_D | \phi_D \rangle \end{pmatrix}. \quad (1.5)$$

Pour des puits suffisamment profonds ($V_0 \gg E_i$), les fonctions d'onde localisées s'étendent peu sous la barrière et on peut négliger les termes $\langle \phi_i | V - V_i | \phi_i \rangle$ devant les énergies fondamentales E_i . De plus, si V_G et V_D n'ont pas des formes trop différentes, $E_G - E_D \simeq \Delta$. En prenant la référence des énergies en $(E_G + E_D)/2$, on obtient

$$H_{\phi_G, \phi_D}^0 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\Delta & \Delta_0 \\ \Delta_0 & \Delta \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

où $\Delta_0 = 2\langle \phi_G | H^0 | \phi_D \rangle$ est l'énergie tunnel. Sa valeur exacte dépend du potentiel V . Cependant pour des potentiels du type de celui représenté sur la figure 1.1.a, Δ_0 a toujours la même forme

$$\begin{cases} \Delta_0 \simeq \hbar\Omega e^{-\lambda} \\ \lambda = d\sqrt{2mV_0/\hbar^2} \end{cases} \quad (1.7)$$

avec m la masse de la particule, d la distance séparant les deux puits et $\hbar\Omega \simeq (E_G + E_D)/2$. Puisque nous cherchons un modèle phénoménologique capable de rendre compte de tous les amorphes, nous nous contenterons de cette forme générale.

En diagonalisant la matrice 1.6 on obtient les deux premiers niveaux d'énergie du double puits $E_{1,2} = \pm \frac{1}{2}\sqrt{\Delta_0^2 + \Delta^2}$ ainsi que les deux premiers états propres

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \phi_G \cos \theta + \phi_D \sin \theta \\ \phi_2 &= -\phi_G \sin \theta + \phi_D \cos \theta \end{aligned} \quad (1.8)$$

l'angle de la rotation étant défini par

$$\begin{aligned}\sin 2\theta &= -\Delta_0/E \\ \cos 2\theta &= \Delta/E\end{aligned}\tag{1.9}$$

où

$$E = E_2 - E_1 = \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta^2}.\tag{1.10}$$

E est l'énergie du système à deux niveaux ainsi formé par le niveau fondamental et le premier état excité du double puits. Lorsque l'énergie tunnel est faible (barrière élevée, particule lourde ou distance entre les puits grande) devant l'asymétrie, on retrouve bien que la particule se localise à gauche ou à droite du puits : $\phi_{1,2} \simeq \phi_{G,D}$ et $E_{1,2} \simeq E_{G,D}$.

1.2.2 Description dynamique

Nous venons de décrire un état tunnel isolé. Il nous faut à présent montrer comment un tel état tunnel se couple à son environnement dans la matière. Pour un matériau isolant, seule l'interaction avec un champ de déformation élastique est à prendre en compte. Il peut s'agir aussi bien des vibrations imposées par le thermostat (bain de phonons thermiques), que des phonons envoyés dans le matériau lors d'une expérience d'acoustique ou encore des déformations dues à la présence d'autres états tunnel. Nous commençons par modéliser le couplage d'un état tunnel avec un champ de déformation puis nous déduirons les équations dynamiques qui régissent l'évolution d'un état tunnel dans son environnement.

Couplage avec les phonons

Quelle que soit la nature des déformations élastiques mises en jeu, nous les supposons faibles de sorte qu'elles n'affectent l'Hamiltonien de l'états tunnel isolé H^0 (1.6) que par un terme de perturbation H^1 . La déformation élastique modifie les paramètres du double puits Δ et V_0 et donc les paramètres de l'état tunnel. Notons $\delta\Delta$ et $\delta\Delta_0$ les variations de ces paramètres. Dans la base des états localisés (ϕ_G, ϕ_D) , le terme de perturbation s'écrit

$$H_{\phi_G, \phi_D}^1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\delta\Delta & \delta\Delta_0 \\ \delta\Delta_0 & \delta\Delta \end{pmatrix}.\tag{1.11}$$

Pour des déformations faibles, la perturbation est proportionnelle à la déformation élastique e

$$\begin{cases} \delta\Delta = 2\gamma_{i,\Delta}e_i \\ \delta\Delta_0 = 2\gamma_{i,\Delta_0}e_i \end{cases} \quad \text{avec} \quad \gamma_{i,\Delta} = \frac{1}{2} \frac{\partial\Delta}{\partial e_i}, \quad \text{et} \quad \gamma_{i,\Delta_0} = \frac{1}{2} \frac{\partial\Delta_0}{\partial e_i}.\tag{1.12}$$

où $i = l$ pour des ondes longitudinales et $i = t$ pour des ondes transverses. e , et par conséquent γ , sont normalement des tenseurs. Cependant, pour les amorphes et les quasicristaux qui sont des matériaux isotropes du point de vue de l'élasticité, le caractère

tensoriel de la déformation disparaît. Dans toute la suite de ce chapitre, pour des raisons de simplicité, nous considérerons un matériau isotrope. Nous reviendrons sur les formules 1.12 lorsque nous étudierons des cristaux. Notons aussi que nous travaillerons toujours avec des phonons de grande longueur d'onde, typiquement $1\mu\text{m}$ (basse température ou ondes acoustiques de fréquences inférieures à 1GHz). Nous pourrions donc légitimement négliger la dépendance spatiale de e dans son interaction avec un état tunnel.

La déformation affecte peu l'énergie tunnel et on pourra négliger $\delta\Delta_0$ devant $\delta\Delta$ (Phillips (1981), Anderson (1986)). Dans la base des états localisés, H^1 est donc diagonale

$$H_{\phi_G, \phi_D}^1 = \gamma_i e_i \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.13)$$

Dans (1.13), et dans la suite, nous notons simplement γ_i au lieu de $\gamma_{i,\Delta}$ puisque γ_{i,Δ_0} n'interviendra plus. Dans la base (ϕ_1, ϕ_2) , on a donc

$$H^1 = \frac{\gamma_i e_i}{E} \begin{pmatrix} -\Delta & -\Delta_0 \\ -\Delta_0 & \Delta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -D & -M \\ -M & D \end{pmatrix} e_i \quad (1.14)$$

où l'on a posé

$$\begin{cases} D_i = \gamma_i \Delta / E \\ M_i = \gamma_i \Delta_0 / E \end{cases}. \quad (1.15)$$

Les termes D_i et M_i de la perturbation ont chacun une signification physique bien distincte. Les termes diagonaux D_i modifient l'énergie des états tunnel et les placent ainsi hors équilibre. En effet, si on note p_1 et p_2 les taux d'occupation de l'état fondamental ϕ_1 et du premier état excité ϕ_2 d'un état tunnel d'énergie E , on a, à l'équilibre thermique et en l'absence de perturbation, $p_1 = p_1^0$ et $p_2 = p_2^0$ où p_1^0 et p_2^0 sont les populations d'équilibre définies par

$$\begin{cases} p_1^0(E) = \left(1 + e^{\frac{-E}{k_B T}}\right)^{-1} \\ p_2^0(E) = \left(1 + e^{\frac{E}{k_B T}}\right)^{-1} \end{cases}. \quad (1.16)$$

En présence d'une déformation élastique faible e_i , l'énergie du système à deux niveaux est modifiée d'une quantité $\delta E = 2D_i e_i$. Les taux d'occupation précédents p_1 et p_2 ne correspondent donc plus à la nouvelle situation d'équilibre thermique décrite par $p_{1,2}^0(E + \delta E)$. Les populations reviennent à ces valeurs d'équilibre (*relaxent*) par absorption ou émission de phonons. Les termes diagonaux D_i caractérisent donc les phénomènes de *relaxation*. Ces phénomènes affectent *a priori* tous les états tunnel indépendamment de leur énergie. Cependant pour une onde acoustique de pulsation ω , on peut déjà voir qu'il y aura deux régimes en fonction du temps de relaxation $\tau(E)$ des états tunnel considérés. Si τ est faible devant la période de l'onde (cas $\omega\tau \ll 1$) les populations

suivent les variations de $e(t)$ et les phénomènes de relaxation sont efficaces. Dans le cas contraire ($\omega\tau \gg 1$), les populations n'ont pas le temps de s'adapter.

Les termes non-diagonaux M_i n'ont pas d'influence au premier ordre sur la position des niveaux d'énergie. Par contre ils interviennent dans le calcul des probabilité d'excitation ou de désexcitation des états tunnel (en particulier dans le calcul de τ). Ces effets concernent principalement les états dont la fréquence propre (E/\hbar) est proche de celle des phonons incidents. En d'autres termes, M_i caractérise les effets *résonants*. Les effets résonants peuvent conduire à des phénomènes non linéaires lorsque la puissance incidente est suffisante pour dépeupler notablement les niveaux fondamentaux vers les premiers niveaux excités ($p_1 \simeq p_2$). Dans ces conditions, une onde acoustique ne sera pas atténuée par la population de systèmes à deux niveaux puisque l'absorption et l'émission se compensent. Ce sont les expériences de saturation que l'on a déjà évoquées au début de ce chapitre et qui caractérisent la présence d'états tunnel.

spin élastique

Nous cherchons à présent les équations dynamiques qui modélisent l'évolution d'un état tunnel soumis à une déformation élastique $e_i(t)$. Un état tunnel peut être décrit formellement comme un spin 1/2 dont les états *up* et *down* sont l'état fondamental ϕ_1 et le premier état excité ϕ_2 du système à deux niveaux correspondant. Cette analogie a été développée par Jäckle *et al.* (1976). Elle permet de traiter élégamment le cas d'un état tunnel soumis à un champ extérieur. Nous introduisons donc le formalisme des opérateurs de Pauli qui permet de décrire un système de spin 1/2

$$\sigma_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.17)$$

Dans la base (ϕ_1, ϕ_2) des états propres de H^0 , l'Hamiltonien global $H = H^0 + H^1$ s'écrit

$$H = -\frac{1}{\hbar} [(E + 2D_i e_i(t)) \sigma_z + 2M_i e_i(t) \sigma_x]. \quad (1.18)$$

Si on note \overline{A} la valeur moyenne d'une certaine observable A pour un certain état ϕ , l'évolution des valeurs moyennes des matrices de Pauli est donnée par

$$i\hbar \frac{\partial \overline{\sigma}_i}{\partial t} = \overline{[\sigma_i, H]}. \quad (1.19)$$

Compte tenu de (1.18) et de la propriété caractéristique des matrices de Pauli $[\sigma_i, \sigma_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \sigma_k$, on obtient facilement les équations dynamiques traduisant l'évolution d'un état tunnel

$$\frac{\partial \overline{\sigma}_x}{\partial t} = \frac{E + 2D_i e_i(t)}{\hbar} \overline{\sigma}_y \quad (1.20)$$

$$\frac{\partial \overline{\sigma}_y}{\partial t} = -\frac{E + 2D_i e_i(t)}{\hbar} \overline{\sigma}_x + \frac{2M_i e_i(t)}{\hbar} \overline{\sigma}_z \quad (1.21)$$

$$\frac{\partial \overline{\sigma}_z}{\partial t} = -\frac{2M_i e_i(t)}{\hbar} \overline{\sigma}_y \quad (1.22)$$

Pour comprendre le sens physique des moyennes $\overline{\sigma}_i$, supposons que $\phi = a\phi_1 + b\phi_2$ où a et b sont *a priori* des quantités complexes qui dépendent du temps. Alors $\overline{\sigma}_z = \frac{1}{2}\hbar(|a|^2 - |b|^2) = \frac{1}{2}\hbar(p_1 - p_2)$ est la différence de population entre l'état fondamental et le premier état excité de l'état tunnel. D'autre part, $\overline{\sigma}_x$ et $\overline{\sigma}_y$ rendent compte de la cohérence de phase de ϕ_1 et ϕ_2 . En effet, si $a/b = |a|/|b|e^{i\theta}$, alors $\overline{\sigma}_x = \hbar \cos \theta$ et $\overline{\sigma}_y = -\hbar \sin \theta$. Pour des champs très faibles, on peut négliger la cohérence de phase et ne s'intéresser qu'à la différence de populations $\overline{\sigma}_z$. C'est la démarche suivie par Phillips (1987). Nous allons plutôt conserver l'ensemble des phénomènes en prolongeant l'analogie avec un moment magnétique (Jäckle *et al.* (1976)).

Soit \mathbf{S} le vecteur dont les coordonnées sont les moyennes des matrices de Pauli dans l'état ϕ , $\mathbf{S} = (S_x = \overline{\sigma}_x, S_y = \overline{\sigma}_y, S_z = \overline{\sigma}_z)$, et soit $\alpha\mathbf{B}$ le vecteur $(2M_i e_i(t)/\hbar, 0, (E + 2D_i e_i(t))/\hbar)$. La valeur moyenne U de l'énergie (1.18) de l'état tunnel devient

$$U = -\alpha\mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \quad (1.23)$$

et le système (1.20–1.22) se résume simplement à

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial t} = -\alpha\mathbf{B} \wedge \mathbf{S}. \quad (1.24)$$

Les équations précédentes (1.23) et (1.24) montrent clairement l'équivalence formelle avec un spin \mathbf{S} de rapport gyromagnétique α soumis à un champ magnétique extérieur \mathbf{B} . Au delà de cette analogie formelle, il faut noter qu'ici le champ \mathbf{B} dépend des paramètres du spin. De plus, on ne peut pas l'annuler ; même en l'absence de déformation $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 = (0, 0, E/\hbar)$, et on ne peut pas choisir sa direction.

Dans les expériences d'acoustique, $e_i(t)$ est l'onde acoustique imposée et l'équation (1.24) traduit l'interaction de cette onde avec un état tunnel isolé. En réalité l'état tunnel est plongé dans un environnement (bain de phonons thermiques par exemple) avec lequel il peut échanger de l'énergie et ainsi relaxer vers les populations d'équilibre $p_{1,2}^0(E + 2D_i e_i(t))$. Autrement dit, la composante S_z doit relaxer vers la différence de population d'équilibre $S_{z,0}$

$$S_{z,0} = \frac{1}{2}\hbar \tanh((E + 2D_i e_i(t))/2k_B T) \quad (1.25)$$

Nous noterons τ ² le temps caractéristique de cette relaxation.

²En Résonance Magnétique Nucléaire, τ est appelé temps de relaxation *longitudinal* et est généralement noté T_1 . Nous conservons ici la notation τ qui est plus traditionnelle dans le modèle des états tunnel.

L'environnement soumet, de plus, les états tunnel à des perturbations incohérentes (interaction avec les phonons thermiques ou avec les autres états tunnel par exemple). Ces perturbations conduisent à la perte de cohérence de phase des états tunnel. On le traduit donc par la relaxation des composantes S_x et S_y vers 0 avec un temps caractéristique T_2 dit *transverse*.

En poursuivant l'analogie avec les équations de la Résonance Magnétique Nucléaire, nous introduisons phénoménologiquement ces phénomènes de relaxation transverses et longitudinaux dans le système (1.20–1.22) sous la forme

$$\frac{\partial S_x}{\partial t} = \frac{E + 2D_i e_i(t)}{\hbar} S_y - \frac{1}{T_2} S_x \quad (1.26)$$

$$\frac{\partial S_y}{\partial t} = -\frac{E + 2D_i e_i(t)}{\hbar} S_x + \frac{2M_i e_i(t)}{\hbar} S_z - \frac{1}{T_2} S_y \quad (1.27)$$

$$\frac{\partial S_z}{\partial t} = -\frac{2M_i e_i(t)}{\hbar} S_y - \frac{1}{\tau} (S_z - S_{z,0}) \quad (1.28)$$

Ces équations (1.26),(1.27) et (1.28) sont les équations fondamentales pour l'étude de l'interaction d'une onde acoustique avec les états tunnel. Ce sont exactement les équations de Bloch de la résonance magnétique nucléaire. En particulier, on peut déjà prévoir l'existence d'échos de spins élastiques que l'on nomme généralement *échos de phonons*.

1.2.3 Processus de relaxation

Il faut à présent calculer les temps de relaxation τ et T_2 qui interviennent dans les équations de Bloch (1.26–1.28). Ils dépendent bien sûr du processus de relaxation considéré. Nous n'évoquerons ici que les processus principaux susceptibles d'intervenir à basse température. En effet, au dessus de quelques degrés Kelvin, les phénomènes thermiquement activés dominent et masquent les phénomènes de relaxation tunnel.

Temps de relaxation longitudinal τ

Le temps de relaxation longitudinal est le temps moyen mis par un état tunnel pour échanger de l'énergie avec le milieu environnant, qui joue le rôle de thermostat, afin de revenir à la population d'équilibre thermique. Reprenons les notations p_1 et p_2 pour les taux d'occupation instantanés de l'état fondamental et de l'état excité, et soient ω_{12} (resp. ω_{21}) les probabilités de transition de l'état 1 vers l'état 2 (resp. 2 vers 1) par unité de temps. On a alors les évolutions

$$\partial_t p_1 = -p_1 \omega_{12} + p_2 \omega_{21} \quad (1.29)$$

$$\partial_t p_2 = p_1 \omega_{12} - p_2 \omega_{21} \quad (1.30)$$

Les solutions indépendantes du temps sont les populations d'équilibre (1.16) et donc

$$\omega_{12}/\omega_{21} = p_2^0/p_1^0 = \exp(-E/k_B T). \quad (1.31)$$

En remplaçant $p_2 = 1 - p_1$ dans (1.29), on obtient

$$\partial_t p_1 = -(p_1 - p_1^0)(\omega_{12} + \omega_{21}) \quad (1.32)$$

qui montre clairement la relaxation de p_1 vers la population d'équilibre et définit ainsi le temps de relaxation longitudinal

$$\tau^{-1} = \omega_{12} + \omega_{21} = \omega_{12} (1 + \exp(E/k_B T)). \quad (1.33)$$

Pour des verres non-conducteurs, l'Hamiltonien d'interaction est donné par l'expression (1.14) où la déformation e est due aux phonons thermiques. Il s'agit en réalité du développement de l'Hamiltonien d'interaction au premier ordre en e . Ce premier ordre rend compte des processus *directs* ou encore à *un phonon*. A basse température, ce sont les processus dominants. Pour le bain de phonons, nous utilisons une approche semi-classique. Un phonon est représenté par une déformation $e = e_0 \sin(\omega t)$ et nous égalons l'énergie $\hbar\omega$ du phonon à l'énergie moyenne élastique $Ce_0^2/2 = \rho v^2 e_0^2/2$ pour obtenir

$$e_0 = \left(\frac{2\hbar\omega}{\rho v^2} \right)^{1/2}. \quad (1.34)$$

L'Hamiltonien d'interaction s'écrit finalement $H_i^1 = \mathcal{H}_i^1 \sin(\omega t)$ avec

$$\mathcal{H}_i^1 = -2\gamma_i \left(\frac{2\omega}{\hbar\rho v^2} \right)^{1/2} \left(\frac{\Delta}{E} \sigma_z + \frac{\Delta_0}{E} \sigma_x \right) \quad (1.35)$$

La règle d'or de Fermi donne alors

$$\omega_{12} = \frac{\pi}{2\hbar} \sum_i |\langle \phi_1 | \mathcal{H}_i^1 | \phi_2 \rangle|^2 g(E, T) \quad (1.36)$$

où

$$g(E, T) = \frac{E^2}{2\pi^2 \hbar^3 v^3} \frac{1}{\exp(E/k_B T) - 1} \quad (1.37)$$

est la densité d'états des phonons dans le modèle de Debye multipliée par le nombre d'occupation de la statistique de Bose-Einstein. Pour ces processus directs on obtient alors

$$\tau^{-1}(\Delta_0, E) = \left(\sum_i \frac{\gamma_i^2}{v_i^5} \right) \frac{E \Delta_0^2}{2\pi \rho \hbar^4} \coth(E/2k_B T). \quad (1.38)$$

Il est important de noter que, même pour des états tunnel de même énergie E , il y a une large distribution des temps de relaxation τ à cause de la dépendance en Δ_0 . Ceci

contraste avec un simple modèle de systèmes à deux niveaux, où τ ne dépend que de E (on trouve une formule identique avec $\Delta_0 = E$). Nous verrons que la mesure de la chaleur spécifique dépendant du temps permet alors de distinguer les deux modèles.

Parmi cette distribution, les états tunnel symétriques ($\Delta = 0$) ont le temps de relaxation le plus court

$$\tau_{min}^{-1}(E) = \left(\sum_i \frac{\gamma_i^2}{v_i^5} \right) \frac{E^3}{2\pi\rho\hbar^4} \coth(E/2k_B T) \quad (1.39)$$

et on peut exprimer tous les temps de relaxation des états de même énergie avec cette valeur

$$\tau(E, \Delta_0) = \frac{E^2}{\Delta_0^2} \tau_{min}(E). \quad (1.40)$$

Au dessus de quelques degrés Kelvin, des états élastiques d'énergie beaucoup plus grande que l'énergie des états tunnel sont peuplés et peuvent donner lieu à des processus plus complexes. Ces processus ont été étudié en détail dans le cas de la relaxation de spins paramagnétiques (voir par exemple Manenkov et Orbach (1966)). Dans le cas des états tunnel, un effet Raman a aussi été observé dans quelques échantillons cristallins (cristaux désordonnés : Doussineau *et al.* (1980) et cristaux à grande maille : Bert et Bellessa (2000)). Il s'agit de la diffusion inélastique d'un phonon de grande énergie ($\hbar\omega > k\theta_D \gg E$ où θ_D est la température de Debye) par un état tunnel. On peut le voir comme un processus à deux phonons : un premier phonon $\hbar\omega$ est absorbé par l'état tunnel, initialement dans son état fondamental, ce qui l'amène dans un état virtuel de haute énergie puis un autre phonon $\hbar\omega - E$ est émis et l'état tunnel se retrouve dans son état excité. Ce processus est décrit par le second ordre du développement de l'Hamiltonien d'interaction

$$H^2 = -\frac{\delta}{2\hbar} \left(\frac{\Delta}{E} \sigma_z + \frac{\Delta_0}{E} \sigma_x \right) e^2 \quad (1.41)$$

où la constante couplage est définie par

$$\delta = \frac{\partial^2 \Delta}{\partial e^2}. \quad (1.42)$$

Le temps de relaxation de ce processus est alors (Doussineau *et al.* (1980))

$$\tau_R^{-1} = \left(\sum_{i,j} \frac{\delta_{i,j}^2}{v_i^5 v_j^5} \right) \frac{k_B^7 T^7}{70\pi^3 \rho^2 \hbar^7} \frac{\Delta_0^2}{E^2} u (u^2 + \pi^2) \left(u^4 - \pi^2 u^2 + \frac{10}{3} \pi^4 \right) \coth(u) \quad (1.43)$$

avec $u = E/k_B T$ et i, j sont les différents modes transverses et longitudinaux.

Le processus Raman est d'ordre deux, cependant il fait intervenir tout le spectre de phonons et non pas seulement les phonons résonants avec l'état tunnel considéré

comme pour le processus direct. Ceci explique qu'il puisse devenir dominant, au dessus de quelques degrés Kelvin, lorsque les états élastiques de haute énergie sont peuplés. Cependant, hormis les exceptions citées précédemment, ces processus ne sont généralement pas observés car ils sont masqués par des processus thermiquement activés qui deviennent dominant au-dessus de 2K à 3K.

Dans les verres métalliques, on peut imaginer un autre processus de relaxation mettant en jeu les électrons. L'introduction de tels processus s'est imposée après l'observation de temps de relaxation longitudinaux étonnamment courts dans les amorphes métalliques. Ainsi, alors que τ est de l'ordre de $200\mu s$ dans la SiO_2 amorphe à 10mK en accord avec le processus à un phonon (1.38), Golding *et al.* (1978) fixent au maximum à 25ns ce temps dans un verre métallique typique PdSiCu à 10mK. Par analogie avec le processus Korringa pour la relaxation des spins nucléaires par les électrons de conduction dans un métal, Golding *et al.* (1978) et Black *et al.* (1979) proposent un Hamiltonien d'interaction entre un état tunnel et les électrons du type

$$H_{el} = \sum_{k,k'} K \left(\frac{\Delta}{E} \sigma_z + \frac{\Delta_0}{E} \sigma_x \right) C_{k'}^+ C_k \quad (1.44)$$

où K est le potentiel de déformation (analogue de γ pour les électrons), et $C_{k'}^+$ et C_k sont les opérateurs de création et d'annihilation d'électrons. En se limitant au processus de diffusion inélastique d'un électron par l'état tunnel avec un transfert d'énergie $\pm E$, ces auteurs trouvent un temps de relaxation

$$\tau_{el}^{-1} = \frac{\pi}{\hbar} (n(E_F) K)^2 (\Delta_0/E)^2 E \coth(E/2k_B T) \quad (1.45)$$

où $n(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi. Les états tunnel qui influencent les propriétés acoustiques à une température T sont les états polarisés $E \geq k_B T$. Pour ces états on voit que τ_{el} varie comme T^{-1} alors que le temps de relaxation (1.38) pour le processus à un phonon varie comme T^{-3} . Dans les verres métalliques, le processus de relaxation par les électrons est dominant en-dessous d'environ 1K. Ici aussi, le temps de relaxation le plus court $\tau_{el,min}$ est obtenu pour les états symétriques et τ_{el} et $\tau_{el,min}$ satisfont une relation équivalente à (1.40).

Notons pour conclure un nouveau mécanisme de relaxation proposé par Würger (1994) basé sur l'interaction élastique entre états tunnel. Dans ce modèle, tous les états tunnel sont couplés par une interaction dipolaire élastique, le mouvement tunnel d'une particule provoquant de proche en proche le mouvement tunnel des autres particules. Ainsi, un état tunnel pourrait échanger de l'énergie avec les autres états tunnel qui constituent alors le thermostat. Pour ce mécanisme, Würger propose un temps de relaxation de la forme

$$\tau^{-1} \propto \left(\frac{\bar{J}}{\Delta_0} \right)^4 T \quad (1.46)$$

où \bar{J} est l'énergie de couplage moyenne entre les états tunnel. Ce processus de relaxation en T^{-1} domine le processus direct à un phonon aux basses température. L'expression (1.46) rend bien compte de l'effet isotopique observé par Enss *et al.* (1997) dans le solide ionique KCl :Li. Dans ce composé on sait que les ions Li^+ , en substitution des ions K^+ , forment des états tunnel. Enss *et al.* ont mesuré que le temps de relaxation longitudinal des états tunnel formés par l'isotope ^7Li était plus court que celui des états dû à l'isotope plus léger ^6Li . Ceci ce comprend avec la formule (1.46) où τ varie comme Δ_0 , donc comme l'inverse de la masse de la particule alors que l'effet inverse est prévu par les mécanismes de relaxation par phonons (1.38) et (1.43). Enss et Hunklinger (1997) prennent aussi cet effet en compte pour expliquer des anomalies observées pour la relaxation des verres dans des expériences basse fréquence.

Temps de relaxation transverse T_2

Le temps de relaxation transverse T_2 est le temps de cohérence de phase des états tunnel. Le premier effet conduisant à une perte de la cohérence de phase est l'interaction incohérente avec le milieu (phonons ou électrons) et donc on attend $T_2 \leq \tau$. Par des mesures d'échos de phonons dans un verre Suprasil à 20mK, Golding et Graebner (1976) ont, en fait, mesuré un temps $T_2 = 14\mu\text{s}$ beaucoup plus court que le temps de relaxation longitudinal $\tau \simeq 200\mu\text{s}$ (pour des états de fréquence $E/h \simeq 680\text{MHz}$). Pour interpréter ce temps de relaxation transverse, il faut faire intervenir les interactions entre états tunnel (Joffrin et Levelut (1975)). Ce problème est traité dans le cadre de la théorie de la *diffusion spectrale* initialement introduite pour les spins paramagnétiques et adaptée au cas des états tunnel par Black et Halperin (1977).

A priori, l'interaction la plus efficace a lieu entre des spins résonants, c'est-à-dire de même énergie, et modélisée par un terme du type $\sum_{i>j} J_{ij} S_x^i S_x^j$ dans l'Hamiltonien d'interaction. En fait, parmi tous les états tunnel dans le voisinage d'un état particulier, peu sont résonants et ce terme n'est pas dominant. Nous le négligerons dans la suite. Par contre, à une certaine température T , tous les états tunnel d'énergie $E \leq 2k_B T$ se retournent rapidement en modifiant ainsi le champ de contrainte dans le voisinage de l'état considéré, donc les paramètres de cet état et finalement son énergie. C'est ce processus de relaxation qui est responsable de la diffusion spectrale. On peut le représenter par un Hamiltonien du type $\sum_{i>j} J_{i,j} S_z^i S_z^j$ (Black et Halperin (1977)).

Le scénario de la diffusion spectrale est schématisé sur la figure 1.2. Considérons un état tunnel particulier (indiqué i), d'énergie $E_0 = \hbar\omega_0$ à l'instant t_0 . Entre t_0 et un instant ultérieur t , d'autres spins élastiques, dans le voisinage de l'état considéré, ont pu se retourner et son énergie devient $E(t)$ avec $|E(t) - E_0| < \Delta E(t)$. Lorsque t devient grand devant le temps caractéristique $\tau_{min}(E = 2k_B T)$, tous les états tunnel thermiquement actifs ont eu le temps de se retourner et $\Delta E(t)$ atteint une valeur constante ΔE_0 . $\Delta E_0/\hbar$ est donc la largeur spectrale due à l'interaction entre états tunnel.

A partir d'un modèle d'interaction dipolaire élastique entre états tunnel, et en moyen-

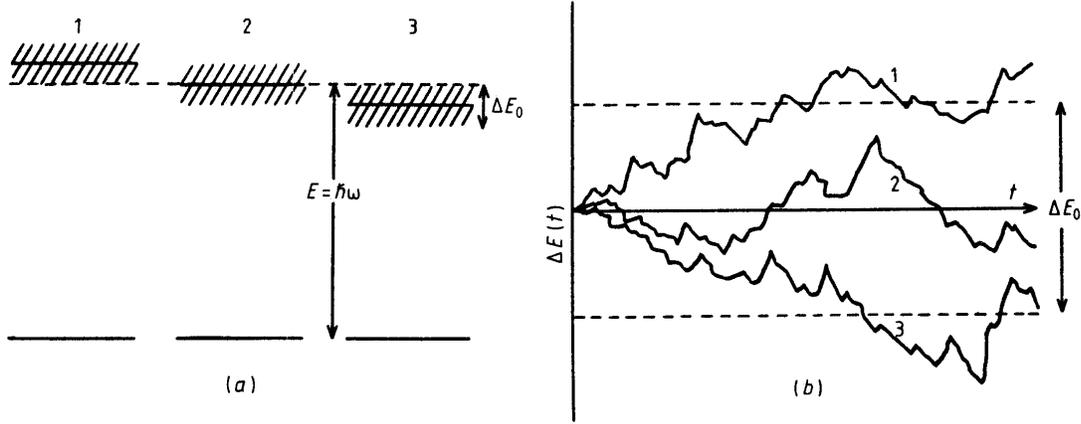


FIG. 1.2 – Schéma de la diffusion spectrale d'après Phillips (1987). Trois états d'énergie $E_i \pm \Delta E_0/2$ peuvent avoir la même énergie au temps t_0 . Pour $t > t_0$, ces états se déphasent l'un par rapport à l'autre.

nant sur les états thermiquement actifs ($E < 2k_B T$), on calcule (Black et Halperin (1977), Phillips (1987))

$$\Delta E_0 = C \frac{\gamma^2 n_0 k_B T}{\rho v^2} \quad (1.47)$$

où C est une constante dépendant de la constante de couplage γ , et n_0 est la densité d'états des états tunnel.

Dans la limite des temps longs, $t \gg \tau_{min}$, le temps de mémoire de phase T_2 est alors défini par $\Delta E_0 T_2 / \hbar \simeq \pi/2$ et donc

$$T_2^{-1} = \frac{C \pi P \gamma^2 k_B T}{2 \hbar \rho v^2}. \quad (1.48)$$

Pour les temps courts $t \ll \tau_{min}$, on peut supposer la forme $\Delta E(t) = \Delta E_0 (1 - e^{-t/\tau_{min}})$ soit $\Delta E(t) \simeq \Delta E_0 t / \tau_{min}$, et le temps de mémoire de phase est alors donné par

$$\frac{1}{\hbar} \int_0^{T_2} \Delta E(t) dt \simeq \frac{\pi}{2} \quad (1.49)$$

soit

$$T_2 = \sqrt{\hbar \pi \tau_{min} / \Delta E_0}. \quad (1.50)$$

Cette théorie prévoit des temps de relaxation transverses en accord avec les expériences. Cependant des déviations importantes apparaissent dans la dépendance en température et en temps. Ainsi, par exemple, Bernard *et al.* (1979) et Baier et Schickfus (1988) trouvent une dépendance de T_2 en T^{-1} par des mesures d'échos de dipôles

électriques alors que l'expression (1.50), qui doit s'appliquer dans ces conditions expérimentales, conduit à une dépendance en T^{-2} (en prenant l'expression (1.39) du processus de relaxation longitudinal à un phonon pour τ_{min}).

Récemment, Burin *et al* ont repris le problème de l'interaction entre états tunnel en soulignant le rôle d'états tunnel voisins et de même énergie qui forment des paires d'états résonants. En considérant que la perte de cohérence de phase d'un état tunnel provenait majoritairement de l'interaction avec les paires voisines, ces auteurs arrivent alors à une dépendance en T^{-1} du temps de relaxation T_2 qui semble mieux interpréter les résultats expérimentaux (pour une revue voir Burin *et al.* (1998)).

1.3 Densité d'états des états tunnel

En plus de l'existence d'états tunnel dans la matière désordonnée, une hypothèse très forte du modèle est l'existence d'une très large distribution des paramètres de ces états. Ceci se conçoit bien dans un verre où les environnements locaux des états peuvent être très différents. C'est aussi une manière phénoménologique de prendre en compte l'interaction entre états tunnel qui provoque un élargissement de leur spectre d'énergie, tout en conservant une théorie d'états indépendants. Selon les auteurs, deux types de distributions sont considérés. Ils correspondent à des niveaux de description des défauts tunnel différents.

Dans une première approche, on considère qu'il existe dans les verres des systèmes à deux niveaux (SDN) sans préciser leur origine. Dans ce modèle simple, les défauts sont caractérisés par la différence d'énergie E entre leur premier et leur deuxième niveau. On suppose que ces SDN peuvent se coupler avec une onde acoustique et ce couplage est caractérisé par les grandeurs D et M introduits en (1.14). Ces grandeurs sont des paramètres du modèle et sont ici des quantités indépendantes. Tous les SDN de même énergie E ont le même temps de relaxation

$$\tau^{-1}(E) = \left(\sum_i \frac{M_i^2}{v_i^5} \right) \frac{E^3}{2\pi\rho\hbar^4} \coth(E/2k_B T) \quad (1.51)$$

On suppose alors que la densité d'état $n(E)$ de ces systèmes à deux niveaux est constante

$$n(E) = n_0. \quad (1.52)$$

On a déjà vu que ce modèle donnait la dépendance attendue pour la capacité calorifique en T (voir l'expression (1.3)). Avec ces hypothèses, on arrive aussi à une description correcte de certaines propriétés acoustiques des amorphes à basse température, en particulier la croissance logarithmique de la vitesse acoustique en dessous de 1K.

Dans la seconde approche, on spécifie que les SDN proviennent de l'effet tunnel d'un atome ou d'un groupe d'atomes entre deux configurations. Les paramètres pertinents

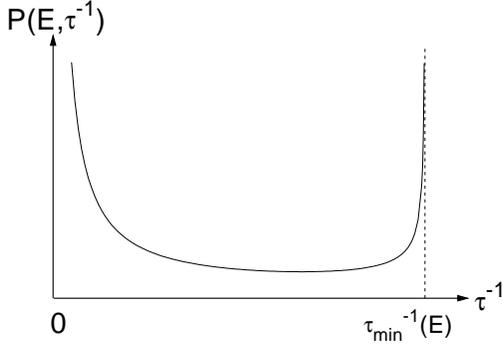


FIG. 1.3 – Distribution des temps de relaxation longitudinaux τ des états tunnel de même énergie E (voir (1.55)).

sont alors les paramètres du double puits de potentiel et le couplage avec les phonons est caractérisé par le potentiel de déformation γ . On suppose généralement que la fonction de distribution P des états tunnel en fonction de l'asymétrie Δ et du paramètre tunnel λ , défini par (1.7), est constante

$$P(\Delta, \lambda) = \bar{P} \quad (1.53)$$

ou encore, en fonction de l'asymétrie et de l'énergie tunnel Δ_0

$$P(\Delta, \Delta_0) = \bar{P}/\Delta_0. \quad (1.54)$$

Les différences avec l'approche précédente apparaissent plus clairement lorsque l'on exprime la distribution des états en fonction de leur énergie et du taux de relaxation longitudinal (1.38) ou (1.45)

$$P(E, \tau^{-1}) = \frac{\bar{P}}{2\tau^{-1}} \left(1 - \frac{\tau^{-1}}{\tau_{\min}^{-1}(E)} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (1.55)$$

Contrairement à la première approche où tous les SDN de même énergie ont le même temps de relaxation (1.51), il y a, ici, une large distribution des temps de relaxation représentée sur la figure 1.3. Pour une durée d'observation t , seuls les états tels que $t < \tau$ interviennent. Ceci conduit donc à une densité d'état dépendante du temps et aussi de l'énergie par l'intermédiaire de $\tau_{\min}(E)$

$$n(E, t) = \int_{t^{-1}}^{\tau_{\min}^{-1}} P(E, \tau^{-1}) d\tau^{-1} = \frac{\bar{P}}{2} \ln \left[\frac{t}{\tau_{\min}} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{\tau_{\min}}{t}} \right)^2 \right] \quad (1.56)$$

soit pour $t \gg \tau_{\min}(E)$, ce qui est généralement le cas expérimentalement,

$$n(E, t) \simeq \frac{\bar{P}}{2} \ln \left(\frac{4t}{\tau_{\min}(E)} \right). \quad (1.57)$$

On en déduit immédiatement la capacité calorifique due aux états tunnel qui dépend elle-aussi du temps d'observation (Black (1978), Phillips (1987))

$$C(T, t) = \int_0^{+\infty} n(E, t) \frac{E^2}{4k_B T^2} \cosh\left(\frac{E}{2k_B T}\right)^{-2} dE \simeq \frac{\pi^2}{6} n(2k_B T, t) k_B^2 T \quad (1.58)$$

soit compte tenu de (1.57) et de l'expression (1.39) de τ_{min}

$$C(T, t) \simeq \frac{\pi^2}{12} \bar{P} k_B^2 T \ln(T^3 K t) \quad (1.59)$$

avec

$$K \simeq \frac{20k_B^3}{\pi \rho \hbar^4} \left(\sum_i \frac{\gamma_i^2}{v_i^5} \right). \quad (1.60)$$

La capacité calorifique (1.59) dépend quasi-linéairement de la température ($C \simeq T^{1+\alpha}$ avec $\alpha \simeq 0.2$), en bon accord avec l'expérience (Lasjaunias *et al.* (1975)), et surtout du temps de mesure en $\ln(t)$. Cette dernière propriété rend compte de la nature hors d'équilibre des verres. La confirmation expérimentale de cette propriété (Meissner et Spitzmann (1981), Zimmermann et Weber (1981)) a fortement contribué à imposer le modèle des états tunnel face au simple modèle des systèmes à deux niveaux. Une confirmation de la large distribution des temps de relaxation des états tunnel est aussi apportée par les expériences de libération de chaleur (pour une revue de ces techniques, voir Nittke *et al.* (1998)). Lorsque l'on diminue brutalement la température d'un verre, les états tunnel libèrent progressivement de l'énergie sous forme de chaleur pour revenir à la nouvelle situation d'équilibre. La durée de ce phénomène permet de tester la distribution (1.55).

Nous verrons aussi que la distribution (1.55) permet de décrire l'atténuation des ondes acoustiques due à la relaxation des états tunnels contrairement à la densité d'états (1.52) du modèle des systèmes à deux niveaux.

1.4 Propriétés acoustiques et états tunnel

Nous voulons à présent calculer l'influence des états tunnel sur les propriétés acoustiques d'un matériau. Dans un premier temps nous développons une théorie de réponse linéaire. Nous commençons par définir la vitesse et l'atténuation d'une onde acoustique en fonction de la susceptibilité acoustique du matériau. Puis nous calculerons l'influence sur la vitesse et l'atténuation d'un seul type d'état tunnel (Δ et Δ_0 fixés) et nous prendrons en compte la distribution des paramètres de ces états tunnel dans le cas d'un verre. Finalement, nous prendrons en compte les effets non linéaires.

1.4.1 Vitesse et atténuation acoustique

A 1 dimension, l'équation de propagation d'une onde acoustique s'écrit

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - C \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0 \quad (1.61)$$

où ρ est la masse volumique du matériau, C la constante élastique et $u(x, t)$ le déplacement à la position x et à l'instant t . Dans le cas d'une onde sinusoïdale $u = u_0 e^{i(kx - \omega t)}$ la vitesse de l'onde v est fournie par la relation de dispersion

$$v = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{C}{\rho}}. \quad (1.62)$$

Dans ce cadre général de l'élasticité des solides, C ne dépend pas de ω et les vitesses de groupe et de phase sont égales. Pour un matériau réel à trois dimensions, C est un tenseur et v dépend de la direction de propagation et de la polarisation de l'onde (Truell *et al.* (1969)). Cependant, pour un matériau isotrope, le tenseur d'élasticité n'a que deux constantes indépendantes $C_l = C_{11}$ et $C_t = C_{44}$ et seuls les deux modes, l longitudinal et t transverse de polarisation sont à distinguer. Les vitesses correspondantes sont $v_l = \sqrt{C_l/\rho}$ et $v_t = \sqrt{C_t/\rho}$. Dans la suite, nous considérons un milieu isotrope et nous omettrons le plus souvent les indices de polarisation.

La présence d'état tunnel va légèrement modifier la fonction de réponse élastique du matériau. La contribution des états tunnel $\delta C(\omega)$ est *a priori* une fonction complexe dépendant de la fréquence. La susceptibilité élastique devient

$$C'(\omega) = C(1 + \delta C(\omega)/C) \quad (1.63)$$

et la nouvelle relation de dispersion est donnée par

$$\frac{k}{\omega} \simeq \sqrt{\frac{\rho}{C}} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\delta C}{C} \right). \quad (1.64)$$

On note généralement l^{-1} l'atténuation de l'intensité acoustique ($u = u_0 e^{-x/2l} e^{i(kx - \omega t)}$) et si δv est la variation de la vitesse acoustique due aux états tunnel, on a alors

$$v + \delta v = \operatorname{Re} \left(\frac{\omega}{k} \right) \quad (1.65)$$

$$l^{-1} = 2 \operatorname{Im}(k) \quad (1.66)$$

et la relation (1.64) conduit à

$$\frac{\delta v}{v} = \frac{1}{2\rho v^2} \operatorname{Re}(\delta C) \quad (1.67)$$

$$l^{-1} = -\frac{\omega}{\rho v^3} \operatorname{Im}(\delta C) \quad (1.68)$$

Ces deux quantités étant respectivement la partie réelle et la partie imaginaire d'une même susceptibilité, elles sont reliées par les relations de Kramers-Kronig

$$\frac{\delta v}{v} = \frac{1}{\pi} \text{vp} \int_0^{+\infty} \frac{v l^{-1}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (1.69)$$

où vp désigne la valeur principale de l'intégrale. Bien sûr ces expressions ne sont valables que dans le cadre de la réponse linéaire.

1.4.2 Contribution d'un état tunnel

On veut maintenant calculer la contribution $\delta C(\omega)$ d'un seul type d'états tunnel, c'est-à-dire des états tunnel de mêmes paramètres Δ et Δ_0 . Si il y a n états tunnel de ce type par unité de volume, leur contribution à la densité d'énergie interne est d'après (1.23)

$$u_{int} = -n\alpha \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}. \quad (1.70)$$

Une partie de cette énergie est d'origine élastique et la contribution $\delta\sigma$ des états tunnel au champ de contrainte, variable conjuguée du champ de déformation, s'obtient par la dérivée

$$\delta\sigma = \frac{\partial u_{int}}{\partial e} \quad (1.71)$$

les autres variables thermodynamiques étant fixées. Soit, compte tenu de (1.70) et des expressions de \mathbf{B} et \mathbf{S}

$$\delta\sigma = -\frac{2nM}{\hbar} S_x - \frac{2nD}{\hbar} S_z. \quad (1.72)$$

Dans le cadre de la réponse linéaire, la susceptibilité élastique due aux états tunnel s'obtient alors en calculant la réponse $\delta\sigma(\omega)e^{-i\omega t}$ à une déformation sinusoïdale $e(\omega)e^{-i\omega t}$, par

$$\delta C(\omega) = \delta\sigma(\omega)/e(\omega). \quad (1.73)$$

La déformation vient perturber l'état d'équilibre des états tunnel $\mathbf{S}^0 = (0, 0, S_z^0(E))$ où

$$S_z^0 = \frac{1}{2}\hbar \tanh(E/2k_B T). \quad (1.74)$$

L'écart à l'équilibre $\delta\mathbf{S}e^{-i\omega t}$ avec $\delta\mathbf{S} = \mathbf{S} - \mathbf{S}^0$ s'obtient alors par les équations de Bloch (1.26–1.28) linéarisées

$$-i\omega\delta S_x = \omega_0 S_y - \frac{S_x}{T_2} \quad (1.75)$$

$$-i\omega\delta S_y = \omega_0 S_x + \frac{2Me(\omega)}{\hbar} S_z^0 - \frac{S_y}{T_2} \quad (1.76)$$

$$-i\omega\delta S_z = -\frac{\delta S_z}{\tau} + \frac{\partial S_z^0/\partial E}{\tau} 2De(\omega) \quad (1.77)$$

où $\omega_0 = E/\hbar$ est la fréquence propre de l'état tunnel. Avec les notations

$$\begin{cases} \delta S_+ = \delta S_x + i\delta S_y \\ \delta S_- = \delta S_x - i\delta S_y \end{cases} \quad (1.78)$$

on obtient

$$\delta S_+(\omega) = -\frac{2M}{\omega - \omega_0 + i/T_2} \frac{S_z^0}{\hbar} e(\omega) \quad (1.79)$$

$$\delta S_-(\omega) = \frac{2M}{\omega + \omega_0 + i/T_2} \frac{S_z^0}{\hbar} e(\omega) \quad (1.80)$$

$$\delta S_z(\omega) = \frac{2D}{1 - i\omega\tau} \left(\frac{\partial S_z^0}{\partial E} \right) e(\omega). \quad (1.81)$$

Compte tenu de des résultats précédents et de (1.72) et (1.73), on calcule immédiatement

$$\delta C(\omega) = \frac{2nM^2}{\hbar^2} S_z^0 \left(\frac{1}{\omega - \omega_0 + i/T_2} - \frac{1}{\omega + \omega_0 + i/T_2} \right) - \frac{4nD^2}{\hbar} \left(\frac{\partial S_z^0}{\partial E} \right) \frac{1}{1 - i\omega\tau} \quad (1.82)$$

Notons que dans la formule (1.72), on a utilisé δS_z au lieu de S_z pour ne retenir que le champ de contrainte dû à l'excitation $e(\omega)$ et non au bain de phonons thermiques. Dans l'expression de la susceptibilité (1.82), on distingue deux contributions : le premier terme proportionnel à M^2 rend compte des effets de résonance et le second proportionnel à D^2 rend compte des effets de relaxation. Expérimentalement ces deux phénomènes sont simultanés puisque D et M sont tous deux proportionnels à la constante de couplage γ . Cependant, dans la théorie de réponse linéaire que nous développons, nous pourrions analyser ces effets séparément et sommer leurs contributions à la fin.

Les variations de la vitesse acoustique et l'atténuation acoustique dues aux états tunnel de même type s'obtiennent alors par les expressions (1.67) et (1.68)

$$\left. \frac{\delta v}{v} \right|_{res} = \frac{nM^2}{\rho v^2 \hbar^2} S_z^0 \left(\frac{\omega - \omega_0}{(\omega - \omega_0)^2 + T_2^{-2}} - \frac{\omega + \omega_0}{(\omega + \omega_0)^2 + T_2^{-2}} \right) \quad (1.83)$$

$$l_{res}^{-1} = \frac{2nM^2\omega}{\rho v^3 \hbar^2} S_z^0 \left(\frac{1/T_2}{(\omega - \omega_0)^2 + T_2^{-2}} - \frac{1/T_2}{(\omega + \omega_0)^2 + T_2^{-2}} \right) \quad (1.84)$$

$$\left. \frac{\delta v}{v} \right|_{rel} = -\frac{2nD^2}{\rho v^2 \hbar} \left(\frac{\partial S_z^0}{\partial E} \right) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.85)$$

$$l_{rel}^{-1} = \frac{4nD^2}{\rho v^3 \hbar} \left(\frac{\partial S_z^0}{\partial E} \right) \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.86)$$

où les indices *res* et *rel* font respectivement référence aux processus résonants et aux processus de relaxation.

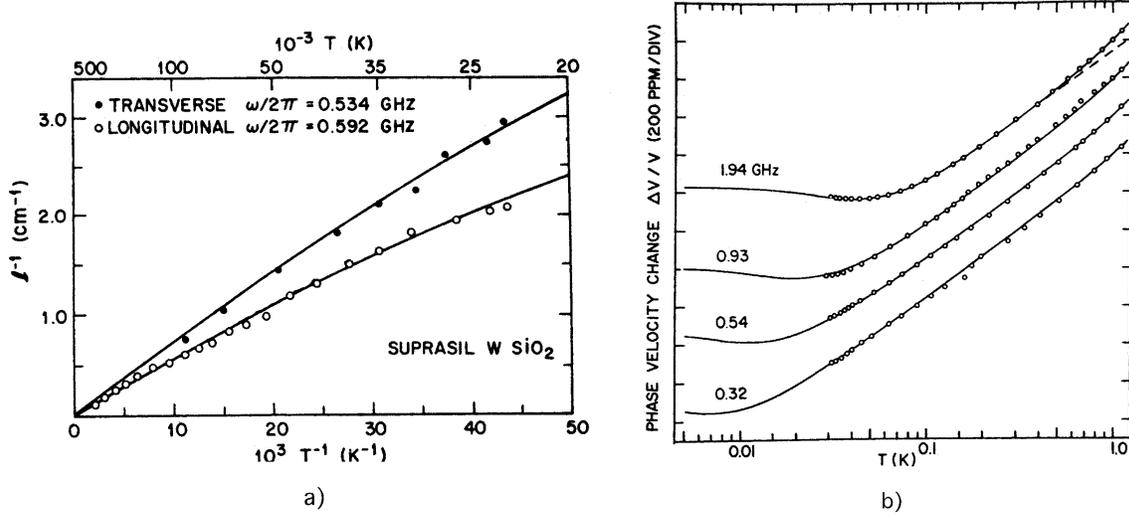


FIG. 1.4 – Processus résonants. Variation de l'atténuation (a) et de la vitesse (b) acoustique dans un verre suprasil d'après Golding *et al* (1976a) et (1976b). Les courbes en trait plein représentent (1.88) et (1.89).

1.4.3 Contribution d'une distribution d'états tunnel

Processus résonants

L'atténuation des ondes acoustiques due à l'ensemble des états tunnel s'obtient en intégrant (1.84) avec la distribution (1.55). En utilisant (1.40), l'intégration sur τ^{-1} est immédiate et on obtient

$$l_{res}^{-1} = \frac{\overline{P}\gamma_i^2}{\rho v_i^3} \omega \int_0^{+\infty} \tanh\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right) \left(\frac{T_2}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2} - \frac{T_2}{1 + T_2^2(\omega_0 + \omega)^2} \right) d\omega_0. \quad (1.87)$$

T_2 est de l'ordre de $10\mu s$ à basse température. Dans les expériences hautes fréquences ($f \gtrsim 100\text{MHz}$), on peut donc légitimement supposer $\omega T_2 \gg 1$. Le second terme dans l'intégrale (1.87) est alors négligeable devant le premier terme résonant et on obtient

$$l_{res}^{-1} = \frac{\overline{P}\gamma_i^2}{\rho v_i^3} \pi \omega \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right). \quad (1.88)$$

Il s'agit bien d'une contribution résonante où seuls les états d'énergie $E \simeq \hbar\omega$ interviennent. Golding *et al.* (1976a) ont vérifié la loi (1.88) dans un verre de silice (figure 1.4.a).

La contribution des processus résonants à la vitesse acoustique peut alors s'obtenir à partir de (1.88) par les relations de Kramers-Kronig (1.69) ou par intégration directe

de (1.83). Si T_0 est une température de référence quelconque, la variation de la vitesse est donnée par (Hunklinger et Arnold (1976))

$$\left. \frac{v(T) - v(T_0)}{v} \right|_{res} = \frac{\overline{P}\gamma_i^2}{\rho v_i^2} \left\{ \text{Re} \left[\Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar\omega}{2i\pi k_B T} \right) - \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar\omega}{2i\pi k_B T_0} \right) \right] + \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right\} \quad (1.89)$$

où Ψ est la fonction digamma, dérivée logarithmique de la fonction gamma. Cette variation est bien observée expérimentalement (Golding *et al.* (1976b)) (figure 1.4.b). La dépendance en fréquence n'est cependant importante que lorsque $\hbar\omega \sim k_B T$, c'est-à-dire à environ 5mK pour des ondes de fréquence 100MHz. En pratique, on peut donc généralement utiliser la forme simplifiée

$$\left. \frac{\Delta v}{v} \right|_{res} = \frac{\overline{P}\gamma_i^2}{\rho v_i^2} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right). \quad (1.90)$$

Contrairement au cas de l'atténuation résonante, ici, tous les états tunnel interviennent. Ceci est dû à la dépendance en $1/\omega_0$ dans (1.83) et non en $1/\omega_0^2$ comme pour l'atténuation (1.84). Il s'agit de phénomènes *loin de la résonance*.

La croissance logarithmique de la vitesse acoustique avec la température (1.90) est vérifiée dans l'ensemble des matériaux amorphes, à toute fréquence de travail, et sur une très large gamme de température (typiquement jusqu'à 1K). Cette propriété est caractéristique des amorphes. De plus, la pente de cette variation est directement proportionnelle à la densité des états tunnel \overline{P} . Les expériences d'acoustiques sont donc particulièrement bien adaptées à l'étude des états tunnel.

Processus de relaxation

La contribution des processus de relaxation s'obtient par intégration des formules (1.85) et (1.86). Les résultats dépendent du processus considéré. Nous nous limiterons ici aux processus dominants en dessous de 1K, c'est-à-dire le processus direct à un phonon pour les isolants et la relaxation due aux électrons de conduction pour les amorphes conducteurs. Il n'y a de résultats analytiques que dans les cas limites $\omega\tau_{min}(2k_B T) \gg 1$ (basses températures) et $\omega\tau_{min}(2k_B T) \ll 1$ (hautes températures). Physiquement, la limite $\omega\tau_{min} \simeq 1$ correspond à la température à laquelle les états tunnel ont le temps de relaxer pendant une période de l'onde acoustique.

- *relaxation par les phonons* :

– cas $\omega\tau_{min} \gg 1$

$$(\Delta v/v)_{rel} \ll (\Delta v/v)_{res} \quad (1.91)$$

$$l_{rel}^{-1} = \frac{\pi^3 \overline{P}\gamma_i^2 k_B^3}{24 \rho^2 v^3 \hbar^4} \left(\sum_j \frac{\gamma_j^2}{v_j^5} \right) T^3 \quad (1.92)$$

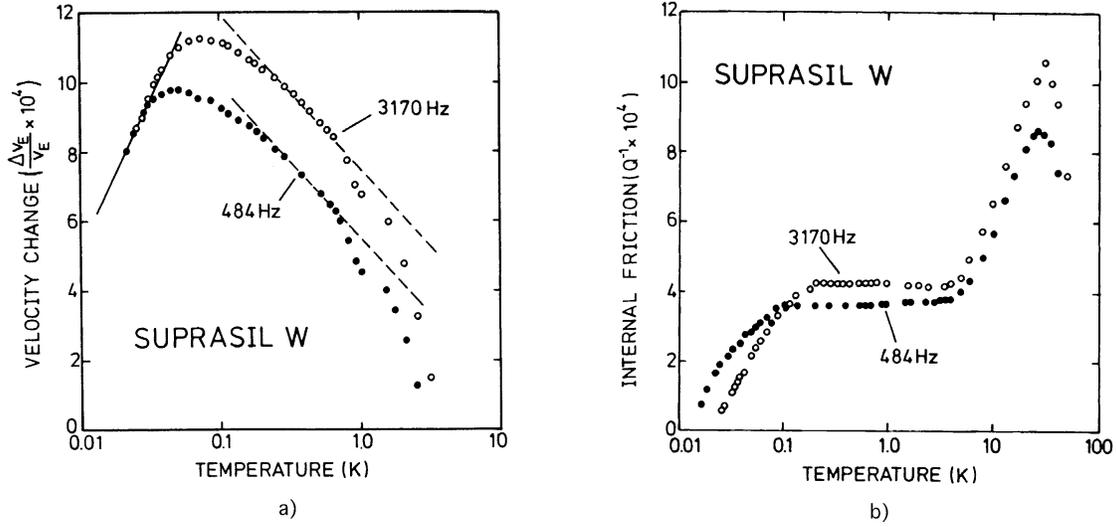


FIG. 1.5 – Processus de relaxation. Variation de la vitesse acoustique (a) et de la friction interne (b) à basse fréquence d'après Raychaudhuri et Hunklinger (1984). La friction interne est directement reliée à l'atténuation acoustique par $Q^{-1} = l^{-1}v/\omega$

– cas $\omega\tau_{min} \ll 1$

$$(\Delta v/v)_{rel} = -\frac{3\overline{P}\gamma_i^2}{2\rho v_i^2} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (1.93)$$

$$l_{rel}^{-1} = \frac{\pi\omega\overline{P}\gamma^2}{2\rho v_i^3} \quad (1.94)$$

La vitesse globale ($v_{res} + v_{rel}$) commence donc par croître avec le logarithme de la température, puis elle atteint un maximum à T_m correspondant à $\omega\tau_{min}(2k_B T_m) = 1$ et finalement elle présente une décroissance logarithmique de pente deux fois plus faible que la partie croissante. La température T_m du maximum varie comme la racine cubique de la fréquence de travail. Ce comportement n'est donc observable que dans les expériences basse fréquence (à 1kHz, $T_m \simeq 100\text{mK}$) car pour des ondes ultrasonores T_m est de l'ordre de quelques degrés Kelvin, or au-dessus de 1K, d'autres processus thermiquement activés dominant et imposent le maximum et une décroissance approximativement linéaire en température. Concernant l'atténuation, on attend une croissance rapide en T^3 suivi d'un plateau au-dessus de T_m . De tels comportements pour la vitesse et l'atténuation acoustique sont représentés sur la figure 1.5 extraite de (Raychaudhuri et Hunklinger (1984)) pour un verre suprasil.

• *relaxation par les électrons* :

– cas $\omega\tau_{el,min} \gg 1$

$$(\Delta v/v)_{rel} \ll (\Delta v/v)_{res} \quad (1.95)$$

$$l_{rel}^{-1} = \frac{\pi^3 \bar{P} \gamma_i^2 (n(E_F)K)^2}{24 \rho v_i^3} k_B T \quad (1.96)$$

– cas $\omega\tau_{el,min} \ll 1$

$$(\Delta v/v)_{rel} = -\frac{1}{2} \frac{\bar{P} \gamma_i^2}{\rho v_i^2} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (1.97)$$

$$l_{rel}^{-1} = \frac{\pi \omega \bar{P} \gamma^2}{2 \rho v_i^3} \quad (1.98)$$

Pour ce mécanisme de relaxation, le temps $\tau_{el,min}$ est beaucoup plus court et dans les expériences courantes, on est dans le régime $\omega\tau_{el,min} \ll 1$ où la vitesse globale croît logarithmiquement avec une pente $1/2(\bar{P}\gamma^2/\rho v^2)$.

1.4.4 Effets non linéaires

Considérons un ensemble de systèmes à deux niveaux d'énergie $\hbar\omega_0 > k_B T$. En l'absence de perturbation ces systèmes sont majoritairement polarisés sur leur niveau fondamental. Le passage d'une onde acoustique de fréquence $\omega \simeq \omega_0$ provoque le peuplement du premier niveau excité. Pour des ondes suffisamment intenses, les deux populations s'égalisent et l'onde n'est plus atténuée comme le montre la figure 1.6.

Dans ces conditions, la différence de population (composante S_z) s'éloigne fortement de sa valeur d'équilibre thermique S_z^0 et on ne peut plus utiliser le système linéarisé

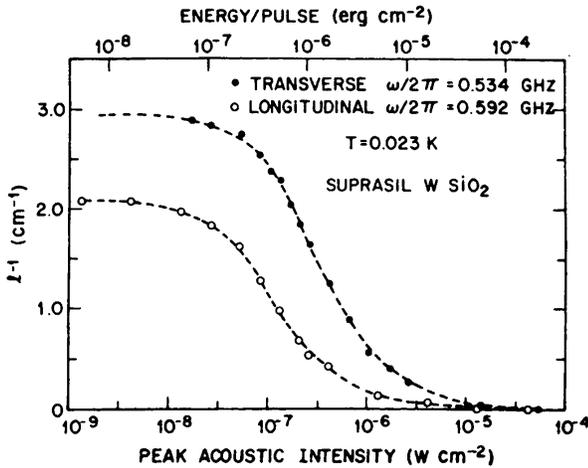


FIG. 1.6 – Saturation de l'atténuation acoustique résonante d'après Golding *et al* (1976b).

(1.75-1.77). En reprenant les équations de Bloch complètes (1.26-1.28) et en se limitant à un modèle de systèmes à deux niveaux de densité d'états n_0 constante avec des temps de relaxation τ et T_2 eux-aussi supposés constants, l'atténuation résonante d'une onde $e = e_0 \cos(\omega t)$ est donnée par (Hunklinger et Arnold (1976))

$$l_{res}^{-1} = \frac{\pi n_0 M^2}{\rho v^3} \frac{\omega}{(1 + M^2 e_0^2 \tau T_2 / \hbar^2)^{1/2}} \tanh\left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right). \quad (1.99)$$

Compte tenu de l'expression de l'intensité acoustique $I = \rho e_0^2 v^3 / 2$, on peut définir une intensité critique I_c pour l'apparition des phénomènes non linéaires par

$$I_c = \frac{\rho v^3 \hbar^2}{2M^2 \tau T_2} \quad (1.100)$$

et l'atténuation acoustique s'écrit alors simplement

$$l_{res}^{-1} = \frac{n_0 M^2}{\rho v^3} \frac{\pi \omega \tanh(\hbar \omega / 2k_B T)}{\sqrt{1 + I/I_c}}. \quad (1.101)$$

En champ faible $I \ll I_c$, on retrouve bien l'expression (1.88).

Une dépendance en puissance de la vitesse acoustique résonante a aussi été observée expérimentalement dans un amorphe métallique PdSi à basse température et haute fréquence (Cordié et Bellessa (1981), voir aussi Esquinazi et König (1998)).

1.5 Echos de Phonons

Jusqu'à présent nous nous sommes intéressés à l'influence des états tunnel sur la propagation des ondes acoustiques. Nous voulons maintenant montrer comment on peut générer une onde acoustique (un écho) en utilisant les mouvements de précession des états tunnel considérés comme des spins élastiques.

Les échos de spins élastiques, appelés *échos de phonons*, sont parfaitement analogues aux échos de spins de la Résonance Magnétique Nucléaire (Hahn (1950)) et ils s'analysent à partir des équations de Bloch (1.26-1.28). Dans la suite, nous négligeons les processus de relaxation (termes diagonaux) qui n'ont pas ici d'influence. De plus, dans un premier temps, nous ne prenons pas non plus en compte les phénomènes de relaxation transverses et longitudinaux. Le mouvement d'un spin soumis à une déformation $e_0 \cos(\omega t)$ est alors simplement décrit par

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial t} = -(2\omega_1 \cos(\omega t), 0, \omega_0) \wedge \mathbf{S} \quad (1.102)$$

où l'on a posé $\omega_1 = M e_0 / \hbar$ et $\omega_0 = E / \hbar$. Il est alors habituel d'introduire le repère $(\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2, \mathbf{i}_3 = \mathbf{z})$ tournant autour de l'axe \mathbf{z} avec la vitesse angulaire ω . Le vecteur oscillant

$(2\omega_1 \cos(\omega t), 0, 0)$ peut se décomposer en $\omega_1 \mathbf{i}_1 + \omega_1 \mathbf{u}$ où $\mathbf{u} = \cos(2\omega t) \mathbf{i}_1 - \sin(2\omega t) \mathbf{i}_2$. Dans le nouveau repère, \mathbf{u} tourne à la vitesse 2ω . Son effet moyen est nul et nous le négligerons. Finalement, dans le repère tournant et en notant S_i les coordonnées de \mathbf{S} dans ce repère, les équations de Bloch s'écrivent

$$\begin{cases} \partial S_1 / \partial t = \omega'_0 S_2 - \frac{1}{T_2} S_1 \\ \partial S_2 / \partial t = -\omega'_0 S_1 + \omega_1 S_3 - \frac{1}{T_2} S_2 \\ \partial S_3 / \partial t = -\omega_1 S_2 - \frac{1}{\tau} (S_3 - S_{3,0}) \end{cases} \quad (1.103)$$

où l'on a posé $\omega'_0 = \omega_0 + \omega$ et où l'on a réintroduit les phénomènes de relaxation. Finalement, nous retiendrons que l'effet d'une impulsion acoustique suffisamment intense et brève ($\omega'_0 \ll \omega_1$) est une rotation du spin dans le plan $(\mathbf{i}_2, \mathbf{i}_3)$ de vitesse angulaire ω_1 . En l'absence de perturbation, le système précesse librement autour de l'axe \mathbf{i}_3 à la vitesse angulaire ω'_0 tout en relaxant vers $(0, 0, S_{3,0})$.

Ce mouvement de précession est à l'origine d'une déformation élastique. Pour un ensemble d'états tunnel, possédant une large distribution en énergie, les pulsations ω'_0 sont aussi distribuées et les différents états se déphasent rapidement les uns par rapport aux autres ce qui conduit à une déformation élastique totale nulle. Cependant, la cohérence du mouvement de chaque état n'est pas perdue et si on arrive à les refocaliser après une durée Δt , on peut générer une déformation élastique macroscopique, c'est-à-dire un écho. La taille de l'écho dépend bien sûr du rapport entre la durée Δt et le temps de cohérence de phase d'un état. Les expériences d'échos de phonons permettent ainsi de mesurer les temps de relaxation et de tester les prédictions théoriques du paragraphe 1.2.3.

Nous allons à présent décrire deux expériences typiques d'échos de phonons permettant de mesurer τ et T_2 .

Écho de phonons spontané

La séquence d'impulsions utilisée pour générer un écho de phonons spontané est représentée sur la figure 1.7. Dans un premier temps nous négligeons les effets de relaxation.

Pour $t < t_1$, les états tunnel sont à l'équilibre thermique et \mathbf{S} est suivant l'axe \mathbf{i}_3 . A l'instant t_1 on envoie une première impulsion de durée $\Delta t = \pi/2\omega_1$. \mathbf{S} tourne alors dans le plan $(\mathbf{i}_2, \mathbf{i}_3)$ et se retrouve suivant l'axe \mathbf{i}_2 (figure 1.8.a).

Après la première impulsion, les spins commencent à tourner dans le plan $(\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2)$ avec des vitesses ω'_0 légèrement différentes d'un spin à l'autre ce qui conduit à leur déphasage (figure 1.8.b).

A l'instant t_2 on envoie une seconde impulsion dont l'amplitude est le double de la première de telle sorte que $\omega'_1 \Delta t = \pi$. La rotation d'axe \mathbf{i}_1 des spins est alors équivalente à une réflexion de plan $(\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_3)$ (figure 1.8.c).

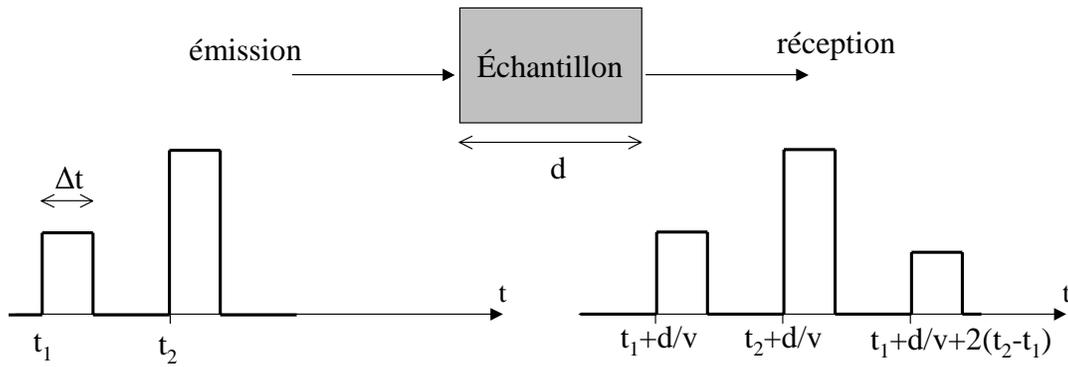


FIG. 1.7 – Séquence des impulsions acoustiques pour la génération d'un écho de phonons spontané.

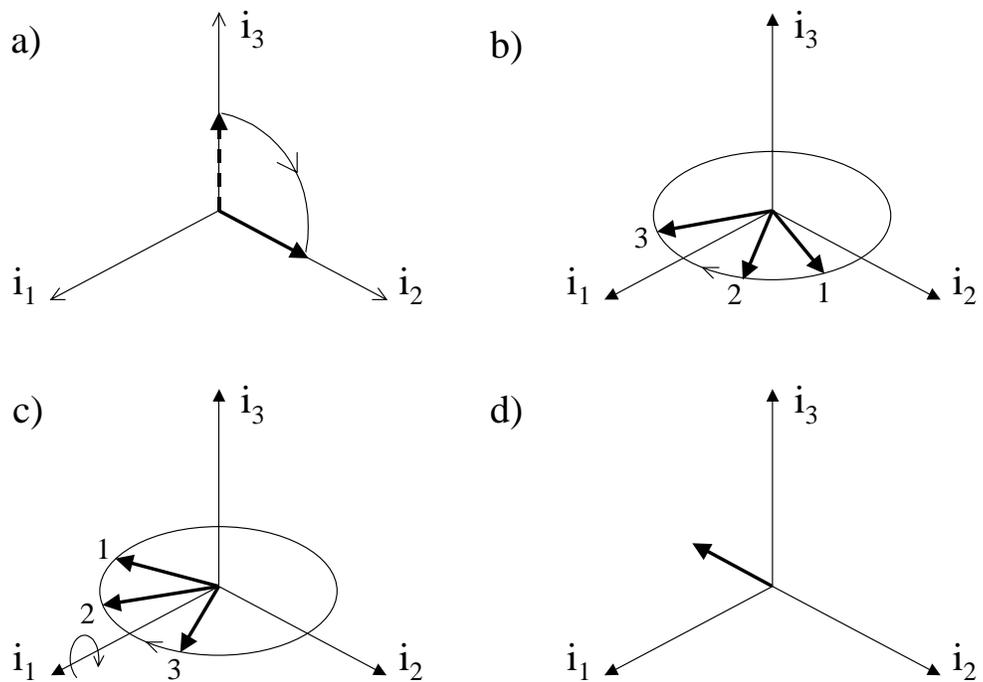


FIG. 1.8 – Évolutions des spins élastiques au cours de la séquence représentée sur la figure 1.7.

Les spins reprennent alors leur précession autour de \mathbf{i}_3 avec leur vitesse ω'_0 comme sur la figure b. Après une durée $t_2 - t_1$ après la seconde impulsion, tous les états se retrouvent en phase le long de $-\mathbf{i}_2$, ce qui génère l'écho spontané (figure 1.8.d).

Pour obtenir un écho spontané, l'aire des impulsions n'est pas critique. Les impulsions $\pi/2$ et π qui sont utilisées dans la description précédente sont les valeurs optimales, mais on obtient aussi des échos avec, par exemple, des impulsions de même aire plus simples à préparer expérimentalement.

L'amplitude de l'écho A dépend du nombre de spins qui ont conservé leur phase entre les instants t_1 et $t_1 + 2(t_2 - t_1)$, donc du rapport $2(t_2 - t_1)/T_2$. La résolution des équations de Bloch complètes (1.103) conduit à une dépendance exponentielle

$$A \sim \exp(-2(t_2 - t_1)/T_2) \quad (1.104)$$

qui est bien observée expérimentalement. Les expériences d'échos de phonons spontanés permettent ainsi la détermination expérimentale de T_2 .

Notons cependant que la théorie de la diffusion spectrale, cadre théorique des phénomènes de relaxation transverse (voir paragraphe 1.2.3), conduit plutôt à une dépendance gaussienne de la taille de l'écho. En effet, dans la limite des temps courts ($2(t_2 - t_1) \ll \tau_{min}$), le déphasage des spins croît en t^2 .

Écho de phonons stimulé

La séquence de trois impulsions représentée sur la figure 1.9 permet d'obtenir un écho de phonons dit *stimulé*. On cherche ici à mesurer le temps de relaxation longitudinale T_1 . Pour cela on envoie une troisième impulsion telle que $t_3 - t_2 \gg T_2$ de manière à perdre les effets de relaxation transverse et ne conserver que les phénomènes longitudinaux de temps caractéristique plus long.

On utilise ici trois impulsions d'aire $\pi/2$, c'est-à-dire telles que $\omega_1 \Delta t = \pi/2$.

La première impulsion a le même effet que dans le cas de l'écho spontané (figure 1.8.a).

La seconde impulsion est aussi d'aire $\pi/2$. Les spins se retrouvent donc dans le plan $(\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_3)$. Ils précessent alors librement suivant des cônes d'axe \mathbf{i}_3 dont l'angle au sommet est $\omega'_0(t_2 - t_1)$. On observe comme précédemment un écho spontané. Cependant, après quelques T_2 , la phase des spins est perdue et on ne peut plus parler que du lieu de chaque spins, son cône de précession. Pour des temps inférieurs à τ , l'angle au sommet de ces cônes n'est cependant pas perdu et c'est cette information que nous allons utiliser pour générer un écho.

La troisième impulsion renverse les cônes qui ont à présent \mathbf{i}_2 comme axe et commencent à tourner dans le plan $(\mathbf{i}_1, \mathbf{i}_2)$ par le phénomène de précession libre.

A l'instant $t_3 + (t_2 - t_1)$, chaque cône a tourné exactement d'un angle égal à son angle au sommet et tous les cônes ont \mathbf{i}_2 pour tangente commune. La direction moyenne

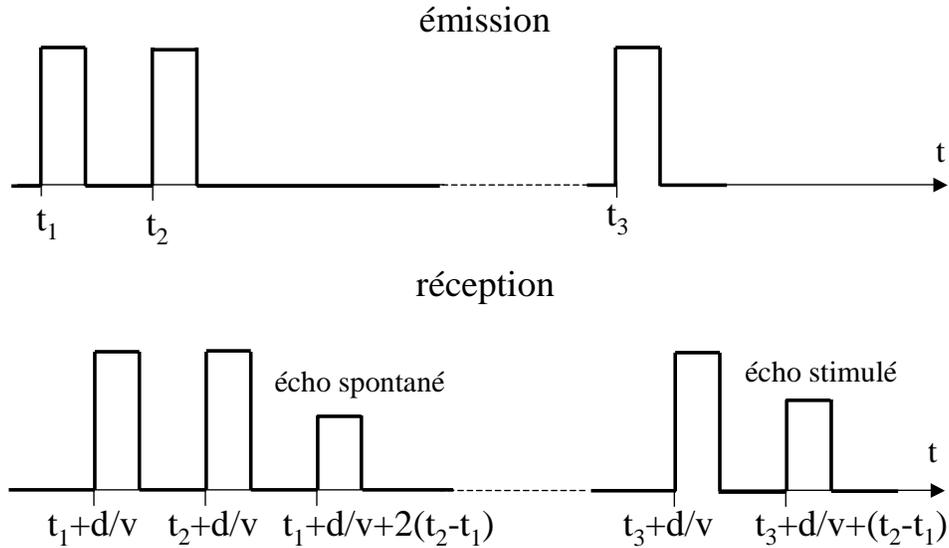


FIG. 1.9 – Séquence des impulsions acoustiques pour la génération d'un écho de phonons stimulé.

des axes des cônes a alors une composante non nulle dans la direction \mathbf{i}_2 et un écho est obtenu.

L'angle au sommet des cônes n'est conservé que pour des durées courtes devant le temps caractéristique τ . Plus précisément, on attend une décroissance exponentielle de l'amplitude de l'écho en $\exp(t_3 - t_2/\tau)$. En pratique, on observe bien une décroissance, mais ce n'est jamais une vraie loi exponentielle. L'interprétation de ces expériences est donc difficile.

1.6 Limites du modèle et perspectives

1.6.1 Limites du modèle

Le modèle des états tunnel permet d'expliquer la plupart des propriétés des amorphes à basse température. Depuis sa création en 1972, il a été testé dans de très nombreux matériaux, pour une gamme de fréquences très grande et pour des conditions expérimentales très variées. Jusqu'à ce jour aucune expérience ne l'a véritablement remis en cause et il s'est imposé comme le modèle standard pour l'interprétation des propriétés des verres, et plus généralement des matériaux désordonnés, à basse température. Il y a cependant quelques observations expérimentales qui sont en contradiction avec le modèle. Ces écarts apparaissent principalement aux très basses températures ($T < 100\text{mK}$)

et au-dessus de 1K.

Très basses températures - Interactions entre états

Aux très basses températures Enss et Hunklinger (1997) soulignent quatre contradictions majeures avec les prédictions du modèle. Premièrement, pour l'atténuation due à la relaxation des états tunnel par les phonons on attend une loi en T^3 qui est très rarement vérifiée. On trouve plus souvent une dépendance approximativement linéaire en température. Deuxièmement, pour des matériaux isolants, les pentes de la variation de vitesse acoustique de part et d'autre du maximum devraient être dans un rapport 2 :(-1). Dans les expériences basse fréquence, le maximum se situe à environ 100mK et on peut observer ce changement de régime. Ces mesures donnent plutôt un rapport 1 :(-1). Troisièmement, comme nous l'avons déjà souligné, le temps de relaxation transverse n'est pas bien compris, et il en va de même de la décroissance non-gaussienne des échos de phonons spontanés. Enfin des expériences d'acoustique à basse fréquence et très basses températures montrent que la vitesse des ondes acoustiques sature en dessous de 1mK en contradiction avec les prédictions du modèle (Esquinazi *et al.* (1992)).

Suivant la théorie de Würger (1994), Enss et Hunklinger (1997) expliquent qualitativement ces résultats par une interaction élastique faible (quelques millikelvin) entre états tunnel. Le système ainsi formé par l'ensemble des états tunnel couplés entre eux offre une nouvelle voie de relaxation effective à basse température. De plus, aux très basses températures, l'interaction élastique conduit à la perte de cohérence des états tunnel thermiquement actifs et à la saturation de la vitesse. Des indices expérimentaux montrent qu'un tel état cohérent constitué de tous les états tunnel pourrait exister à très basse température (Strehlow *et al.* (1998)). La généralité de ces résultats n'est cependant pas encore établie.

Nous avons déjà signalé au paragraphe 1.2.3 que Burin *et al.* (1998) ont développé un modèle faisant intervenir un couplage fort entre des paires d'états tunnel résonants qui conduit à des résultats similaires. En fait, le délicat problème des interactions élastiques entre états tunnel a intéressé les auteurs quasiment depuis la création du modèle. En effet, si le modèle des états tunnel est essentiellement un modèle d'états indépendants, les interactions entre états sont nécessaires pour expliquer le temps de relaxation transverse T_2 (voir par exemple Joffrin et Levelut (1975)). Un des problèmes a été alors de comprendre comment un modèle d'états indépendants pouvait être si efficace. A partir d'un Hamiltonien d'interaction spin-boson, Kassner et Silbey (1989) retrouvent une théorie d'états presque libres pour des pseudo particules (états tunnel habillés) avec des paramètres renormalisés et un temps de relaxation longitudinal plus court que dans la théorie sans interaction. Coppersmith (1991) montre que, même pour des forts couplages, certains états peuvent apparaître presque indépendants en raison de la frustration des interactions dipolaires élastiques sur certains sites, alors que les autres états fortement couplés sont gelés. Expérimentalement, White et Pohl (1996b) ont cherché

à mettre en évidence un effet des interactions en étudiant la friction interne dans des films de silice de plus en plus fins. Aucun effet n'a pu être observé pour des épaisseurs aussi petites que 2.2nm.

Aujourd'hui, c'est l'obtention de très basses températures ($T \simeq 1\text{mK}$) qui permet d'envisager de vérifier des conséquences plus directes du couplage entre états, comme par exemple un état collectif d'états tunnel.

Limite des hautes températures ($T > 1\text{K}$)

Au-dessus de quelques degrés Kelvin, les observations expérimentales s'écartent très nettement des prédictions du modèle des états tunnel. La capacité calorifique présente un excès d'excitations (bosse dans la courbe de C/T^3 en fonction de T) et la conductivité thermique devient indépendante de la température. Concernant les propriétés acoustiques, l'atténuation augmente et la vitesse décroît toutes deux linéairement avec la température. A ces températures, on peut concevoir que les phénomènes thermiquement activés dominent le tunneling et il n'est donc pas étonnant d'atteindre les limites du modèle des états tunnel. Cependant, on peut se demander si les doubles puits responsables des propriétés à basse température interviennent aussi, par des processus différents, dans les propriétés à plus haute température. Nous décrivons dans la suite les deux modèles principaux qui tentent de rendre compte à la fois des basses et des hautes températures.

Dans le modèle des potentiels mous (*soft potentials*) initialement introduit par Karpov *et al.* (1983), des groupes d'atomes sont soumis à des potentiels quadratiques du type $V(x) = W(D_1x + D_2x^2 + x^4)$. Comme dans le modèle des états tunnel, les paramètres de ces potentiels sont supposés largement distribués. Cette classe de potentiel contient des doubles puits analogues à ceux présentés sur la figure 1.1, et ce modèle englobe donc les résultats du modèle des états tunnel pour les basses températures. Cependant, on peut aussi obtenir des puits simples fortement anharmoniques avec des forces de rappel très faibles (potentiels mous). Ces nouveaux potentiels sont capables de diffuser les phonons et donnent de nouveaux phénomènes. A haute températures, les doubles puits interviennent aussi mais cette fois par des processus thermiquement activés. Avec ces deux types de potentiel, ce modèle rend bien compte des propriétés observées dans les verres au dessus de quelques Kelvin (Buchenau *et al.* (1992), Ramos et Buchenau (1998)).

Pour Würger (1994), le comportement des verres à haute température s'explique par le tunneling incohérent des états tunnel; lorsque le couplage d'un état avec le bain de phonons devient aussi fort que l'énergie de cet état, celui-ci perd sa cohérence de phase au cours d'une oscillation d'un puits à l'autre. On définit ainsi une température de changement de régime

$$T^* \approx \frac{2\hbar}{\pi^2 k_B} \frac{1}{\tilde{\gamma}} \quad (1.105)$$

où $\tilde{\gamma} = \gamma/\pi\sqrt{\rho v^5 \hbar}$. T^* est évalué à environ 5K. Pour $T < T^*$ le modèle des états tunnel s'applique, on est dans le régime de tunneling cohérent. Pour $T > T^*$, la variation de vitesse acoustique est donnée par

$$\frac{\Delta v}{v} = \beta(T)T \quad \text{avec} \quad \beta(T) = -0.446 \frac{C}{T^*} \ln \left(\frac{k_B T^2}{\hbar \omega T^*} \right) \quad (1.106)$$

et la friction interne varie linéairement avec la température $Q^{-1} \propto T/T^*$. Dans (1.106), C est la pente de la variation logarithmique de la vitesse à basse température et donc le comportement au dessus de T^* est complètement déterminé par les mesures à basses températures. Pour des températures encore plus élevées, les processus thermiquement activés interviennent et le mouvement des atomes dans les doubles puits devient alors classique. Les prédictions précédentes semblent s'accorder avec les expériences (Rau *et al.* (1995)).

1.6.2 Description microscopique et universalité

Le modèle des états tunnel tel que nous l'avons décrit au cours de ce chapitre est purement phénoménologique. L'existence des états tunnel est postulée et rien n'est dit sur la nature de la *particule* impliquée dans l'effet tunnel. En conséquence les grandeurs P et γ sont des paramètres du modèle à déterminer expérimentalement.

Concernant l'existence même des états tunnel, Mon et Ashcroft (1978) ont souligné que le second pic de la distribution radiale des verres est souvent scindé en deux. A partir de cette constatation on peut imaginer des modèles où le verre est constitué de petits agrégats rigides (comme SiO_4 dans la silice) susceptibles de se déplacer légèrement l'un par rapport à l'autre par effet tunnel (Buchenau *et al.* (1984), Guttman et Rahman (1986)). Ces modèles restent pour la plupart qualitatifs et ils ne prédisent pas de valeurs pour les paramètres du modèle. Plus récemment, l'augmentation des capacités de calcul des ordinateurs permet d'étudier des modèles de verres structuraux de plus en plus réalistes. En se plaçant dans un minimum local de l'énergie potentielle et en cherchant systématiquement l'existence d'un autre minimum local proche, Heuer et Silbey (1993) ont pu observer plusieurs centaines de couples de configurations pouvant conduire à des états tunnel. Leur densité est en bon accord avec l'expérience et l'hypothèse $P(\Delta, \Delta_0) \propto 1/\Delta_0$ est bien suivie. La grande majorité des états tunnel impliqueraient moins de 8 atomes. Si ces simulations sont compatibles avec l'existence d'états tunnel, il en ressort cependant que l'on ne peut probablement pas attribuer les états tunnel d'un verre à un seul type de défaut. Ceci complique d'autant les tentatives de description microscopique.

On attend aussi d'une description microscopique qu'elle rende compte de l'universalité des propriétés des amorphes. Dans une revue des résultats d'expériences ultrasonores, Berret et Meissner (1988) montrent que la constante de couplage $\overline{P}\gamma^2$ varie de moins d'un ordre de grandeur dans 18 verres très différents, depuis la silice jusqu'au sélénium

amorphe. Cette contrainte semble tellement forte qu'il peut paraître vain d'espérer en rendre compte par une description microscopique précise des états tunnel. Ainsi certains auteurs suggèrent que la nature des défauts mis en oeuvre a finalement peu d'importance et tentent plutôt d'expliquer l'universalité des propriétés par la présence d'interactions élastiques entre ces défauts (voir par exemple Coppersmith (1991)). L'étude des cristaux désordonnés souligne bien l'importance des interactions. On peut citer par exemple les cristaux de KCl substitués au lithium ou encore le niobium dopé à l'oxygène et à l'hydrogène. Dans ces systèmes, on connaît précisément le défaut tunnel et on n'obtient un comportement de type amorphe qu'en introduisant les interactions entre défauts. On ne peut cependant pas exclure que la situation soit différente dans les amorphes, la large distribution des états tunnel provenant alors simplement de la multiplicité des environnements de chaque état.

Enfin, récemment, le lien entre l'existence d'états tunnel et la caractéristique amorphe d'un matériau a été remis en question. L'étude de cristaux irradiés ou soumis à un bombardement ionique montre que la densité d'états tunnel augmente plus rapidement que le volume amorphisé. Ainsi les états tunnel existent aussi dans la matrice cristalline perturbée (Liu *et al.* (1998), Classen *et al.* (1999)). Il faut aussi noter la découverte d'un matériau amorphe (films de Si-H) qui ne présente pas d'état tunnel (Liu *et al.* (1997)). Une large partie de ce travail de thèse s'inscrit aussi dans ce thème.

1.7 Résumé

Cette section résume les principaux résultats obtenus au cours de ce chapitre d'introduction aux états tunnel. Le lecteur pressé pourra, dans une première lecture, y trouver les éléments de base pour comprendre l'analyse des résultats des principales expériences d'acoustique présentées à partir du chapitre 4.

Le modèle des états tunnel est un modèle phénoménologique qui fut introduit pour expliquer le comportement anormal de certaines propriétés physiques des verres à basse température (chaleur spécifique, conductivité thermique, propriétés acoustiques).

Dans ce modèle, on suppose que certains groupes d'atomes peuvent posséder, à cause du désordre structural des verres, plusieurs configurations d'équilibre quasiment dégénérées. On modélise ceci en disant que le groupe d'atomes est soumis à un double puits de potentiel tels que celui représenté sur la figure 1.1. A basse température, seuls les premiers niveaux de chaque puits sont occupés et le franchissement de la barrière par activation thermique est impossible. Cependant, si les états ne sont pas trop éloignés dans l'espace des phases et que la barrière n'est pas trop élevée, le franchissement est possible par effet tunnel. Plus précisément, la fonction d'onde décrivant le groupe d'atomes est une combinaison linéaire des états localisés et la différence d'énergie E des deux nouveaux états est

$$E = \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta^2} \quad (1.107)$$

où Δ est l'asymétrie du double puits et Δ_0 est l'énergie gagnée par effet tunnel qui décroît exponentiellement avec la hauteur de la barrière, la distance entre les deux puits et la masse de la particule.

Outre l'existence de ces systèmes à nouveaux, les états tunnel, une hypothèse très importante du modèle est l'existence d'une très large distribution des paramètres des doubles puits, reflétant ainsi le désordre de la structure, et donc d'une très large densité d'états \overline{P} des états tunnel. En pratique, on prendra \overline{P} constante sur toute la gamme d'énergies accessibles. \overline{P} est typiquement de l'ordre de $10^{45} \text{J}^{-1} \text{m}^{-3}$. Il est cependant difficile d'en déduire la concentration des états tunnel car on ne sait pas bien fixer la borne supérieure E_{max} pour cette densité d'états.

Lorsqu'une déformation élastique arrive sur le double puits, elle modifie légèrement son asymétrie et donc l'état tunnel. Le paramètre de couplage γ entre les phonons et les états tunnel est ainsi défini comme la variation de l'asymétrie par rapport à la déformation. γ est habituellement de l'ordre de 1eV. On peut séparer les mécanismes de diffusion d'une onde acoustique en deux types : les processus résonants et les processus de relaxation.

Les processus résonants correspondent à l'excitation ou la desexcitation directe d'un état tunnel par un phonon incident. Ces processus sont responsables d'une variation de la vitesse acoustique v donnée par

$$\left. \frac{v(T) - v(T_0)}{v} \right|_{res} = \frac{\overline{P}\gamma_i^2}{\rho v_i^2} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (1.108)$$

où ρ est la masse volumique de l'échantillon, T_0 est une température de référence arbitraire et l'indice i correspond à la polarisation transverse t ou longitudinale l de l'onde incidente.

Une onde acoustique incidente va aussi avoir pour effet de modifier l'asymétrie des doubles puits et donc l'énergie E des états tunnel. Les populations de ces derniers vont alors échanger de l'énergie avec le milieu pour revenir à la nouvelle situation d'équilibre thermique; ceci constitue les processus de relaxation. L'échange d'énergie se fait en un temps caractéristique τ . Les processus de relaxation sont donc importants lorsque τ est court devant la longueur de l'onde incidente, c'est-à-dire lorsque $\omega\tau < 1$ où ω est la pulsation de l'onde acoustique. Dans ces conditions, la variation de la vitesse acoustique est donnée par

$$\left. \frac{v(T) - v(T_0)}{v} \right|_{rel} = -\alpha \frac{\overline{P}\gamma_i^2}{\rho v_i^2} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (1.109)$$

où α est un coefficient numérique positif dépendant du processus de relaxation; $\alpha = 1/2$ si la relaxation des états tunnel s'effectue par les électrons, $\alpha = 3/2$ si elle s'effectue par les phonons (processus direct ne faisant intervenir qu'un seul phonon).

Dans notre dispositif expérimental, nous utilisons des ondes acoustiques de fréquences typiques $\omega/2\pi \simeq 100 \text{MHz}$. Pour ces fréquences et pour $T > 15 \text{mK}$, la relaxation

par les électrons est toujours suffisamment efficace pour que l'on ait $\omega\tau < 1$. Par contre, ce critère n'est rempli pour la relaxation par les phonons que pour $T \gtrsim 4\text{K}$, c'est-à-dire lorsque les états de phonons sont suffisamment peuplés. Finalement, dans nos conditions expérimentales, et pour $T \lesssim 1\text{K}$, on s'attend pour un matériau conducteur à une variation de la vitesse acoustique

$$\frac{v(T) - v(T_0)}{v} = \frac{1}{2} \frac{\overline{P}\gamma_i^2}{\rho v_i^2} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (1.110)$$

et pour un matériau isolant

$$\frac{v(T) - v(T_0)}{v} = \frac{\overline{P}\gamma_i^2}{\rho v_i^2} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right). \quad (1.111)$$

On notera, dans tous les cas, la signature caractéristique de la présence d'états tunnel : à basse température, la vitesse augmente avec le logarithme de la température et est indépendante de la fréquence. Il est d'usage d'appeler *penne tunnel* la quantité sans dimension $C_i = \overline{P}\gamma_i^2/\rho v_i^2$. Les formules (1.110) et (1.111) mettent en évidence l'utilité des méthodes acoustiques pour l'étude des états tunnel. En mesurant la vitesse du son à basse température, on a accès aux pentes C_i et donc aux paramètres du modèle sous la forme du produit $\overline{P}\gamma_i^2$ appelé paramètre de couplage.

Pour $T \gtrsim 1\text{K}$, on s'attendrait à une décroissance logarithmique de la vitesse acoustique due à la relaxation par les phonons. En fait, d'autres processus (probablement de nature thermiquement activée) dominant et donnent une décroissance linéaire en température $\Delta v(T)/v = \beta T$ avec $\beta(\text{K}^{-1}) < 0$.

Ces processus modifient aussi l'atténuation acoustique l^{-1} . Dans nos conditions expérimentales, on s'attend pour les matériaux conducteurs à $l^{-1} \simeq \text{cste}$ et pour un matériau isolant à une croissance en T^3 suivie d'un plateau lorsque $\omega\tau \lesssim 1$, c'est-à-dire au-dessus

	C_l ($\times 10^{-5}$)	C_t ($\times 10^{-5}$)	$\overline{P}\gamma_l^2$ ($\times 10^6 \text{J.m}^{-3}$)	$\overline{P}\gamma_t^2$ ($\times 10^6 \text{J.m}^{-3}$)	β ($\times 10^{-4} \text{K}^{-1}$)
a-SiO ₂	31 ^[1]	29 ^[1]	23 ^[1]	9.0 ^[1]	3.2 (torsion) ^[2]
a-PdSiCu	2.9 ^[3]	11.2 ^[3]	6.4 ^[3]	3.8 ^[3]	1.0 (flexion) ^[2]

TAB. 1.1 – Valeurs typiques des paramètres du modèle des états tunnel et des pentes β des variations linéaires (pour $T > 1\text{K}$), d'après ^[1] Doussineau *et al.* (1983), ^[2] White et Pohl (1996a) et ^[3] Bellissa et Bethoux (1977). Les pentes β ont été mesurées dans des expériences basse fréquence en étudiant les modes de torsion ou de flexion de l'échantillon.

d'environ 4K. Comme pour la vitesse acoustique, au-dessus d'environ 1K d'autres processus que les processus tunnel entre en jeu et donnent une croissance de l'atténuation linéaire avec la température.

Le tableau (1.1) précédent résume les pentes tunnel C_i , les paramètres de couplage $\overline{P}\gamma_i^2$ et les pentes β mesurées pour des matériaux typiques, un amorphe isolant a-SiO₂ et un amorphe conducteur a-PdSiCu.

Pour conclure, notons que le modèle des états tunnel permet en fait de décrire une classe plus générale de matériaux partiellement désordonnés comme par exemple des cristaux partiellement amorphisés par irradiation ou encore certains cristaux présentant un désordre de substitution. Un exemple classique de ce dernier cas est la substitution partielle d'ions K⁺ par des ions Li⁺ dans un cristal KCl. Les ions Li⁺ viennent en effet se placer sur les sommets d'un cube entourant l'ancienne position K⁺. Ces positions sont quasiment dégénérées ce qui donne lieu à un effet tunnel entre ces positions.

Chapitre 2

Méthodes Expérimentales

2.1 Introduction

Nous avons vu au chapitre précédent que la présence d'états tunnel modifiait de nombreuses propriétés à basse température. Différentes techniques permettent donc de les étudier. Parmi les plus couramment utilisées, on peut citer les mesures de conductivité thermique, de capacité calorifique et des propriétés acoustiques.

Une grande partie de ce travail de thèse est consacrée aux quasicristaux qui sont des matériaux conducteurs. Les mesures de conductivité thermique et de capacité calorifique ne sont donc pas bien adaptées ici puisque les contributions des électrons de conduction et des états tunnel à ces propriétés sont difficilement discernables. Nous avons donc préféré nous intéresser à la mesure des propriétés acoustiques. En particulier, la loi de croissance logarithmique de la vitesse acoustique est très bien vérifiée dans tous les matériaux amorphes et conduit directement aux paramètres du modèle des états tunnel par sa pente qui est proportionnelle $\overline{P}\gamma^2$.

Pour mesurer les propriétés acoustiques d'un échantillon, deux types de techniques sont généralement utilisés suivant la fréquence de travail souhaitée. La méthode des lames vibrantes permet de travailler aux basses fréquences (de l'ordre du kHz). Dans cette méthode, l'échantillon est taillé en forme de lame et une de ses extrémités est fixée. L'autre extrémité est soumise à une oscillation forcée par une force électrostatique. La fréquence de résonance dépend de la géométrie de la lame et aussi de son module d'Young, donc des propriétés élastiques. La variation de la vitesse du son est alors directement reliée au déplacement de la fréquence de résonance et la friction interne à la largeur de la résonance. Pour les fréquences ultrasonores (de l'ordre de 100MHz), on utilise une méthode propagative. L'onde est générée par un transducteur piézoélectrique. Elle se propage dans l'échantillon et est récupérée sur un second transducteur. On peut alors mesurer sa vitesse et son atténuation.

Ces techniques fournissent des informations différentes. Nous avons vu que les proces-

sus de relaxation tunnel devenaient importants à une température fixée par la condition $\omega\tau \simeq 1$. Dans les expériences basse fréquence et pour la relaxation par les phonons, ces effets sont alors dominants à environ 100mK, c'est-à-dire bien avant les processus activés ($\simeq 1\text{K}$). Ces expériences sont donc bien adaptées pour l'étude des processus de relaxation tunnel. Pour les fréquences ultrasonores, la température de changement de régime est de l'ordre de quelques Kelvin et les processus de relaxation tunnel sont souvent masqués par les processus activés. Par contre, la loi de croissance logarithmique des processus résonants s'étend sur presque deux ordres de grandeur (typiquement de 10mK à 1K) et permet une détermination précise de la constante de couplage. Les méthodes propagatives permettent aussi d'étudier le couplage des états tunnel en fonction de la polarisation de l'onde incidente. Elles permettent aussi d'étudier les échos de phonons et de réaliser des expériences de saturation de l'atténuation. Ces expériences sont importantes lorsque l'on veut prouver l'existence de systèmes à deux niveaux dans un matériau.

Dans ce travail de thèse, nous voulions savoir si des matériaux ordonnés présentaient, ou non, des états tunnel élastiques. La méthode propagative nous a donc semblé mieux adaptée. Dans la suite de ce chapitre, nous commençons par décrire le dispositif cryogénique utilisé puis nous décrivons comment la méthode propagative est mise en oeuvre depuis la préparation des échantillons jusqu'à la mesure des propriétés acoustiques.

2.2 Dispositif cryogénique

Pour atteindre les très basses températures nécessaires pour l'étude des états tunnel, nous avons utilisé le cryostat à dilution réalisé par Cordié (1981). Ce cryostat permet de descendre jusqu'à 16mK.

Pour pouvoir atteindre ces températures, la dilution doit être très bien isolée. Pour cela, on la place dans une enceinte sous vide et dont les parois sont maintenues à 4K (cuve d' ^4He liquide, voir schéma 2.1). On limite ainsi le rayonnement de la paroi et la conduction thermique (le vide est encore amélioré à 4K par pompage cryogénique). Afin de limiter la consommation d'hélium, la cuve d' ^4He est elle-même isolée de l'extérieur par un écran à 77K (cuve d'azote liquide) et un second vide d'isolement.

La dilution n'est cependant pas complètement isolée. On a besoin de réinjecter de ^3He , et des descentes sont aussi nécessaires pour la thermométrie et les mesures. Ces contacts avec l'extérieur sont des sources de chauffage qu'il faut réduire le plus possible. Pour cela, tout ce qui pénètre dans la dilution est thermalisé par un pot à 1K. Ce pot est en fait un cryostat à ^4He ; la température de 1K est obtenue par pompage primaire sur un bain d' ^4He . Le pot est alimenté en hélium directement par la cuve d' ^4He à travers un capillaire.

Le fonctionnement du cryostat à dilution peut se comprendre à partir du diagramme de phase du mélange ^3He - ^4He représenté sur la figure 2.2. On voit qu'un mélange suffi-

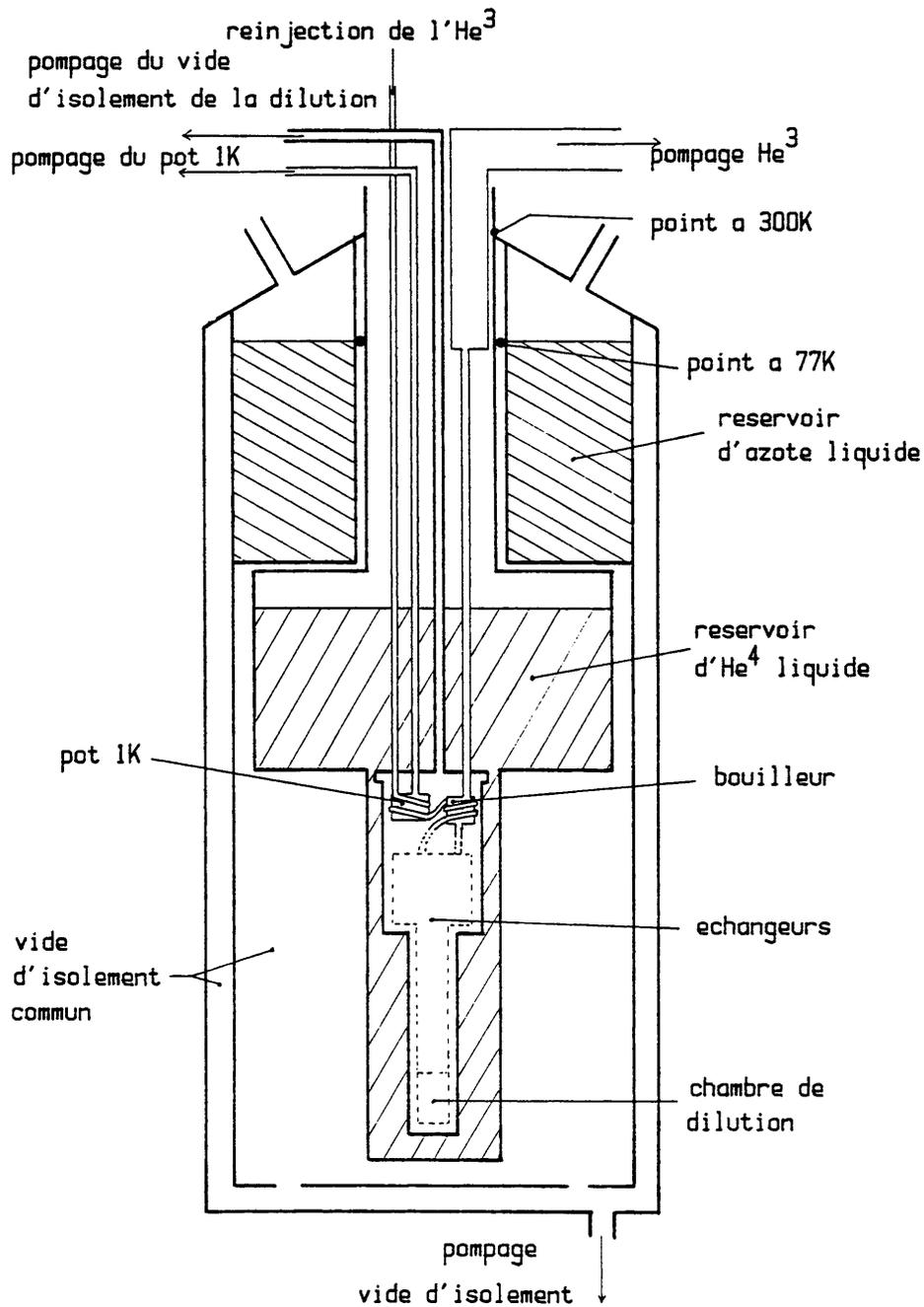


FIG. 2.1 – Schéma du cryostat à 1K. Les pointillés indiquent la position du cryostat à dilution.

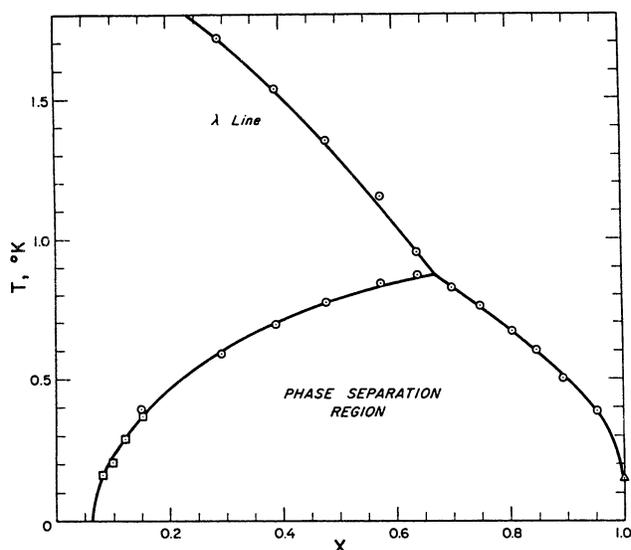


FIG. 2.2 – Diagramme de phase ³He-⁴He. X est la concentration en ³He. La ligne λ sépare les phases superfluide (riche en ⁴He) et normale (riche en ³He).

samment riche en ³He ($X > 6.7\%$) se sépare en deux phases en dessous d'une certaine température, on parle de *démixtion* du mélange. Une phase riche en ³He vient flotter sur une phase riche en ⁴He. Le principe de la dilution repose alors sur le fait que le passage de l'³He de la phase riche vers la phase pauvre en ³He est endothermique. Ainsi, si l'on arrive à provoquer ce passage, on pourra refroidir le mélange. Ceci fonctionne tant que le mélange est démixé. Or le diagramme de phase montre que la démixtion a lieu jusqu'à 0K où une phase d'³He pure flotte sur une phase à 6.7% en ³He. Cette technique n'a donc pas de limite théorique.

La réalisation pratique de la dilution est schématisée sur la figure 2.3. On veut pouvoir pomper sélectivement l'³He de la phase pauvre en ³He. En effet, ceci forcera le passage de l'³He de la phase riche vers la phase pauvre en ³He pour conserver l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases. A la température de la chambre, la pression de vapeur saturante de l'³He est trop faible pour que le pompage soit efficace. Aussi, le pompage n'est effectué que plus loin dans le *bouilleur*. Entre le bouilleur et la chambre, des échangeurs à contre-courant permettent de réchauffer la phase pauvre en ³He tout en refroidissant l'³He réinjecté dans la chambre. La température dans le bouilleur est ainsi de l'ordre de 0.7K. De plus, un système de chauffage permet, lorsque cela est nécessaire, d'empêcher qu'il ne se refroidisse trop. A cette température, la pression de vapeur de ⁴He est encore très faible et on pompe très majoritairement l'³He. L'³He pompé passe dans un piège à azote afin de bloquer d'éventuels gaz parasites et retourne

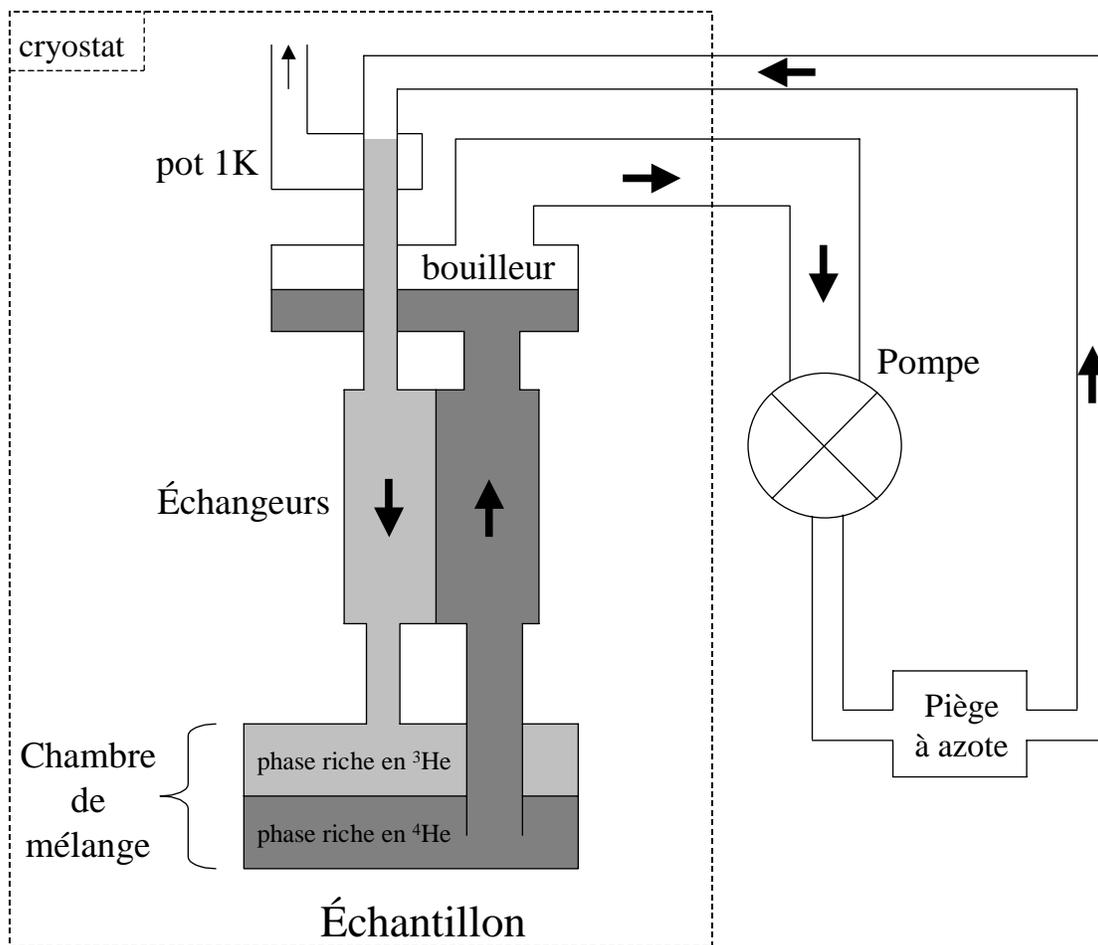


FIG. 2.3 – Schéma de principe de la dilution.

dans le cryostat. Il est premièrement thermalisé sur le pot à 1K puis il est encore refroidi dans les échangeurs (échangeurs continus puis une série d'échangeurs discrets) avant d'atteindre la chambre.

Le pompage est assuré par deux pompes primaires en parallèle qui permettent d'atteindre 20mK. Pour descendre à 15mK, on dispose d'une pompe à diffusion et on peut encore gagner quelques millikelvins en interposant un écran entre la dilution et l'enceinte à 4K afin de limiter son rayonnement.

Pour mesurer la température de la chambre, on utilise une résistance au carbone Matsushita. La conduction s'effectue par saut (*hopping*) ce qui donne lieu à une conductivité en $\exp(-T^{1/4})$. La sensibilité de ce thermomètre décroît fortement au-dessus d'environ 5K. Pour les plus hautes températures on utilise une résistance au germanium.

Enfin, nous avons parfois réalisé les expériences d'acoustique sous champ magnétique afin de rechercher une éventuelle influence sur les états tunnel. Pour cela, la chambre de dilution est placée au centre d'une bobine supraconductrice qui baigne dans l' ^4He . Elle nous permet de générer des champs magnétiques jusqu'à 7T.

2.3 Préparation des échantillons

2.3.1 Coupe et polissage

Les échantillons que nous avons étudiés au cours de cette thèse proviennent de différentes sources. L'élaboration d'échantillons quasicristallins de taille centimétrique est très délicate. Nous ne l'abordons pas ici. Nous y reviendrons échantillon par échantillon dans les chapitres suivants. Notons simplement que ces échantillons nous sont fournis avec des formes et des tailles très variables. La première étape consiste à en extraire un parallélépipède dont les côtés mesurent environ 5mm. Ceci est réalisé par coupes successives du matériau initial à l'aide d'une scie à fil diamanté.

Deux faces opposées de l'échantillon recevront les deux transducteurs piézoélectriques émetteur et récepteur. La préparation de ces faces conditionne la qualité du signal acoustique et donc la précision de nos mesures. Il faut en particulier assurer que tous les points d'une face appartiennent au même plan de l'onde, c'est-à-dire qu'ils vibrent en phase. Sans cela la vibration moyenne transmise au transducteur récepteur serait nulle. La longueur des ondes acoustiques que nous utilisons est de l'ordre d'une dizaine de micromètres. Il faut donc que le défaut de parallélisme entre les deux faces soit largement inférieur à $10\mu\text{m}$. De même la rugosité des faces doit être faible devant la longueur de l'onde pour éviter toute diffusion et donc toute perte de signal. On utilise des rondelles d'acier préparées à l'atelier du laboratoire. Le parallélisme des faces des rondelles est obtenu au moyen d'une rectifieuse. Une résine permet de fixer l'échantillon au centre de la rondelle. On use alors l'échantillon sur du papier abrasif de plus en plus fin jusqu'à ce que ses faces soient en coïncidence avec celles de la rondelle. On termine le polissage sur du feutre imprégné de poudre de diamant pour obtenir une rugosité inférieure à $3\mu\text{m}$.

Avec la même méthode, on produit deux autres faces parallèles et planes qui assureront la thermalisation de l'échantillon. Comme le montre la figure 2.4, l'échantillon est pressé par une pièce en laiton sur une platine de cuivre. Les faces étant rugueuses, elles ne seraient en contact que par quelques points. Pour améliorer le contact thermique, on dépose auparavant un film d'indium d'environ $1\mu\text{m}$ sur les deux faces de contact de l'échantillon ainsi que sur la platine. L'indium étant un métal mou, une fois écrasé, les deux faces sont vraiment en contact sur toute leur surface.

L'excitation électrique du transducteur émetteur est amenée par un fil de cuivre de $50\mu\text{m}$ de diamètre (voir figure 2.5). Or ce fil se comporte comme une antenne qui émet dans les radio-fréquences. Cette fuite électromagnétique peut à son tour venir exciter

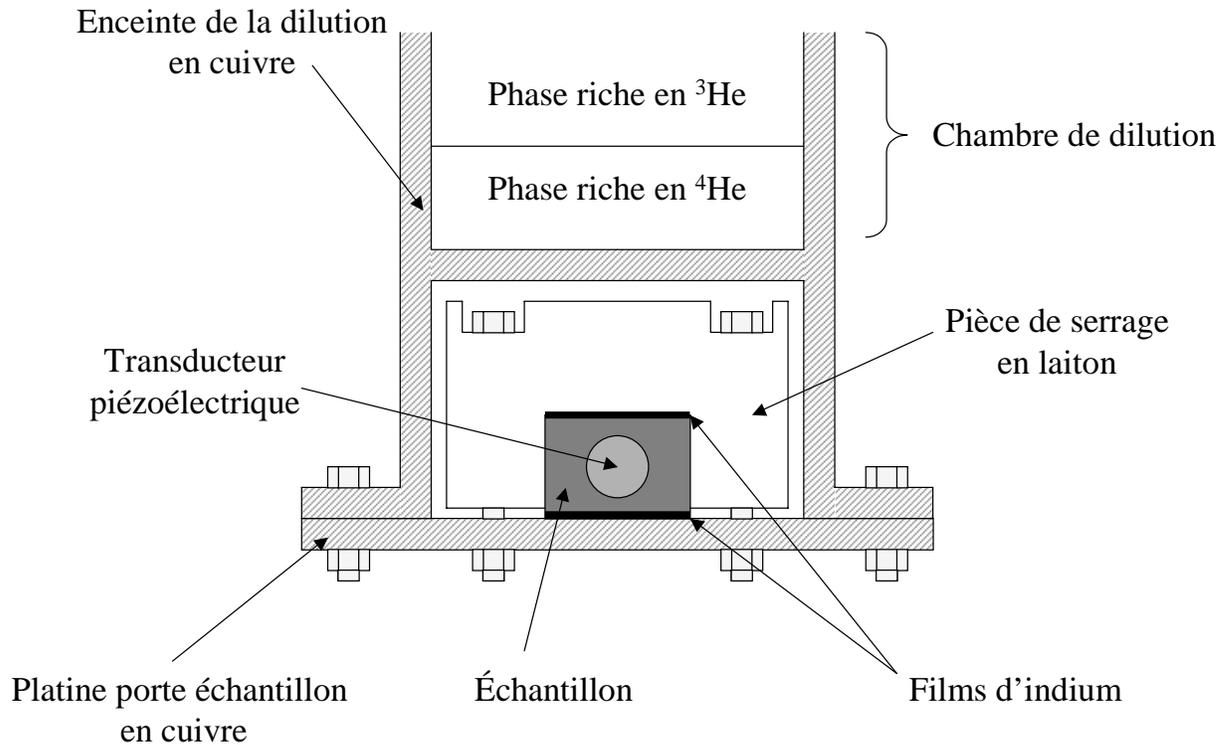


FIG. 2.4 – Schéma de l'échantillon monté dans le cryostat.

la boucle du transducteur récepteur et donc perturber la mesure. Pour couper cette fuite, on utilise la pièce de serrage en laiton. En effet, elle est située entre les deux transducteurs. Elle est adaptée à la forme de la chambre et de l'échantillon de manière à écranter le mieux possible la boucle transducteur récepteur.

2.3.2 Propagation des ondes acoustiques

Dans le paragraphe précédent, on a supposé qu'une onde plane se propageait en ligne droite d'un transducteur à l'autre tout en conservant son plan de phase parallèle aux faces de l'échantillon. C'est effectivement le cas dans un matériau isotrope. Pour les matériaux anisotropes tels que le quasicristal décagonal ou les cristaux à grande maille que nous avons étudiés, ce point est plus délicat. Il faut se rappeler que les transducteurs n'imposent qu'une direction de vibration et non une direction de propagation.

Commençons par réécrire, à trois dimensions, l'équation de propagation (1.61) pour une onde acoustique

$$\mathbf{u} = \sum_i u_{0,i} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \mathbf{x}_i \quad (2.1)$$

de vecteur d'onde $\mathbf{k} = (\omega/v)\mathbf{n}$ dans un matériau de tenseur d'élasticité (C_{ijkl}). En projetant sur les trois axes \mathbf{x}_i , l'équation de propagation s'écrit (Truell *et al.* (1969))

$$C_{ijkl}u_{0,l}n_k n_j = \rho v^2 u_{0,i} \quad \text{avec } i \in 1, 2, 3 \quad (2.2)$$

où les n_i sont les composantes de la direction de propagation \mathbf{n} et où l'on a omis la sommation sur les indices répétés. Les équations (2.2) s'utilisent alors de la manière suivante. On se donne une direction de propagation et une polarisation. On obtient alors trois conditions sur v . Si les conditions sont compatibles, la propagation est possible et elles fournissent l'expression de v en fonction des éléments du tenseur d'élasticité. Sinon, la propagation est impossible. En pratique, la vibration se décomposera suivant d'autres directions, qui sont, elles, compatibles.

Par exemple, dans le cas d'un matériau isotrope, on a

$$\begin{aligned} C_{11} &= C_{22} = C_{33} \\ C_{12} &= C_{13} = C_{23} \\ C_{44} &= C_{55} = C_{66} \\ C_{11} - C_{12} &= 2C_{44} \end{aligned} \quad (2.3)$$

où nous avons utilisé pour le tenseur d'élasticité la notation matricielle habituelle

indices tensoriels	11	22	33	23 32	13 31	12 21
indices matriciels	1	2	3	4	5	6

Pour une onde se propageant, par exemple, dans la direction $[100]$, les conditions (2.2) s'écrivent alors

$$\begin{cases} (C_{11} - \rho v^2)u_{0,1} = 0 \\ (C_{44} - \rho v^2)u_{0,2} = 0 \\ (C_{44} - \rho v^2)u_{0,3} = 0 \end{cases} \quad (2.4)$$

Ainsi, les seuls types d'ondes qui peuvent se propager sont les ondes longitudinales de vitesse $v_l = \sqrt{C_{11}/\rho}$ et les ondes transverses, quelque soit leur direction de polarisation, de vitesse $v_t = \sqrt{C_{44}/\rho}$. On a choisi, ici, pour simplifier une direction particulière mais l'isotropie du matériau assure qu'il en va de même dans toutes les autres directions de propagation. On retrouve donc le résultat annoncé : avec le montage décrit au paragraphe précédent et pour un matériau isotrope, on est sûr qu'une onde plane se propagera d'un quartz à l'autre et que cette onde sera purement transverse ou purement longitudinale suivant la vibration imposée.

Par contre nous verrons que dans le cas d'un quasicristal décagonal l'ensemble des directions de propagation est réduit au plan quasicristallin, à l'axe de symétrie 10 et à un cône d'axe l'axe de symétrie décagonale.

Une fois que la direction de propagation a été choisie, il faut orienter l'échantillon. Ceci est réalisé sur un montage de diffraction de rayon X par la méthode de Laue en

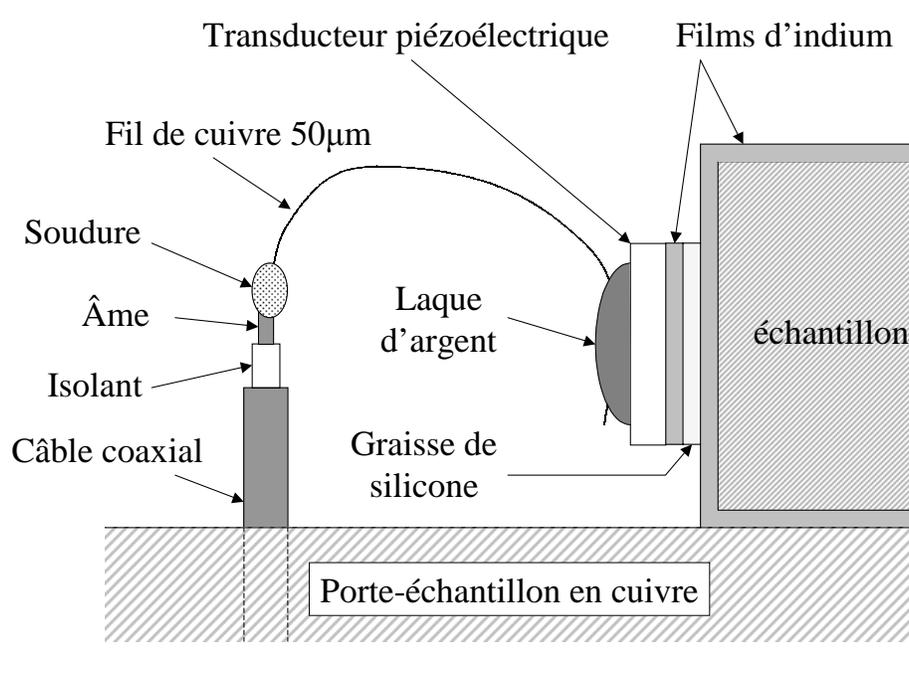


FIG. 2.5 – Montage des transducteurs piézoélectrique sur l'échantillon.

réflexion. L'échantillon est collé avec une résine sur une tête goniométrique adaptable sur le montage de Laue et sur la scie à fil diamanté. Ainsi, après orientation, on peut venir couper l'échantillon pour obtenir des faces très précisément orthogonales à la direction de propagation choisie.

2.3.3 Montage des transducteurs

Pour générer les ondes acoustiques, nous avons utilisé des quartz pour les ondes transverses et des transducteurs LiNbO_3 pour les ondes longitudinales. Ces transducteurs piézoélectriques se présentent sous la forme de disques de diamètre 2mm et d'épaisseur $\sim 0.05\text{mm}$.

Le collage des transducteurs sur l'échantillon est une opération délicate. Le problème principale vient de la différence de leur coefficient de dilatation avec celui de l'échantillon. En effet, pendant la descente en température, ceci produit des contraintes au niveau de la jonction qui peut finalement se rompre. Pour absorber ces contraintes, nous utilisons des films d'indium comme le montre la figure 2.5. Un premier film de 500nm est déposé sur la face de contact du transducteur et un second film de même épaisseur est déposé sur la face de l'échantillon. Pour le collage, on utilise une graisse de silicone fluide qui durcira

à la température de l'azote liquide. Le transducteur est alors pressé sur l'échantillon et il y aura suffisamment de points de contact entre l'indium de l'échantillon et celui du transducteur pour assurer que la face de contact de ce dernier soit à la masse. Une goutte d'argenteure déposée sur l'autre face du transducteur joue le rôle de seconde électrode. La polarisation est apportée par un petit fil de cuivre dont une extrémité plonge dans la laque d'argent et l'autre est soudée à l'âme du câble coaxial qui amène les impulsions radiofréquences.

La différence de potentiel imposée sur les deux faces des transducteurs piézoélectriques conduit à une déformation élastique. Aux hautes fréquences que nous utilisons, cette déformation n'est pas uniforme dans le transducteur mais se propage d'un bord à l'autre. Les conditions d'interférences constructives des ondes réfléchies et les conditions aux limites, un bord collé et un bord libre, conduisent aux fréquences de résonance

$$f = (2n + 1)f_0, \quad n \in \mathbb{N} \quad (2.5)$$

où f_0 est la fréquence fondamentale du transducteur. Pour les transducteurs LiNbO_3 , elle vaut 30MHz et pour les quartz 70MHz. Cependant cette fréquence peut varier de quelques MHz d'une expérience à l'autre en fonction du collage et du chargement du quartz, c'est-à-dire de la taille de la goutte de laque d'argent. La largeur de la résonance est de l'ordre de 10MHz. La réponse des transducteurs décroît rapidement avec le numéro de l'harmonique utilisé. Avec les quartz nous n'avons pas pu travailler au-delà du troisième harmonique. Pour les harmoniques supérieurs il faudrait envoyer une puissance plus forte mais on risquerait alors de chauffer l'échantillon. Les transducteurs LiNbO_3 ont des taux de conversion bien meilleurs et on a pu travailler jusqu'à 750MHz.

2.4 Mesure des propriétés acoustiques

2.4.1 Principe de la mesure

Le signal radiofréquence fourni par le transducteur récepteur a des oscillations trop rapides pour que l'on puisse les enregistrer directement. Aussi, on emploie une méthode de détection de phase où seule l'enveloppe de l'écho est enregistrée. Pour cela, on mélange le signal de référence $e(t) = A \cos(\omega t)$ du générateur de fréquence au signal de sortie $s(t)$ du transducteur récepteur

$$s(t) = B(t) \cos(\omega t + \phi) \quad \text{avec} \quad \phi = \phi_0 + \omega d/v + \omega \tau_e \quad (2.6)$$

où d est la distance parcourue dans l'échantillon et τ_e est le temps de parcours du signal dans l'électronique. On obtient alors le produit

$$e(t).s(t) = \frac{A.B(t)}{2} [\cos(2\omega t + \phi) + \cos(\phi)]. \quad (2.7)$$

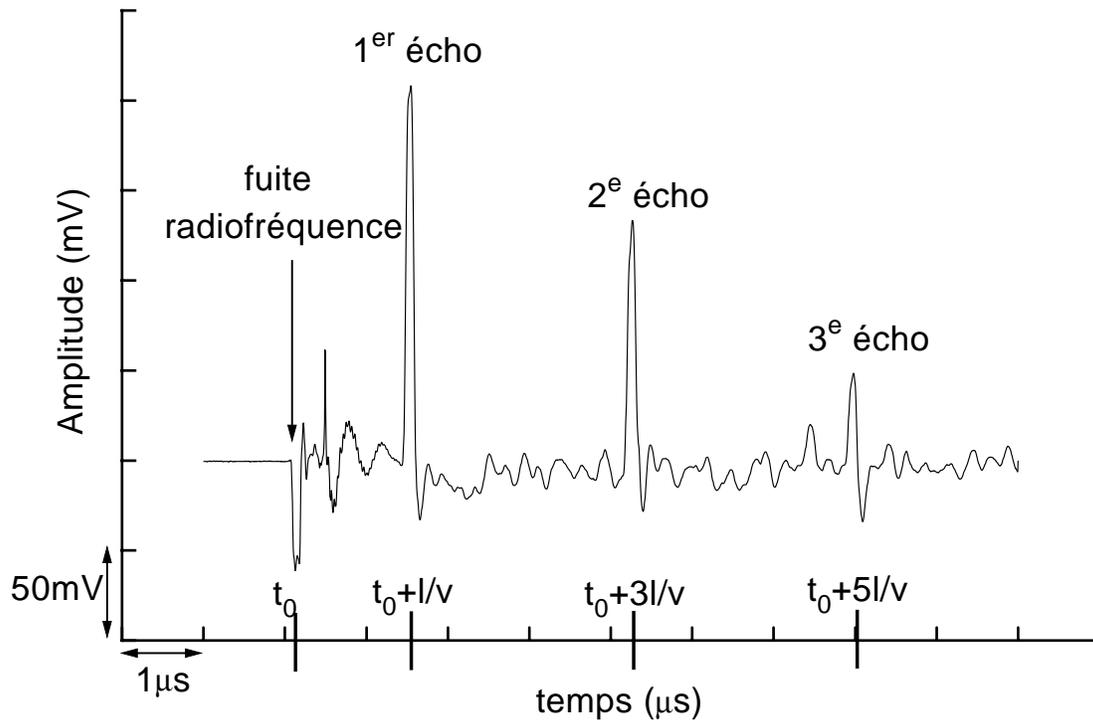


FIG. 2.6 – Exemple de signal reçu après la détection de phase. Montage en transmission dans un monocristal de la phase décagonale AlNiCo à 68MHz.

Un filtre passe-bas permet alors de supprimer le premier terme et de ne conserver que le terme lentement variable $A.B(t) \cos(\phi)/2$, c'est-à-dire l'enveloppe de l'écho modulé par la phase ϕ . C'est cette phase qui contient l'information sur la vitesse de l'onde acoustique.

La figure 2.6 montre un enregistrement typique du signal obtenu après la détection de phase. A t_0 , le train d'onde arrive sur le transducteur émetteur. Même avec l'écran en laiton, on peut voir que la boucle du transducteur récepteur est perturbée par une fuite radiofréquence. Le signal acoustique n'arrive sur le récepteur qu'après une durée l/v , où l est la longueur de l'échantillon, pour donner un premier écho. En fait, seule une partie du signal acoustique est transmise au récepteur. L'autre partie est réfléchiée sur la surface de l'échantillon et après un aller-retour supplémentaire dans l'échantillon, c'est-à-dire une durée $2l/v$, on retrouve un second écho sur le récepteur. A nouveau, une partie du signal est réfléchiée et donne un troisième écho après un autre aller-retour. Dans les cristaux de très bonne qualité, avec une faible atténuation, on peut ainsi obtenir plusieurs dizaine d'échos.

A une température donnée T , on peut choisir la fréquence de telle manière que l'écho s'annule :

$$\phi = \frac{\pi}{2} + k\pi. \quad (2.8)$$

Pour une nouvelle température T' , si la vitesse de l'onde acoustique a changé, alors la phase n'est plus exactement égale à $\pi/2$ et il faut modifier la fréquence de travail pour annuler à nouveau l'écho. La nouvelle fréquence est telle que

$$\phi_0 + \omega d/v(T_0) + \omega\tau_e = \phi_0 + \omega' d/v(T') + \omega'\tau_e = \frac{\pi}{2} + k\pi \quad (2.9)$$

et donc la variation de fréquence est liée à la variation de vitesse acoustique par

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = \frac{v(T') - v(T)}{v(T)}. \quad (2.10)$$

L'atténuation en intensité de l'onde s'obtient avec l'amplitude de l'écho qui est proportionnelle à $\exp(-d/2l(T))$. Pour avoir la meilleure précision, il faut choisir la fréquence de telle manière que l'amplitude de l'écho soit maximum, donc telle que $\phi = \pi + k\pi$. En pratique, on cherche la variation de fréquence Δf correspondant au passage d'un zéro de l'écho au suivant. Pour passer d'un zéro au maximum il suffit alors d'appliquer une variation de fréquence $\Delta f/2$. La variation de l'atténuation en fonction de la température se calcule à partir de la variation d'amplitude de l'écho par

$$l^{-1}(T') - l^{-1}(T) = \frac{2}{d} \ln \frac{B(T)}{B(T')}. \quad (2.11)$$

L'atténuation est plus souvent exprimée en décibels par centimètres

$$l^{-1}(dB/cm) = \frac{1}{10 \ln 10} l^{-1}(m^{-1}) \simeq 4.343 \times 10^{-2} l^{-1}(m^{-1}). \quad (2.12)$$

Notons que pour effectuer ces mesures, il est nécessaire de modifier la fréquence de travail. En fait ces variations restent très faibles devant la fréquence de travail. Par exemple le passage d'un zéro à un maximum correspond à un changement de fréquence de l'ordre de $v/4d \simeq 100\text{kHz} \ll 100\text{MHz}$. La variation de fréquence nécessaire pour suivre la variation de vitesse entre 10mK et 1K dans la silice est encore plus faible $\Delta f/f < 10^{-4}$. Comme les propriétés acoustiques liées aux états tunnel varient peu avec la fréquence, ce principe de mesure ne biaise pas le résultat.

La méthode précédente permet une mesure très précise des variations de la vitesse et de l'atténuation acoustique. Cependant, il est parfois intéressant de mesurer la vitesse absolue de l'onde, en particulier pour s'assurer que l'on excite bien le mode de propagation attendu. Pour cela on mesure les variations de fréquences séparant deux zéros pour

deux échos différents. En notant d_1 et d_2 les longueurs des trajets acoustiques pour les deux échos, les variations de fréquences correspondantes Δf_1 et Δf_2 vérifient

$$\begin{cases} 2\pi \Delta f_1 (d_1/v + \tau_e) = \pi \\ 2\pi \Delta f_2 (d_2/v + \tau_e) = \pi \end{cases} \quad (2.13)$$

On peut alors éliminer le temps de parcours dans l'électronique qui est inconnu et on obtient la vitesse absolue par

$$v = \frac{2(d_1 - d_2)}{\frac{1}{\Delta f_1} - \frac{1}{\Delta f_2}}. \quad (2.14)$$

Cette méthode permet de déterminer la vitesse acoustique à mieux que 1%.

De même la détermination de l'atténuation absolue nécessite de pouvoir travailler avec plusieurs échos. En effet, le taux de conversion des transducteurs étant inconnu, on ne connaît pas précisément l'intensité acoustique envoyée dans l'échantillon et donc on ne peut pas déduire l'atténuation de la taille d'un unique écho. En principe l'atténuation absolue peut s'obtenir à partir de la décroissance exponentielle des maxima des échos successifs. En pratique on a rarement suffisamment d'échos pour effectuer une mesure précise. De plus, le défaut de parallélisme devient critique pour les échos d'ordre élevé et conduit à des oscillations de l'amplitude des échos en fonction de leur numéro (Truell *et al.* (1969)). Enfin, on ne connaît pas l'intensité transmise aux transducteurs à chaque réflexion sur les faces. On n'obtient finalement qu'un ordre de grandeur de l'atténuation absolue par cette méthode.

2.4.2 Chaîne électronique

Le montage électronique utilisé pour générer les impulsions acoustiques et détecter le signal en sortie est représenté sur la figure 2.7.

Pour générer les impulsions on procède de la manière suivante. Un *trigger* fournit les signaux de déclenchement qui permettront de synchroniser toute la chaîne. Ces impulsions sont émises avec un taux de répétition variable. Ce taux ne doit pas être trop élevé afin d'éviter de chauffer l'échantillon et pas trop faible non plus pour pouvoir moyenner un grand nombre de mesures en un temps raisonnable. Typiquement, nous avons travaillé avec des taux de 1Hz à 40Hz.

Les impulsions du *trigger* déclenchent un générateur de créneaux qui fournit un créneau de largeur variable. Cette largeur sera la largeur de l'impulsion acoustique envoyée sur l'échantillon. Pour éviter d'envoyer trop d'énergie dans le cryostat, il faut travailler avec des impulsions courtes. Ceci permet aussi d'éviter le recouvrement des échos successifs. Il faut cependant veiller à conserver plusieurs oscillations à l'intérieur du train d'onde. On a travaillé avec des créneaux d'environ 100ns. Le générateur de créneaux permet aussi d'obtenir plusieurs créneaux séparés par des durées ajustables, ce qui est nécessaire pour les expériences d'échos de phonons.

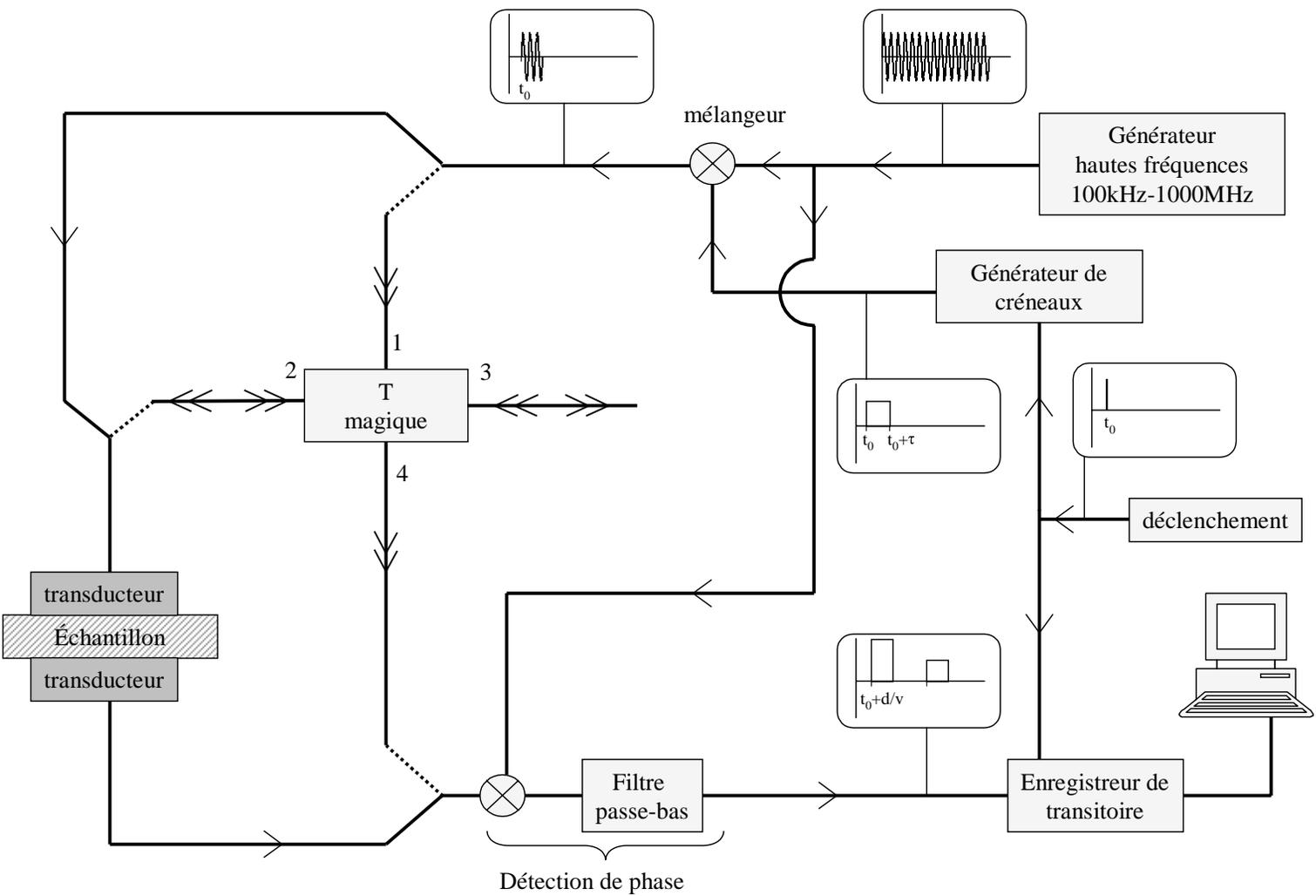


FIG. 2.7 – Schéma simplifié du montage électronique. Les flèches doubles montrent le trajet du signal lorsque l'on travaille en réflexion (avec le *T magique*).

Le créneau est alors mélangé avec le signal sinusoïdal du générateur hautes fréquences pour former le train d'onde. Le générateur HF émet entre 100kHz et 1000MHz. Aux fréquences de travail habituelles (~ 100 MHz), le choix de la fréquence se fait par pas de 10Hz.

Avant d'envoyer le train d'onde dans l'échantillon, on utilise un interrupteur à diodes "pin" qui permet d'éliminer tout signal résiduel en dehors des impulsions grâce à son rapport "on/off" élevé (70dB). Son temps de réponse étant long il faut le déclencher avant le temps t_0 . (Cet élément n'est pas représenté sur le montage 2.7 par soucis de simplification).

On peut travailler en transmission en utilisant les deux transducteurs, l'un en émission et l'autre en réception. Cependant, l'onde acoustique se réfléchit plusieurs fois à l'intérieur de l'échantillon et il est donc aussi possible de travailler en réflexion, c'est-à-dire en utilisant le même transducteur pour l'émission et la réception. Ceci peut s'avérer nécessaire par exemple lorsque l'une des jonctions se casse au cours de la descente en température ou encore si les deux transducteurs ont des fréquences de résonance très désaccordées. Ce mode de fonctionnement nécessite un montage particulier pour séparer les signaux émis et reçus. On utilise un montage en *T magique*. Il s'agit d'un pont dans lequel le train d'onde arrivant en 1 est divisé entre les branches 2 et 3. Le pont est équilibré pour qu'en l'absence d'échantillon le signal dans la branche 4 soit nul. Ainsi, lorsqu'une onde acoustique traverse l'échantillon et est réfléchi sur sa deuxième face, un signal supplémentaire passe dans la branche 2 et est transmis dans 4. On évite ainsi de saturer la chaîne électronique de réception par le signal d'excitation. Lorsque cela est possible, on évitera de travailler en réflexion. En effet, dans ce mode, l'onde acoustique parcourt au moins deux fois l'échantillon. Elle est donc plus atténuée qu'en transmission. De plus la ligne de base est moins propre car on peut voir arriver, avant l'écho, la réflexion d'une partie de l'onde sur des défauts (bulles, fractures..).

En sortie du cryostat, le signal reçu est mélangé au signal haute fréquence de référence et la composante HF du signal résultant est éliminée par un filtre passe-bas. Par cette méthode de détection de phase, on ne conserve que l'enveloppe des échos modulée par une phase. Ce signal est alors digitalisé sur un enregistreur de transitoire qui échantillonne à 200MHz. Cet appareil permet aussi de sommer les courbes ainsi numérisées. Régulièrement, l'ordinateur récupère ces données et effectue la moyenne. En pratique on moyenne quelques milliers de courbes pour une mesure.

Première partie
États tunnel et quasicristaux

Chapitre 3

Quasicristaux

3.1 La découverte des quasicristaux

La découverte des quasicristaux remonte à 1984 avec la publication par Shechtman *et al.* de clichés de diffraction d'électrons dans un alliage métallique d'aluminium et de manganèse (14%at). Un de ces clichés est reproduit sur la figure 3.1. On y voit des pics de Bragg bien définis, même s'ils sont relativement larges, ce qui montre clairement l'existence d'un ordre à longue distance. Et surtout, ce cliché montre aussi une symétrie d'ordre 5. En fait, cet alliage avait le groupe de symétrie de l'icosaèdre : 6 axes d'ordre 5, 10 axes d'ordre 3, 15 axes d'ordre 2 et un centre d'inversion (voir figure 3.2). Or, ces symétries d'ordre 5 semblaient complètement incompatibles avec l'existence d'un ordre à longue distance dans la cristallographie traditionnelle.

En effet, on pensait, jusqu'alors que toute la matière ordonnée pouvait se décrire

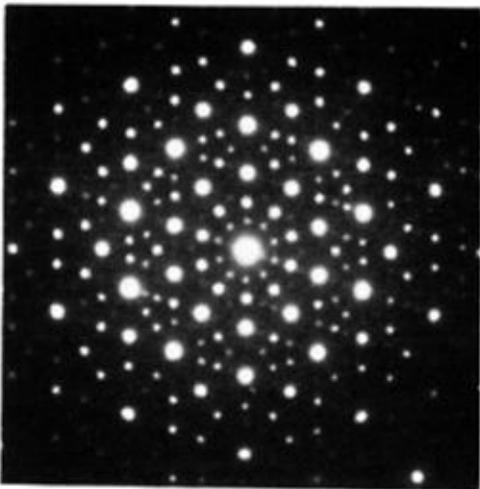


FIG. 3.1 – Symétrie d'ordre 5 dans AlMn. Cliché de diffraction d'électrons d'après Shechtman *et al* (1984).

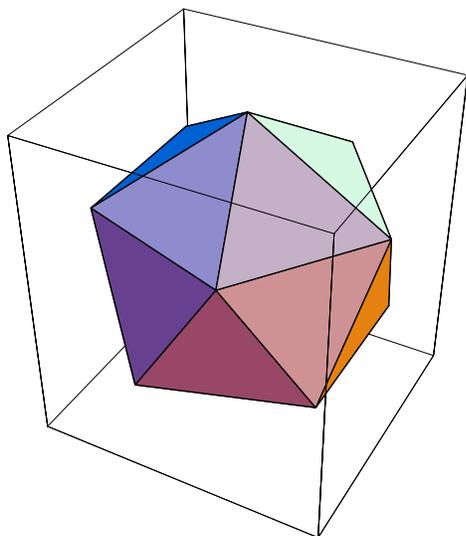


FIG. 3.2 – Icosaèdre. Les 6 axes d'ordre 5 rejoignent deux sommets opposés de l'icosaèdre.

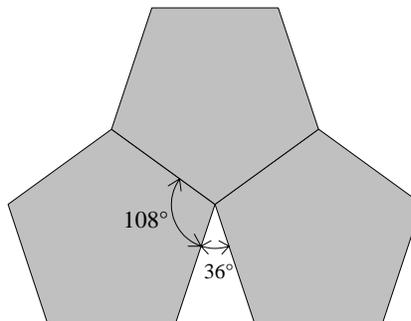


FIG. 3.3 – Impossibilité de paver le plan avec des pentagones.

comme la répétition d'un groupe d'atomes, le motif, sur les noeuds d'un réseau *périodique*¹. Comme on ne peut pas paver le plan avec des pentagones réguliers (figure 3.3), un réseau périodique ne peut pas posséder la symétrie d'ordre 5 (en fait, il est facile de voir que les seules symétries compatibles avec la périodicité sont celles d'ordre 2,3,4, et 6). Pour comprendre les clichés de Shechtman *et al*, il fallait donc accepter de dissocier les notions d'ordre à longue distance et de périodicité.

La phase icosaoédrique AlMn a, cependant, l'inconvénient d'être métastable. Elle est obtenue par refroidissement ultra-rapide du mélange liquide et se transforme par recuit en une phase cristalline. On ne peut donc pas espérer obtenir de gros mono-grains et, de plus, les échantillons sont d'assez mauvaise qualité structurale. Finalement les propriétés physiques de cette phase sont dominées par les défauts et il est très difficile de mettre en évidence un effet du nouvel ordre quasicristallin.

Un grand pas fut franchi en 1986 avec la découverte par Dubost *et al.* (1986) d'une phase icosaoédrique stable dans l'alliage AlLiCu. Cette phase est obtenue par solidification lente et on améliore sa qualité cristallographique par recuit même si les pics de Bragg restent de largeur finie. La recherche de quasicristaux se prolongea alors dans les alliages ternaires à base d'aluminium et à partir de 1988 on découvrit de nombreuses phases icosaoédriques stables, par exemple dans les systèmes AlCuFe, AlPdMn et AlPdRe.

¹Notons que même dans les phases incommensurables on conserve la notion d'un réseau périodique sous-jacent

Ces dernières phases sont *parfaites* en ce sens que la largeur des pics de Bragg est limitée par la résolution des instruments. Dans le système AlPdMn, on sait produire des échantillons mono-domaines de taille centimétrique avec des mosaïcités qui rivalisent avec les meilleurs cristaux de silicium. Citons aussi la découverte d'alliages quasicristallins à base de zinc, ZnMg(TR) où TR est une terre rare Y, Gd, Tb, Dy, Ho ou Er. Récemment une phase stable icosaédrique a aussi été mise en évidence dans un alliage binaire CdYb (Tsai *et al.* (2000)).

On découvre aussi des quasicristaux avec des symétries autres que celle de l'icosaèdre. Un groupe important est celui des quasicristaux décagonaux. Il s'agit de matériaux mixtes constitués d'un empilement périodique de plans quasicristallins possédant la symétrie d'ordre 10. On sait par exemple produire de très bons échantillons dans les systèmes AlCuCo ou AlNiCo. On peut ainsi comparer, dans le même matériau, les propriétés physiques dans les plans quasicristallins et suivant la direction périodique (l'axe de symétrie 10).

Nous n'avons mentionné ici que les phases quasicristallines les plus couramment utilisées pour les mesures physiques parce que l'on sait obtenir dans ces phases des échantillons de bonne qualité. En fait, à ce jour, plus d'une centaine de phases quasicristallines, stables ou métastables, ont été identifiées. Citons l'existence de matériaux possédant une seule dimension quasicristalline, ou encore deux dimensions quasicristallines avec des symétries pentagonales, octogonales ou dodécagonales.

Dans la suite de ce chapitre, nous verrons comment on peut décrire une structure non périodique qui possède un ordre orientationnel. A partir de cette description du quasicristal parfait, nous introduirons les défauts propres aux quasicristaux : les *phasons*. Nous terminerons en évoquant quelques propriétés physiques des quasicristaux qui sont susceptibles d'avoir un lien avec la problématique de cette thèse.

3.2 Pavages et symétries interdites

Pour décrire les quasicristaux, il fallait montrer comment on pouvait paver l'espace de manière non périodique tout en conservant un ordre orientationnel. Très rapidement, quatre modèles principaux se sont développés correspondant à des conceptions des quasicristaux très différentes. Il faut se rappeler que la qualité médiocre des premiers échantillons AlMn et donc de leur diagramme de diffraction offrait une large marge d'interprétation.

Linus C. Pauling tenta d'expliquer l'apparente symétrie d'ordre 5 dans le cadre de la cristallographie traditionnelle. Dans son approche la symétrie d'ordre 5 résulte d'un maillage de domaines cristallins (des micro-cristaux) comme représenté sur la figure 3.4. Les domaines cristallins sont tournés les uns par rapport aux autres d'un angle multiple de 72° . Si ce modèle micro-cristallin permettait encore de rendre compte des diagrammes de diffraction de l'alliage AlMn, ce n'est plus le cas dans les phases stables sauf à considé-

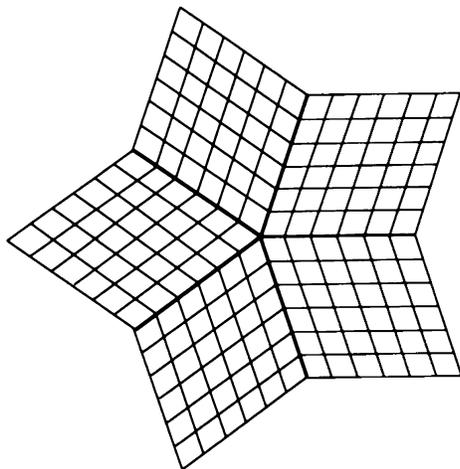


FIG. 3.4 – Modèle des microcristaux

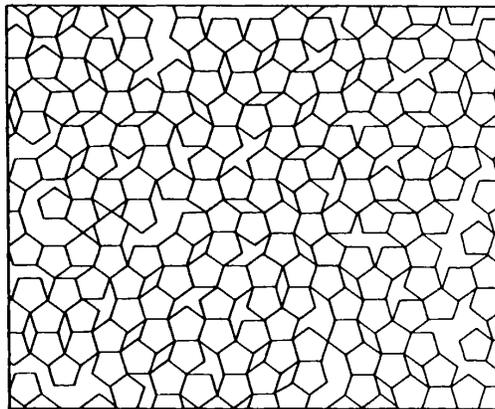


FIG. 3.5 – Modèle du verre pentagonal.

rer des micro-cristaux de paramètres de maille gigantesques et finalement non physiques. Il est intéressant de noter que ce modèle n'était pas dénué de tout fondement. On sait à présent distinguer un micro-cristal d'un quasicristal d'après les clichés de diffraction de rayons X et on a pu mettre en évidence des transitions réversibles entre ces deux phases (voir par exemple Fettweis *et al.* (1995) pour la phase décagonale AlCuCo).

La seconde approche est le modèle du verre icosaédrique (figure 3.5). Ici encore on n'utilise qu'une seule tuile pour décrire le matériau. Mais, cette fois, la tuile possède elle-même la symétrie attendue : c'est un icosaèdre en dimension 3 ou un pentagone en dimension 2. Comme on ne peut pas paver le plan avec des pentagones, on autorise la présence de trous mais par contre on impose les orientations des tuiles ce qui permet de propager la symétrie 5 à l'échelle macroscopique. C'est le désordre de position des tuiles qui donne le nom du modèle. Cette approche conduit bien à une symétrie 5, cependant les pics de Bragg sont larges (à cause du désordre de position) et elle ne permet donc pas de rendre compte des pics fins obtenus dans les phases stables. Ce modèle a le mérite de mettre en relief le rôle d'*amas*, c'est-à-dire de groupements de quelques atomes, possédant la symétrie icosaédrique et suffisamment stables pour pouvoir s'associer sans perdre leur symétrie mais au contraire en la propageant. Cette notion se retrouve dans la plupart des descriptions actuelles des quasicristaux.

En fait, les mathématiciens avaient montré, bien avant la découverte des quasicristaux, comment paver l'espace de manière aperiodique en utilisant au moins deux tuiles de base. A 1 dimension, l'archétype est la chaîne de Fibonacci. On considère deux segments, un long L et un court S tels que le rapport L/S soit irrationnel, par exemple égal au nombre d'or $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$. A partir d'un segment L, on applique les règles de substitution $L \rightarrow LS$ et $S \rightarrow L$ ce qui donne

L
 LS
 LSL
 LSLLS
 LSLLSLSL
 LSLLSLLSLLS

En plaçant des atomes aux extrémités des segments, on obtient un arrangement atomique apériodique mais complètement ordonné : on sait exactement où doivent se trouver les atomes.

Dans les années 70, Penrose montra que l'on pouvait aussi paver le plan de manière ordonnée et non périodique. Un pavage de Penrose est représenté sur la figure 3.6. Ce pavage est formé avec deux tuiles de bases qui sont des losanges d'angles aigus 36° et 72° . Comme la chaîne de Fibonacci, le pavage de Penrose possède une symétrie d'inflation qui permet de le construire à partir d'un losange donné. Les règles d'inflation des tuiles sont représentées sur la même figure 3.6 Ce pavage possède des propriétés très remarquables

- il est auto-similaire par construction.
- les losanges sont tous orientés suivant les axes pointant vers les sommets d'un décagone. Ceci confère au pavage une symétrie d'orientation d'ordre 10 qui assure qu'il est non périodique et en fait un bon candidat pour modéliser les quasicristaux bidimensionnels.
- les tuiles sont disposées de manière à satisfaire les règles d'accolement représentées sur la figure 3.7.a. Deux tuiles ne sont adjacentes que si leur côté commun a le

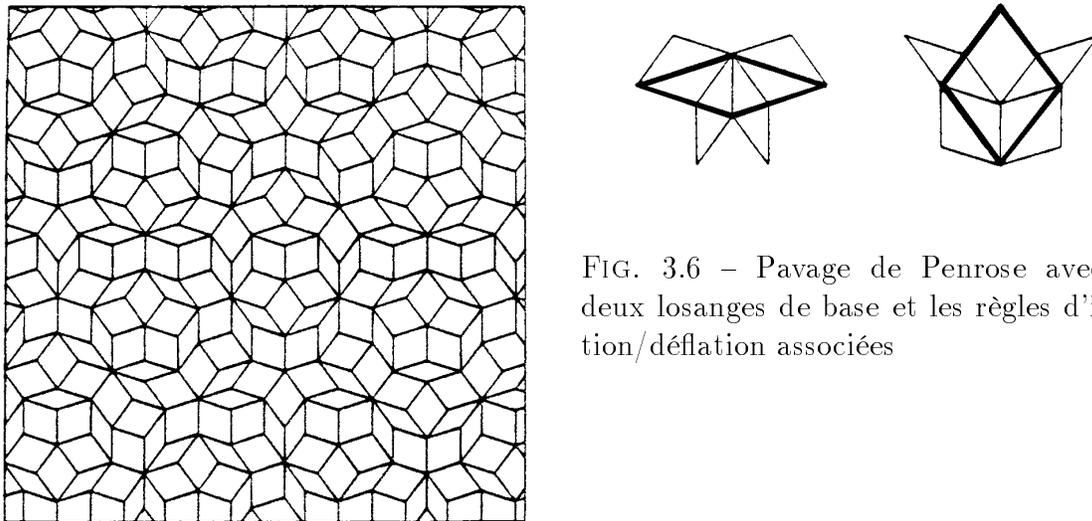


FIG. 3.6 – Pavage de Penrose avec les deux losanges de base et les règles d'inflation/déflation associées

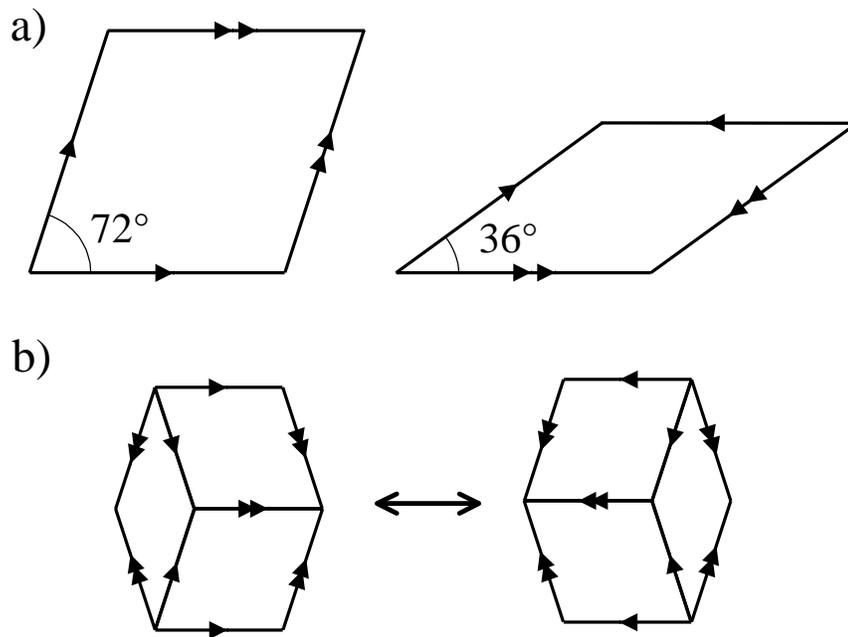


FIG. 3.7 – a) Les règles d'accolement pour le pavage de Penrose. b) Défaut de phason (basculon) conduisant à une violation des règles d'accolement pour les tuiles voisines (flèches simples) alors que la géométrie de l'ensemble est conservée

même signe (flèche simple ou double) avec la même orientation pour les deux tuiles. Ces règles locales doivent être vérifiées dans un pavage de Penrose mais elles ne permettent pas de le construire. En effet, elles n'assurent pas l'unicité de l'assemblage des tuiles et un mauvais choix à un endroit peut conduire à un défaut, c'est-à-dire à l'impossibilité de satisfaire les règles d'accolement, un peu plus loin dans le pavage.

- il est non-périodique mais tout motif de taille d se retrouve à une distance inférieure à quelques d (théorème de Conway).
- le diagramme de diffraction se compose de pics de Bragg infiniment fins. Il possède une symétrie *interdite* (décagonale) et la propriété d'autosimilarité en bon accord avec ce qui est observé dans les quasicristaux.

Ce type de pavage peut s'adapter pour obtenir d'autres symétries. On peut aussi le généraliser pour obtenir un pavage de symétrie icosaédrique à trois dimensions en utilisant deux rhomboèdres de base (dits rhomboèdres d'Amman).

Levine et Steinhardt ont rapidement utilisé ces pavages pour la description de l'alliage AlMn découvert par Schechtman (Levine et Steinhardt (1984, 1986)). Dans cette troisième approche, qui est la plus couramment utilisée dans la littérature, on décrit

ainsi un *quasicristal idéal* parfaitement ordonné et apériodique. On s'autorisera par la suite à inclure des défauts pour rendre compte des quasicristaux réels, comme on le fait pour les cristaux classiques. Un type de défaut propre au pavage de Penrose est représenté sur la figure 3.7.b. Il s'agit d'une réorganisation des liaisons au sein d'un amas de trois tuiles. Vu du reste du pavage, la géométrie de l'amas n'est pas modifiée mais les règles locales d'accolement ne seront plus vérifiées (renversement des flèches simples). Certains auteurs ont proposé le nom de *basculons* pour ce type de défauts. Ils sont plus généralement nommés *phasons*. Nous verrons pourquoi par la suite.

Récemment, Gummelt (1995) a montré qu'il est possible de générer un pavage de Penrose avec un seul motif de base à condition d'accepter que les motifs se recouvrent. On parle de recouvrements du plan et non de pavages. Le motif de base est un décagone décoré et on se fixe des règles pour les recouvrements acceptables. Cette description s'accorde assez bien avec les images haute résolution de microscopie électronique en transmission de quasicristaux bidimensionnels (Steinhardt *et al.* (1998)). Il ne s'agit pas d'une conception différente du quasicristal idéal mais ce modèle pourrait permettre de comprendre un peu mieux la croissance et la stabilité des quasicristaux. En effet Jeong et Steinhardt (1997) ont montré que le pavage de Penrose s'obtenait en maximisant la densité des tuiles décagonales.

A l'opposé de ce modèle complètement ordonné, on peut imaginer un modèle de *pavage aléatoire*. On peut le voir comme un pavage de Penrose comportant un très grand nombre de défauts de type phasons. Autrement dit, on relâche les règles d'accolement du pavage de Penrose (pour une revue voir Henley (1991)). Dans le modèle du pavage parfait, on peut imaginer qu'il y a une certaine énergie d'interaction entre les tuiles qui est minimisée lorsque les règles d'accolement sont vérifiées. A l'inverse dans le modèle du pavage aléatoire, on suppose que cette énergie est négligeable. Les pavages qui ne diffèrent que par des phasons sont donc dégénérés en énergie et sont autant de réalisations d'un état macroscopique quasicristallin stabilisé par entropie pour $T \neq 0$. L'état à $T = 0$ pourrait alors être un quasicristal parfait ou encore une phase cristalline.

Ce modèle donne aussi des pics de Bragg fins mais avec des pieds de pics un peu élargis. A l'heure actuelle, sur la base des mesures cristallographiques, il ne semble pas possible de trancher en faveur du modèle aléatoire ou idéal. Certains auteurs font cependant remarquer que même dans le modèle idéal, un quasicristal à $T \neq 0$ comporte des défauts pour minimiser son énergie libre et que par conséquent les deux visions, stabilisation par énergie ou par entropie, sont peut-être plus complémentaires qu'opposées.

3.3 Quasicristal idéal

Les pavages de type Penrose nous permettent de comprendre comment on peut obtenir une structure ordonnée sans périodicité, mais leur utilisation pratique pour déterminer la position des atomes dans un quasicristal est difficile. En effet, l'absence de

périodicité remet en cause la notion de maille et donc toutes les méthodes classiques de cristallographie. Dans cette section nous montrons comment on peut, heureusement, revenir à une situation périodique à condition de se placer dans un espace de dimension supérieure à l'espace réel. Nous introduisons ensuite la notion de cristal approximant.

3.3.1 Description périodique des quasicristaux

Revenons sur les clichés de diffraction du quasicristal AlMn (figure 3.1). Les positions des pics de Bragg ne peuvent pas s'exprimer comme des combinaisons linéaires à coefficients entiers de trois vecteurs de bases. Par contre, si l'on considère 6 vecteurs \mathbf{a}_i^* de modules égaux portés par les 6 axes d'ordre 5 d'un icosaèdre, on peut montrer que les positions des pics de Bragg peuvent s'écrire

$$\mathbf{G} = \sum_{i=1}^6 n_i \mathbf{a}_i^* \quad \text{avec } n_i \in \mathbb{Z}. \quad (3.1)$$

La famille des \mathbf{a}_i^* est liée mais on peut la voir comme la projection d'une base de vecteurs \mathbf{e}_i^* d'un espace à 6 dimensions $R_6^* = R_{\parallel}^* \oplus R_{\perp}^*$ où R_{\parallel}^* est l'espace réciproque réel à 3 dimensions et R_{\perp}^* est son complémentaire orthogonal. Dans le nouvel espace R_6^* on retrouve ainsi un réseau réciproque périodique

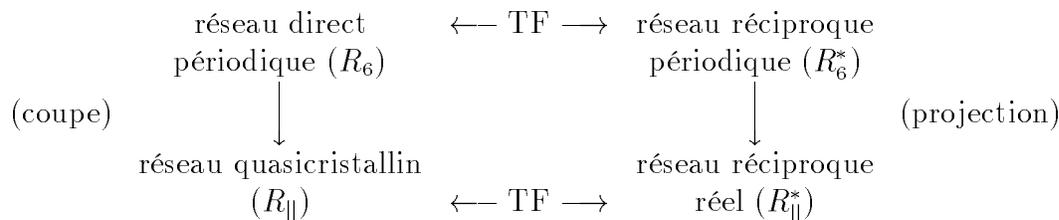
$$\mathbf{Q} = \sum_{i=1}^6 n_i \mathbf{e}_i^* \quad \text{avec } n_i \in \mathbb{Z} \quad (3.2)$$

dont la projection orthogonale sur R_{\parallel}^* est le réseau réciproque réel du quasicristal (3.1).

Au réseau réciproque périodique que nous venons de construire correspond un réseau direct périodique dont la maille est définie par les vecteurs \mathbf{e}_i qui forment la base duale de la base (\mathbf{e}_i^*) . Ce réseau direct appartient à l'espace direct $R_6 = R_{\parallel} \oplus R_{\perp}$ où R_{\parallel} est l'espace réel à trois dimension.

Comme le réseau réciproque réel est obtenu par projection du réseau réciproque à 6 dimensions et que la transformée de Fourier d'une projection est une coupe, le quasicristal réel s'obtiendra comme la section du réseau direct à 6 dimensions par l'espace réel R_{\parallel} .

Le diagramme suivant résume les liens entre les différents réseaux que nous venons d'introduire



la symétrie mais cet exemple simple nous permettra, par la suite, d'introduire facilement les notions d'approximant et de phasons.

Pour construire un quasicristal à 1 dimension, on considère donc un hyper-réseau périodique à deux dimensions, carré pour simplifier, de paramètre de maille a . \mathbf{e}_1 et \mathbf{e}_2 sont les vecteurs générateurs de ce réseau.

L'orientation de l'espace réel R_{\parallel} est alors simplement déterminée par l'angle α qu'il fait avec \mathbf{e}_1 . Pour des pentes, $\tan \alpha$, rationnelles, il est clair que l'espace de coupe passe par deux points de l'hyper-réseau et donc le réseau réel serait périodique. Nous prendrons donc, dans la suite, $\tan \alpha$ irrationnel.

Il faut à présent décorer cet hyper-réseau par un motif atomique. Dans ce modèle simple, nous considérerons que le motif est limité à un seul atome. Dans l'hyper-espace, l'atome est représenté par un objet appelé *surface atomique*. Cette surface doit avoir une extension nulle dans R_{\parallel} pour que l'on retrouve des atomes ponctuels à 1D. Par contre sa forme dans R_{\perp} n'est pas fixée. C'est là toute la difficulté de la quasi-cristallographie. Il faut inventer et affiner ces surfaces atomiques (ce sont des volumes pour un quasicristal réel) pour rendre compte de l'intensité des pics de Bragg et de la densité et de la composition du quasicristal. Nous nous limiterons ici à des segments de longueur Δ . Il paraît souhaitable qu'en déplaçant l'espace de coupe suivant R_{\perp} , on conserve toujours le même nombre d'atomes. Ce sont les *conditions de fermeture*. Pour satisfaire ces conditions, il faut que la droite passant par les extrémités des segments à l'intérieur d'une maille soit parallèle à l'espace de coupe (voir la ligne en pointillés sur la figure 3.8), ce qui impose

$$\Delta = a(\sin \alpha + \cos \alpha) \quad (3.3)$$

La chaîne obtenue est aperiodique. Elle est formée des deux segments $L = a \cos \alpha$ et $C = a \sin \alpha$ et on peut vérifier que pour $\tan \alpha = 1/\tau$ on obtient une chaîne de Fibonacci.

3.3.3 Cristaux approximants

Reprenons le schéma 3.8 en prenant à présent un espace de coupe possédant une pente rationnelle par rapport au réseau 2D. On obtient un cristal. Si le rationnel est choisi très proche de l'irrationnel conduisant à un quasicristal donné, ce cristal présentera un arrangement atomique très similaire, localement, à celui du quasicristal (figure 3.9). On parle alors de cristal *approximant*.

Considérons par exemple la chaîne de Fibonacci. La suite de Fibonacci est définie par $u_{n+1} = u_n + u_{n-1}$ avec $u_0 = u_1 = 1$. Le rapport u_n/u_{n+1} est rationnel et tend vers $1/\tau$. Les chaînes obtenues pour ces pentes rationnelles (1, 1/2, 2/3, 3/5...) forment ainsi une suite de chaînes périodiques approximantes de la chaîne de Fibonacci (figure 3.9).

De tels cristaux approximants ont pu être identifiés pour la plupart des quasicristaux connus. Ils sont de composition très proche du quasicristal associé et sont élaborés dans les mêmes conditions. L'existence de ces approximants est d'une grande importance.

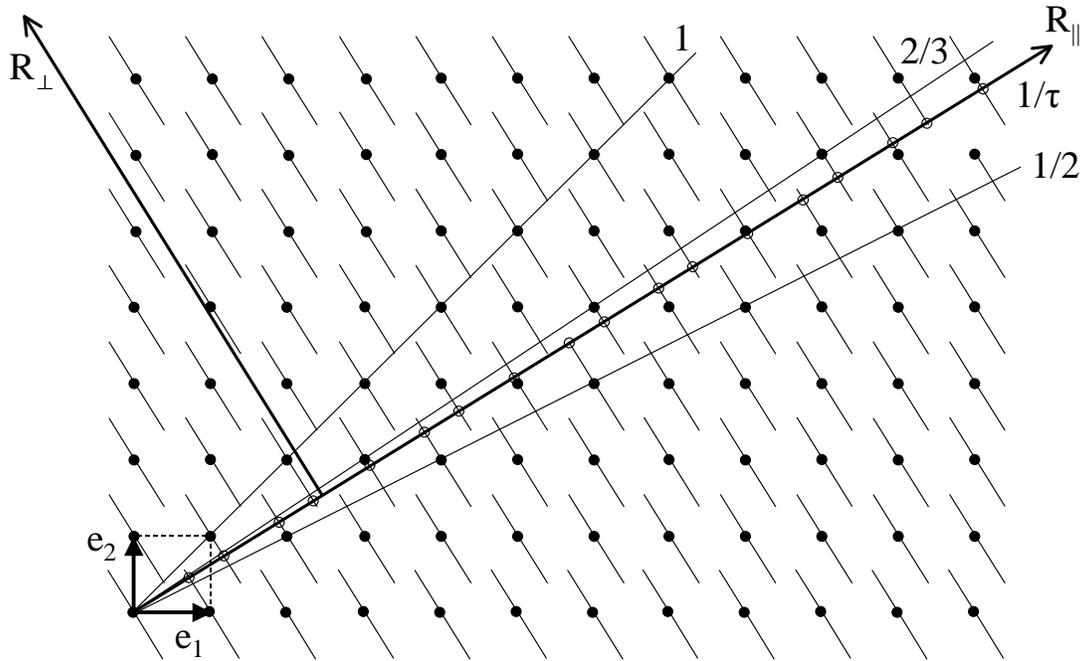


FIG. 3.9 – Lorsque la pente de l'espace de coupe est rationnelle, on obtient un cristal. Pour une suite de rationnels tendant vers un irrationnel (ici $1, 1/2, 2/3 \rightarrow 1/\tau$), on obtient une suite de cristaux *approximants* du quasicristal.

Pour les mesures physiques, ils permettent de séparer les effets dus à l'arrangement atomique local de l'effet d'absence de périodicité. Du point de vue cristallographique, il est évidemment plus simple de décrire la structure d'un cristal que d'un quasicristal. A partir de la structure de l'approximant, on peut avoir une idée de l'arrangement atomique dans le quasicristal.

La figure 3.10 reproduit la structure déterminée par Audier *et al.* (1988) pour le cristal $R\text{-Al}_5\text{CuLi}_3$ approximant d'ordre 1 de la phase icosaédrique $T2\text{-Al}_6\text{CuLi}_3$. La maille est cubique centrée et le motif est un amas complexe de 104 atomes nommé polyèdre de Samson. L'utilisation de ces mêmes amas pour décrire le quasicristal est bien sûr tentante d'autant que les mesures d'EXAFS (Ma *et al.* (1987)) ou de RMN (Hippert *et al.* (1992)) confirment que l'ordre local dans les deux phases est très proche. De tels amas de symétrie élevée (amas de Bergman, amas de Mackay), se retrouvent dans la plupart des tentatives de description des autres quasicristaux icosaédriques .

Le lien entre le quasicristal et un de ses approximants est en réalité un peu plus délicat à mettre en oeuvre que nous ne l'avons laissé supposer. En effet, sur la figure 3.9, lorsque l'on tourne l'espace de coupe, les surfaces atomiques sont aussi modifiées. Leurs longueurs changent pour satisfaire la relation de fermeture (3.3) et bien sûr leurs orien-

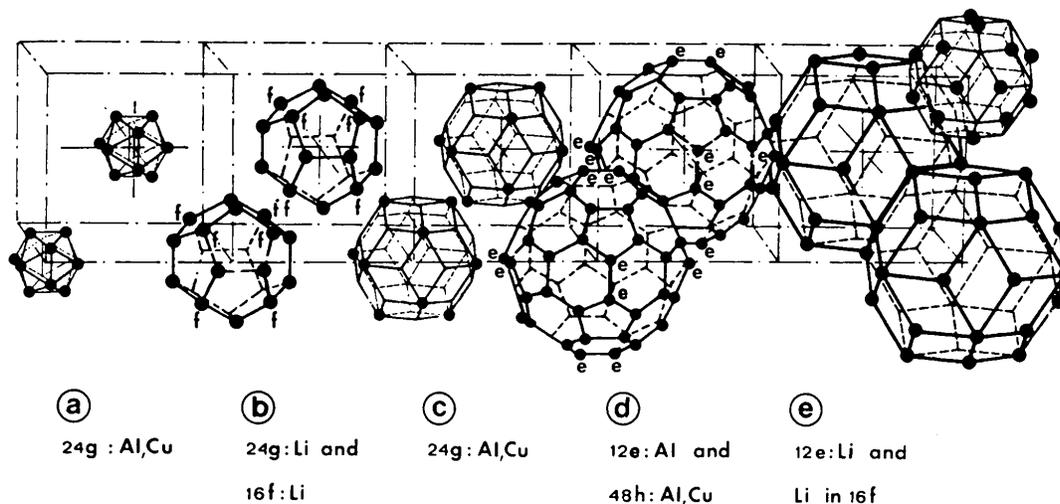


FIG. 3.10 – Structure de la phase approximante $R\text{-Al}_5\text{CuLi}_3$

tations sont modifiées pour rester orthogonales à l'espace de coupe. En conséquence, les tuiles L et S constituant l'approximant ne sont pas exactement les mêmes que celles du quasicristal. Pour les quasicristaux réels, les surfaces atomiques sont des volumes à trois dimensions dont la taille, l'orientation mais aussi la forme changent entre l'approximant et le quasicristal. Ces différences s'estompent avec l'ordre de l'approximant mais malheureusement, on ne sait généralement élaborer que les tous premiers d'entre eux. Même en utilisant les approximants, la détermination précise de la structure des quasicristaux reste donc une entreprise difficile qui n'est pas encore totalement achevée.

3.4 Les défauts des quasicristaux

Nous venons de décrire dans la section précédente un quasicristal idéal. Un quasicristal réel, comme tout autre matériau, présentera des défauts par rapport à cette idéalisation. Nous allons ici décrire uniquement les défauts propres à la structure quasicristalline. On a déjà évoqué ces défauts nommés phasons² (voir figure 3.7.b). De manière générale, on appelle phason toute réorganisation de la structure due à un déplacement de l'espace de coupe dans la direction R_{\perp} . Ce déplacement peut être uniforme ou local, statique ou dynamique. Ce terme est donc souvent une source de confusion.

²Cette terminologie provient des cristaux incommensurables pour lesquels on introduit aussi une dimension supplémentaire afin de rendre compte de la *phase* de la modulation.

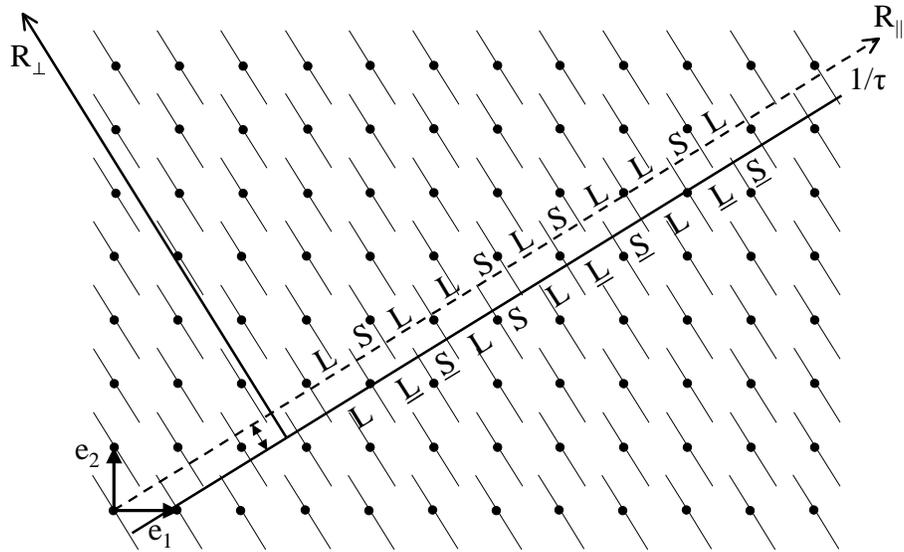


FIG. 3.11 – En déplaçant l'espace de coupe suivant R_{\perp} , on obtient une autre configuration du quasicristal. On passe de l'une à l'autre par les inversions $SL \leftrightarrow LS$ des tuiles soulignées.

3.4.1 Phasons

La figure 3.8 représentait une coupe particulière du réseau 2D conduisant à une chaîne quasicristalline. Si maintenant on translate l'espace de coupe parallèlement à R_{\perp} comme sur la figure 3.11, on obtient une nouvelle chaîne quasipériodique dont les propriétés physiques, y compris le diagramme de diffraction, sont indiscernables de celles de la chaîne précédente. Pour autant les deux chaînes ne se superposent pas. Ce sont deux réalisations différentes du même état quasicristallin. On passe de l'une à l'autre par des *phasons*, c'est-à-dire des inversions $LS \leftrightarrow SL$. Ici, il n'y a pas violation des règles d'accolement car toute la chaîne est modifiée.

On peut considérer ces déplacements dans l'espace R_{\perp} comme un nouveau mode hydrodynamique, dit *mode de phasons*, équivalent des modes de phonons de l'espace R_{\parallel} (Lubensky *et al.* (1985)). L'existence d'un tel mode dynamique repose sur l'existence de sauts atomiques corrélés à longue distance. Ceci n'a pas été confirmé expérimentalement.

Au lieu de cette vision dynamique d'un déplacement uniforme permettant de passer d'une configuration à une autre, on peut imaginer que différentes réalisations microscopiques du même état quasicristallin existent au sein d'un même échantillon. Ces configurations seraient alors reliées entre elles par des zones de défauts de phasons. Le diagramme de diffraction d'un tel quasicristal consiste en des pics de Bragg infiniment fins avec en plus de la diffusion diffuse due aux zones de phasons. Les défauts de phasons

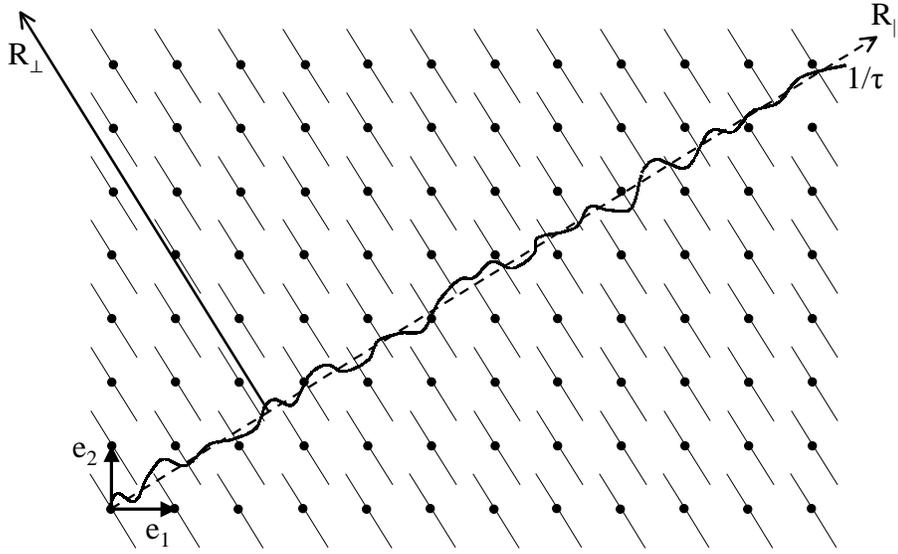


FIG. 3.12 – Représentation dans l’hyper-espace de travail du modèle du pavage aléatoire.

évoqués ici sont des défauts locaux et statiques. Cependant ils sont sûrement instables et on peut imaginer un comportement dynamique pour des températures supérieures à une certaine énergie d’activation. Nous y reviendrons dans la suite de cette section.

La description précédente correspond à l’image d’un quasicristal réel, de type $i\text{-AlCuFe}$, dans le modèle du quasicristal idéal. La figure 3.12 donne une représentation dans l’hyper-espace pour le modèle du pavage aléatoire. L’espace de coupe présente des fluctuations aléatoires bornées autour d’une direction moyenne qui est celle du quasicristal idéal. Ici, la notion de *défaut* de phason n’a plus de sens car il n’y a pas de règle d’organisation des tuiles. Le terme phason désigne simplement un réarrangement atomique local. Ces phasons assurent la stabilisation entropique du quasicristal en permettant de passer d’un pavage à un autre.

Notons que, pour simplifier les figures, on représente un espace de coupe fluctuant et mobile. En réalité il faut imaginer un espace de coupe fixe et plat et un hyper-réseau cisailé dans la direction R_{\perp} .

3.4.2 Sauts de phasons

Que ce soit dans le modèle du quasicristal idéal ou du pavage aléatoire, les phasons introduits précédemment relient entre elles des configurations énergétiquement équivalentes. Ils sont probablement instables et on peut se demander s’ils ont un caractère dynamique, au moins au-dessus d’une certaine température d’activation. On parle alors de sauts de phasons ou de phasons dynamiques.

Par des mesures de diffusion inélastique de neutrons, Coddens *et al.* (1991) ont montré l'existence de déplacements atomiques très rapides, quelques picosecondes, dans le quasicristal i-AlCuFe. Ces effets n'apparaissent qu'au-dessus d'environ 900K. Ces déplacements étant trop rapides pour être dus à la diffusion atomique, les auteurs les interprètent en terme de sauts de phasons. Plus tard, par contraste isotopique, ils ont pu identifier plusieurs types de sauts impliquant soit le cuivre, soit le fer, soit encore toutes les espèces chimiques avec des échelles de temps très différentes, de quelques 10^{-12} s à quelques 10^{-10} s et des distances de 2 à 4Å (Coddens *et al.* (1997)). Par la suite, des sauts atomiques rapides ont aussi été observés dans un échantillon i-AlPdMn.

Il est intéressant de noter que ces sauts ont aussi été observés dans l'approximant rhomboédrique (approximant 3/2) du quasicristal AlCuFe, mais sont absents de l'approximant cubique d'ordre plus bas (approximant 1) et dans une phase non-approximante du même système AlCuFe. Ces sauts atomiques semblent donc bien être spécifiques de l'ordre local quasicristallin.

A partir de ces sauts isolés, on peut imaginer une situation plus complexe où un saut atomique entraîne un saut d'un de ses voisins, etc.. On obtient ainsi un mécanisme de diffusion atomique (Kalugin et Katz (1993)) propre aux quasicristaux. L'existence d'un tel mécanisme n'a cependant pas été établie expérimentalement.

3.4.3 Des quasicristaux aux approximants

Jusqu'à présent nous avons évoqué des réarrangements atomiques locaux. On peut aussi imaginer des réarrangements corrélés à longue distance en appliquant un champ de phasons statique à l'ensemble de l'hyper-réseau. Un cas important est celui d'un champ de phasons linéaire $\mathbf{u}_\perp = M\mathbf{r}_\parallel$ où \mathbf{u}_\perp est le déplacement des surfaces atomiques dans R_\perp , \mathbf{r}_\parallel est la composante dans R_\parallel du noeud de l'hyper-réseau considéré et M est une matrice 3×3 . Pour un quasicristal à 1 dimension cette matrice se réduit à un scalaire que l'on appellera amplitude du champ de phasons et que l'on notera α . (Le cas d'un quasicristal icosaédrique a été traité par Ishii (1989)).

L'effet d'un tel champ est représenté sur la figure 3.13. L'application du champ de phasons s'accompagne d'un remodelage des surface atomiques. A une dimension, il s'agit simplement de modifier la taille des segments pour satisfaire la relation de fermeture. Pour des amplitudes α bien choisies, on peut amener un deuxième noeud du réseau sur l'espace de coupe. On génère ainsi les approximants successifs du quasicristal. Aussi, ces champs de phasons linéaires jouent probablement un grand rôle dans les transitions de phase entre un quasicristal et ses approximants.

Ces champs sont aussi importants pour comprendre les quasicristaux imparfaits tels que i-AlLiCu. Nous avons déjà signalé que ces premières phases stables présentent des pics de Bragg relativement larges. Ces pics sont aussi légèrement décalés par rapport aux positions que l'on attend pour un quasicristal idéal et qui sont par exemple observées dans i-AlCuFe. Ces décalages se présentent sous la forme de zig-zags autour de certains

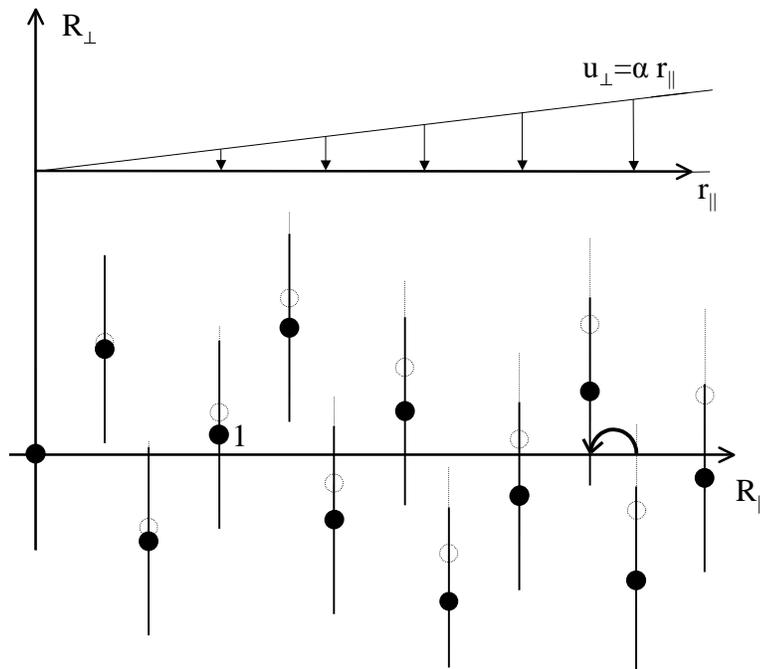


FIG. 3.13 – Représentation d’un champ de phasons linéaire. Les surfaces atomiques en pointillés correspondent à la chaîne de Fibonacci avant application du champ de phasons. Pour une amplitude α plus grande du champ de phasons, le noeud noté 1 peut être amené sur l’axe. On obtient alors l’approximant $1/1$

axes de symétrie du quasicristal. En étudiant, par diffraction d’électrons, différentes zones d’un échantillon AlLiCu, Li *et al.* (1989) ont ainsi pu observer des distorsions de la symétrie icosaédrique quasi-continues depuis un état quasicristallin presque parfait jusqu’à la symétrie cubique de l’approximant R-AlLiCu. Ils montrent que leur clichés de diffraction s’indexent tous par un modèle de quasicristal icosaédrique soumis à un champ de phasons linéaire dont ils adaptent uniquement l’amplitude d’un cliché à l’autre.

On peut réduire l’amplitude du champs de phasons par recuit au-dessous de la température de fusion. Pour les échantillons de type AlCuFe, on arrive à complètement l’annuler, par contre pour la phase AlLiCu, il subsiste toujours des distorsions. Ceci pourrait être dû à l’existence d’un couplage phonon-phason dans le cas AlCuFe alors qu’un tel couplage n’existerait pas, ou peu, dans AlLiCu (Wang *et al.* (2000)).

3.5 Quelques propriétés des quasicristaux

Compte tenu de la structure très originale des quasicristaux, on peut attendre des propriétés physiques, elles aussi, originales. Les premiers résultats furent en réalité assez décevants. La présence d'un grand désordre dans les phases AlMn et même AlLiCu dominait les propriétés physiques qui, en conséquence, ressemblaient à celles d'un amorphe métallique. Pour mesurer un effet clair de l'ordre quasicristallin, il fallut attendre les phases parfaites du type AlPdMn et l'obtention d'échantillons mono-grains. Cette physique est donc relativement récente et beaucoup de résultats sont encore inexplicables.

Nous allons ici donner quelques résultats, qui semblent à présent bien établis, sur les propriétés électroniques et vibrationnelles des quasicristaux. Ces propriétés sont en effet susceptibles de jouer un rôle dans l'analyse nos résultats. Bien d'autres propriétés des quasicristaux sont surprenantes, en particulier leurs propriétés de surface. Nous ne les abordons pas ici mais le lecteur intéressé pourra se référer à Janot et Dubois (1998).

3.5.1 Propriétés électroniques

La résistivité électrique est une des propriétés les plus étudiées des quasicristaux. Nous donnons ici quelques faits saillants qui mettent bien en valeur l'originalité du transport électrique dans les quasicristaux.

- Les quasicristaux parfaits présentent une résistivité électrique étonnamment élevée (figure 3.14). Elle est de plusieurs ordres de grandeur au-dessus de celle des métaux qui les composent mais aussi beaucoup plus grande que celle d'une phase amorphe de composition proche. Le record revient à la phase icosaédrique AlPdRe avec une résistivité à 4K supérieure à $1\Omega\text{cm}$ pour certains échantillons.
- La résistivité des quasicristaux augmente lorsque l'on diminue la température et cette augmentation est d'autant plus forte que la résistivité à 300K est élevée. Ce comportement est l'inverse de celui des métaux cristallins. La conductivité varie en fonction de la température suivant une loi de puissance (exposant proche de 1) et n'est donc pas interprétable par l'existence d'un gap comme dans les semiconducteurs.
- La résistivité augmente avec la qualité des échantillons. Les phases métastables sont moins résistives que les phases stables imparfaites qui sont elles-mêmes moins résistives que les phases parfaites i-AlCuFe, i-AlPdMn ou i-AlPdRe. Pour une même phase, un recuit augmente la résistivité d'un échantillon (Klein *et al.* (1991)) et l'introduction d'impuretés conduit à une augmentation de la conductivité. Ici encore, ce comportement est inverse de celui des cristaux métalliques.

Les mesures de résistivité dans les approximants sont aussi intéressantes. La résistivité électrique a été mesurée dans plusieurs approximants de la phase icosaédrique

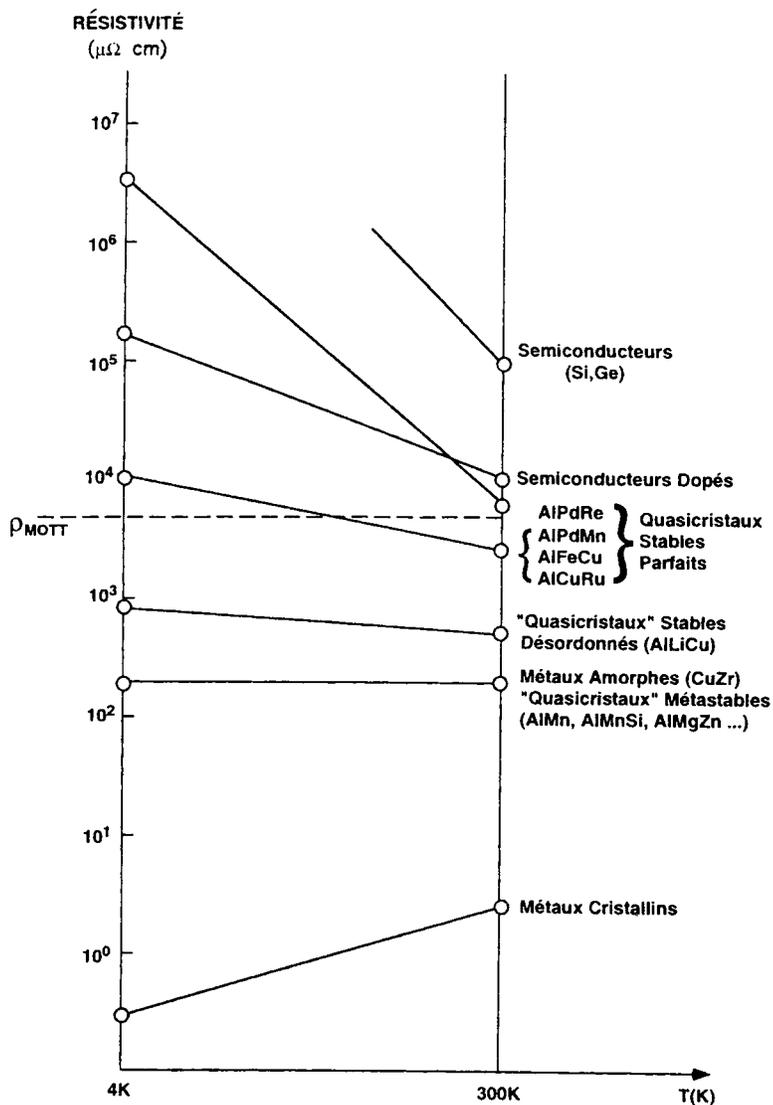


FIG. 3.14 – Valeurs typiques et variations schématiques avec la température des résistivités électriques des quasicristaux comparées aux cristaux, amorphes métalliques et semiconducteurs.

AlCuFe, α -(AlSi)CuFe (approximant 1/1, paramètre de maille $a=12.3\text{\AA}$), r-AlCuFe (approximant rhomboédrique 3/2, $a=32.2\text{\AA}$). Ces approximants présentent le même comportement que la phase quasicristalline avec une conductivité croissante en fonction de la température (Quivy *et al.* (1996)). Leur conductivité à 300K est plus grande que celle du quasicristal mais tend vers cette dernière lorsque l'on augmente l'ordre de l'approximant (elle est 3 fois plus élevée dans l'approximant 1/1 et 2 fois plus élevée

dans l'approximant 3/2). On pourra noter qu'un cristal non approximant de composition proche (ω -AlCuFe) a un comportement cristallin "classique". Dans le système Mg-Ga-Al-Zn, l'approximant 2/1 ($a=23\text{\AA}$) a aussi le même comportement que le quasicristal parent mais par contre l'approximant d'ordre inférieur 1/1 ($a=14.2\text{\AA}$) présente une conductivité de cristal métallique habituelle (Edagawa *et al.* (1992)). C'est aussi le cas pour l'approximant 1/1 (R-AlLiCu, $a=13.9\text{\AA}$) de la phase i-AlLiCu (Kimura *et al.* (1989))³. Il semble donc que la conductivité originale des quasicristaux soit due à la structure à courte ou moyenne distance (entre 10 et 20 \AA).

Concernant la structure électronique, il semble à présent établi que les quasicristaux présentent un pseudo-gap au niveau de Fermi (Klein *et al.* (1995)). Cette propriété semble aussi partagée par les approximants (Hippert *et al.* (1992)). L'existence d'un pseudo-gap avait été prévue par Friedel et Denoyer (1987) et on peut y voir une explication de la stabilité des quasicristaux considérés comme alliages de Hume-Rothery. La réduction de la densité d'états au niveau de Fermi contribue à affaiblir la conductivité des quasicristaux.

A l'heure actuelle, la conductivité électrique des quasicristaux et approximants n'est toujours pas complètement expliquée même si plusieurs idées ont été avancées, interférences quantiques, transport par saut, états critiques ou récurrents.

3.5.2 Vibrations atomiques

On peut obtenir les relations de dispersion des modes de vibration par des mesures de diffusion inélastique de neutrons. On pourra trouver une revue des résultats expérimentaux dans les quasicristaux dans Quilichini et Janssen (1997). Pour les faibles valeurs du vecteur d'onde ($\mathbf{q} \leq 0.35\text{\AA}^{-1}$ dans i-AlPdMn), on trouve un domaine acoustique où les modes de vibrations peuvent se décrire en terme d'ondes planes. A partir des relations de dispersion, on peut calculer les vitesses acoustiques.

Dans ce domaine, l'étude directe de la propagation des ondes acoustiques permet aussi d'accéder aux vitesses acoustiques et donc aux éléments du tenseur d'élasticité. De manière générale, si un système possède une symétrie d'ordre N , on ne peut espérer voir une anisotropie que pour des propriétés décrites par un tenseur de rang $n \geq N$ (Ripamonti (1987)). En conséquence, les propriétés élastiques, décrites par un tenseur de rang 4, devraient être isotropes pour un quasicristal icosaédrique ou dans le plan quasicristallin d'une phase décagonale. Ceci a été confirmé expérimentalement dans les phases i-AlLiCu (Reynolds *et al.* (1990), Goldman *et al.* (1992)), i-AlPdMn (Amazit *et al.* (1992)), i-AlCuFe (Quilichini *et al.* (1990)) et d-AlNiCo (Chernikov *et al.* (1998)). Par contre, Duquesne et Perrin (2000) ont pu mettre en évidence l'anisotropie macroscopique des quasicristaux i-AlPdMn en étudiant la propagation non linéaire, dé-

³Pour ces mesures de conductivité, Poon (1992) fait remarquer que la qualité des échantillons joue un grand rôle. En effet, le comportement métallique observé pourrait être dû à une phase parasite.

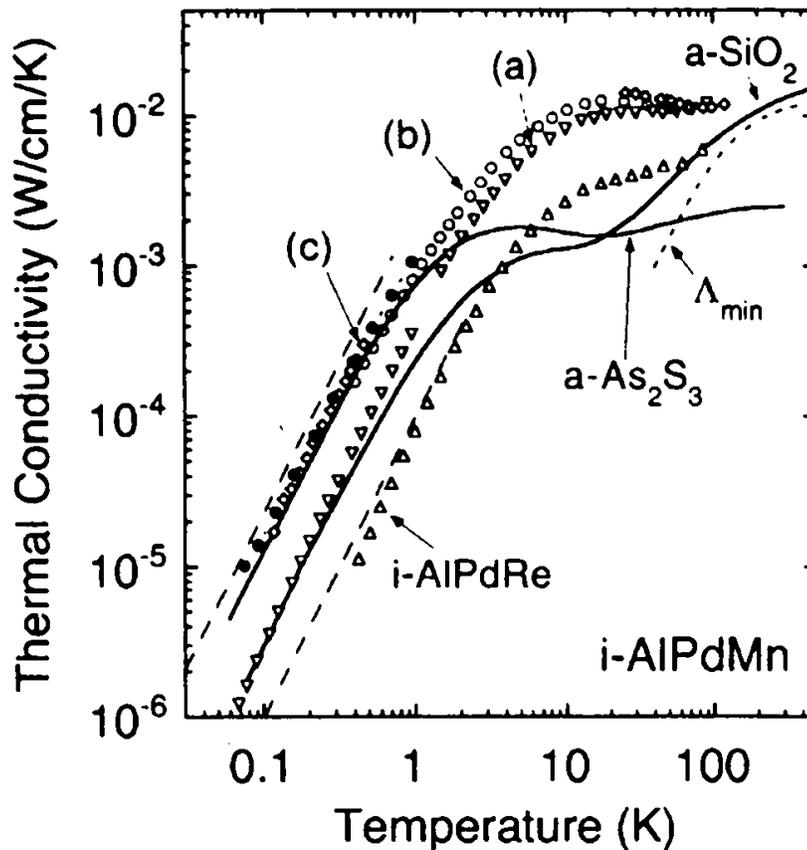


FIG. 3.15 – Conductivité thermique dans les quasicristaux (d’après Thompson *et al* (2000)). i-AlPdMn (a) : Chernikov *et al* (1995) , (b) : Chernikov *et al* (1998), (c) : Legault *et al* (1995), (●) : Thompson *et al* (2000). i-AlPdRe : Chernikov *et al* (1996).

crité par un tenseur de rang 6, d’ondes acoustiques transverses. Notons que l’existence d’un couplage phonons-phasons, exprimé par un tenseur de rang 6, pourrait éventuellement conduire à une anisotropie de l’atténuation acoustique (Lubensky *et al.* (1985)). Ceci pourrait expliquer l’anisotropie de la dépendance en température de l’atténuation observée par (Amazit *et al.* (1992)) dans i-AlPdMn.

Au-delà de ce domaine acoustique, les excitations s’élargissent en énergie et s’étalent dans l’espace réciproque. On ne peut plus affecter à un mode un seul vecteur d’onde, ce qui est le signe d’une localisation des modes dans l’espace physique. On pourra noter que la localisation des modes de vibration apparaît pour des ondes dont la longueur est de l’ordre de la taille des amas atomiques qui interviennent dans la description des quasicristaux icosaédriques (Janot (1996)).

La conductivité thermique κ offre une autre voie d’étude des excitations vibration-

nelles. A basse température et dans les cristaux habituels, on attend une contribution en T^3 des phonons et T pour les électrons. La contribution des électrons est liée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz. Compte tenu des très faibles conductivités électriques dans les quasicristaux, la contribution des électrons à κ sera négligeable en première approche (au moins pour les phases parfaites). La figure 3.15 reproduit les résultats obtenus par différents auteurs pour des quasicristaux i-AlPdMn ((a) : Chernikov *et al.* (1995) , (b) : Chernikov (1998), (c) : Legault *et al.* (1995), cercles pleins : Thompson *et al.* (2000)) et i-AlPdRe (Chernikov *et al.* (1996)). En dessous de quelques degrés Kelvin la conductivité thermique varie approximativement en T^2 puis elle atteint un plateau à environ 10K. Au-dessus d'environ 100K, la conductivité augmente à nouveau. Ce comportement est très similaire, qualitativement et quantitativement à celui observé dans les amorphes. Pour comparaison, la figure 3.15 reproduit en traits pleins la conductivité dans deux amorphes isolants a-SiO₂ et a-As₂S₃ et les traits pointillés délimitent la zone où se situent, à basse température, les conductivités thermiques de tous les amorphes étudiés à ce jour. On notera cependant que le plateau dans les quasicristaux est atteint pour des températures un peu plus élevées et est un peu plus étendu que dans les amorphes. Notons aussi que la loi en T^2 observée à basse température dans les amorphes et dans ces quasicristaux s'explique bien par le modèle des états tunnel qui prévoit (Phillips (1987))

$$\kappa(T) = \frac{\rho k_B^3}{6\pi \hbar^2} \sum_i \frac{v_i}{\bar{P} \gamma_i^2} T^2 \quad (3.4)$$

où ρ est la densité du matériau, \bar{P} et γ_i sont les paramètres du modèle introduits au chapitre 1 et la sommation s'effectue sur les différentes polarisations des ondes acoustiques.

Une autre source d'informations sur les excitations d'un système est la mesure de sa capacité calorifique. Pour un cristal non magnétique, à basse température, elle suit généralement une loi du type

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad (3.5)$$

où la partie linéaire est due aux excitations électroniques et le second terme aux vibrations du réseau. Dans les matériaux amorphes, il y a en plus une contribution linéaire en température due aux états tunnel (1.59), qui est donc indiscernable de celle des électrons, et on observe aussi un excès de la chaleur spécifique due au réseau par rapport à la loi en T^3 des cristaux. Dans les quasicristaux, toutes ces contributions sont susceptibles d'intervenir et l'analyse des mesures de capacité calorifique est donc assez difficile. Certains échantillons présentent en plus une contribution nucléaire en T^{-2} qui domine à basse température (c'est le cas par exemple pour i-AlPdRe). Lajaunias *et al.* (1997) ont mesuré la capacité calorifique de différents échantillons quasicristallins AlCuFe. Leurs mesures ne peuvent pas s'interpréter avec l'expression (3.5) et présentent une assez grande variabilité d'un échantillon à l'autre. Pour un des échantillons, ils

ont pu déduire la contribution du réseau. Ils montrent que cette contribution est plus forte que celle attendue pour les cristaux comme on l'observe aussi dans les amorphes. Wälti *et al.* (1998) trouvent un excès similaire pour la contribution du réseau dans des quasicristaux i-AlPdMn et i-AlPdRe.

Il est étonnant de retrouver un comportement "de type amorphe" pour des quasicristaux très bien ordonnés comme i-AlPdMn ou i-AlPdRe et qui ont par ailleurs des propriétés électroniques qui les distinguent nettement d'un verre métallique. A ce stade, il paraît important de montrer si des états tunnel sont présents dans les quasicristaux et s'ils se distinguent ou non de ceux des amorphes. Comme on l'a montré, les mesures de propriétés acoustiques sont particulièrement bien adaptées à ce type d'étude.

Chapitre 4

Étude d'un quasicristal parfait i-AlCuFe

4.1 Motivations de l'étude

Au début de ce travail de thèse, il existait, à notre connaissance, trois travaux publiés sur des mesures acoustiques dans les quasicristaux à basse température.

La première étude est due à Birge *et al.* (1987). Ces auteurs ont étudié, par la technique des lames vibrantes (basses fréquences $f \sim 1\text{kHz}$) des cristaux approximants et des échantillons quasicristallins polygrains et monograins dans les systèmes MgZnAl (phase métastable) et AlLiCu (phase stable). Tous les échantillons étudiés présentent un comportement de *type amorphe* avec, en particulier, une vitesse acoustique croissante avec le logarithme de la température en dessous d'environ 1K, caractéristique de la présence d'états tunnel. Cependant, les paramètres de couplage $\overline{P}\gamma^2$ tirés des pentes logarithmiques sont au moins un ordre de grandeur plus faibles que dans les amorphes métalliques. Les auteurs s'étonnent d'ailleurs du peu de désordre que semblent contenir les quasicristaux. Nous aurons l'occasion de revenir plus en détails sur ces résultats au chapitre suivant, mais on peut déjà noter deux conclusions intéressantes de l'article. Premièrement, dans les échantillons étudiés, il y a plus d'états tunnel dans les quasicristaux que dans les cristaux approximants. Les auteurs suggèrent donc qu'il existe un *mécanisme de désordre* propre aux quasicristaux. Deuxièmement, les auteurs mettent en relation la densité d'états des états tunnel avec l'amplitude du champ de phasons de l'échantillon étudié. Ils concluent que ce désordre de phasons pourrait être responsable des états tunnel. A partir de cette étude, on peut donc penser qu'il ne devrait pas exister d'états tunnel dans un quasicristal parfait, c'est-à-dire sans désordre statique de phasons.

VanCleve *et al.* (1990) ont aussi utilisé la méthode des lames vibrantes pour étudier les propriétés élastiques de plusieurs échantillons quasicristallins icosaédriques méta-

stables et stables. Tous les échantillons sont polygrains et produits par refroidissement rapide, apparemment sans traitement thermique ultérieur. Les résultats sont très variables d'un échantillon à l'autre, depuis un comportement de type cristallin jusqu'à un comportement de type amorphe. Les échantillons stables étudiés sont $i\text{-Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ et $i\text{-Al}_{57}\text{Li}_{33}\text{Cu}_{10}$. Pour l'échantillon $i\text{-AlCuFe}$, la vitesse acoustique en dessous de 1K n'est pas celle attendue dans le modèle des états tunnel, son sens de variation est plutôt décroissant. Par contre, au-dessus de 1K, les auteurs mesurent une variation de vitesse acoustique décroissante et linéaire en température souvent observée dans les amorphes même si elle n'est pas bien comprise (voir section 1.6.1). L'échantillon $i\text{-AlLiCu}$ n'a, semble-t-il, pas été étudié en dessous de 1K, et au-dessus de 1K, la vitesse acoustique varie en loi de puissance, comme on l'observe dans un cristal où les interactions phonons-phonons et phonons-électrons dominant. Sur la base de ces mesures au-dessus de 1K, les auteurs concluent que l'échantillon $i\text{-AlLiCu}$ est *plus ordonné* que l'échantillon $i\text{-AlCuFe}$. Ce dernier, qui serait plus désordonné, n'a cependant pas complètement le comportement attendu pour un amorphe.

Un peu plus tard, Vernier *et al.* (1993) ont étudié un échantillon monograin $i\text{-Al}_{68.7}\text{Pd}_{21.7}\text{Mn}_{9.6}$ parfait, c'est-à-dire dont les clichés de diffraction ne présentent pas de désordre statique de phasons. L'étude est réalisée, cette fois, à hautes fréquences ($28\text{MHz} \leq f \leq 423\text{MHz}$) par la méthode propagative décrite au chapitre 2. Dans cette étude, la vitesse acoustique est trouvée croissante en dessous de 4K puis linéairement décroissante avec la température au-dessus de 4K. Notons que la variation de la vitesse en dessous de 4K n'est pas exactement logarithmique mais qu'elle le devient sous un champ magnétique de 5T. Le paramètre de couplage $\overline{P}\gamma^2$ est alors très similaire à ceux trouvés dans les amorphes métalliques. D'après les auteurs, l'effet du champ magnétique serait de bloquer certains processus activés impliquant une fraction des ions Mn. A 15mK et sous champ magnétique, les auteurs ont aussi pu mettre en évidence un effet non-linéaire sur l'atténuation acoustique comme décrit à la section 1.4.4, très important pour valider l'existence d'états tunnel. Finalement, ces résultats viennent en contradiction des conclusions de l'étude de Birge *et al.* (1987).

Les résultats de ces premières études étaient donc assez contradictoires. Pour commencer notre travail sur les états tunnel dans les quasicristaux, il nous a paru essentiel d'étudier un autre quasicristal parfait, non magnétique, afin de vérifier si, dans un tel système, il existait, ou non, des états tunnel et avec quelle densité d'états. Puisque la qualité de l'échantillon semble jouer un grand rôle, nous avons particulièrement pris soin d'étudier un échantillon très bien caractérisé du point de vue structural. Nous avons choisi un échantillon mono-grain de la phase $i\text{-AlCuFe}$ que nous allons à présent rapidement décrire.

4.2 Échantillon

L'échantillon a été préparé au CECM de Vitry-sur-seine par Anne Quivy et Yvonne Calvayrac à partir d'un alliage de composition $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ (Calvayrac *et al.* (1990)). Cet alliage de départ est obtenu par mélange en lévitation des métaux purs Al (99.99% mass.), Cu (99.99% mass.) et Fe (99.95% mass.) sous atmosphère d'hélium. On procède alors à une trempe dont le produit est recuit 4 jours sous vide à 860°C . C'est pendant cette opération que s'effectue la croissance des grains quasicristallins qui peuvent atteindre quelques millimètres. Après refroidissement, ces grains sont extraits mécaniquement du lingot qui contient d'autres phases.

C'est l'un de ces grains que nous avons utilisé ici. Il a été caractérisé par diffraction de neutrons (Cornier-Quinquandon *et al.* (1991)). Ces études montrent une symétrie icosaédrique parfaite avec des largeurs de pics de Bragg limitées par la résolution des instruments et ne dépendant pas de la composante \mathbf{q}_\perp du vecteur d'onde (ce serait le cas s'il existait un champ de phason). La mosaïcité du grain est de l'ordre de 0.05° , ce qui correspond à un très bon cristal d'un alliage métallique. Les mesures de transport confirment aussi qu'il s'agit d'un bon échantillon quasicristallin avec en particulier une résistivité à 4K élevée, de l'ordre de $4500\mu\Omega\text{cm}$ (Klein *et al.* (1990)).

Nous avons préparé l'échantillon pour l'expérience acoustique comme décrit dans le chapitre 2. La distance entre les faces parallèles qui reçoivent les transducteurs piézo-électriques est finalement $d = 1.35\text{mm}$. Pour les transducteurs nous avons utilisé des quartz (coupe Y) de fréquence fondamentale 70MHz qui gèrent des ondes acoustiques transverses pures. La masse volumique de l'échantillon est de $4.4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et les vitesses acoustiques peuvent se calculer à partir des branches de dispersion obtenue dans les mesures de diffusion inélastique de neutron, $v_l = 7700\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $v_t = 3650\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Quilichini et Janssen (1997)).

4.3 Résultats des expériences acoustiques

Dans cette expérience, nous n'avons pu travaillé que sur le troisième harmonique des quartz piézo-électriques, ce qui correspond à une fréquence de 190MHz. Le rapport signal sur bruit pour les autres fréquences de résonance des quartz était faible et ne nous permettait pas d'obtenir une sensibilité suffisante.

La variation de la vitesse acoustique sur toute la gamme de température étudiée, 40mK - 35K, est reproduite sur les figures 4.1 et 4.2. En dessous de 1K, la vitesse est croissante avec la température. La représentation semi-logarithmique 4.1 montre clairement que cette croissance est logarithmique depuis la plus basse température étudiée jusqu'à environ 700mK, comme on l'attend en présence d'états tunnel. La vitesse acoustique passe alors par un maximum autour de 1K puis décroît linéairement avec la température de 4K à la température maximum atteinte dans notre étude, 35K.

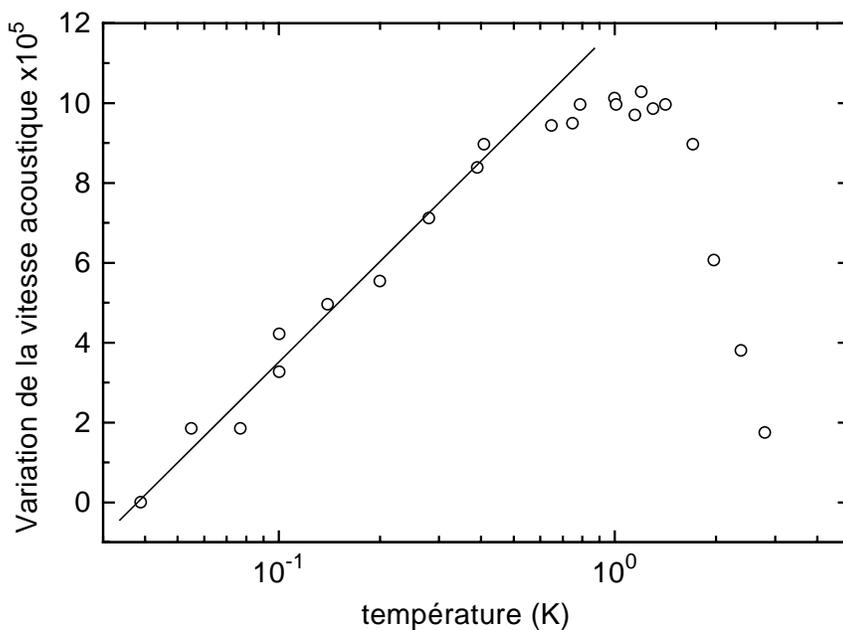


FIG. 4.1 – Variation relative de la vitesse acoustique dans l'échantillon i-AlCuFe à basse température et pour des ondes acoustiques transverses de fréquence 190MHz. La référence est prise à 39mK.

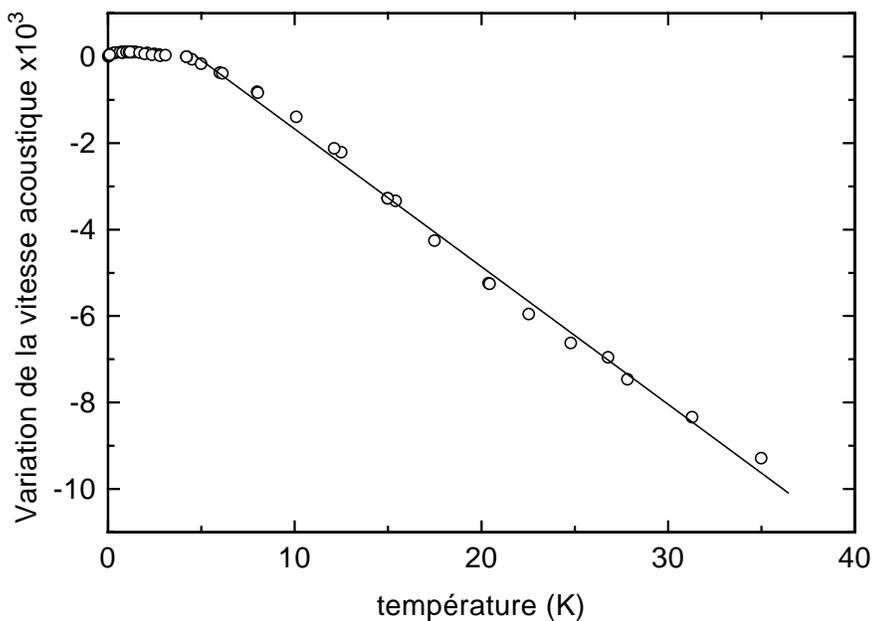


FIG. 4.2 – Variation relative de la vitesse acoustique dans l'échantillon i-AlCuFe à haute température. Ondes transverses à 190MHz.

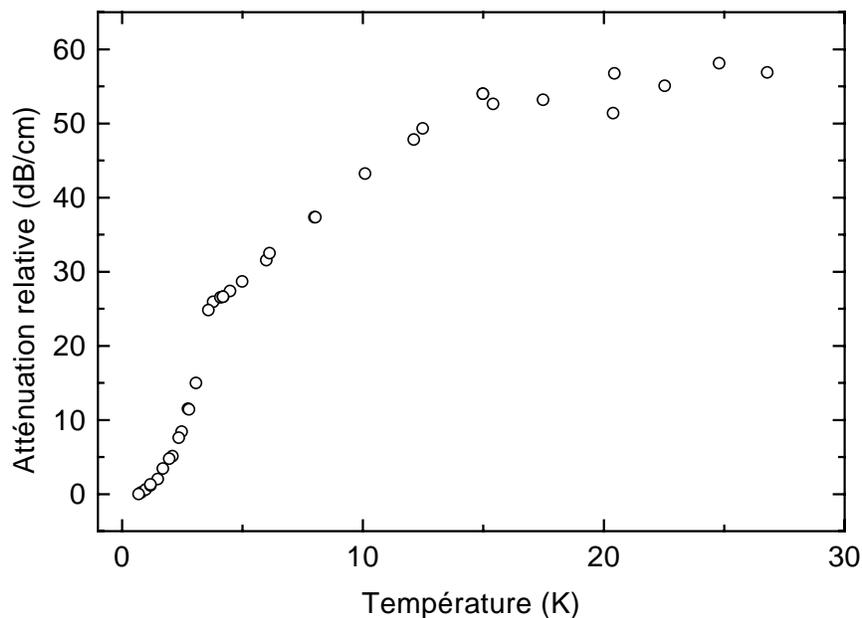


FIG. 4.3 – Variation de l’atténuation de l’intensité acoustique pour des ondes transverses 190MHz dans i-AlCuFe.

La variation relative de l’atténuation de l’intensité acoustique l^{-1} est donnée sur la figure 4.3. La température de référence est la plus basse température étudiée $T_0 = 39\text{mK}$ et c’est donc $l^{-1}(T) - l^{-1}(T_0)$ qui est représentée sur la figure 4.3. L’atténuation commence par croître rapidement jusqu’à une température $T_m = 3.6\text{K}$. Pour $T > T_m$, la croissance est moins rapide, elle est approximativement linéaire. Au-dessus de 15K et jusqu’à 30K, l’atténuation devient quasiment indépendante de la température.

Nous avons aussi repris ces mesures sous un champ magnétique de 5T. Contrairement, à l’étude de Vernier *et al.* (1993) dans i-AlPdMn, nous n’avons noté aucun changement de nos résultats. Ceci suggère que les excitations auxquelles nous sommes sensibles sont bien d’origine élastique et non magnétique.

4.4 Analyse

4.4.1 Variation de la vitesse acoustique

La variation de la vitesse acoustique en dessous de 1K est en très bon accord avec l’expression caractéristique (1.90) de l’interaction résonante d’une onde acoustique avec une distribution d’états tunnel. La droite sur la figure 4.1 est le meilleur ajustement des

données expérimentales en dessous de 700mK avec (1.90). Sa pente vaut $C_t = 3.6 \times 10^{-5}$ et connaissant la vitesse acoustique des ondes transverses et la masse volumique de l'échantillon, on en déduit le paramètre de couplage $\overline{P}\gamma_t^2 = 2.1 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$.

Dans les amorphes métalliques, on prend en plus en compte la contribution de relaxation par les électrons (1.97). Dans ce cas, la pente logarithmique vaut $\overline{P}\gamma_t^2/2\rho v^2$, et on trouverait ici $\overline{P}\gamma_t^2 = 4.2 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$. Cependant, dans les bons quasicristaux qui ont une résistivité plus d'un ordre de grandeur plus grande que dans les amorphes métalliques, il n'est pas *a priori* évident que le mécanisme de relaxation par les électrons soit encore le plus efficace. Nous verrons un peu plus loin, lors de l'analyse de l'atténuation acoustique, qu'il semble que dans notre échantillon la relaxation s'effectue plutôt par les phonons. Nous nous en tenons donc à la seule contribution résonante en dessous de 1K, et nous conservons la valeur $\overline{P}\gamma_t^2 = 2.1 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$.

Cette valeur de la constante de couplage est très proche de celles obtenues dans les amorphes métalliques. Par exemple, Bellessa et Bethoux (1977) ont mesuré $\overline{P}\gamma_t^2 = 3.8 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$ dans l'amorphe métallique *a*-PdSi¹. Cette valeur est aussi très proche de celle mesurée sous champ magnétique dans i-AlPdMn (Vernier *et al.* (1993)) mais elle est presque un ordre de grandeur supérieure à la valeur obtenue par Birge *et al.* (1987) dans i-AlLiCu.

La décroissance linéaire en température de la vitesse acoustique au dessus de 4K (figure 4.2) est moins bien comprise. C'est cependant une caractéristique commune des amorphes, alors que dans un cristal on attend plutôt une décroissance en loi de puissance. On pourra noter que la pente de cette variation linéaire semble d'autant plus forte que la constante de couplage est grande (White et Pohl (1996a)). Il est intéressant de retrouver cette variation linéaire dans notre échantillon, comme on la retrouve aussi dans l'étude sur i-AlPdMn. Ceci va dans le sens d'un comportement *de type amorphe* des quasicristaux parfaits. Nos mesures conduisent à une pente $\beta = -3.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$, similaire à celles observées dans les amorphes. Pour comparaison, une revue d'un grand nombre de mesures dans divers amorphes (White et Pohl (1996a)) montre que ces pentes se trouvent comprises entre $-0.3 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ et $-7.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$, les plus basses valeurs correspondant plutôt aux amorphes métalliques et les plus élevées aux isolants.

4.4.2 Atténuation acoustique

La variation de l'atténuation acoustique représentée sur la figure 4.3 présente plusieurs changements de régime. En dessous de $T_m = 3.6 \text{K}$, la variation de l'atténuation est bien reproduite par une loi en T^3 , comme le montre la figure 4.4. Une telle loi peut provenir du processus de relaxation des états tunnel par les phonons dont l'expression est donnée par (1.92). Cette variation n'est cependant pas suivie d'un plateau comme

¹Dans leur publication, les auteurs ne prennent en compte que la contribution résonante et donnent la valeur $\overline{P}\gamma_t^2 = 1.9 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$. Il nous semble plus correct de prendre aussi en compte la relaxation des états tunnel par les électrons dans ce matériau.

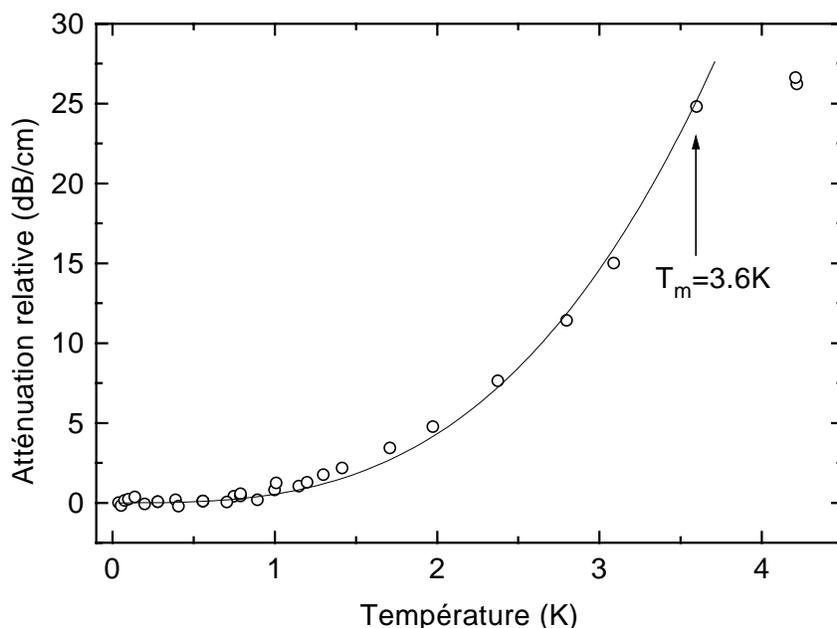


FIG. 4.4 – Agrandissement de la figure 4.3 pour les basses températures $T < 5\text{K}$. La courbe en trait plein est l’ajustement des mesures de l’atténuation acoustique en dessous de T_m par une loi $l^{-1} = aT^3$.

on l’attendrait d’après (1.94), mais par une variation linéaire en température de T_m à environ 15K. On peut donc penser que l’atténuation observée résulte de la somme d’au moins deux contributions différentes, la contribution tunnel et une autre contribution donnant la variation linéaire au-dessus de T_m . Dans un premier temps, nous allons développer un modèle simple qui permet de rendre compte de la contribution linéaire. Nous montrons que ce modèle seul ne peut pas expliquer la variation de l’atténuation de 0K à 15K et donc qu’il existe bien une contribution supplémentaire. Dans un deuxième temps, nous attribuons cette contribution supplémentaire aux processus de relaxation tunnel ce qui nous permet de calculer séparément les paramètres \bar{P} et γ_t pour notre échantillon.

Variation linéaire au-dessus de 4K

Une variation linéaire de l’atténuation au-dessus de quelques degrés Kelvin est un comportement souvent observé dans les verres. Une manière simple d’en rendre compte est de faire intervenir des processus thermiquement activés qui domineraient les processus tunnel au-dessus de quelques degrés Kelvin. Considérons donc un processus où un atome, ou un groupe d’atomes, passe d’un puits de potentiel à un autre en franchissant

une barrière de potentiel V . Le temps de relaxation τ d'un tel processus thermiquement activé est donné par la loi d'Arrhénius

$$\tau = \tau_0 \exp(V/k_B T) \quad (4.1)$$

où τ_0^{-1} est de l'ordre de la fréquence de vibration de l'atome (ou du groupe d'atome) dans un des puits.

En considérant une distribution uniforme des barrières de potentiel entre deux valeurs V_{min} et V_{max} , et un temps τ_0 unique pour tous les processus, l'atténuation d'une onde acoustique due à la relaxation de ces processus activés vaut (voir par exemple Duquesne et Bellessa (1986))

$$l^{-1} = \frac{K\omega}{k_B v} \int_{V_{min}}^{V_{max}} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} dV \quad (4.2)$$

où K a la dimension de l'inverse d'une température et est relié au potentiel de déformation du double puits. Après intégration, on obtient

$$l^{-1} = K \frac{\omega}{v} T [\arctan(\omega\tau_{max}) - \arctan(\omega\tau_{min})]. \quad (4.3)$$

Dans cette expression, τ_{min} et τ_{max} sont les temps de relaxation pour les barrières V_{min} et V_{max} . En prenant pour τ_0 une valeur typique de 10^{-12} s, à nos fréquence de travail, nous avons $\omega\tau_0 \ll 1$. Pour une température T de l'ordre ou supérieure à V_{min}/k_B et très petite devant V_{max}/k_B , l'atténuation est alors simplement donnée par

$$l^{-1} = \frac{\pi\omega}{2v} K T \quad (4.4)$$

qui est la variation linéaire attendue.

A partir de nos mesures de la variation de l'atténuation entre T_m et 15K, on calcule $K = 1.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$. D'après les relations de Kramers-Kronig (1.69), ces processus thermiquement activés doivent aussi contribuer à la variation de vitesse. Il est facile de voir que, sous les mêmes hypothèses que précédemment, cette contribution vaut

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{2} K \ln(\omega\tau_0) T. \quad (4.5)$$

On peut donc essayer d'utiliser cette expression pour interpréter les mesures de variation de vitesse acoustique au-dessus de 4K. Compte tenu de la valeur expérimentale de la pente β et de celle de K précédemment calculée, on obtient une valeur $\tau_0 = 3.5 \times 10^{-12}$ s acceptable.

Ce modèle simple rend donc correctement compte des variations avec la température au-dessus de 4K. Il faut cependant noter que pour le valider complètement il faudrait disposer de mesures à différentes fréquences. En fait, il semble que la variation avec la fréquence prévue dans ce modèle ne soit pas celle observée dans les verres (Bellessa

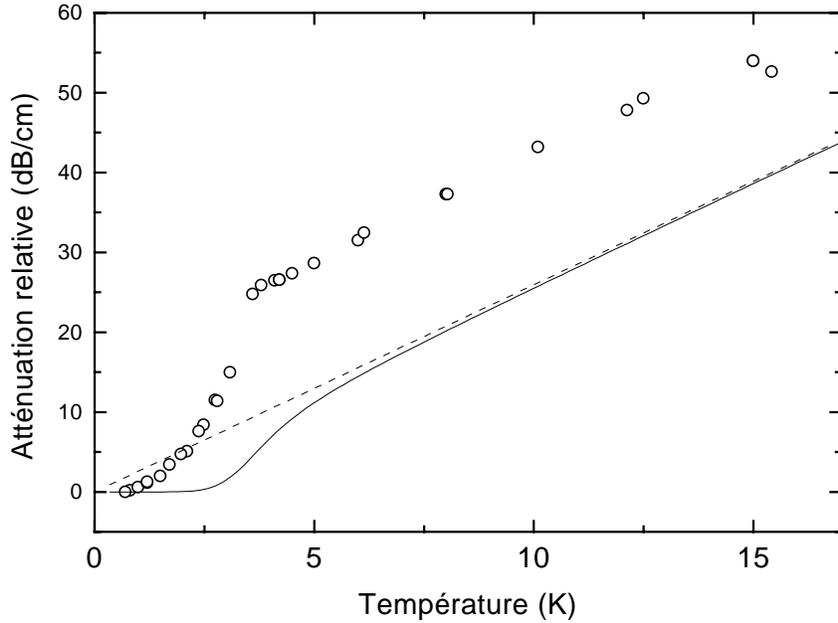


FIG. 4.5 – Variation de l’atténuation acoustique entre 0K et 15K dans i-AlCuFe (agrandissement de la figure 4.3). Les courbes en traits pointillés et pleins sont obtenues à partir de l’expression (4.3) avec $V_{max}/k_B = 200\text{K}$ et respectivement $V_{min}/k_B = 0\text{K}$ et $V_{min}/k_B = 20\text{K}$.

(1978)). Plusieurs autres modèles, dont le modèle des *potentiels mous* et le modèle de *tunneling incohérent* évoqués dans la section 1.6.1, ont été proposés. Ici encore, il nous manque les mesures expérimentales de la variation de l’effet avec la fréquence pour valider un modèle par rapport à un autre. Finalement, il faut considérer ce modèle des processus activés comme une première approche qui nous sert simplement à évaluer la contribution non-tunnel à la variation de l’atténuation.

Connaissant K et τ_0 , on a tracé sur la figure 4.5 l’atténuation due aux processus activés donnée par l’expression (4.3). La courbe en pointillés correspond aux paramètres $V_{max}/k_B = 200\text{K}$ et $V_{min}/k_B = 0\text{K}$. On voit qu’en dessous de 2K, cette contribution serait plus grande que l’atténuation mesurée. Il est donc probable que la distribution des barrières est limitée aux basses énergies. Par exemple, en prenant $V_{min}/k_B = 20\text{K}$, on obtient la courbe en trait plein qui s’accorde mieux avec les mesures à basse température. Le point important est que, dans tous les cas, la contribution des processus activés seule ne rend pas compte de toute l’atténuation acoustique observée.

Détermination des paramètres \bar{P} et γ

L'analyse précédente montre qu'un autre processus doit intervenir dans l'atténuation acoustique, en plus des processus activés. Autrement dit, l'atténuation acoustique mesurée l_{tot}^{-1} peut s'écrire $l_{tot}^{-1} = l^{-1} + l_a^{-1}$ où l_a^{-1} est la contribution (4.3) des processus activés et l^{-1} est la contribution supplémentaire. On ne connaît pas précisément la variation de l_a^{-1} à basse température, mais à partir de la figure 4.5, on peut imaginer qualitativement le comportement de l^{-1} . Cette contribution varie rapidement à basse température suivant une loi approximativement en T^3 puis devient indépendante de la température à plus haute température. La température du changement de régime est sensiblement la même que pour l'atténuation globale l_{tot}^{-1} , soit $T_m = 3.6K$.

Le comportement que nous venons de décrire est exactement celui prévu pour l'atténuation acoustique due à la relaxation des états tunnel par les phonons. Comme on ne connaît pas précisément l^{-1} , il est difficile de faire un ajustement avec les expressions (1.92) et (1.94). On peut cependant évaluer l^{-1} au-dessus de T_m à environ 15dBcm^{-1} . Avec cette valeur et l'expression (1.94), on trouverait un paramètre de couplage $\bar{P}\gamma_t^2$ environ 10 fois plus grand que celui obtenu par les mesures de vitesse acoustique en dessous de $1K$. Il est habituel de trouver une différence dans ce sens entre les paramètres de couplages déduits des mesures de vitesse et de l'atténuation, mais elle ne dépasse généralement pas un facteur 2 ou 3. Nous ne comprenons pas bien une telle différence mais il faut à nouveau noter que ces estimations dépendent beaucoup de la contribution l_a^{-1} qui est incertaine, en particulier en dessous de $4K$, c'est-à-dire en dehors de la zone linéaire. Il serait ici important de réaliser une expérience à basse fréquence, par exemple par la méthode des lames vibrantes, afin de séparer les contributions de la relaxation tunnel et des processus activés.

Si la contribution l^{-1} est mal déterminée, on peut quand même obtenir des informations à partir de la température de changement de régime T_m qui est, elle, bien définie. En effet, dans le modèle des états tunnel, la température T_m est donnée par la condition

$$\omega\tau_{min}(2k_B T_m) \simeq 1 \quad (4.6)$$

où $\tau_{min}(E)$ est le temps de relaxation d'un état tunnel associé à un double puits symétrique dans le cas du processus de relaxation à un phonon. Compte tenu de l'expression (1.39) de τ_{min} et de $v_l \gg v_t$, on obtient

$$\tau_{min}^{-1}(2k_B T_m) \simeq \gamma_t^2 \frac{8k_B^3 T_m^3}{\pi \rho \hbar^4 v_t^5} \coth(1) \quad (4.7)$$

et avec la condition (4.6) on déduit $\gamma_t = 0.2\text{eV}$. Avec cette valeur de la constante de couplage état tunnel-phonon, et la valeur précédemment mesurée $\bar{P}\gamma_t^2$, on obtient aussi la densité d'états moyenne des états tunnel $\bar{P} = 2.1 \times 10^{45}\text{J}^{-1}\text{m}^{-3}$. Berret et Meissner (1988) ont réalisé une revue des résultats obtenus par différents auteurs dans 18

amorphes non-métalliques. Les valeurs de γ_t y sont comprises entre 0.13 et 0.92eV et les densités d'états \overline{P} entre 0.4×10^{45} et $2.8 \times 10^{45} \text{J}^{-1} \text{m}^{-3}$. Les valeurs que nous avons obtenues dans i-AlCuFe sont donc tout à fait comparables à celles mesurées dans ces matériaux amorphes.

Il est important de souligner que la détermination de \overline{P} et γ_t séparément n'est possible dans notre échantillon que parce que la relaxation semble s'effectuer par les phonons. C'est une situation tout à fait exceptionnelle pour un matériau qui est conducteur. En effet, dans les amorphes métalliques, la relaxation des états tunnel s'effectue par les électrons, c'est donc une constante de couplage état tunnel-électron qui intervient dans τ_{min} et la méthode utilisée précédemment ne s'applique plus². Cette différence entre notre échantillon quasicristallin et les amorphes métalliques, qui ont par ailleurs une variation de la vitesse acoustique très similaire, s'explique peut-être par la valeur élevée de la résistivité dans le quasicristal. La localisation des électrons dans ce dernier pourrait être suffisante pour que le processus de relaxation des états tunnel par les électrons devienne moins efficace que celui par les phonons.

4.5 Conclusion

Nous avons étudié les variations des propriétés acoustiques, vitesse et atténuation ultrasonores, en fonction de la température dans un échantillon monograin i-AlCuFe entre 40mK et 30K. Les diagrammes de diffraction de neutrons de l'échantillon montre qu'il possède une symétrie icosaédrique parfaite, sans désordre de phasons.

Les variations de la vitesse acoustique sont similaires à celles d'un matériau amorphe. En particulier, en dessous de 1K, elles s'expliquent bien par la présence d'états tunnel avec un paramètre de couplage comparable à ceux des amorphes métalliques. Ces résultats ne sont pas modifiés sous champ magnétique. Les états tunnel observés sont donc bien d'origine élastique.

La variation de l'atténuation acoustique est, elle aussi, similaire à celle des amorphes. Il semble qu'elle résulte de la somme de deux contributions : une contribution de processus thermiquement activés qui domine à haute température et une contribution de la relaxation des états tunnel par les phonons prépondérante à basse température. La contribution tunnel est étonnamment élevée par rapport à ce que l'on attend d'après les mesures de vitesse acoustique mais sa variation est bien celle prévue par le modèle. Pour séparer ces deux contributions, il faudrait réaliser une expérience à basse fréquence. La température de changement de régime de relaxation tunnel étant bien définie, nous avons quand même pu déterminer séparément les paramètres \overline{P} et γ_t . Ils sont comparables à ceux trouvés dans les amorphes. Le fait que la relaxation s'effectue par les phonons,

²En utilisant, des amorphes supraconducteurs, on peut extraire une valeur de densité d'états n_0 des mesures de capacité calorifique. Cependant on est alors confronté au problème du lien entre ce n_0 et \overline{P} comme on l'a souligné à la section 1.3.

comme dans les amorphes isolants, est une différence notable par rapport aux amorphes métalliques. Nous l'attribuons à la forte résistivité de notre échantillon. Pour ce point, il serait intéressant d'étudier la relaxation tunnel dans les quasicristaux très résistifs i-AlPdRe.

Mentionnons deux autres études acoustiques récentes dans des échantillons mono-grains de phase quasicristalline parfaite :

- Thompson *et al.* (2000) ont étudié la conductivité thermique et les propriétés acoustiques basse fréquence (90kHz) d'un échantillon i-AlPdMn. Nous avons déjà vu que la conductivité thermique était comparable à celle d'un amorphe (voir section 3.5.2). Les mesures de vitesse acoustique et de friction interne sont en très bon accord avec l'étude haute fréquence de Vernier *et al.* (1993). Elles montrent l'existence d'états tunnel avec une constante de couplage $\overline{P}\gamma_t^2 = 2.8 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$. A la différence de nos résultats, la relaxation des états tunnel s'effectue ici par les électrons comme pour les amorphes métalliques.
- Sterzel *et al.* (2000) ont mesuré la vitesse acoustique d'ondes longitudinales de fréquence 62MHz dans un échantillon mono-grain i-ZnMgY. A basse température ($T < 2\text{K}$), la vitesse acoustique croît avec le logarithme de la température jusqu'à environ 2K et est analysée avec le modèle des états tunnel. Les auteurs ne prennent en compte que les processus résonants et trouvent un paramètre de couplage $\overline{P}\gamma_t^2 = 4.55 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$, intermédiaire un amorphe métallique et un amorphe isolant. Les mesures d'atténuation ne sont pas montrées mais leur description semble compatible avec une relaxation des états tunnel par les électrons comme dans i-AlPdMn (il faudrait donc multiplier par un facteur 2 la valeur de $\overline{P}\gamma_t^2$).

Avec ces études acoustiques sur les phases quasicristallines parfaites i-AlPdMn, i-AlCuFe, i-ZnMgY et les études de conductivité thermique présentées à la section 3.5.2, il semble à présent établi que les quasicristaux parfaits possèdent des états tunnel élastiques comparables à ceux des amorphes.

Chapitre 5

États tunnel et quasicristaux imparfaits

5.1 Le paradoxe des quasicristaux imparfaits

Nous avons montré au chapitre précédent que les phases quasicristallines parfaites possèdent des états tunnel avec une densité d'états comparable à celle des amorphes. Connaissant ces résultats récents, il est intéressant de revenir sur les premières études acoustiques de Birge *et al.* (1987) et VanCleve *et al.* (1990). Rappelons que ces auteurs ont étudié des phases quasicristallines métastables ou stables imparfaites comme i-AlCuLi et qu'ils concluent selon les échantillons soit à l'absence d'états tunnel soit à leur présence mais avec une densité d'états très faible (voir section 4.1). On serait donc tenter d'en déduire que les phases quasicristallines qui ont l'ordre à longue distance le meilleur possède plus d'états tunnel que les phases quasicristallines moins bien ordonnées !

A partir de ce que l'on connaît des états tunnel dans la matière désordonnée, ceci est pour le moins paradoxal. Rappelons que l'irradiation par neutrons d'un cristal de quartz conduit à des distorsions de la matrice cristalline et à l'apparition d'états tunnel alors que l'échantillon n'en possédait pas avant irradiation (Vanelstraete et Laermans (1990), Classen *et al.* (1999)). De même la création de défauts dans un cristal de silicium par implantation d'ions provoque l'apparition d'états tunnel (Liu *et al.* (1998)). A l'inverse en recuisant un cristal de quartz préalablement irradié, on diminue la densité d'états tunnel (Keppens *et al.* (1990)).

A ce stade il paraît important de reprendre en détails l'étude des états tunnel dans les quasicristaux imparfaits. Il faut premièrement vérifier qu'ils possèdent effectivement peu d'états tunnel. Si c'est bien le cas, il faut comprendre quelle est la différence fondamentale entre un quasicristal imparfait et un quasicristal parfait qui explique la disparition des états tunnel. Avec les quasicristaux imparfaits, il semble que nous ayons une bonne

opportunité pour améliorer notre connaissance de la nature microscopique des états tunnel.

5.2 Choix des échantillons

La phase quasicristalline i-AlCuLi est particulièrement bien adaptée pour notre étude. C'est une phase *imparfaite* qui présente des distorsions par rapport à la symétrie icosaédrique parfaite. C'est une phase stable. On peut donc l'obtenir par refroidissement lent contrairement aux phases métastables. On peut ainsi espérer obtenir des échantillons qui ne présentent pas trop de défauts structuraux gelés qui pourraient être responsables d'un comportement extrinsèque de type amorphe. De plus, on peut recuire les échantillons pour améliorer leur qualité structurale. C'est aussi cette phase qui a été étudiée à basse fréquence par Birge *et al.* (1987). Nous disposerons ainsi d'un élément de comparaison pour les résultats de nos expériences ultrasonores.

5.2.1 Une expérience à basse fréquence dans i-AlLiCu

L'étude de Birge *et al.* (1987) sur i-AlCuLi nous intéresse tout particulièrement car c'est la seule étude acoustique où plusieurs échantillons de la même phase, avec des qualités structurales différentes, sont comparés. C'est exactement ce type de travail que nous voulons réaliser ici. Les résultats de cette étude vont donc nous guider pour choisir nos échantillons.

Birge *et al.* ont étudié un monocristal de la phase cubique approximante R-Al₅CuLi₃ élaborée par solidification lente, un ruban poly-grains de la phase icosaédrique i-AlCuLi obtenu par hypertrempe sur une roue et un mono-grain de la phase icosaédrique obtenu par la méthode de Bridgman (méthode du gradient). Apparemment aucun des échantillons n'a subi de traitement thermique ultérieur. Rappelons qu'ils trouvent des états tunnel dans tous ces échantillons avec un paramètre de couplage qui croît du cristal au mono-grain quasicristallin et finalement au ruban poly-grains. D'après les déplacements des pics de Bragg sur les clichés de diffraction de rayon X, les auteurs suggèrent que l'amplitude du champ de phasons est plus grande dans le ruban poly-grains que dans le mono-grain i-AlCuLi. Ils associent alors les états tunnel observés au champ de phasons. Nous avons déjà souligné que cette conclusion est mise en défaut au moins dans les phases stables qui ne présentent pas de champ de phasons.

On peut finalement formuler deux hypothèses. Soit la phase i-AlCuLi ne se comporte pas comme les phases stables i-AlPdMn ou i-AlCuFe, c'est-à-dire qu'un quasicristal i-AlCuLi idéal sans champ de phasons ne comporterait pas d'états tunnel. Ceci pourrait être dû à une différence de structure, par exemple liée au fait que le quasicristal i-AlCuLi se décrit dans une maille 6D cubique simple alors que les quasicristaux stables sont décrits dans une maille cubique face centrée. Soit la différence observée entre le

ruban et le mono-grain i-AlCuLi par Birge *et al.* (1987) n'est pas due uniquement à la différence d'amplitude du champ de phasons entre les deux échantillons. Il faut noter ici que les deux échantillons ont été élaborés par des techniques différentes. En particulier l'échantillon obtenu par hypertrempe contient probablement beaucoup de défauts de structure autres que les champs de phasons, avec éventuellement des phases parasites. Il contient aussi des joints de grains contrairement à l'échantillon mono-grain.

Afin d'élucider le lien entre qualité structurale et états tunnel, nous voulons aussi étudier des échantillons quasicristallins avec des qualités structurales différentes. Afin de limiter les difficultés d'interprétations et sachant que l'on peut améliorer la qualité d'un échantillon par recuit, nous avons préféré étudier des échantillons préparés exactement dans les mêmes conditions et qui ne diffèrent que par leur traitement thermique.

Nous avons aussi voulu étudier un échantillon approximant cubique R-AlLiCu. Rappelons que la phase cristalline R-AlCuLi est l'approximant d'ordre 1 de la phase icosaédrique i-AlCuLi. Sa structure atomique est représentée sur la figure 3.10. Les phases approximantes jouent toujours un rôle important dans les études sur les quasicristaux. Par comparaison avec la phase quasicristalline, on peut savoir si l'effet résulte de l'arrangement atomique local ou de l'ordre à plus longue distance. Mais surtout, pour la question plus générale du lien entre états tunnel et désordre, la présence d'états tunnel dans cette phase cristalline, même avec une très faible densité d'états, est surprenante. En effet, rappelons qu'il est généralement admis qu'un cristal sans défauts extrinsèques ne doit pas contenir d'états tunnel, ceux-ci n'étant présents que dans les matériaux désordonnés pour lesquels c'est justement le désordre qui permet l'existence de configurations énergétiquement équivalentes et donc le tunneling. Le paramètre de couplage $\overline{P}\gamma^2$ trouvé par Birge *et al.* étant très faible, il pourrait être dû à des impuretés ou à un désordre extrinsèque. Si les états tunnel observés dans R-AlCuLi sont extrinsèques, on peut espérer voir des différences en étudiant d'autres échantillons provenant d'autres sources.

5.2.2 Préparation des échantillons

Tous nos échantillons de l'alliage Al-Li-Cu ont été préparés au Centre de Recherche Péciney de Voreppe par C. Degand, au cours de sa thèse effectuée dans l'équipe de K. Wang et P. Garoche, suivant la méthode élaborée par Dubost *et al.* (1986). L'alliage de départ Al-Li-Cu est premièrement fondu dans un moule en graphite à 690 ° C puis il est refroidi très lentement jusqu'à la température ambiante. Le lingot est alors cassé. C'est en fait une géode dont les surfaces intérieures libres sont formées de dendrites. Le choix de la composition de l'alliage de départ est délicat car la fusion de la phase icosaédrique est non-congruente. C'est la phase cristalline R-Al₅CuLi₃ qui se forme préférentiellement et donc que l'on obtient le plus facilement. Mais pour un bon choix de la composition de départ, on peut aussi obtenir la phase icosaédrique i-Al₆LiCu₃. Les dendrites ont alors un aspect spectaculaire, ce sont des empilements de grains de morphologie triacontaédrique

et de taille $\sim 0.1\text{mm}$. Cette morphologie de croissance est inédite dans les alliages cristallins classiques. Pour plus de détails sur la croissance de cette phase quasicristalline on pourra se reporter à la thèse de Degand (1992).

Pour l'étude de la phase quasicristalline, deux échantillons ont été prélevés mécaniquement dans la couche interne du même lingot. L'un d'eux a ultérieurement été recuit à 570°C pendant plusieurs jours. Pour éviter toute perte de l'alliage en lithium, le recuit a été effectué sous une pression de 50 bars d'hélium. Des expériences de diffraction de rayons X sur poudre ont été réalisées sur les deux échantillons, recuit et non-recuit. L'analyse des spectres obtenus montre qu'il s'agit bien de la phase icosaédrique. Pour les deux échantillons on trouve en plus une petite contribution de la phase cfc d'aluminium mais aucune trace d'autres phases parasites.

Au laboratoire, nous avons préparé ces deux échantillons pour l'expérience acoustique. Les deux échantillons ont été coupés en forme de parallélépipèdes rectangles. La distance entre les faces qui reçoivent les transducteurs est de 9mm et 7mm, respectivement pour l'échantillon non-recuit et recuit. Ces échantillons sont poly-grains et c'est donc une réponse acoustique moyennée sur différentes orientations que nous observons. Rappelons cependant que les propriétés élastiques de la phase i-AlCuLi sont isotropes (Reynolds *et al.* (1990), Goldman *et al.* (1992)), comme toutes les phases icosaédriques et donc ceci n'est pas gênant pour l'interprétation.

L'échantillon de la phase R-AlCuLi a été prélevé sur un autre lingot. Le diagramme de poudre de cet échantillon ne révèle que la phase cubique avec un paramètre de maille 1.39nm en accord avec Audier *et al.* (1988). L'échantillon initial présentait plusieurs gros grains. Nous avons pu en isoler un et le couper approximativement sous forme d'un cube d'arrête 5mm. On a vérifié qu'il s'agissait bien d'un mono-cristal en réalisant plusieurs clichés de diffraction sur un montage de Laue en réflexion. Les clichés réalisés en différents points d'une même face se superposent et ceux réalisés sur des faces opposées se correspondent parfaitement. L'analyse des courbes de dispersion obtenues par diffusion inélastique de neutrons montre que cette phase peut être considérée comme isotrope du point de vue de l'élasticité (Audier *et al.* (1988)). Ceci rend donc inutile l'orientation de l'échantillon.

5.3 Variations de la vitesse acoustique

5.3.1 Échantillon approximant

L'échantillon approximant $\text{R-Al}_5\text{CuLi}_3$ a été étudié pour des ondes longitudinales et transverses. Toutes les mesures avec des ondes longitudinales, dans cet échantillon, ont été réalisées par N. Vernier (non publiées). Les ondes longitudinales étaient produites par des transducteurs LiNbO_3 de fréquence fondamentale 30MHz. Nous avons complété ces mesures par l'étude de la propagation des ondes transverses. Pour cela, on a remplacé

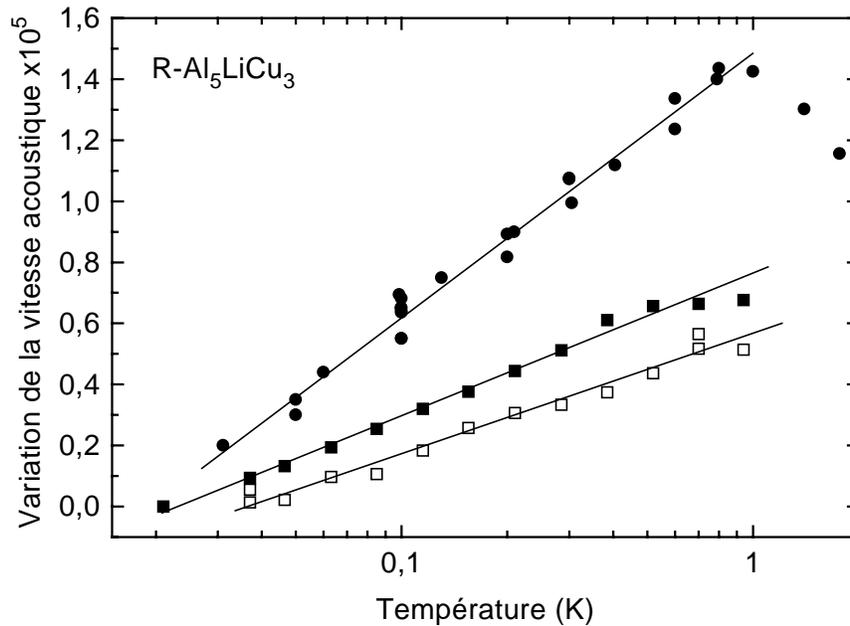


FIG. 5.1 – Variation relative de la vitesse acoustique dans l'échantillon cristallin R-Al₅CuLi₃ à basse température. (●) Ondes transverses 204MHz. (□) Ondes longitudinales 222MHz. (■) Ondes longitudinales 420MHz. L'ordonnée à l'origine des courbes est arbitraire.

les transducteurs précédents par des quartz piézo-électriques de coupe AC de fréquence fondamentale 70MHz. Entre les deux expériences, seule la polarisation des ondes est donc modifiée, la direction de propagation reste, elle, inchangée.

Basses températures

La figure 5.1 représente les variations relatives de la vitesse acoustique pour les deux polarisations aux basses températures. La vitesse croît avec le logarithme de la température depuis les plus basses températures jusqu'à un maximum situé à environ 0.9K pour les ondes transverses et approximativement 0.7-0.8K pour les ondes longitudinales.

Les droites sur la figure 5.1 sont les meilleurs ajustements logarithmiques des données expérimentales en-dessous de 0.8K pour les ondes transverses et en-dessous de 0.6K pour les ondes longitudinales. Les pentes des droites correspondant aux données à 420MHz et 222MHz pour les ondes longitudinales sont très légèrement différentes mais cette différence reste inférieure aux incertitudes expérimentales. Avec notre précision, on ne note donc pas de variations significatives de la pente logarithmique avec la fréquence. C'est ce que l'on attend si la variation de la vitesse est due aux états tunnel.

La phase R-AlCuLi ayant un comportement de métal classique avec une conductivité qui augmente à basse température (Kimura *et al.* (1989)), nous utilisons l'expression

$$\frac{\Delta v_i}{v_i} = \frac{1}{2} C_i \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad \text{avec} \quad C_i = \frac{\overline{P}\gamma_i^2}{\rho v_i^2}. \quad (5.1)$$

pour analyser nos résultats. Cette expression tient compte à la fois des processus résonants et de relaxation par les électrons des états tunnel. Nous obtenons alors les pentes $C_l = 0.36 \times 10^{-5}$ et $C_t = 0.75 \times 10^{-5}$. Connaissant la masse volumique de la phase cubique $\rho = 2464 \text{kg.m}^{-3}$ d'après Audier *et al.* (1988) et ayant mesuré les vitesses acoustiques $v_l = 6600 \text{m.s}^{-1}$ et $v_t = 4090 \text{m.s}^{-1}$ à 4K, nous en déduisons les paramètres de couplage $\overline{P}\gamma_l^2 = 0.38 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$ et $\overline{P}\gamma_t^2 = 0.31 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$. Pour comparaison, dans un amorphe typique *a*-PdSi, on trouve avec la même technique $\overline{P}\gamma_l^2 = 6.4 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$ et $\overline{P}\gamma_t^2 = 3.8 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$ (Bellissa et Bethoux (1977)), c'est-à-dire des valeurs plus d'un ordre de grandeur supérieures à celles obtenues dans R-AlCuLi.

Dans les expériences de lames vibrantes, ce n'est pas directement la vitesse acoustique qui est mesurée mais une vitesse déduite du module d'Young $v_E = \sqrt{E/\rho}$ où E est le module d'Young du matériau (pour ces techniques, voir par exemple Esquinazi et K nig (1998)). La comparaison de nos résultats avec ceux de Birge *et al.* (1987) n'est donc pas immédiate. Cependant, ces différentes vitesses sont reliées par

$$v_E = v_t \left(3 - \frac{v_t^2}{v_l^2 - v_t^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.2)$$

On en déduit l'expression reliant les variations de vitesse

$$\frac{\delta v_E}{v_E} = (1 - \alpha) \frac{\delta v_t}{v_t} + \alpha \frac{\delta v_l}{v_l} \quad (5.3)$$

où

$$\alpha = \frac{v_t^2 v_l^2}{(v_l^2 - v_t^2)^2 \left(3 - \frac{v_t^2}{v_l^2 - v_t^2} \right)}. \quad (5.4)$$

Compte tenu des vitesses acoustiques mesurées dans notre échantillon, on calcule $\alpha = 0.43$. De plus, comme on connaît les variations de vitesse pour les ondes acoustiques transverses et longitudinales, on a accès au rapport des pentes $C_l/C_t = 0.48$. Finalement, on peut calculer la valeur de la pente pour des ondes longitudinale C_l^E qui correspondrait à la pente C_E tirée des expériences de lame vibrante dans R-AlCuLi par

$$C_l^E \simeq 0.62 C_E. \quad (5.5)$$

Les résultats de Birge *et al.* (1987) conduiraient alors à $C_l^E = 0.12 \times 10^{-5}$ d'après les mesures de vitesse et $C_l^E = 0.31 \times 10^{-5}$ d'après les mesures de friction interne

(cette dernière valeur est obtenue en analysant le plateau sur la friction interne avec l'expression (1.94)). Ces valeurs sont légèrement inférieures à celle obtenue dans nos expériences haute-fréquence ($C_l = 0.36 \times 10^{-5}$), mais restent en bon accord. Il faut noter que les fréquences de travail dans ces deux méthodes sont très différentes, ici elles sont dans un rapport 10^5 . C'est donc plutôt la très faible dépendance des résultats par rapport à la fréquence qu'il faut souligner. Ceci est en accord avec le modèle des états tunnel qui ne prévoit pas de dépendance en fréquence de la variation logarithmique.

Hautes températures

Les variations de la vitesse acoustique au-dessus du maximum sont représentées sur la figure 5.2. On trouve un comportement similaire pour les ondes transverses et longitu-

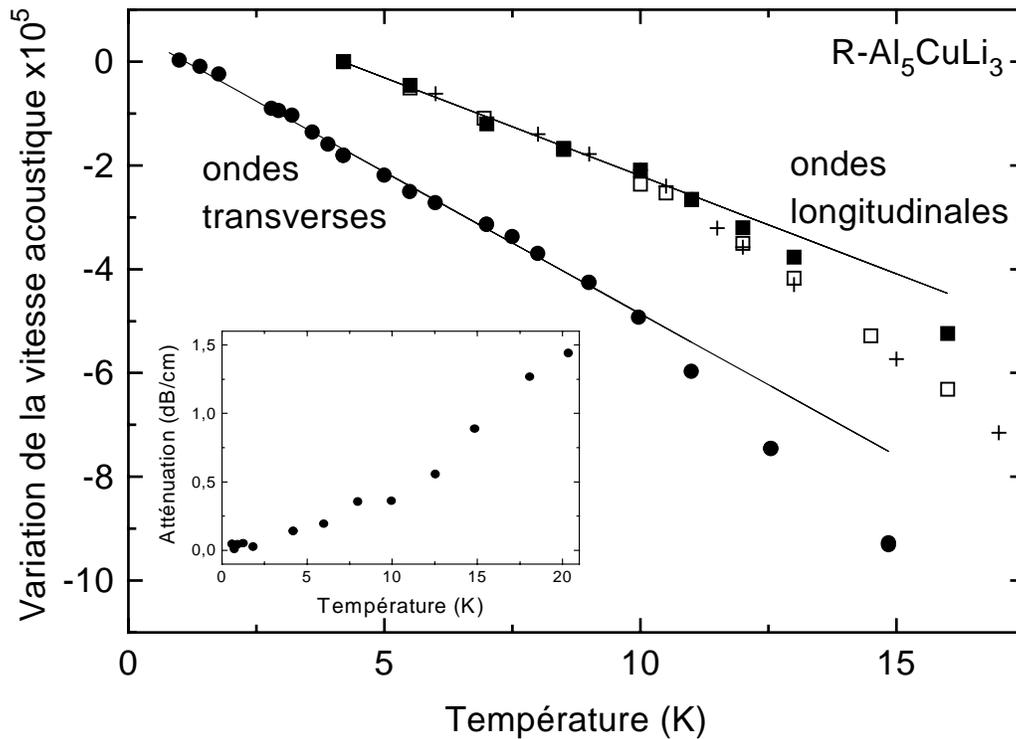


FIG. 5.2 – Variation relative de la vitesse acoustique dans l'échantillon R-Al₅CuLi₃ à haute température. Ondes transverses 204MHz (●). Ondes longitudinales 160MHz (+), 222MHz (□) et 420MHz (■). En encart on a représenté la variation relative de l'atténuation pour les ondes transverses à 204MHz.

dinales. La vitesse acoustique commence par décroître approximativement linéairement jusqu'à environ 10K. Pour les ondes acoustiques longitudinales, on dispose de mesures à différentes fréquences, 160MHz, 222MHz et 420MHz. Pour cette gamme de fréquence, on n'observe pas de variation de la pente avec la fréquence. Au-dessus de 10K, la décroissance est plus rapide et les mesures commencent à dépendre de la fréquence.

En encart, on a représenté la variation relative de l'atténuation pour les ondes longitudinales à 204MHz. La courbe montrée ici est représentative de l'ensemble de nos mesures de l'atténuation acoustique dans l'échantillon approximant ainsi que dans les échantillons quasicristallins. Avec notre sensibilité, environ $0.2\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour ces expériences, nous n'observons aucun effet significatif en dessous de 4K. Comme on n'a pas accès à la valeur absolue de l'atténuation, on ne peut rien déduire de ces résultats. C'est pourquoi nous ne présentons ici que nos mesures de variations de vitesse acoustique. Au-dessus de 4K, on note une très légère augmentation de l'atténuation. A 10K, un net changement de régime intervient. L'atténuation croît plus fortement et à peu près linéairement avec la température. Cette variation dépend de la fréquence. Au-dessus de 10K, il semble donc que d'autres phénomènes, probablement thermiquement activés, interviennent. Ces phénomènes sont sûrement aussi responsables du changement de régime à 10K sur la vitesse acoustique.

Revenons à présent sur les variations de la vitesse acoustique en dessous de 10K. Nous avons déjà signalé qu'une décroissance linéaire en température, faiblement dépendante de la fréquence, est une caractéristique des amorphes même si elle n'est pas très bien comprise. Il est donc particulièrement intéressant de la retrouver dans cet échantillon cristallin qui possède, par ailleurs, aussi des états tunnel. Les pentes de ces variations linéaires sont respectivement $\beta_t = -5.5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ et $\beta_l = -3.8 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$. On note deux différences importantes par rapport aux matériaux amorphes. Premièrement les pentes précédentes sont un ordre de grandeur plus faibles que celles trouvées dans les amorphes (voir la discussion à la section 4.4.1). Et deuxièmement la variation linéaire a lieu sur une plage de température très limitée. En effet, habituellement elle s'étend au moins jusqu'à 30K (White et Pohl (1996a)). Dans les amorphes et les cristaux désordonnés, il semble exister une corrélation entre l'amplitude des pentes C à basses températures et β à hautes températures (White et Pohl (1996a)). Nos résultats dans R-AlCuLi où C et β sont simultanément très faibles s'accordent bien avec ces observations.

Finalement, l'échantillon approximant présente des propriétés acoustiques de type amorphe mais beaucoup moins prononcées que pour un matériau réellement amorphe. L'accord quantitatif avec les résultats à basse fréquence de Birge *et al.* (1987) sur un échantillon différent suggère que ce comportement est intrinsèque. On peut alors se demander si la présence d'états tunnel dans ce matériau est due à sa structure locale particulière qui ressemble à celle des quasicristaux ou bien s'il suffit qu'un cristal possède une maille suffisamment grande pour qu'il existe des états tunnel. Dans ce cas, il faudrait admettre que les états tunnel ne sont pas spécifiques à la matière amorphe. Nous reviendrons sur ce point dans la deuxième partie.

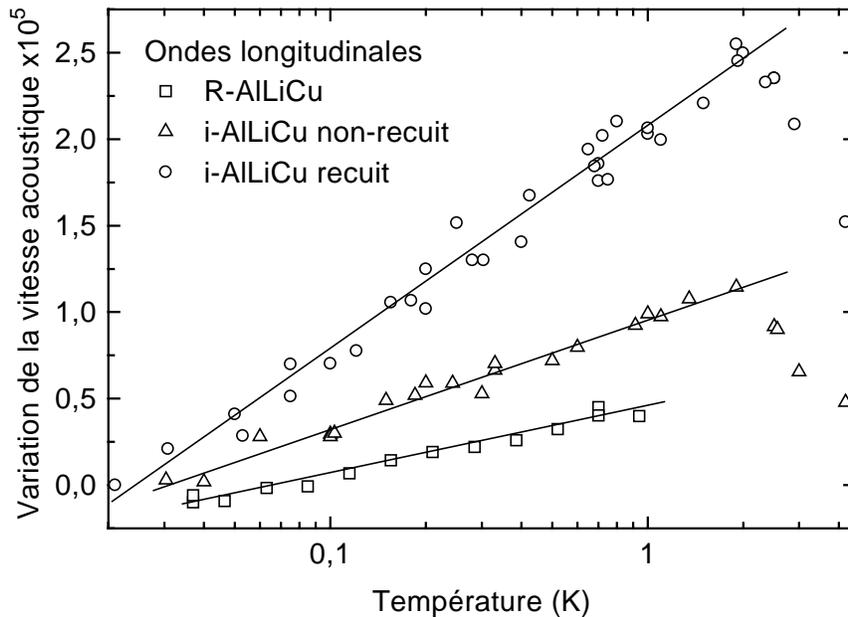


FIG. 5.3 – Variation relative de la vitesse acoustique pour des ondes longitudinales à basse température. (○) Échantillon quasicristallin $i\text{-Al}_6\text{CuLi}_3$ recuit à 90MHz. (△) Échantillon quasicristallin $i\text{-Al}_6\text{CuLi}_3$ non recuit à 160MHz. (□) Échantillon approximant $\text{R-Al}_5\text{CuLi}_3$ à 222MHz (voir figure 5.1) pour comparaison. Les courbes sont translattées arbitrairement selon l'axe des vitesses.

5.3.2 Échantillons quasicristallins

Les échantillons quasicristallins $i\text{-Al}_6\text{CuLi}_3$ recuit et non recuit n'ont été étudiés que pour des ondes longitudinales. Pour les générer, on a utilisé des transducteurs piézo-électriques LiNbO_3 de fréquence fondamentale 30MHz.

Basses températures

Les variations de la vitesse acoustique à basse température obtenues dans les échantillons quasicristallins sont représentées sur la figure 5.3. Pour comparaison, nous avons aussi reproduit sur la même figure la variation de la vitesse des ondes longitudinales dans l'approximant cubique R-AlCuLi .

Le comportement de la vitesse acoustique dans les deux échantillons quasicristallins est ici aussi celui attendu dans le modèle des états tunnel. Nos mesures d'atténuation sont malheureusement trop imprécises pour savoir si la relaxation des états tunnel s'effectue par les phonons ou par les électrons. Cependant, Birge *et al.* concluent, d'après

leurs mesures de la friction interne à basse fréquence, que la relaxation s'effectue par les électrons. Ceci s'accorde aussi avec le fait que la résistivité de ces quasicristaux imparfaits est relativement faible (voir figure comparative 3.14). Compte tenu de ces arguments, nous prendrons en compte les processus de relaxation par les électrons pour analyser nos mesures de vitesse acoustique à basse température. L'ajustement des courbes expérimentales avec l'expression (5.1) fournit les pentes $C_l = 0.55 \times 10^{-5}$ pour l'échantillon non recuit et $C_l = 1.12 \times 10^{-5}$ pour l'échantillon recuit. A partir de ces pentes on peut calculer les paramètres de couplage $\overline{P}\gamma_l^2$. Pour cela, nous utilisons les vitesses acoustiques mesurées par Reynolds *et al.* (1990), $v_l = 6400\text{m.s}^{-1}$ et $v_t = 3800\text{m.s}^{-1}$. Compte tenu de la faible différence de composition des phases cubique R et icosaédrique, nous utilisons pour les échantillons quasicristallins, la masse volumique de la phase R qui a été mesurée précisément. Les valeurs des pentes et des constantes de couplage ainsi calculées sont regroupées dans la table 5.1.

Pour comparer nos résultats à ceux de Birge *et al.* (1987), nous procédons comme précédemment pour la phase approximante, en utilisant l'expression (5.3). Ici on a $\alpha = 0.34$ mais on ne connaît pas le rapport C_t/C_l . L'ordre local dans la phase approximante étant proche de celui de la phase quasicristalline, il paraît raisonnable de prendre pour cette dernière le même rapport des potentiels de déformation γ_l/γ_t que pour l'approximant. Avec ce rapport, nous calculons $C_t/C_l = (\gamma_t^2/\gamma_l^2)(v_l^2/v_t^2)$ où v_l et v_t sont les vitesses acoustiques pour la phase i-AlCuLi. On peut alors calculer les valeurs des pentes C_l qui correspondraient aux mesures C_E de Birge *et al.* (1987) pour les échantillons quasicristallins i-AlCuLi poly-grains et mono-grain. Ces valeurs ainsi que celles pour la phase R sont données dans la table 5.2. On notera le très bon accord entre la pente C_l que nous avons obtenue dans l'échantillon non recuit et celle déduite des données de Birge *et al.* pour le ruban poly-grains qui n'a pas non plus subi de traitement thermique. En revanche, notre échantillon poly-grains recuit présente une pente C_l beaucoup plus grande que celles obtenues par ces auteurs dans l'ensemble dans leurs échantillons.

Avant de tirer des conclusions de ces mesures, il faut se demander quel est le rôle des joints de grains. Ces zones de matière désordonnée sont en effet une source potentielle d'états tunnel. Notons \overline{P} la densité d'états tunnel mesurée et \overline{P}^* la densité éventuelle d'états tunnel dans les joints de grains. Si les états tunnel observés proviennent effectivement des joints de grains, ces deux quantités sont reliées par $\overline{P} = x\overline{P}^*$ où x est la fraction volumique des joints de grains dans l'échantillon. Le paramètre de couplage mesuré serait alors $x\overline{P}^*\gamma^2$. Wang *et al.* (1998) ont observé des échantillons poly-grains quasicristallins préparés exactement dans les mêmes conditions que ceux étudiés ici en utilisant des faisceaux d'ions focalisés. Sur leurs images, les joints de grains ne sont pas très bien résolus. Ils apparaissent sous forme de lignes de fort contraste dont l'épaisseur est de l'ordre de $1\mu\text{m}$. L'épaisseur réelle des joints de grains est probablement beaucoup plus faible et il faut considérer cette valeur comme une limite supérieure de leur épaisseur. D'autre part Wang *et al.* (1998) montrent que la taille des grains est de l'ordre de

	R-Al ₅ CuLi ₃	i-Al ₆ CuLi ₃	i-Al ₆ CuLi ₃ recuit
$C_t (\times 10^{-6})$	7.5	—	—
$\overline{P}\gamma_t^2 (\times 10^5 \text{ J.m}^{-3})$	3.1	—	—
$C_l (\times 10^{-6})$	3.6	5.5	11.2
$\overline{P}\gamma_l^2 (\times 10^5 \text{ J.m}^{-3})$	3.8	5.5	11.3
$\beta_t (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	-5.5	—	—
$\beta_l (\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	-3.8	-1.7	-5.6

TAB. 5.1 – Valeurs numériques des pentes *tunnel* C_i (voir expression (5.1)), des paramètres de couplage $\overline{P}\gamma_i^2$ et des pentes des variations linéaires β_i obtenus dans les 3 échantillons de l'étude.

	R-Al ₅ CuLi ₃ mono-cristal	i-Al ₆ CuLi ₃ mono-grain	i-Al ₆ CuLi ₃ poly-grains
$C_l (\times 10^{-6})$ (vitesse)	1.2	1.9	3.8
$C_l (\times 10^{-6})$ (friction interne)	3.1	4.1	6.5

TAB. 5.2 – Résultats des mesures basse fréquence ($\sim 1\text{kHz}$) de Birge *et al* (1987). Ces valeurs sont calculées avec l'expression (5.3) comme expliqué dans le texte.

0.1mm dans l'échantillon non recuit et qu'elle augmente dans l'échantillon recuit où les grains peuvent atteindre 0.5mm. Il faut se rappeler que les échantillons ont été élaborés par solidification lente, ce qui explique que les grains sont déjà relativement gros dans l'échantillon non-recuit (dans leur ruban poly-grains préparé par hypertrempe, Birge *et al.* rapportent des tailles de grains beaucoup plus faibles, entre 1 et $10\mu\text{m}$). Dans l'échantillon non recuit, la fraction volumique des joints de grains vaut donc au plus 1%. En prenant pour les joints de grains $\overline{P}^*\gamma_l^2 = 6.4 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$, c'est-à-dire le paramètre de couplage de l'amorphe métallique typique $a\text{-PdSi}$, les joints de grains ne peuvent être responsables qu'au plus d'une dizaine de pourcents du paramètre de couplage effectivement mesuré dans cet échantillon, $\overline{P}\gamma_l^2 = 0.55 \times 10^6 \text{ J.m}^{-3}$. Notons encore que cette estimation est probablement très surévaluée. Il faut aussi noter que l'effet du recuit ne peut pas s'expliquer si les états tunnel sont localisés uniquement dans les joints de grains.

En effet, lors du recuit la taille des grains augmentent donc x diminue. Or, on observe au contraire une augmentation très sensible du paramètre de couplage. En conclusion, la grande majorité états tunnel observés dans les échantillons poly-grains quasicristallins n'est pas due aux joints de grains.

D'après nos mesures de vitesse acoustique à basse température, on peut faire deux remarques.

- Premièrement, la variation logarithmique de la vitesse est plus forte dans les échantillons quasicristallins, recuit ou non, que dans la phase cubique approximante. Il apparaît donc que l'ordre quasicristallin est plus favorable à l'existence d'états tunnel que l'ordre cristallin de la phase approximante. Birge *et al.* (1987) concluaient qu'*il existe un mécanisme de désordre propre au quasicristaux*. On peut aussi voir les choses un peu différemment en soulignant qu'il existe déjà des états tunnel dans la phase approximante. L'arrangement atomique local étant similaire dans l'approximant et le quasicristal, il est raisonnable de penser que ce sont sensiblement les mêmes groupements d'atomes qui participent au tunneling dans les deux composés. Le tunneling de ces entités serait alors partiellement bloqué dans l'arrangement périodique alors qu'il pourrait se développer dans l'arrangement quasicristallin. Ma *et al.* (1987) ont montré par des mesures d'EXAFS sur la phase R et la phase icosaédrique que l'environnement local des atomes de cuivre présentait de légères distorsions dans la phase R par rapport à la phase quasicristalline. Ils attribuent ces distorsions à des *contraintes imposées par la périodicité*. On peut imaginer que des distorsions de ce type dissymétrisent dans la phase cristalline certaines configurations qui étaient quasiment dégénérées dans la phase quasicristalline, rendant ainsi difficile le tunneling.

- Deuxièmement, le traitement thermique des échantillons quasicristallins a une très forte influence sur le paramètre de couplage $\overline{P}\gamma_l^2$. Ce dernier est deux fois plus élevé dans l'échantillon recuit que dans l'échantillon non recuit. Ce comportement est tout à fait original. C'est exactement l'opposé à ce que l'on attend dans les matériaux amorphes ou les cristaux désordonnés. Par exemple, lorsque l'on recuit l'amorphe Zr_xCu_{1-x} en dessous de sa température de transition vitreuse, sa conductivité thermique à basse température augmente sensiblement, autrement dit le paramètre de couplage des états tunnel diminue (Grondy *et al.* (1983)). De même, en recuisant un cristal de quartz préalablement irradié, on observe une nette diminution du paramètre de couplage (Keppens *et al.* (1990)).

Le comportement observé ici pourrait *a priori* provenir de l'augmentation de la taille des grains. En effet, reprenons l'expression $\overline{P} = x\overline{P}^*$ où cette fois x est la fraction volumique des grains quasicristallins, \overline{P}^* est la densité d'états intrinsèque d'états tunnel dans la phase quasicristalline et \overline{P} est toujours la densité d'états effectivement mesurée. Le recuit conduit bien à une augmentation de x car la taille des grains augmente. Cependant, on a vu que x était déjà proche de 1 dans l'échantillon non recuit. On ne peut donc pas expliquer par cet argument l'augmentation d'un facteur 2 du paramètre

de couplage après recuit. Finalement, l'effet du recuit est bien intrinsèque à la matière quasicristalline.

D'après nos mesures, on ne peut pas attribuer l'augmentation du paramètre de couplage à \overline{P} ou γ_l séparément. Wang et Garoche (1997) ont mesuré la capacité calorifique entre 1.5K et 6K de deux échantillons i-AlCuLi, l'un recuit et l'autre non recuit. Ils trouvent que la composante linéaire en température de la capacité calorifique n'est pas modifiée par le recuit. On serait donc tenter d'en déduire que c'est γ_l qui varie et non \overline{P} . Il faut cependant faire deux remarques sur ces résultats. Premièrement le terme linéaire de la capacité calorifique mélange la contribution des états tunnel et la contribution électronique et ces deux contributions sont susceptibles d'être affectées par le recuit. Deuxièmement la température limite de ces expériences, 1.5K, est un peu élevée pour observer les états tunnel.

Hautes températures

La figure 5.4 montre les variations de la vitesse acoustique au-dessus de maximum pour les échantillons recuit et non recuit. Ces variations sont qualitativement très simi-

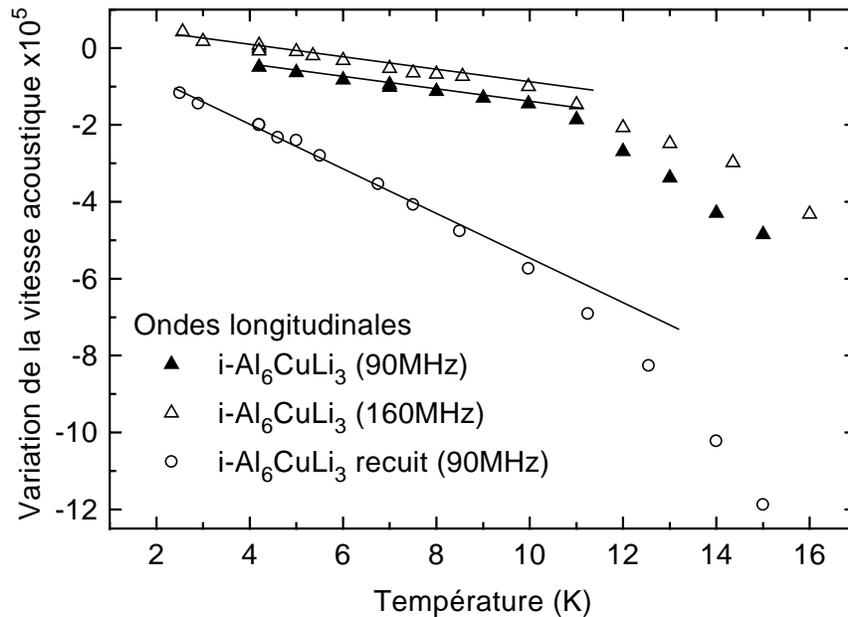


FIG. 5.4 – Variation relative de la vitesse des ondes acoustiques longitudinales de fréquence (○) 90MHz dans l'échantillon i-Al₆CuLi₃ non recuit et de fréquences (▲) 90MHz et (△) 160MHz dans l'échantillon recuit.

lares à celles mesurées dans l'échantillon approximant (figure 5.2). La vitesse commence par décroître linéairement avec la température jusqu'à environ 10K. Pour l'échantillon non-recuit nous avons pu travailler à deux fréquences 90MHz et 160MHz. La pente β_l de cette variation linéaire ne semble pas dépendre de la fréquence de travail comme on l'avait déjà noté pour l'échantillon cristallin. Les valeurs numériques des pentes β obtenues dans tous les échantillons étudiés sont regroupées dans la table 5.1. Au-dessus de 10K, la variation de la vitesse devient plus rapide et dépend de la fréquence.

Le point important dans ces mesures est que la pente β_l est plus forte dans l'échantillon recuit que dans l'échantillon non recuit. Comme pour les basses températures, il apparaît, de manière surprenante, que le recuit accentue le comportement *de type amorphe*. On pourra noter que même dans l'échantillon recuit, à la fois la pente β_l et le paramètre de couplage $\overline{P}\gamma_l^2$ restent inférieurs aux valeurs habituellement mesurées dans les amorphes.

Lors de l'étude de la phase approximante (section 5.3.1), on a signalé la possibilité d'une corrélation entre la pente tunnel C et la pente de la variation linéaire β . Nos mesures sur les échantillons quasicristallins vont aussi dans ce sens puisque le recuit conduit simultanément à l'augmentation de C_l et β_l . Il faut cependant noter que nos résultats ne s'accordent pas avec la proportionnalité simple $\beta \propto C$ proposée phénoménologiquement par White et Pohl (1996a). En effet, le rapport des pentes linéaires de l'échantillon recuit et non recuit vaut 3.3 alors que celui des pentes tunnel vaut 2. De plus, l'échantillon approximant, qui a la pente tunnel la plus faible, présente une pente β_l intermédiaire entre celles des échantillons quasicristallins.

5.4 Synthèse

En conclusion de cette étude, nous arrivons finalement à une vision cohérente des états tunnel dans les quasicristaux. L'ordre quasicristallin parfait tel qu'on le trouve dans la phase i-AlCuFe favorise l'existence d'états tunnel. Lorsque l'on s'écarte de cet ordre idéal (approximants, quasicristaux imparfaits) la densité d'états tunnel est réduite. Si au contraire on améliore la qualité structurale d'un échantillon par recuit, la densité d'états tunnel se rapproche de celle obtenue dans les quasicristaux parfaits. On pourra remarquer la forte analogie de ce comportement avec celui de la résistivité électrique des quasicristaux (section 3.5.1).

Pour aller un peu plus loin dans notre analyse, il faut préciser l'effet du traitement thermique sur les quasicristaux. L'effet du recuit sur des échantillons quasicristallins i-AlCuLi préparés dans les mêmes conditions que ceux que nous avons étudiés a été décrit en détails par Wang *et al.* (2000). Le premier effet est le grossissement des grains quasicristallins. Cet effet est similaire à l'effet de recristallisation observé lors du recuit d'un cristal poly-grains. Nous avons montré que cet effet ne jouait pas un rôle important dans nos résultats car les grains sont déjà relativement gros dans l'échantillon non recuit.

Le second effet est une réduction globale des défauts de structure, lacunes, dislocations, désordre aléatoire de phases, qui se traduit par une augmentation du nombre de pics de Bragg visibles sur les clichés de diffraction d'électrons ainsi que par une réduction de leur largeur. Puisque le recuit augmente la densité des états tunnel, ceux-ci ne sont pas dus à des défauts structuraux. C'est l'ordre quasicristallin qui génère intrinsèquement des configurations proches entre lesquelles le tunneling peut s'effectuer, de la même manière que le désordre structural permet l'existence d'états tunnel dans les matériaux amorphes.

Le troisième effet est spécifique aux quasicristaux. Les clichés de diffraction d'électrons des échantillons i-AlCuLi montrent que les pics de Bragg ne sont pas exactement aux positions attendues pour une symétrie icosaédrique parfaite. Wang *et al.* (2000) montrent que ces distorsions sont nettement réduites après traitement thermique. On notera cependant que contrairement au cas des phases parfaites comme i-AlCuFe, des distorsions subsistent même après des recuits très longs. On a vu à la section 3.4.3 que l'on pouvait rendre compte de ces distorsions en introduisant un champ de phases linéaire dans la description à 6 dimensions des quasicristaux icosaédriques. En faisant varier l'amplitude de ce champ de phases, la structure se transforme progressivement depuis le quasicristal idéal à un quasicristal imparfait et finalement à ces approximants cristallins. Wang *et al.* (2000) suggèrent alors que le recuit permettrait de réduire l'amplitude du champ de phases linéaire par activation thermique. Cet effet nous intéresse tout particulièrement car il semble exister une corrélation simple entre amplitude du champ de phases et paramètre de couplage tunnel. En effet la pente de la variation logarithmique de la vitesse acoustique augmente depuis l'approximant au quasicristal imparfait non recuit puis recuit et finalement atteint une valeur proche de celle obtenue dans les amorphes dans la phase parfaite i-AlCuFe. Cette augmentation du paramètre de couplage correspond à une diminution progressive de l'amplitude du champ de phases linéaire dans les échantillons.

Contrairement aux conclusions de Birge *et al.* (1987), les états tunnel ne semblent donc pas provenir des champs de phases. Au contraire, l'existence d'un champ de phases linéaire, c'est-à-dire d'une brisure de la symétrie icosaédrique, semble bloquer le tunneling. Il est d'ailleurs intéressant de noter que l'ordre quasicristallin paraît critique pour l'existence d'états tunnel. En effet, tout écart à cet ordre idéal réduit considérablement le paramètre de couplage mesuré.

Si les champs de phases statiques ne sont pas à l'origine des états tunnel des quasicristaux, on peut par contre noter une analogie avec les sauts de phases évoqués à la section 3.4.2. Coddens *et al.* (1997) ont en effet montré l'existence de ces sauts atomiques dans la phase quasicristalline i-AlCuFe ainsi que dans l'approximant $3/2$ mais pas dans l'approximant d'ordre le plus bas (approximant cubique $1/1$). De même ici, l'échantillon approximant R-AlCuLi présente très peu d'états tunnel. Jusqu'à présent ces sauts n'ont été observés que pour des températures d'activation élevées (environ 900K). De plus, ils impliquent des atomes relativement lourds Al, Cu ou Fe sur des distances relativement

grandes, typiquement 2\AA . Ces caractéristiques sont *a priori* défavorables pour le tunneling (voir l'expression de l'énergie tunnel (1.7)). Cependant, les sauts de phases ne se réduisent probablement pas au simple franchissement d'une barrière de potentiel par un atome. Plusieurs atomes peuvent être impliqués (Coddens *et al.* (1997)), ce qui pourrait conduire à des mécanismes plus complexes et des énergies d'activation plus faibles. De plus, la structure hiérarchisée des quasicristaux permet d'imaginer des sauts de phases à différentes échelles, en particulier pour des distances plus courtes et plus favorables pour le tunneling. En l'état actuel de la description microscopique des sauts de phases, on ne peut faire que des conjectures. Notons cependant que cette hypothèse pourrait expliquer pourquoi l'ordre quasicristallin paraît aussi critique pour l'existence des états tunnel.

Chapitre 6

États tunnel dans un quasicristal décagonal

6.1 Anisotropie et quasicristaux décagonaux

Peu après la découverte du premier quasicristal icosaédrique dans l'alliage Al-Mn par Shechtman *et al.* (1984), Bendersky (1985) découvrit dans ce même alliage une phase quasicristalline possédant la symétrie décagonale. Dans cette phase, deux types d'ordre coexistent : l'ordre périodique suivant une direction qui est l'axe de symétrie 10 et l'ordre quasicristallin dans le plan orthogonal à cet axe. Comme la phase icosaédrique, la phase décagonale obtenue par hypertrempe était instable. Aujourd'hui, on connaît plusieurs quasicristaux décagonaux stables, notamment dans les alliages Al-Ni-Co et Al-Cu-Co, pour lesquels on sait élaborer de gros échantillons mono-grains.

Ces matériaux exceptionnels offrent la possibilité de comparer dans le même échantillon l'effet de la périodicité et de la quasi-périodicité. Les mesures de conductivité électrique en sont une bonne illustration (Shu-Yuan *et al.* (1990)). Lorsque le transport s'effectue suivant la direction périodique, la conductivité est de type métallique et croît lorsque l'on diminue la température. La conductivité dans le plan est très différente : elle est plus faible que dans la direction périodique (environ 3 fois plus faible à 300K) et décroît quand on diminue la température comme on l'observe dans les quasicristaux icosaédriques. Les mesures de conductivité optique (Basov *et al.* (1994)) et de conductivité thermique (Dian-Lin *et al.* (1991), Edagawa *et al.* (1996)) montrent aussi une très forte anisotropie.

Les mesures de conductivité thermique dans le quasicristal décagonal *d*-AlCuCo (Edagawa *et al.* (1996)) nous intéressent particulièrement car elles s'étendent aux basses températures (jusqu'à 60mK) et sont donc potentiellement sensibles à la présence d'états tunnel. Dans ce composé, la conductivité thermique est effectivement anisotrope avec un comportement de type cristallin dans la direction périodique (au-dessus de 10K) et

assez semblable à celui observé dans les phases icosaédriques (voir figure 3.15) dans le plan quasicristallin. L'analyse fine des résultats à basse température est compliquée par la contribution des électrons au transport de chaleur qui n'est pas négligeable, contrairement aux phases icosaédriques de forte résistivité électrique. En évaluant cette contribution électronique par la loi de Wiedemann-Franz et en l'ôtant de la conductivité totale, les auteurs déduisent quand même la contribution du réseau et montre qu'elle dépend approximativement en T^2 de la température en dessous de quelques degrés Kelvin et ceci dans les deux directions, périodique et quasi-périodique. Ceci pourrait être le signe de la diffusion des phonons par des états tunnel. Les auteurs n'excluent cependant pas la possibilité d'interactions phonon-electrons.

Il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés acoustiques à basse température d'un tel quasicristal décagonal. Notre but était premièrement de rechercher l'existence d'états tunnel dans ce type de matériaux afin de savoir si tout arrangement atomique quasicristallin présente des états tunnel ou bien si ces derniers n'existent que dans les quasicristaux possédant la symétrie de l'icosaèdre. Deuxièmement, dans des matériaux aussi anisotropes, on peut espérer déceler une anisotropie des états tunnel en les excitant avec des ondes acoustiques de différentes polarisations. On pourra remarquer que les expériences acoustiques propagatives sont les seules à permettre ce type d'étude. En effet, on contrôle précisément la polarisation des phonons incidents et de plus, on s'affranchit de la contribution anisotrope du transport par les électrons.

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons les mesures que nous avons effectuées sur un mono-grain de la phase décagonale de l'alliage Al-Ni-Co. Dans ce quasicristal, la période suivant l'axe 10 est de 4Å. L'échantillon a été élaboré par B. Grushko à Jülich. Les métaux purs sont premièrement fondus en lévitation sous atmosphère d'argon pour obtenir l'alliage de départ. Celui-ci est ensuite refondu sous vide puis solidifié par la technique du gradient de température (méthode de Bridgman).

6.2 Propagation des ondes acoustiques

Pour le type d'étude que nous voulons faire, il importe de bien choisir les directions de propagation et les polarisations des ondes avec lesquelles nous allons travailler. On veut pouvoir sonder les propriétés acoustiques dans le plan et suivant l'axe avec le minimum de manipulations expérimentales.

Les composantes du tenseur d'élasticité du quasicristal d -AlNiCo ont été complètement déterminées par Chernikov *et al.* (1998). Ces auteurs ont ainsi montré expérimentalement l'isotropie des propriétés élastiques dans le plan quasicristallin, comme on l'attend pour les symétries d'ordre supérieur ou égal à 5. Du point de vue de l'élasticité, les phases décagonales sont similaires aux cristaux hexagonaux. Dans une phase décagonale et avec les notations matricielles introduites à la section 2.3.2, les contraintes σ_{ij} sont reliées aux déformations ε_{ij} par le tenseur d'élasticité suivant (les axes sont définis

sur la figure 6.1)

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & & & \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

avec en plus l'égalité

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (6.2)$$

qui réduit à 5 le nombre de composantes indépendantes en traduisant l'isotropie élastique dans le plan quasicristallin. Nous conserverons dans la suite les composantes C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} et C_{13} .

Commençons par rechercher les directions de propagation possibles. Nous adoptons ici une démarche plus générale que celle décrite à la section 2.3.2 car nous recherchons *toutes* les directions possibles. En notant \mathbf{u}_0 le vecteur dont les composantes sont les amplitudes de déplacement $u_{0,i}$, les équations de propagation (2.2) peuvent s'écrire

$$\mathbf{A}\mathbf{u}_0 = \rho v^2 \mathbf{u}_0 \quad (6.3)$$

où \mathbf{A} est la matrice symétrique

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} C_{11}n_1^2 + C_{66}n_2^2 + C_{44}n_3^2 & (C_{11} - C_{66})n_1n_2 & (C_{13} + C_{44})n_1n_3 \\ (C_{11} - C_{66})n_1n_2 & C_{11}n_2^2 + C_{66}n_1^2 + C_{44}n_3^2 & (C_{13} + C_{44})n_2n_3 \\ (C_{13} + C_{44})n_1n_3 & (C_{13} + C_{44})n_2n_3 & C_{44}(n_1^2 + n_2^2) + C_{33}n_3^2 \end{pmatrix}.$$

Pour une direction donnée \mathbf{n} , on obtient les 3 directions orthogonales de polarisation comme les vecteurs propres de la matrice \mathbf{A} . Ce trièdre de polarisations a *a priori* une

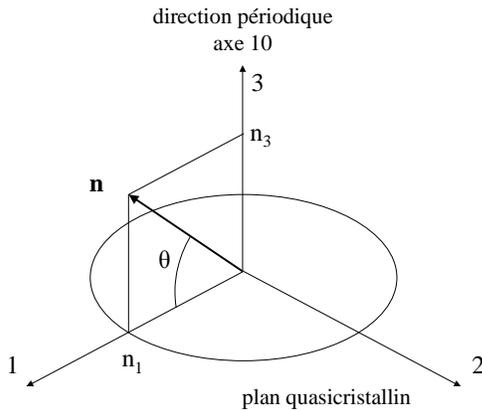


FIG. 6.1 – Définition des notations des axes. L'axe 3 est pris suivant la direction périodique, et les axes 1 et 2 sont dans le plan quasicristallin. Le vecteur \mathbf{n} désigne une direction de propagation.

orientation quelconque par rapport à \mathbf{n} . Les valeurs propres associées sont les produits ρv^2 qui donnent les vitesses de ces modes. Parmi toutes les directions \mathbf{n} seules quelques unes correspondent à des directions de propagations effectives. Ce sont celles pour lesquelles une des 3 polarisations obtenues est parallèle à \mathbf{n} . Dans ces directions particulières, on pourra donc propager une onde longitudinale et deux ondes transverses, *a priori* toutes de vitesses différentes. Pour obtenir ces directions de propagation possibles, on impose donc en plus la condition

$$\mathbf{u}_0 \wedge \mathbf{n} = \mathbf{0} \quad (6.4)$$

traduisant l'existence d'une onde longitudinale dans la direction \mathbf{n} .

Ici, on peut nettement simplifier l'étude en utilisant l'isotropie dans le plan quasicristallin. Il suffit en effet de rechercher les directions de propagation dans le plan contenant les axes 1 et 3 et d'étendre à la fin nos résultats par rotation autour de l'axe 3. En imposant $n_2 = 0$, la condition (6.4) donne $u_{0,2} = 0$ et $n_1 u_{0,3} = n_3 u_{0,1}$. Compte tenu de ces égalités et de (6.3), on obtient

$$\begin{aligned} (C_{11}n_1^2 + (C_{13} + 2C_{44})n_3^2 - \rho v^2)u_{0,1} &= 0 \\ ((C_{13} + 2C_{44})n_1^2 + C_{33}n_3^2 - \rho v^2)u_{0,3} &= 0 \end{aligned} \quad (6.5)$$

On trouve donc 3 ensembles de directions de propagation possibles

- $u_{0,1} = 0 \Rightarrow n_1 = 0$ soit la direction [001]
- $u_{0,3} = 0 \Rightarrow n_3 = 0$ qui donne la direction de propagation [100] et finalement toute direction de propagation dans le plan quasicristallin par isotropie dans ce plan
- $u_{0,1}$ et $u_{0,3} \neq 0$. D'après (6.5), ceci n'est possible que dans la direction $(\cos \theta, 0, \sin \theta)$ avec

$$\cos^2 \theta = \frac{C_{33} - (C_{13} + 2C_{44})}{C_{11} + C_{33} - 2(C_{13} + 2C_{44})}. \quad (6.6)$$

En utilisant les valeurs numériques des composantes C_{ij} mesurées par Chernikov *et al.* (1998), on obtient $\theta = 46^\circ$. Compte tenu de l'isotropie transverse, on obtient un cône de directions de propagation d'axe l'axe périodique.

Ces dernières directions de propagations obliques ne nous intéressent pas car elles ne donnent pas accès séparément aux propriétés acoustiques suivant l'axe et dans le plan quasicristallin. Pour les deux autres cas, on obtient avec (6.3) les modes et les vitesses suivantes

- propagation suivant l'axe périodique : ondes longitudinales de vitesse $v = \sqrt{C_{33}/\rho}$ et ondes transverses de polarisation quelconque dans le plan quasicristallin et de vitesse $v = \sqrt{C_{44}/\rho}$.
- direction de propagation quelconque dans le plan quasicristallin : ondes longitudinales de vitesse $v = \sqrt{C_{11}/\rho}$, ondes transverses polarisées suivant l'axe de vitesse $v = \sqrt{C_{44}/\rho}$ et ondes transverses polarisées dans le plan de vitesse $v = \sqrt{C_{66}/\rho}$.

On peut voir facilement avec l'expression (6.1) qu'une compression suivant un axe, par exemple ε_{11} s'accompagne nécessairement de contraintes de compression suivant les autres axes σ_{22} et σ_{33} . Ainsi, même avec une onde longitudinale se propageant dans le plan quasicristallin, on induit des contraintes suivant l'axe périodique. En utilisant des ondes longitudinales, on limiterait donc nos chances de détecter une anisotropie. Nous préférons donc utiliser des ondes transverses qui sont, elles, pures.

Finalement, nous allons premièrement étudier la propagation d'ondes transverses polarisées dans le plan et dont la direction de propagation est quelconque dans le plan quasicristallin. Ces ondes sont reliées à l'élément C_{66} . Pour rechercher une anisotropie, les calculs précédents montrent qu'il est équivalent de propager suivant l'axe périodique une onde transverse polarisée dans le plan ou de propager dans le plan une onde polarisée suivant l'axe périodique (ce n'est d'ailleurs qu'une conséquence des relations de réciprocité de Cauchy). Les deux types d'ondes sont reliés à l'élément C_{44} . Nous choisissons bien sûr la propagation dans le plan quasicristallin qui nous permet d'utiliser la même direction de propagation, c'est-à-dire les mêmes faces de l'échantillon que pour la première étude. Nous n'aurons ainsi qu'à tourner les transducteurs de 90° entre les deux expériences.

Dans la suite, nous noterons $v_{\perp} = \sqrt{C_{44}/\rho}$ et $v_{\parallel} = \sqrt{C_{66}/\rho}$ les vitesses des ondes transverses polarisées respectivement suivant l'axe périodique et dans le plan quasicristallin pour une même direction de propagation dans le plan quasicristallin.

6.3 Variations de la vitesse acoustique

Nous avons orienté l'échantillon au laboratoire par la méthode de Laue. Cette étape est délicate car il n'y a pas d'axe de symétrie pour se repérer en dehors du plan quasicristallin et de l'axe décagonal. L'orientation d'un échantillon nécessite donc de nombreux tâtonnements. Nous avons alors extrait un parallélépipède rectangle tel que deux faces étaient orthogonales à l'axe décagonal et les autres étaient orthogonales au plan quasicristallin. Pour générer les ondes acoustiques transverses, nous avons utilisé des quartz coupe AC de fréquence fondamentale 70MHz. Ces quartz étaient collés avec de la graisse de silicone sur deux faces opposées orthogonales au plan quasicristallin. La distance séparant ces faces était de 5.7mm. Un méplat sur les bords des quartz permet de repérer facilement leur direction de vibration et donc de contrôler la direction de polarisation des ondes acoustiques générées.

Nous avons commencé par mesurer les variations de la vitesse d'ondes polarisées dans le plan puis nous avons réchauffé l'échantillon. A température ambiante la graisse de silicone est fluide et on peut donc facilement tourner les quartz sans avoir à les décoller de l'échantillon. Nous les avons donc tourné de 90° pour générer des ondes polarisées suivant l'axe 10 et nous avons à nouveau refroidi l'échantillon et repris nos mesures. Dans les deux expériences, on a excité le mode fondamental des quartz. On a ainsi utilisé des

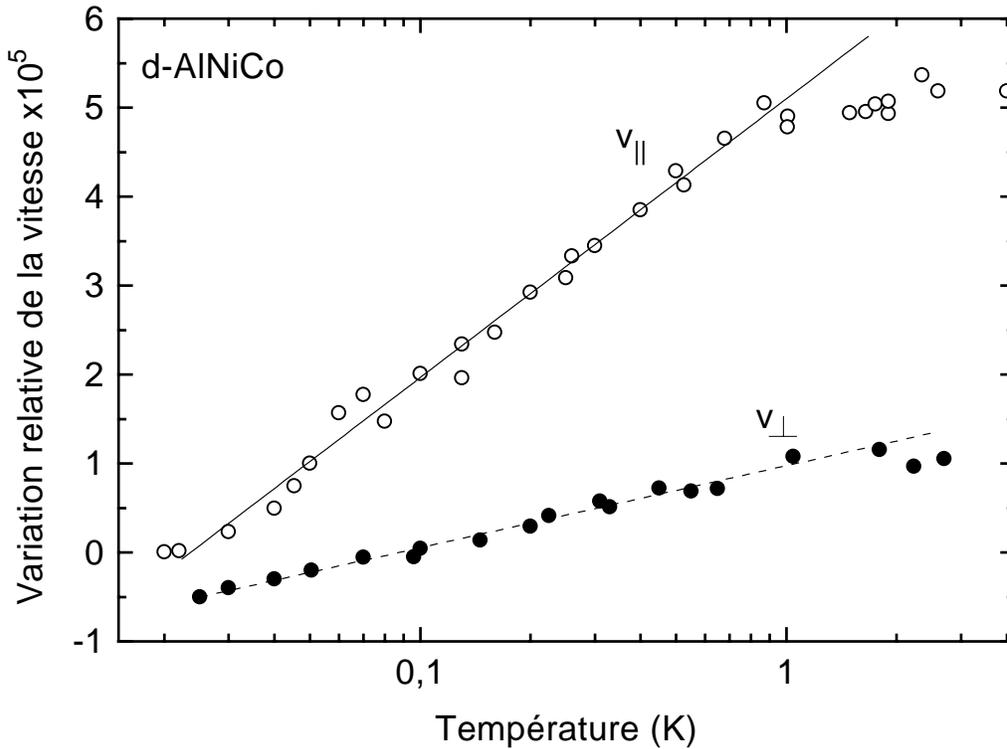


FIG. 6.2 – Variations relatives des vitesses des ondes acoustiques transverses se propageant dans le plan quasicristallin de l'échantillon d -AlNiCo à basse température. (\circ) v_{\parallel} : ondes de fréquence 67MHz avec la polarisation dans le plan. (\bullet) v_{\perp} : ondes de fréquence 66MHz avec la polarisation suivant l'axe. Les courbes sont translatées arbitrairement suivant l'axe des vitesses.

ondes de fréquence 67MHz pour la polarisation orthogonale à l'axe et 66MHz pour la polarisation suivant l'axe.

6.3.1 Basses températures

Les variations des vitesses acoustiques v_{\perp} et v_{\parallel} des ondes transverses mesurées à basse température sont représentées sur la figure 6.2. Pour les deux polarisations, les variations sont celles attendues dans le modèle des états tunnel, c'est-à-dire une croissance de la vitesse acoustique avec le logarithme de la température.

Les phases décagonales présentent une conductivité électrique de type métallique dans la direction périodique. Il y a donc dans l'échantillon des électrons libres qui participent à la relaxation des états tunnel. Aussi, nous analysons nos résultats avec

	Polarisation \perp (suivant l'axe 10)	Polarisation \parallel (dans le plan quasicristallin)
v_t ($\times 10^3 \text{m.s}^{-1}$)	4.19	4.68
C_t ($\times 10^{-5}$)	0.8	2.7
$\overline{P}\gamma_t^2$ ($\times 10^6 \text{J.m}^{-3}$)	0.6	2.5
β_t ($\times 10^{-5} \text{K}^{-1}$)	-1.0	-1.5

TAB. 6.1 – Valeurs numériques des vitesses acoustiques v_t à 4K, des pentes *tunnel* C_t , des paramètres de couplage $\overline{P}\gamma_t^2$ et des pentes des variations linéaires β_t mesurées pour les deux polarisations des ondes transverses étudiées.

l'expression

$$\frac{\Delta v_t}{v_t} = \frac{1}{2} C_t \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad \text{avec} \quad C_t = \frac{\overline{P}\gamma_t^2}{\rho v_t^2}. \quad (6.7)$$

qui tient compte à la fois des processus résonants et de relaxation des états tunnel par les électrons. L'ajustement des données expérimentales en dessous de 1K avec cette expression permet de calculer les pentes tunnel C_t et les paramètres de couplage $\overline{P}\gamma_t^2$ pour les deux polarisations. Ces valeurs sont présentées dans la table 6.1. Pour le calcul des paramètres de couplage, nous connaissons la masse volumique de l'échantillon $\rho = 4.186 \text{g.cm}^{-3}$ d'après Chernikov *et al.* (1998) et nous avons mesuré à 4K les vitesses acoustiques des deux modes par la méthode des 2 échos décrite dans la section 2.4.1. Les vitesses obtenues (voir table 6.1) sont en très bon accord avec celles déduites des éléments C_{44} et C_{66} du tenseur d'élasticité mesurées par Chernikov *et al.* (1998) à 5K, soit $v_{\parallel} = \sqrt{C_{66}/\rho} = 4690 \text{m.s}^{-1}$ et $v_{\perp} = \sqrt{C_{44}/\rho} = 4180 \text{m.s}^{-1}$.

Le paramètre de couplage $\overline{P}\gamma_t^2$ obtenu pour la polarisation dans le plan quasicristallin est très similaire à ceux obtenus dans les quasicristaux parfaits $\overline{P}\gamma_t^2 = 2.1 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$ pour l'échantillon i-AlCuFe et $\overline{P}\gamma_t^2 = 3.2 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$ pour i-AlPdMn (Vernier *et al.* (1993), Thompson *et al.* (2000)). Il semble donc que tout arrangement atomique quasicristallin, indépendamment de la symétrie mise en jeu, présente des états tunnel.

Pour les ondes polarisées suivant l'axe, le paramètre de couplage est environ 4 fois plus faible que pour la polarisation dans le plan. Puisque la densité d'états des états tunnel \overline{P} ne dépend que du matériau, cette différence provient d'une forte anisotropie de la constante de couplage phonons-états tunnel γ_t . D'après les valeurs des paramètres de couplage pour les deux polarisations, nous calculons $\gamma_t^{\parallel}/\gamma_t^{\perp} = 2.1$.

Dans le modèle des états tunnel, on suppose qu'un atome ou un groupe d'atomes est soumis à un potentiel qui, dans une certaine direction de l'espace, est un double-puits. On

peut donc comprendre que le couplage de l'état tunnel avec une onde acoustique dépend de l'orientation relative de la direction du double-puits et de la direction de propagation et de polarisation de l'onde incidente. Dans les matériaux amorphes, les directions des double-puits sont réparties de manière aléatoire et on mesure donc un couplage γ moyen pour toutes ces directions. Le couplage moyen mesuré est donc isotrope. A l'inverse, de nos mesures dans la phase décagonale, il ressort que la répartition des directions des double-puits dans notre échantillon est très anisotrope. C'est effectivement ce que l'on attend si les états tunnel sont générés par l'arrangement atomique dans les plans quasicristallins.

On pourra noter l'analogie de nos résultats avec l'étude de Doussineau *et al.* (1980) de l'alumine *beta* ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) dopée Na. L'alumine *beta* est un cristal hexagonal qui peut recevoir entre ses plans hexagonaux un large excès d'atomes de sodium. Ces atomes se déplacent facilement dans l'espace inter-plans. Dans ce cristal désordonné, les mesures acoustiques montrent une forte différence de couplage des états tunnel pour des ondes transverses se propageant dans le plan avec des polarisations dans le plan hexagonal et suivant l'axe orthogonal à ce plan. Dans cette étude, le rapport des couplages γ_t est de 3.4.

6.3.2 Hautes températures

La figure 6.3 présente les mesures des vitesses acoustiques dans l'échantillon *d*-AlNiCo au-dessus de 4K. Les polarisations et les fréquences des ondes acoustiques sont les mêmes que pour les basses températures. Pour les deux polarisations, on trouve une décroissance de la vitesse acoustique avec la température qui s'accorde bien avec une loi linéaire au-dessus de 6K (droites en traits pleins et pointillés sur la figure 6.3). Les pentes de ces variations linéaires β_t sont données dans la table 6.1.

De telles variations linéaires sont observées dans les amorphes et nous avons montré qu'elles se retrouvaient aussi dans les quasicristaux parfait i-AlCuFe et imparfait i-AlCuLi. Vernier *et al.* (1993) trouvent aussi une variation linéaire de la vitesse acoustique au-dessus de 5K dans un échantillon i-AlPdMn. Ceci confirme donc l'analogie des propriétés élastiques de la phase décagonale et des phases icosaédriques. On pourra noter que les pentes obtenues dans notre échantillon sont plus faibles que celles habituellement mesurées dans les amorphes métalliques ou encore que celle dans l'échantillon i-AlCuFe. Dans leur revue des propriétés élastiques des matériaux amorphes, White et Pohl (1996a) rapportent plutôt des pentes de l'ordre de $1 \times 10^{-4}\text{K}^{-1}$ pour les amorphes métalliques.

La pente de la variation linéaire dépend de la polarisation. Elle est 50% plus forte pour la polarisation dans le plan que pour la polarisation suivant l'axe. On notera, comme lors de l'étude des échantillons de l'alliage Al-Li-Cu (chapitre 5), une certaine corrélation entre l'amplitude de la pente tunnel C et celle de la pente de la variation linéaire β . C'est effectivement pour la même polarisation (dans le plan) que C_t et β_t

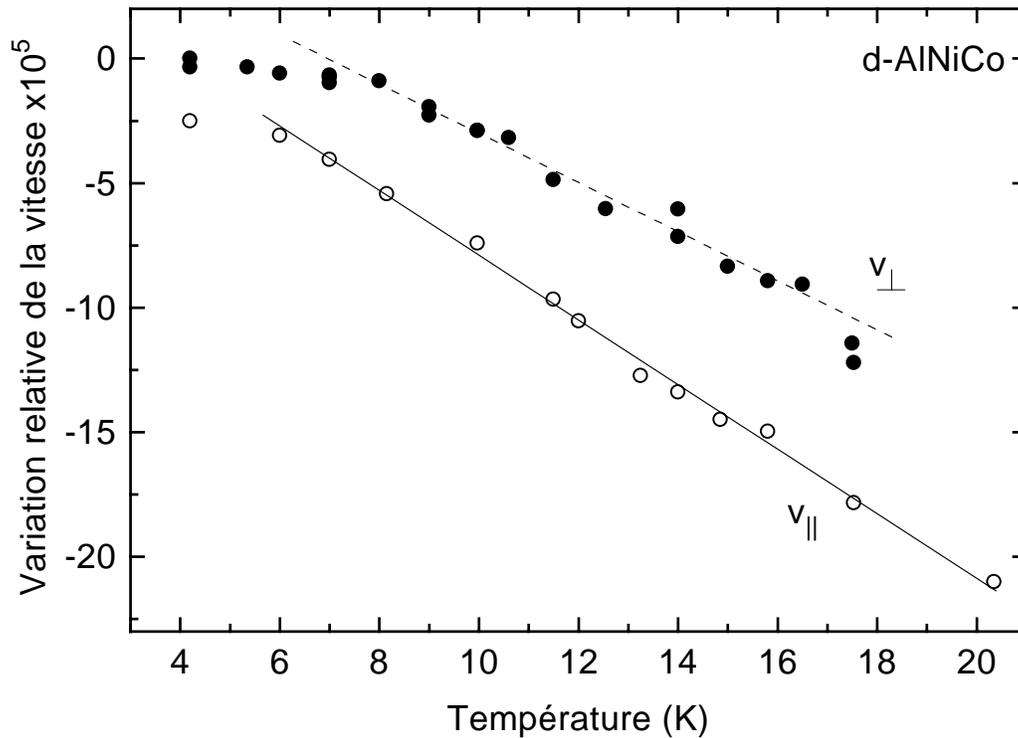


FIG. 6.3 – Variations relatives des vitesses des ondes acoustiques transverses se propageant dans le plan quasicristallin de l'échantillon d -AlNiCo à haute température. (o) v_{\parallel} : ondes de fréquence 67MHz avec la polarisation dans le plan. (●) v_{\perp} : ondes de fréquence 66MHz avec la polarisation suivant l'axe. Les courbes sont traduites arbitrairement suivant l'axe des vitesses.

sont simultanément les plus fortes.

6.4 Résumé

En résumé, nous avons étudié la propagation des ondes acoustiques transverses dans un échantillon quasicristallin décagonal d -AlNiCo. Les ondes acoustiques se propageaient dans le plan quasicristallin avec leur polarisation soit parallèle, soit orthogonale, au plan quasicristallin.

Nous avons montré l'existence d'états tunnel dans l'échantillon. Pour les ondes polarisées dans le plan quasicristallin, on trouve un paramètre de couplage très similaire

à ceux obtenus dans les phases icosaédriques parfaites. La présence d'états tunnel n'est donc pas spécifique aux phases icosaédriques. Il semble que ce soit une caractéristique commune à l'ensemble des quasicristaux. Il est intéressant de remarquer que c'est justement dans ces matériaux possédant une symétrie d'ordre élevée, proche de la symétrie sphérique, que l'on trouve des états tunnel ressemblant à ceux des amorphes, qui sont des matériaux isotropes.

En utilisant des ondes acoustiques polarisées suivant l'axe périodique, on a pu montrer l'existence d'une forte anisotropie de la constante de couplage états tunnel-phonons. Ces résultats suggèrent que la distribution des directions des double-puits donnant lieu aux états tunnel est anisotrope. C'est intuitivement ce que l'on attend si l'existence des états tunnel est favorisée par l'ordre quasicristallin et non par la périodicité.

Deuxième partie

États tunnel dans les cristaux de grandes mailles

Chapitre 7

Cristaux minéraux de grandes mailles

7.1 Motivations de l'étude

La problématique de cette thèse est la compréhension du lien entre désordre de structure et états tunnel. Pour cela, nous avons décidé d'étudier des matériaux qui présentent un degré d'ordre intermédiaire entre la structure désordonnée des amorphes et l'ordre périodique des cristaux simples.

Dans la partie précédente, nous avons montré que les quasicristaux, des matériaux ordonnés à longue distance mais non périodiques, présentent des états tunnel. De plus, nos résultats suggèrent que ces états tunnel sont intrinsèques au réseau quasicristallin. En conclusion, il semble que le désordre de structure des amorphes ne soit pas une condition nécessaire pour l'existence des états tunnel.

Pour autant, dans les quasicristaux, nous n'avons finalement pas obtenu le comportement intermédiaire, entre cristal et amorphe, que l'on recherchait puisque leurs propriétés acoustiques, au moins pour les phases parfaites, sont très similaires à celles des amorphes. Nous avons donc décidé de prolonger notre démarche en étudiant les propriétés acoustiques de matériaux avec un ordre structural encore plus prononcé, ordonnés à longue distance *et* périodiques, c'est-à-dire cristallins.

On sait bien que les cristaux *simples* comme le quartz (Piché *et al.* (1974)) ou le niobium (Bellessa (1983)) ne présentent pas en l'absence d'impuretés, d'états tunnel. Dans ces cristaux simples, les atomes sont dans des puits de potentiel bien séparés et il n'y pas de configurations atomiques proches (énergétiquement et spatialement) pour permettre le tunneling. On peut par contre imaginer que lorsque l'on augmente la taille de la maille cristalline et le nombre d'atomes dans celle-ci, les configurations atomiques soient moins bien définies et qu'il existe des configurations suffisamment proches pour donner lieu à des états tunnel. Avec cette idée directrice à l'esprit, nous avons entrepris l'étude des propriétés élastiques d'échantillons cristallins possédant une maille élémentaire de grandes dimensions.

Il faut noter que l'étude du cristal approximant $R\text{-Al}_5\text{CuLi}_3$ au chapitre 5 (section 5.3.1) s'inscrit parfaitement dans cette démarche. Il s'agit en effet d'un cristal possédant une grande maille élémentaire $a = 1.39\text{nm}$ avec un motif atomique complexe représenté sur la figure 3.10. Rappelons que nous avons montré, dans cet échantillon, l'existence d'états tunnel avec un paramètre de couplage très faible, plus d'un ordre de grandeur inférieur à celui d'un amorphe métallique. C'est bien là le type de comportement intermédiaire que nous attendons. En fait, ce sont d'ailleurs ces premiers résultats qui ont motivé l'étude présente. La spécificité de l'ordre local de la phase approximante pouvait susciter un doute sur la généralité de ces conclusions et nous avons voulu les vérifier dans le cas de cristaux plus habituels.

7.2 Choix et préparation des échantillons

Pour notre étude, nous avons choisi deux cristaux minéraux, l'olivine $(\text{Mg,Fe}^{2+})_2[\text{SiO}_4]$ et la cordiérite $\text{Al}_3(\text{Mg,Fe}^{2+})_2[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$ dont les structures sont représentées sur les figures 7.1 et 7.2. Ces deux cristaux sont orthorhombiques avec des paramètres de maille $a = 0.47\text{nm}$, $b = 1.02\text{nm}$ et $c = 0.60\text{nm}$ pour l'olivine et $a = 1.71\text{nm}$, $b = 0.97\text{nm}$ et $c = 0.94\text{nm}$ pour la cordiérite et contiennent respectivement 28 et 116 atomes par mailles. Outre le fait que ces cristaux possèdent des grandes mailles, comme on le souhaite dans notre étude, ils présentent aussi plusieurs avantages qui ont guidé notre choix. Nous nous limiterons ici à donner quelques informations utiles pour notre étude. Le lecteur intéressé trouvera dans Deer *et al.* (1966) une description plus détaillée de ces cristaux et des silicates en général.

Premièrement, ce sont des cristaux naturels que l'on trouve assez facilement sous forme de gros monocristaux. Plus précisément, l'olivine est d'origine magmatique et la cordiérite d'origine métamorphique. Ils sont translucides ce qui permet de repérer facilement les défauts, par exemple des bulles, susceptibles de diffuser les ondes acoustiques et donc de réduire la précision de nos mesures. On peut ainsi choisir facilement la meilleure zone de l'échantillon pour travailler.

Ce sont des cristaux diélectriques. En conséquence, s'il existe des états tunnel dans ces matériaux, leur relaxation s'effectuera par les phonons. Les temps de relaxation des états tunnel seront donc relativement longs, ce qui permet de réaliser des expériences d'échos de phonons qui constituent une preuve importante de la présence d'états tunnel.

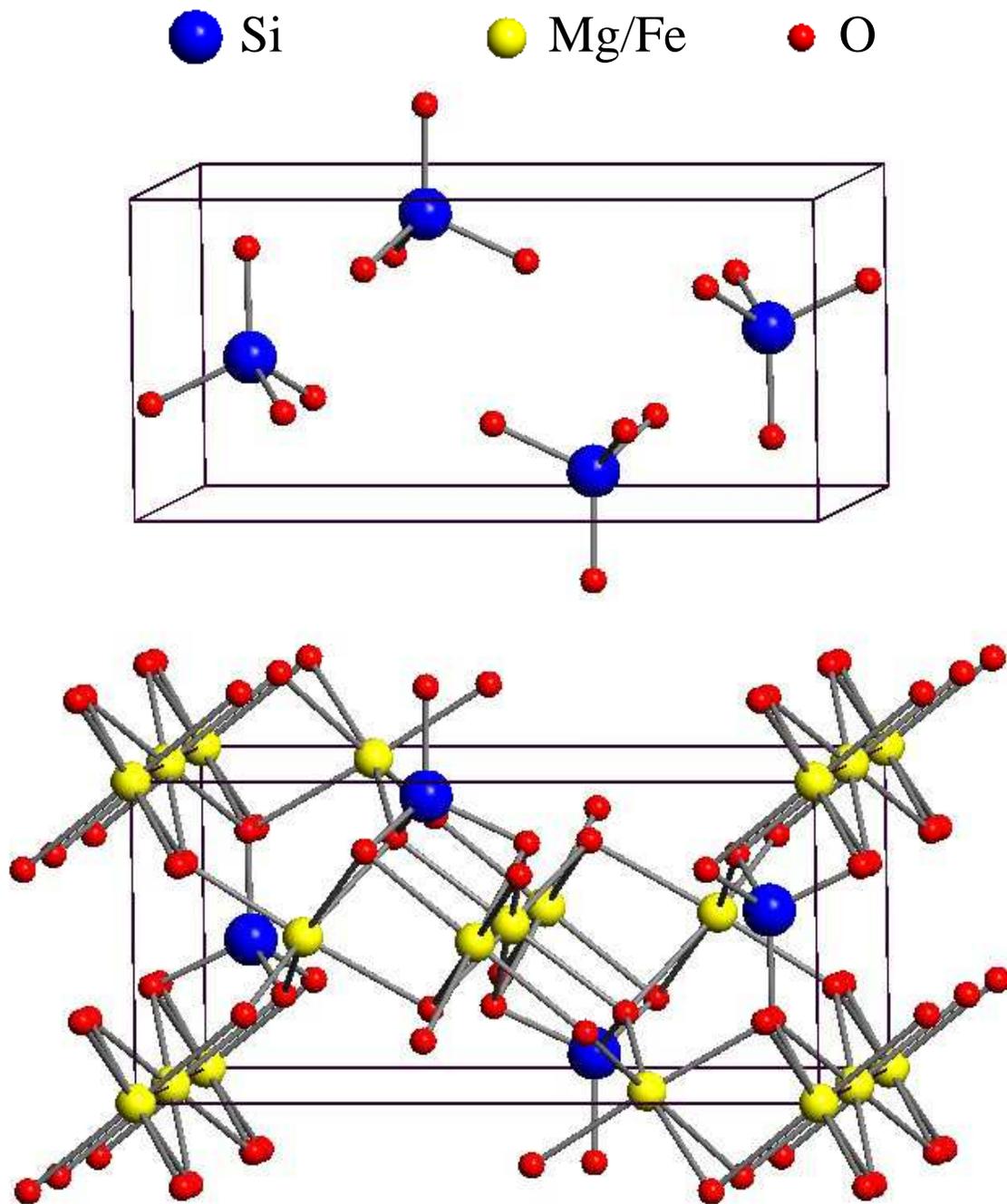


FIG. 7.1 – Structure de l'olivine $(\text{Mg,Fe}^{2+})_2[\text{SiO}_4]$. La figure du haut présente uniquement les tétraèdres SiO_4 contenus dans la maille de l'olivine. Sur la figure du bas, tous les atomes sont représentés. On notera qu'il existe un désordre chimique des ions Mg^{2+} et Fe^{2+} . Ces cations sont situés sur des sites octaédriques.

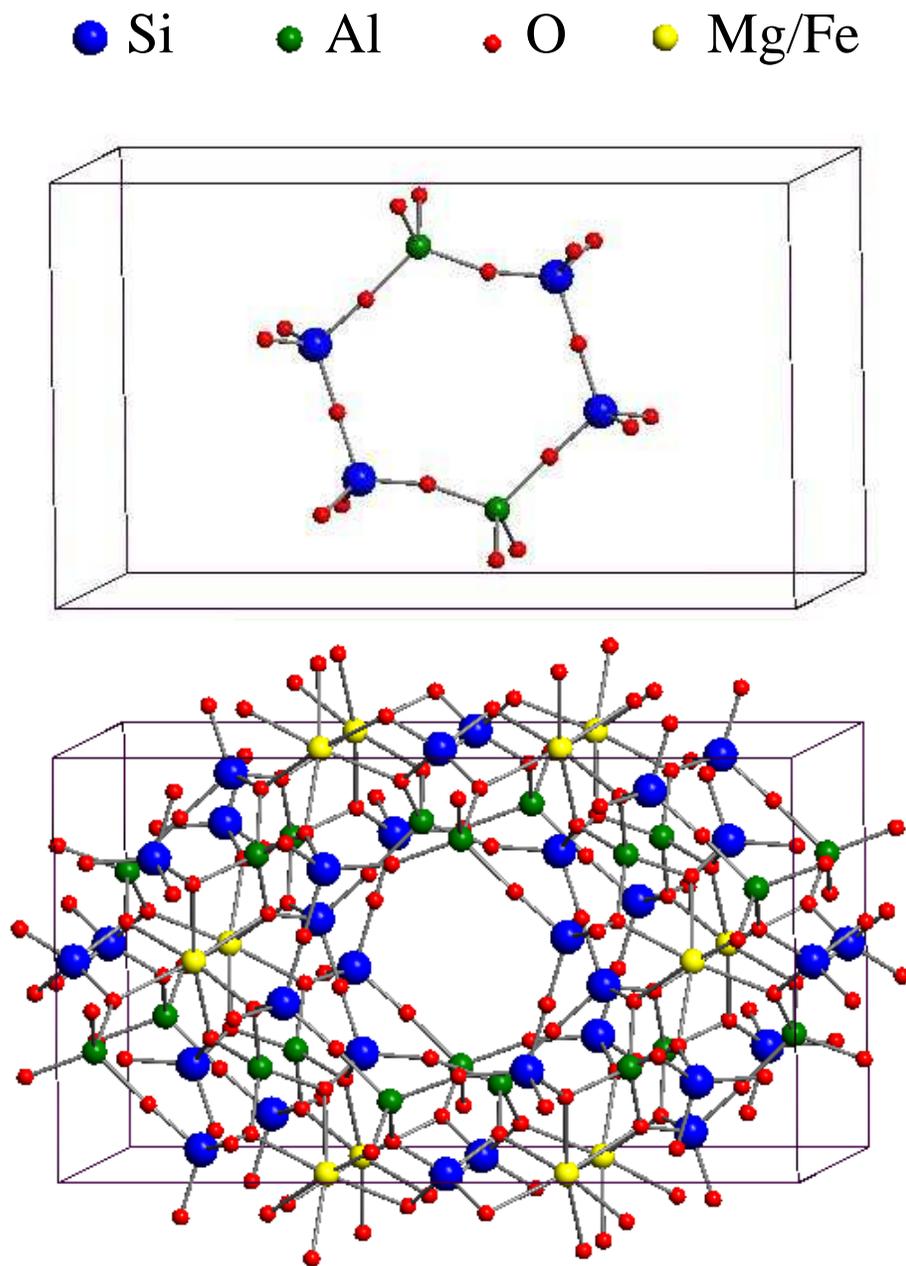


FIG. 7.2 – Structure de la cordiérite $\text{Al}_3(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$. La figure du haut représente le cycle formé par les 6 tétraèdres $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$. Ces cycles s'empilent pour former des canaux comme on le voit sur la figure du bas. Les cycles sont reliés entre eux par les ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Comme pour l'olivine, il existe un désordre chimique de ces ions.

De plus, ces cristaux sont des silicates, c'est-à-dire qu'ils sont constitués de tétraèdres SiO_4 semblables à ceux de la silice ou du quartz. Comme on peut le voir sur la figure 7.1, ces tétraèdres dans l'olivine sont isolés les uns des autres (orthosilicates) et reliés entre eux par des cations de fer ou de magnésium. Dans la maille de la cordiérite des tétraèdres SiO_4 ou AlO_4 interviennent aussi mais ils sont liés entre eux pour former des structures plus complexes en anneaux (cyclosilicates). Ces anneaux s'empilent pour former des canaux et sont reliés aux anneaux voisins par des cations Mg^{2+} (ou Fe^{2+}). Cette similitude structurale fournit une base microscopique pour comparer nos résultats à ceux obtenus dans la silice et le quartz qui sont souvent cités comme prototypes des comportements *de type amorphe* (présence d'états tunnel) et *de type cristallin* (absence d'états tunnel).

Deux très beaux monocristaux d'olivine (10%Fe) et de cordiérite nous ont été fournis respectivement par le professeur O. Jaoul et le professeur Schubnel. Nous les avons orientés par la méthode de Laue puis coupés de telle sorte que la propagation s'effectue suivant un axe de symétrie binaire du cristal. La distance entre les deux faces qui reçoivent les transducteurs était finalement de 3.91mm pour l'olivine et de 3.94mm pour la cordiérite. Les échantillons ont ensuite été préparés comme décrit à la section 2.3. Nous avons utilisé des ondes longitudinales générées par des transducteurs LiNbO_3 de fréquence fondamentale 30MHz. Ces transducteurs ont un bon taux de conversion qui permet d'utiliser des harmoniques élevés. On a ainsi pu travailler avec des hautes fréquences de l'ordre de 750MHz nécessaires pour observer des échos de phonons ou un effet de saturation de l'atténuation.

Comme nous nous attendons à mesurer des variations de vitesses relativement faibles dans nos échantillons cristallins, nous avons voulu vérifier que notre dispositif expérimental n'induisait pas d'artefact en étudiant aussi un cristal de quartz, qui ne doit normalement pas présenter d'états tunnel. Cet échantillon de quartz est un cristal commercial qui se présente sous la forme d'un cylindre de hauteur 10mm et de diamètre 4mm. Un film piézo-électrique est déposé sur l'une de ses extrémités et génère des ondes longitudinales dans une large gamme de fréquences ($\simeq 50\text{MHz}$) autour de 380MHz. Contrairement aux échantillons d'olivine et de cordiérite, nous travaillons ici nécessairement en réflexion.

7.3 Propriétés acoustiques de l'olivine

7.3.1 Résultats des mesures

Les variations relatives de la vitesse acoustique dans l'échantillon d'olivine et dans l'échantillon de quartz pour comparaison, sont représentées sur la figure 7.3. Rappelons que toutes les mesures sont effectuées pour des ondes longitudinales. Pour l'échantillon de quartz et en dessous de 10K, on ne détecte aucune variation relative de la vitesse supérieure à 10^{-6} qui est l'ordre de grandeur de la précision de nos mesures. Nous

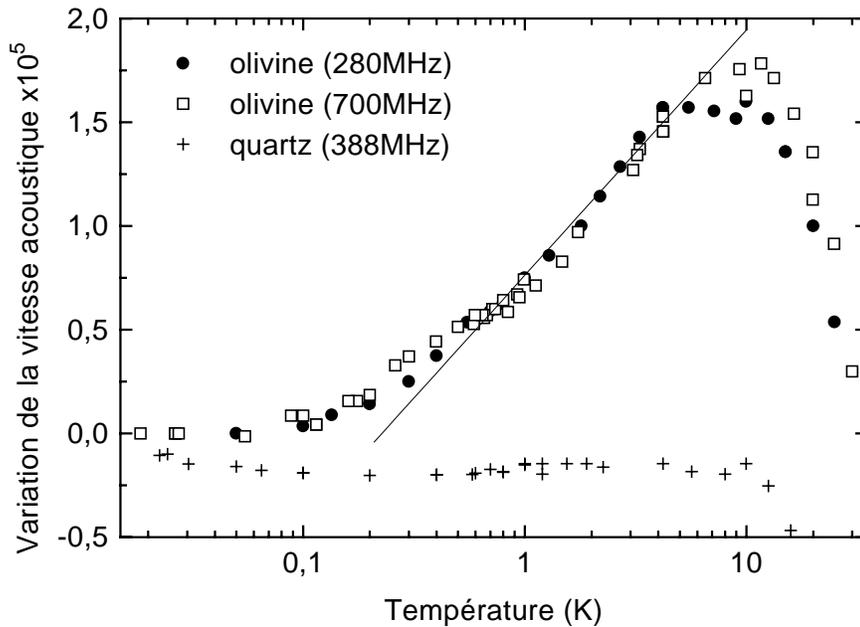


FIG. 7.3 – Variations relatives des vitesses des ondes acoustiques longitudinales dans le quartz à 388MHz (+) et dans l’olivine à 280MHz (●) et 700MHz (□).

concluons donc que, dans la limite de notre précision, le quartz ne présente pas d’états tunnel en accord avec les observations déjà publiées (voir par exemple Piché *et al.* (1974) ou pour des mesures plus précises Vanelstraete et Laermans (1990)). Au-dessus de 10K, la vitesse acoustique commence à décroître sensiblement (en loi de puissance, non représentée ici) probablement à cause des interactions phonons-phonons.

Dans l’échantillon d’olivine, la vitesse acoustique est aussi indépendante de la température en dessous d’environ 100mK mais, ensuite, elle croît très sensiblement pour atteindre un maximum à environ 8K pour les ondes de fréquence 280MHz et à environ 10K pour celles de fréquence 700MHz. La vitesse acoustique décroît ensuite lentement jusqu’à, au moins, 35K, la température maximale de notre étude. On note que la variation de la vitesse acoustique semble suivre une croissance logarithmique entre 500mK et 5K (droite sur la figure 7.3) et que, de plus, cette croissance semble indépendante de la fréquence. Ceci rappelle la variation de la vitesse caractéristique des matériaux amorphes et expliquée dans le modèle des états tunnel (expression (1.90)).

Le comportement de la vitesse acoustique dans l’échantillon d’olivine se distingue donc nettement de celui du quartz. Pour autant, il n’est pas non plus réellement *de type amorphe*. On remarque en effet des différences importantes, qualitatives et quantitatives :

- Contrairement aux amorphes où la loi (1.90) s'étend aux très basses températures, la vitesse acoustique dans l'olivine ne commence à croître qu'au-dessus d'environ 100mK. Ce comportement pourrait être dû à une mauvaise thermalisation de l'échantillon. En effet dans ce cas, la puissance dissipée par l'onde acoustique incidente dans l'échantillon s'évacue difficilement, ce qui conduit à un effet de chauffage. Nous avons soigneusement vérifié ce point en travaillant avec différents taux de répétitions et différentes puissances de l'onde acoustique incidente. Nous n'avons pu noter aucun effet de ces paramètres et nous en avons donc déduit que le plateau de la vitesse à basse température devait être une propriété intrinsèque de l'échantillon.
- Si l'on ajuste la loi (1.90) du modèle des états tunnel à nos données expérimentales entre 500mK et 5K, on obtient une pente tunnel $C_l = 6 \times 10^{-6}$, 50 fois plus faible que celle de la silice α -SiO₂, $C_l = 3.1 \times 10^{-4}$ (Doussineau *et al.* (1983)).
- Dans l'olivine, le maximum de la vitesse est atteint à une température ($\simeq 10K$) plus élevée que dans les amorphes où, pour des fréquences de travail similaires, le maximum correspond plutôt à des températures de l'ordre de 2 ou 3K.
- Nous disposons de très peu de mesures au-dessus du maximum et il est donc très difficile de savoir si la décroissance de la vitesse est plutôt linéaire ou plutôt logarithmique ou encore si elle suit une loi de puissance. On peut cependant noter que cette variation est très lente par rapport à ce qui est observé dans les amorphes. En effet, en supposant que la variation est linéaire, on obtiendrait une pente $\beta_l \simeq 1 \times 10^{-6}K^{-1}$ plus de deux ordres de grandeur inférieure à celle mesurée dans la silice $\beta_l = 3.2 \times 10^{-4}K^{-1}$ (White et Pohl (1996a)).

Malgré ces différences avec un comportement de type amorphe, la croissance de la vitesse acoustique avec le logarithme de la température, même sur une plage de température limitée, nous incite à penser qu'il pourrait quand même exister des états tunnel dans l'échantillon. Dans la suite de cette section, nous montrons qu'en effet, il est possible de rendre compte de la variation de vitesse acoustique de l'olivine dans le cadre du modèle des états tunnel avec des paramètres qui seront bien sûr différents de ceux des amorphes.

7.3.2 Gap dans la densité d'états

Pour commencer nous voulons rendre compte de la variation de la vitesse acoustique de l'olivine aux basses températures, c'est-à-dire avant le maximum. Pour cela, il faut revenir sur le calcul de la variation de la vitesse due aux états tunnel présenté au chapitre 1.

A basse température et en l'absence d'électrons, seuls les processus résonants sont à considérer. La variation de vitesse due à un seul type d'états tunnel (énergie $E = \hbar\omega_0$ et énergie tunnel Δ_0) est donnée par l'expression (1.83) où M est relié aux paramètres de

l'état tunnel E et Δ_0 et à la constante de couplage phonon-état tunnel γ par l'expression (1.15). Aux fréquences que nous utilisons, on peut légitimement supposer $\omega T_2 \gg 1$ (voir section 1.4.3). De plus, à cause du terme en \tanh (voir l'expression (1.74) de S_z^0), seuls les états tunnel d'énergie $\hbar\omega_0 \geq 2k_B T$ donnent une contribution significative. Or, pour nos fréquences de travail, on est presque toujours dans le cas $\hbar\omega \ll k_B T$. Finalement, à part pour les très basses températures, on peut supposer $\omega_0 \gg \omega \gg T_2^{-1}$. Dans ces conditions, la contribution résonante (1.83) s'écrit simplement

$$\frac{\delta v_i}{v_i} = -\frac{\gamma_i^2 \Delta_0^2}{2\rho v_i^2 E^2} \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \frac{1}{E}. \quad (7.1)$$

La contribution résonante totale des états tunnel s'obtient alors en intégrant les contributions précédentes (7.1) avec la densité d'états tunnel (1.55). L'intégration sur le taux de relaxation τ^{-1} est triviale et la variation relative de la vitesse est alors simplement donnée par

$$\frac{v_i(T) - v_i(T_0)}{v_i} = \frac{\overline{P}\gamma_i^2}{\rho v_i^2} \int_{E_{min}}^{E_{max}} \frac{1}{E} \left(\tanh\left(\frac{E}{2k_B T_0}\right) - \tanh\left(\frac{E}{2k_B T}\right) \right) dE \quad (7.2)$$

où l'on a introduit E_{min} et E_{max} les bornes de la densité d'états des états tunnel. Autrement dit, on suppose qu'il n'y a pas d'états tunnel d'énergie inférieure à E_{min} ou supérieure à E_{max} . Entre ces bornes la densité d'états est supposée constante et égale à \overline{P} . On peut facilement évaluer les comportements limites de la variation de vitesse (7.2) en approximant la fonction $\tanh x$ par x pour $x < 1$ et par 1 pour $x > 1$. On obtient alors

$$k_B T \ll E_{min}, \quad \frac{\Delta v_i}{v_i} = 0 \quad (7.3)$$

$$E_{min} \ll k_B T \ll E_{max}, \quad \frac{\Delta v_i}{v_i} = \frac{\overline{P}\gamma_i^2}{\rho v_i^2} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (7.4)$$

Dans les amorphes, la dernière expression (7.4) est vérifiée jusqu'aux plus basses températures et on considère que la densité d'états n'est pas limitée aux basses énergies $E_{min} \simeq 0$. Au contraire, dans l'échantillon d'olivine, il semble qu'il existe effectivement un *gap* dans la densité d'états des états tunnel puisque l'on observe les deux régimes.

Nous avons donc essayé d'utiliser la loi (7.2) pour rendre compte de nos mesures en dessous du maximum. Le meilleur ajustement, représenté sur la figure 7.4 est obtenu pour $E_{min}/k_B = 270\text{mK}$ et $C_l = 5.8 \times 10^{-6}$. La vitesse acoustique absolue mesurée à 4K par la méthode des deux échos vaut $v_l = 9840\text{m.s}^{-1}$. Nous avons aussi mesuré la masse volumique de l'olivine $\rho = 3380\text{kg.m}^{-3}$. De ces valeurs et de la pente tunnel C_l , nous déduisons le paramètre de couplage des états tunnel dans l'olivine $\overline{P}\gamma_l^2 =$

¹Aux plus hautes fréquences étudiées ici $\omega/2\pi \sim 700\text{MHz}$, on a $\hbar\omega \simeq 2k_B T$ à environ 15mK.

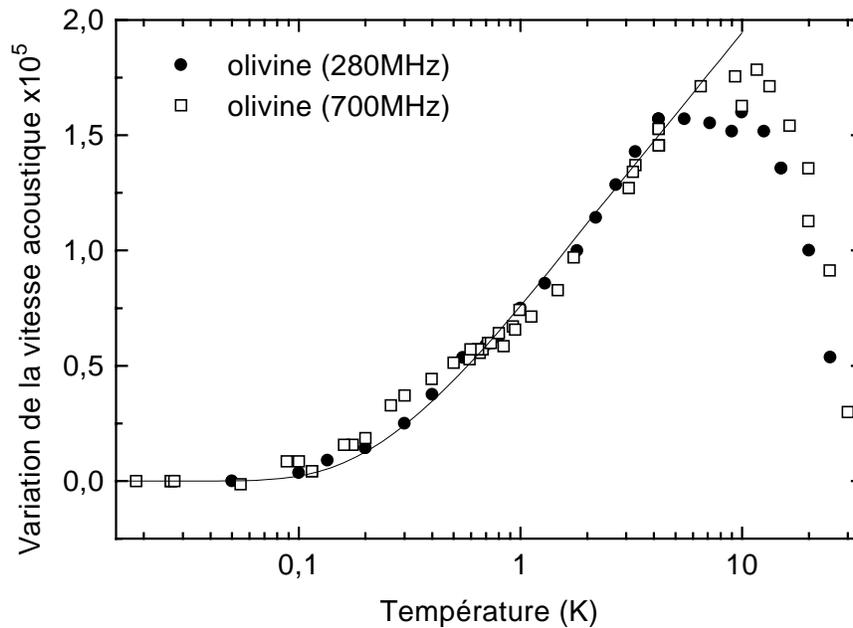


FIG. 7.4 – Les données expérimentales sont les mêmes que sur la figure 7.3 pour l’olivine. La courbe est le meilleur ajustement de la variation de la vitesse acoustique en dessous de 5K avec la loi (7.2).

$1.9 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$ qui est plus d’un ordre de grandeur inférieur à celui mesuré dans la silice $\overline{P}\gamma_l^2 = 2.1 \times 10^7 \text{J.m}^{-3}$ (Piché *et al.* (1974)).

Un gap dans la densité d’états des états tunnel n’a, à notre connaissance, jamais été observé dans les amorphes. Il paraît cependant raisonnable de penser que dans un matériau ordonné, les configurations atomiques qui autorisent le tunneling sont en nombre restreint et donnent lieu à des états tunnel d’énergies mieux définies que dans les amorphes.

On pourra noter qu’un tel gap peut, par contre, être observé dans les cristaux désordonnés. Par exemple, lorsque l’on dope un cristal de niobium, initialement sans états tunnel, avec de l’hydrogène et de l’oxygène, des états tunnel d’énergies bien définies apparaissent. Ces états tunnel correspondent au tunneling de l’hydrogène entre des positions bien déterminées du cristal. Si le dopage est suffisamment faible (pour éviter l’élargissement du spectre par les interactions élastiques entre états tunnel), on observe un comportement similaire à celui obtenu pour l’olivine et que l’on explique aussi par l’existence d’un gap dans la densité d’états (Bellessa (1983)).

7.3.3 Relaxation des états tunnel

Au-dessus du maximum, on a remarqué que la vitesse décroît très lentement avec la température, en tout cas beaucoup plus lentement que dans les amorphes. Avec notre dispositif expérimental, il est difficile d'étudier la variation de la vitesse pour des températures supérieures à 35K. En particulier, notre thermomètre, une résistance au germanium pour les hautes températures, perd beaucoup de sa sensibilité au dessus de 20K et de plus on commence à évaporer l'hélium de la cuve à ^4He par rayonnement ce qui conduit à des instabilités. Compte tenu de la température anormalement élevée du maximum sur la vitesse, nous ne pouvons finalement observer la décroissance de la vitesse acoustique que sur une très faible plage de température, d'environ 15K à 35K et il est difficile de caractériser cette décroissance. En particulier, on ne peut pas exclure que cette décroissance soit linéaire comme dans les amorphes mais avec une très faible pente.

Dans les amorphes, cette décroissance linéaire a lieu à partir d'environ 2K ou 3K et masque les processus de relaxation par les phonons des états tunnel, du moins dans les

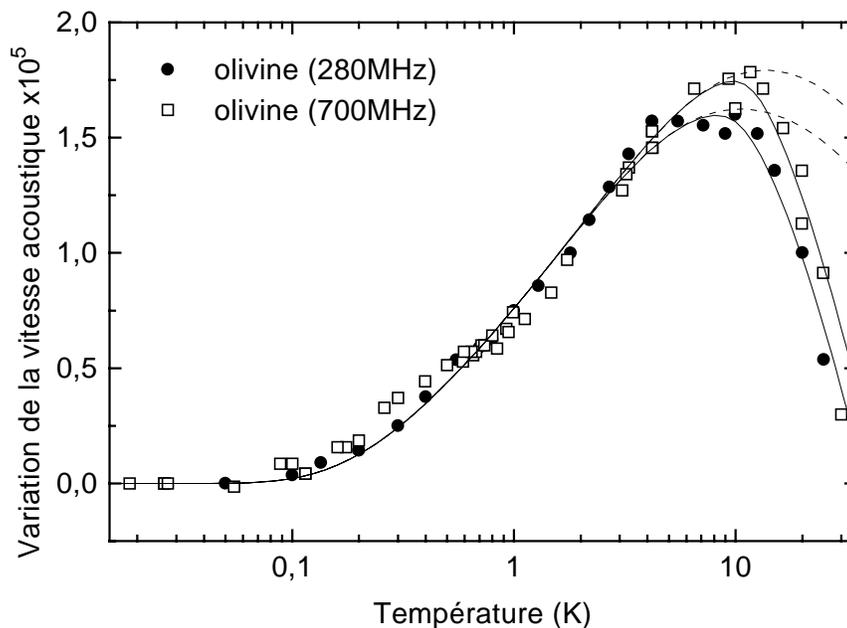


FIG. 7.5 – Variation relative de la vitesse acoustique dans l'olivine. Les courbes sont les ajustements des mesures en prenant en compte la contribution résonante et de relaxation par les processus à un phonon (pointillés) et la contribution résonante et de relaxation par les processus à un phonon et Raman (traits pleins).

expériences propagatives haute-fréquence. Le fait qu'ici le maximum soit atteint pour une température plus élevée et que de plus ce maximum se déplace vers les plus hautes températures aux plus hautes fréquences suggère que la décroissance pourrait être due à la relaxation des états tunnel par les phonons et non à la contribution linéaire habituelle des amorphes. Les mesures d'atténuation acoustique pourraient permettre de vérifier cette hypothèse. En effet, si le maximum de la vitesse est bien donné par les processus de relaxation tunnel, on devrait voir, à la même température, un changement de régime sur l'atténuation, d'une loi en T^3 vers un plateau (expressions (1.92) et (1.94)). Nos mesures d'atténuation ne montrent en réalité aucun effet significatif supérieur à notre précision $\sim 0.5\text{dB.cm}^{-1}$. Ceci peut se comprendre en reportant les valeurs obtenues pour le paramètre de couplage dans (1.94) et en se plaçant à la fréquence la plus favorable (700MHz). L'atténuation acoustique dans l'olivine devrait alors saturer à 0.2dBcm^{-1} pour les températures supérieures à la température du maximum de la vitesse. Cette valeur étant inférieure à notre précision, il est normal que nous n'ayons détecté aucune variation sensible de l'atténuation.

La contribution à la variation de vitesse des processus de relaxation d'un état tunnel est donné par l'expression (1.85). Pour obtenir la contribution totale, il faut intégrer cette expression avec la densité d'états tunnel (1.55). Notons qu'ici la présence d'une borne inférieure E_{min} pour cette densité d'états n'a pas d'influence car la contribution des processus de relaxation est négligeable à basse température. Pour le temps de relaxation, nous prenons dans un premier temps l'expression (1.38) valable pour les processus directs ne faisant intervenir qu'un seul phonon. Avant cette étude à basse température, nous avons mesuré à 77K et avec des quartz de coupe AC la vitesse acoustique des ondes transverses $v_t = 4900\text{m.s}^{-1}$. Compte tenu de $v_l = 9840\text{m.s}^{-1}$, on peut très légitimement négliger γ_t^2/v_t^5 devant γ_l^2/v_l^5 dans l'expression (1.38) du temps de relaxation. $\overline{P}\gamma_l^2$ étant fixé par la variation de la vitesse à basse température, le couplage état tunnel-phonons γ_t est finalement le seul paramètre libre dans l'expression de la contribution du processus de relaxation direct des états tunnel.

Les courbes en traits pointillés sur la figure 7.5 sont obtenues en sommant la contribution des processus résonants déjà connue et la contribution des processus de relaxation directs pour une valeur du couplage état tunnel-phonons $\gamma_t = 0.4eV$. On voit que la position du maximum de la vitesse et son déplacement avec la fréquence sont assez bien rendus mais par contre la décroissance de la vitesse est trop lente par rapport à celle mesurée.

Au-dessus de 10K, il est probable que des processus plus complexes, mettant en jeu plusieurs phonons, interviennent dans la relaxation des états tunnel. Doussineau *et al.* (1980) ont montré que les processus d'ordre supérieur dominants à 10K étaient les processus Raman. L'expression du temps de relaxation des états tunnel pour ces processus est donné par l'expression (1.43). En tenant compte à nouveau de $v_t^5 \ll v_l^5$, il est clair que seul le couplage δ associé aux phonons de polarisation transverse est important dans ce temps de relaxation Raman. La contribution des processus de relaxation s'obtient

finalement en intégrant l'expression (1.85) avec la distribution des états tunnel (1.55) et en prenant comme taux de relaxation la somme des taux de relaxation direct et Raman, $\tau^{-1} = \tau_{direct}^{-1} + \tau_{Raman}^{-1}$. Pour cette contribution, les seuls paramètres libres sont maintenant δ et γ_t . Les courbes en traits pleins correspondent à l'ajustement des données expérimentales sur toute la gamme de température étudiée, en prenant en compte à la fois la contribution résonante et la contribution de relaxation (direct et Raman). Le meilleur ajustement est obtenu pour $\gamma_t = 0.4eV$ et $\delta = 600eV$. Le couplage γ_t est tout à fait comparable à celui obtenu dans α -SiO₂, $\gamma_t = 0.65eV$ (Doussineau *et al.* (1983)). La très grande valeur de δ est beaucoup plus surprenante même si de telles valeurs sont habituelles dans les études qui tentent de prendre en compte ces processus Raman. Par exemple, Doussineau *et al.* (1980) rapportent une valeur $\delta = 100eV$ dans l'alumine dopée au sodium. A notre connaissance, aucune explication n'en a été donnée. Il est probable que d'autres types de relaxation interviennent ou bien que les processus Raman soient favorisés par un mécanisme qui reste à déterminer.

Finalement, nous avons pu expliquer la variation de la vitesse acoustique sur toute la gamme d'étude 16mK-35K uniquement par la présence d'états tunnel. Ceci est d'autant plus remarquable que ce n'est jamais le cas dans les amorphes où d'autres processus, probablement activés, dominant au-dessus de quelques degrés Kelvin.

7.4 Propriétés acoustiques de la cordiérite

7.4.1 Basses températures

La variation de la vitesse acoustique mesurée pour trois fréquences 164MHz, 424MHz et 754MHz dans l'échantillon de cordiérite est représentée sur la figure 7.6. Commençons par analyser les mesures à basse fréquence, 164MHz. Pour cette fréquence, la vitesse croît depuis la plus basse température étudiée, 25mK, jusqu'à 4K. Cette croissance est très bien ajustée par une loi logarithmique (droite en trait plein sur la figure). Nous en déduisons que l'échantillon possède des états tunnel. Ayant mesuré la masse volumique de l'échantillon $\rho = 2590\text{kg.m}^{-3}$ et la vitesse acoustique à 4K $v_l = 8910\text{m.s}^{-1}$, nous déduisons de la pente de la variation logarithmique $C_l = 2.5 \times 10^{-5}$ le paramètre de couplage $\overline{P}\gamma_l^2 = 5.1 \times 10^6\text{J.m}^{-3}$ environ 2.5 fois plus élevé que pour l'olivine mais 4 fois plus faible que celui obtenu dans la silice amorphe.

Pour analyser les mesures aux fréquences plus élevées, il faut prendre en compte l'expression complète (1.89) de la contribution résonante des états tunnel. En effet, aux basses températures et à ces fréquences de travail élevées, la fonction digamma n'est plus négligeable. Compte tenu du paramètre de couplage déterminé à 164MHz et de l'expression (1.89), nous obtenons les courbes en pointillés et en tirets sur la figure 7.6. Notons que la fonction digamma est responsable d'une diminution de la pente à basse température et haute fréquence qu'il ne faut pas confondre avec l'existence d'un gap

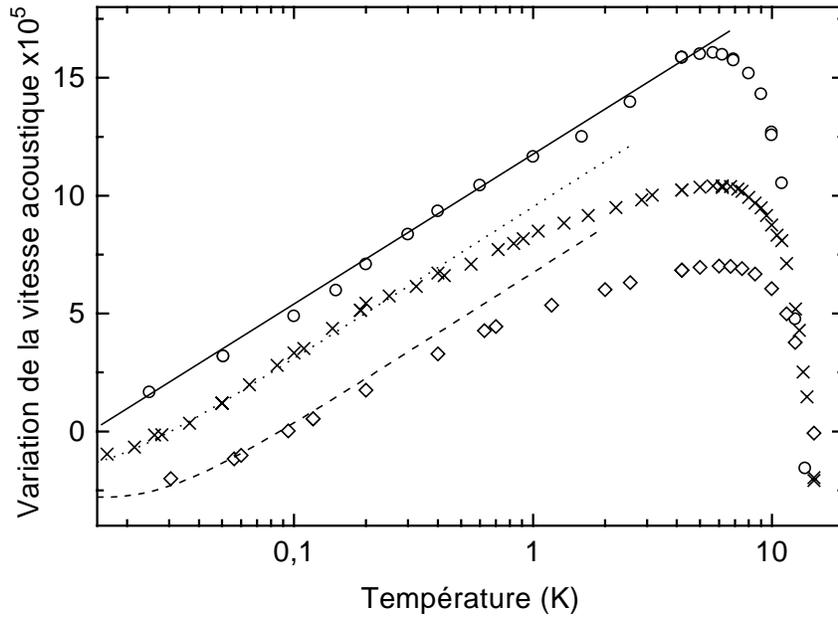


FIG. 7.6 – Variation relative de la vitesse acoustique dans l'échantillon de cordiérite. Ondes longitudinales de fréquence (o) 164MHz, (x) 424MHz et (◇) 754MHz. Les courbes correspondent à l'expression (1.89).

dans la densité d'états tunnel. L'accord de (1.89) avec les mesures à 424MHz et 754MHz est très bon en dessous de 400mK mais au-dessus de cette température, la croissance de la vitesse se ralentit et elle s'éloigne assez nettement des courbes théoriques. Nous n'avons pas d'explication pour ce point.

7.4.2 Processus activés

Au-dessus du maximum, à environ 6K, la vitesse acoustique dans la cordiérite chute brutalement. Il apparaît ici un nouveau processus qui domine la variation de la vitesse et de l'atténuation acoustique au-dessus de 10K comme le montrent les figures 7.7 et 7.8. L'existence d'un tel pic dans l'atténuation acoustique est habituelle. On l'attribue à des processus activés thermiquement correspondant au franchissement d'une barrière de potentiel. Pour nous en assurer, nous reprenons l'expression (4.2) mais cette fois, au lieu de considérer une distribution uniforme des barrières de potentiel, nous prenons une distribution gaussienne. L'atténuation et la vitesse acoustique s'obtiennent alors par

$$l^{-1} = \frac{r\omega}{v} \int_0^{+\infty} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} g(V) dV \quad (7.5)$$

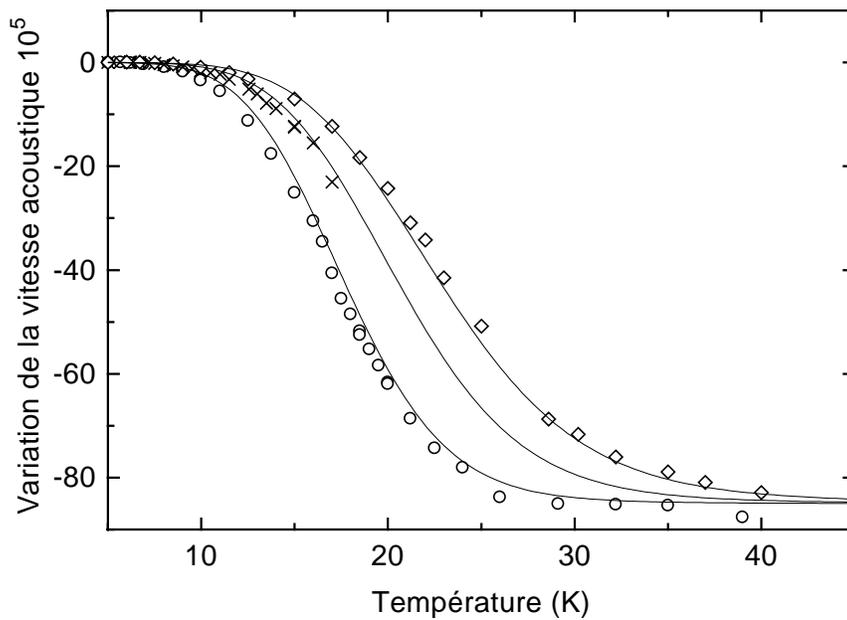


FIG. 7.7 – Variation relative de la vitesse acoustique dans l'échantillon de cordiérite à haute température. Ondes longitudinales de fréquence (o) 164MHz, (x) 424MHz et (◇) 754MHz.

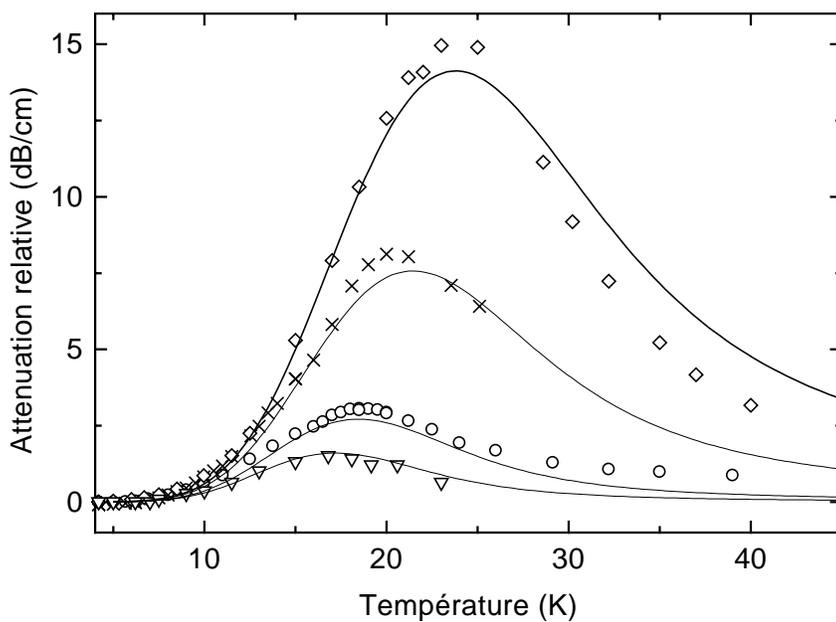


FIG. 7.8 – Atténuation acoustique relative dans l'échantillon de cordiérite. Ondes longitudinales de fréquence (▽) 90MHz, (o) 164MHz, (x) 424MHz et (◇) 754MHz.

$$\frac{\Delta v}{v} = -\frac{r}{2} \int_0^{+\infty} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} g(V) dV \quad (7.6)$$

où r est l'amplitude de la relaxation (sans dimension) et $g(V)$ est une distribution gaussienne centrée autour d'une valeur V_0 et de largeur σ . On suppose encore que le temps de relaxation de ces processus suit la loi d'Arrhénius $\tau = \tau_0 \exp(V/k_B T)$. En prenant $V_0/k_B = 120\text{K}$, $\sigma/k_B = 25\text{K}$ et $\tau_0 = 1.1 \times 10^{-12}\text{s}$, on obtient les courbes sur les figures 7.7 et 7.8 qui rendent très bien compte de nos mesures. Notons que seule la fréquence est modifiée d'une courbe à l'autre, les autres paramètres, en particulier l'amplitude de la relaxation r , sont inchangés. De ce très bon accord, nous concluons que ce sont bien des processus thermiquement activés qui sont responsables de la forte décroissance de la vitesse au-dessus du maximum.

La prise en compte de ces processus activés et des processus tunnel résonants permet de rendre compte de manière satisfaisante des variations de la vitesse acoustique à basse et haute température. Cependant avec uniquement ces deux contributions, la variation de la vitesse autour du maximum n'est pas très bien ajustée. Aussi nous avons

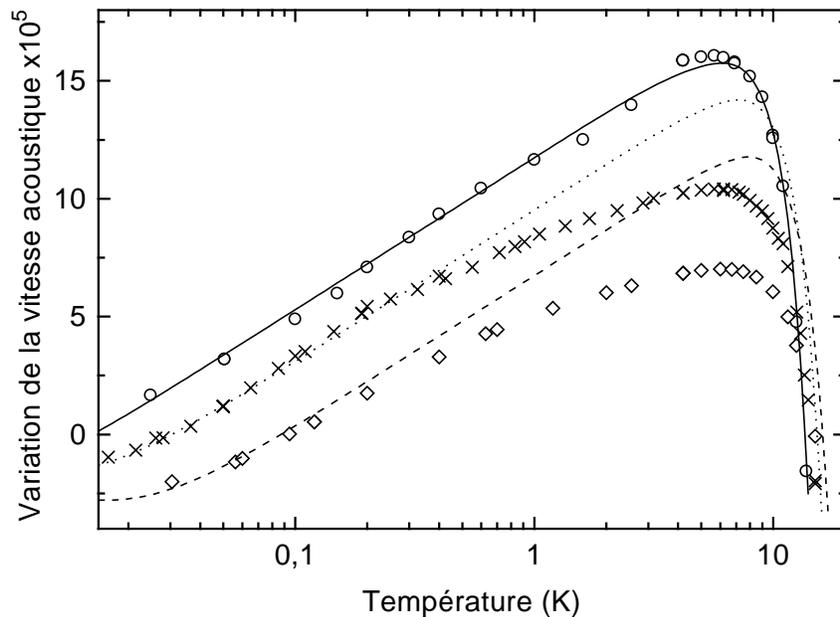


FIG. 7.9 – Variation relative de la vitesse acoustique dans l'échantillon de cordiérite à haute température. Les courbes correspondent au meilleur ajustement des mesures en tenant compte des processus résonants, des processus de relaxation direct et Raman et des processus activés (pic d'activation).

essayer d'introduire en plus dans notre modèle la relaxation des états tunnel par les phonons par les processus direct et Raman comme nous l'avons fait pour analyser nos résultats dans l'olivine. Les contributions résonantes et activées étant déjà fixées, les seuls paramètres libres sont les couplages états tunnel-phonons, γ_t et δ (à 77K, on a mesuré $v_t = 4690\text{m.s}^{-1}$, l'inégalité $v_t^5 \ll v_l^5$ est donc toujours parfaitement justifiée). L'ajustement des mesures à 164MHz avec ce modèle conduit à $\gamma_t \sim 0.25\text{eV}$ et $\delta \sim 750\text{eV}$. La courbe correspondante est représentée en traits pleins sur la figure 7.9. Avec ces valeurs, et en changeant simplement la fréquence de travail, on obtient les courbes correspondant à 424MHz et 754MHz (respectivement en pointillés et en tirets sur la figure 7.9). En particulier, le décalage du maximum de la vitesse avec la fréquence est en bon accord avec les mesures. Il faut noter que contrairement au cas de l'olivine, l'ajustement est assez peu sensible aux valeurs des paramètres γ_t et δ à cause de la forte contribution des processus activés. Ces valeurs des paramètres doivent donc être considérées comme des ordres de grandeur.

Comme pour l'olivine, notre faible précision sur les mesures d'atténuation acoustique ($\simeq 0.5\text{dB.cm}^{-1}$) ne nous a pas permis d'observer une éventuelle contribution de la relaxation tunnel. Cependant, même avec une meilleur précision, il aurait été difficile de séparer cette contribution de celle des processus activés (pic d'activation).

7.4.3 Saturation de l'atténuation

La croissance logarithmique de la vitesse acoustique à basse température est caractéristique de la présence d'états tunnel. Cependant une preuve plus directe est l'observation de la saturation de l'atténuation acoustique. On a expliqué cet effet à la section 1.4.4. Le principe est que si des systèmes à deux niveaux existent, une onde de forte intensité doit pouvoir égaliser les populations sur les deux niveaux et être finalement moins atténuée qu'une onde de faible intensité.

L'atténuation en fonction de l'intensité de l'onde acoustique incidente est donnée par l'expression (1.101). On voit que, pour observer cet effet de saturation, il vaut mieux travailler à haute fréquence et basse température.

Pour prouver que nous avons bien des états tunnel dans l'échantillon de cordiérite, nous avons ainsi entrepris l'étude de l'atténuation acoustique d'ondes longitudinales de fréquence 770MHz à 17mK. Afin de gagner en précision, nous avons travaillé en réflexion sur le 2ème écho, c'est-à-dire que le signal parcourt 4 fois l'échantillon. On a ainsi pu obtenir une précision de l'ordre de 0.15dB.cm^{-1} . On fait varier la puissance incidente en utilisant des atténuateurs réglables. Ces atténuateurs ont été étalonnés à 4K, une température à laquelle les effets de saturation sont négligeables.

Les résultats de nos mesures sont représentés sur la figure 7.10. On note une nette diminution de l'atténuation acoustique pour les puissances incidentes les plus fortes. Malheureusement avec notre dispositif, nous n'avons pas pu atteindre une puissance acoustique suffisante pour saturer complètement le milieu comme sur la figure 1.6. Ceci

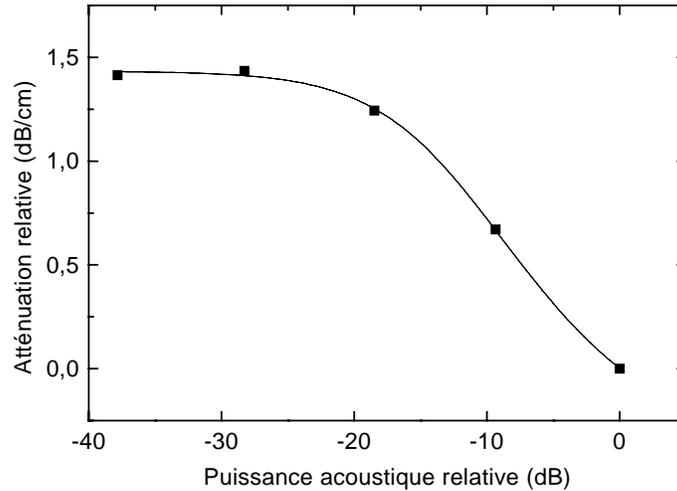


FIG. 7.10 – Variation relative de l’atténuation acoustique des ondes longitudinales de fréquence 770MHz à 17mK dans l’échantillon de cordiérite. La puissance incidente est exprimée relativement à la puissance maximale atteinte dans l’expérience. Cette puissance maximale correspond donc à l’abscisse 0dB.

signifie que l’intensité critique I_c (expression (1.100)) est relativement élevée. Il faut noter que la vitesse acoustique $v_l = 8910\text{m.s}^{-1}$ dans la cordiérite est beaucoup plus élevée que dans les amorphes et de plus nous verrons dans la suite que le temps de relaxation transverse T_2 est relativement court. Ceci va effectivement dans le sens d’une intensité critique élevée.

Comme on ne connaît pas l’ensemble de la courbe de saturation, ni l’intensité acoustique absolue (elle est difficile à estimer, en particulier parce que l’on ne connaît pas le taux de conversion des transducteurs), l’ajustement de nos mesures avec la loi (1.101) est hasardeux. On dispose en effet de trois paramètres, le paramètre de couplage, le rapport I_{max}/I_c entre l’intensité acoustique maximale dans notre expérience et l’intensité critique, ainsi que l’atténuation relative à très forte puissance. Nous avons quand même reproduit en trait plein sur la figure 7.10 le meilleur ajustement de nos données expérimentales pour ces trois paramètres. Cette courbe correspond à un paramètre de couplage $\overline{P}\gamma_l^2 = 6.6 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$ en très bon accord avec celui déterminé par les mesures de vitesse acoustique $\overline{P}\gamma_l^2 = 5.1 \times 10^6 \text{J.m}^{-3}$.

7.4.4 Échos de phonons

A basse température $T = 25\text{mK}$ et pour des ondes acoustiques de haute fréquence 770MHz , nous avons pu observer dans l'échantillon de cordiérite des échos de phonons spontanés. Le principe de ces expériences a été décrit en détails à la section 1.7. Rappelons simplement le principe : on envoie deux impulsions acoustiques dans l'échantillon aux instants t_0 et $t_0 + t_{12}$. Si pendant la durée t_{12} , les états tunnel ont conservé leur phase, on observe alors un écho au temps $t_0 + 2t_{12}$. Plus précisément on attend une décroissance exponentielle de la taille de l'écho en fonction de t_{12} avec le temps caractéristique T_2 (temps de relaxation transverse). Nos mesures représentées sur la figure 7.11 montrent effectivement une décroissance exponentielle d'où l'on déduit $T_2 = 5\mu\text{s}$ comparable à la valeur $T_2 = 14\mu\text{s}$ mesurée par Golding et Graebner (1976) dans un verre de silice à 20mK .

Dans les mêmes conditions, nous avons aussi pu observer des échos de phonons stimulés avec la séquence de trois impulsions décrite à la section 1.7. Nous observons bien une décroissance de la taille de l'écho en fonction de la durée t_{23} entre les deux dernières impulsions. Comme habituellement dans les verres, cette variation n'est pas logarithmique et il est difficile de l'interpréter pour obtenir le temps de relaxation longitudinal. Notons simplement que, comme on l'attend, la décroissance s'effectue avec un temps caractéristique plus long que pour les échos spontanés. La simple observation de ces échos

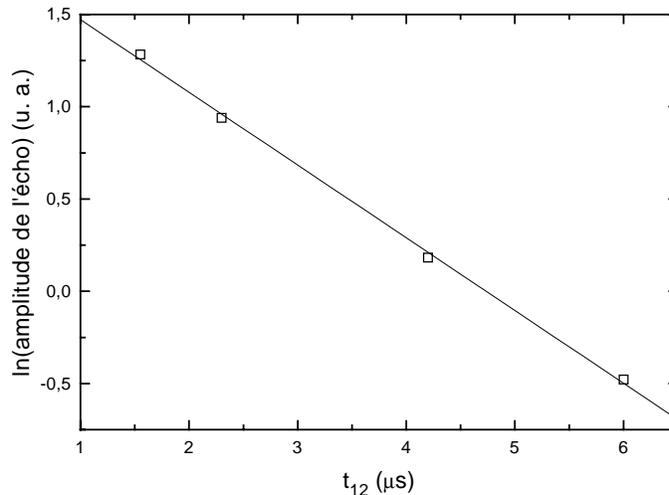


FIG. 7.11 – Variation de la hauteur de l'écho de phonons spontané, obtenu à 25mK pour des ondes de fréquence 770MHz dans la cordiérite, en fonction de la durée t_{12} entre les deux impulsions excitatrices.

suffit pour notre but qui est de montrer l'existence d'états tunnel dans l'échantillon.

L'observation de ces échos de phonons est une preuve essentielle de l'existence d'états tunnel dans l'échantillon de cordiérite. Dans l'échantillon d'olivine, nous avons aussi recherché des échos et nous n'avons pas pu en détecter. Ceci est bien en accord avec l'existence d'un gap dans la densité d'états des états tunnel à basse énergie. Il n'y a simplement pas d'états tunnel résonants à nos fréquences de travail. Nous n'observons donc pas d'échos dans l'olivine.

7.5 Synthèse

La figure 7.12 rassemble les variations de vitesse que nous avons mesurées dans les échantillons de quartz, olivine et cordiérite. Nous avons aussi reproduit la variation de la vitesse dans la silice pour comparaison. Le comportement des cristaux de grandes mailles, olivine et cordiérite, apparaît clairement comme intermédiaire entre celui des cristaux simples (quartz) et celui des amorphes (silice). Nous avons pu rendre compte des propriétés acoustiques de l'olivine et de la cordiérite dans le cadre du modèle des

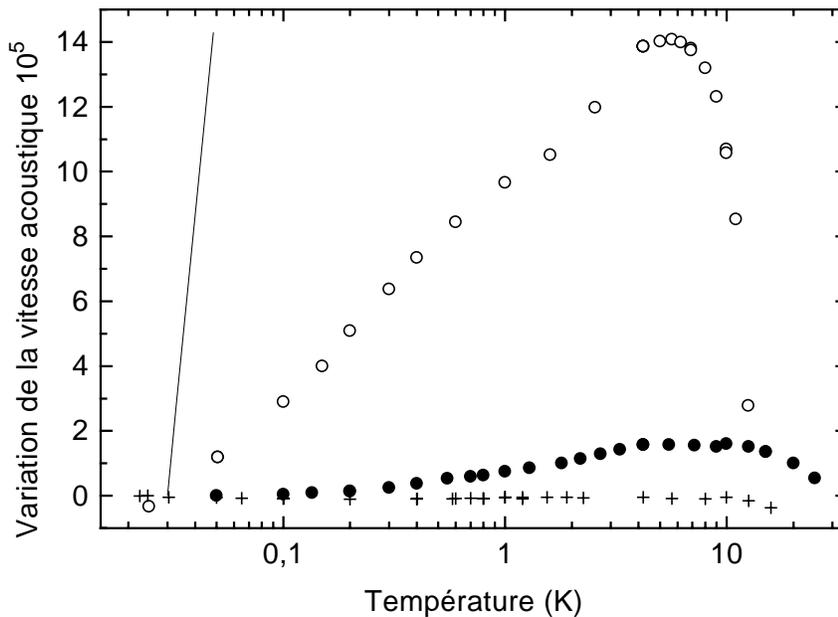


FIG. 7.12 – Variations des vitesses acoustiques dans les 3 échantillons étudiés, (+) quartz, (●) olivine et (○) cordiérite. En trait plein, on a représenté pour comparaison la variation de vitesse acoustique dans la silice α -SiO₂.

états tunnel. L'observation d'échos de phonons et de la saturation de l'atténuation aux fortes intensités acoustiques dans l'échantillon de cordiérite établissent l'existence des états tunnel dans cet échantillon.

Une source possible d'états tunnel est la présence d'impuretés. On sait en effet qu'en introduisant des atomes légers dans une structure cristalline, on peut créer des états tunnel lorsque les atomes introduits ne viennent pas se placer exactement sur le site de substitution. Ils possèdent alors plusieurs positions d'équilibre autour du site substitué. C'est par exemple le cas pour l'hydrogène dans le niobium (Bellessa (1983)) ou encore la substitution d'atomes de potassium par des atomes de lithium dans les cristaux KCl (ce dernier exemple est traité de manière détaillée dans Würger (1994)). Dans notre cas, une source plausible d'états tunnel extrinsèques pourrait ainsi être la présence d'hydrogène provenant de molécules d'eau piégées dans nos cristaux. Nous avons donc recherché dans les deux échantillons d'olivine et de cordiérite des traces d'hydrogène. Cette analyse a été réalisée en collaboration avec M. Bernheim au laboratoire. Il s'agit d'attaquer la surface des échantillons avec un faisceau d'ions et de rechercher la présence d'atomes d'hydrogène parmi les atomes éjectés grâce à un spectromètre de masse. Dans la limite de sensibilité du dispositif $\sim 5 \times 10^{-5} \%$ at., nous n'avons pas trouvé de traces d'hydrogène. Nous avons aussi repris certaines de nos mesures acoustiques (variations de la vitesse pour une fréquence et mesure de T_2 dans la cordiérite) sous un champ magnétique de 5T, et nous n'avons observé aucune modification des résultats. Les états tunnel ne sont donc probablement pas dus à des impuretés magnétiques.

Pour exclure complètement le rôle des impuretés, il faudrait comparer un grand nombre d'échantillons de provenances différentes. Ces matériaux ont malheureusement très peu été étudiés du point de vue des états tunnel. Dans la littérature, on trouve principalement des mesures de conductivité thermique à haute température qui intéressent les géologues. On peut cependant citer l'étude de la friction interne à basse température de verres d'alumino-silicates par Raychaudhuri et Pohl (1991). Ces auteurs ont étudié l'effet de la cristallisation de ces verres sur les propriétés acoustiques. Une fois cristalliser, l'un des verres étudiés donne essentiellement un poly-cristal de cordiérite. Dans cet échantillon, le plateau sur la friction interne conduit à une pente tunnel $C = 4 \times 10^{-5}$ en bon accord avec celle que nous avons mesurée $C_l = 2.5 \times 10^{-5}$. Les auteurs avaient attribué ces états tunnel à des inclusions amorphes résiduelles mais compte tenu de nos mesures dans un mono-cristal, ces états tunnel pourraient bien être intrinsèques.

Les deux cristaux étudiés ici présentent un désordre chimique dû à la substitution aléatoire des cations Mg^{2+} et Fe^{2+} (un désordre de même nature existe d'ailleurs très probablement dans les quasicristaux étudiés précédemment). Il faut noter que ce type de désordre n'engendre pas d'états tunnel. Watson (1995) a, par exemple, montré que des cristaux $(KCl)_{0.5}(KBr)_{0.5}$ ne présentaient pas d'états tunnel ².

²La différence des rayons atomiques des ions Cl^- et Br^- engendre par contre un champ de contraintes aléatoires dans le cristal. Ce dernier favorise l'élargissement de la densité d'états des états tunnel et

En conclusion, nos résultats obtenus dans l'olivine, la cordiérite et le cristal métallique $R-Al_5CuLi_3$ suggèrent que des états tunnel intrinsèques peuvent exister dans un réseau cristallin lorsque la taille de la maille est suffisamment grande. Un réseau désordonné ne serait donc pas nécessaire pour l'existence des états tunnel. Lorsque l'on augmente la taille de la maille et le nombre d'atomes qu'elle contient, il semble que des groupes d'atomes puissent trouver de plus en plus facilement des configurations proches entre lesquelles le tunneling peut s'effectuer. Pour accrédi-ter cette idée, il serait très intéressant de rechercher l'existence de double-puits dans des modèles numériques de l'olivine et de la cordiérite. En particulier, un point important serait de voir si l'on retrouve dans ces cristaux des configurations légèrement différentes impliquant de faibles rotations des entités rigides SiO_4 , comme cela a été suggéré expérimentalement (Buch-*chenau et al.* (1984)) et numériquement (Guttman et Rahman (1986)) dans la silice amorphe.

donc un comportement de type amorphe lorsque l'on introduit en plus des défauts tunnel CN^- en substitution de Cl^- ou Br^- .

Synthèse et conclusion

En étudiant les propriétés acoustiques de matériaux ordonnés à longue distance mais non périodiques, les quasicristaux, ou périodiques mais avec un ordre local complexe, les cristaux de grandes mailles, nous voulions élucider la question du lien entre états tunnel et désordre de structure.

Au début de notre travail, il y avait très peu d'études publiées concernant directement le problème des états tunnel dans les quasicristaux et leurs conclusions étaient contradictoires.

Notre étude d'un quasicristal mono-grain $i\text{-AlCuFe}$ de très bonne qualité structurale montre que les propriétés acoustiques à basse température des quasicristaux parfaits sont très similaires à celles des amorphes. En particulier, ils présentent des états tunnel avec des densités d'états tout à fait comparables à celles des amorphes métalliques.

Au contraire et de manière surprenante, les quasicristaux imparfaits comme $i\text{-AlCuLi}$ présentent peu d'états tunnel. Nous avons montré que ces résultats sont cohérents puisqu'en améliorant par recuit la qualité structurale d'un échantillon imparfait, le paramètre de couplage des états tunnel augmente et se rapproche de celui des phases parfaites.

De ces études, nous avons conclu que c'est l'ordre quasicristallin qui génère intrinsèquement des états tunnel et non les défauts de structure de type champs de phasons. Nous avons souligné que l'ordre quasicristallin était étonnamment critique pour l'existence des états tunnel puisque tout écart à cet ordre (phase approximante, quasicristaux avec défauts) réduisait considérablement le paramètre de couplage des états tunnel.

Nous avons aussi montré que les quasicristaux décagonaux stables possèdent des états tunnel comparables à ceux des phases icosaédriques parfaites. L'originalité de cette étude est que l'on a pu mettre en évidence une forte anisotropie du couplage états tunnel-phonons en accord avec l'anisotropie de l'ordre dans ce matériau, périodique suivant un axe et quasipériodique dans le plan orthogonal à cet axe. Ces résultats confirment que c'est bien l'ordre quasicristallin qui génère les états tunnel.

Dans le cadre du lien entre états tunnel et désordre de structure, ces études sur les quasicristaux sont importantes car elles montrent que des états tunnel peuvent exister de manière intrinsèque dans un matériau sans désordre de structure. Pour autant, dans les

quasicristaux, nous n'avons finalement pas obtenu le comportement intermédiaire, entre cristal et amorphe, que l'on recherchait puisque leurs propriétés acoustiques sont très similaires à celles des amorphes. Nous avons donc prolongé notre démarche en étudiant des cristaux de grandes mailles.

Nous avons montré que les propriétés acoustiques de deux cristaux minéraux de grandes mailles, l'olivine (28 atomes par maille) et la cordiérite (116 atomes par maille) peuvent s'expliquer dans le cadre du modèle des états tunnel sans toutefois qu'elles aient un comportement réellement de type amorphe. Ces matériaux semblent donc bien réaliser la transition que l'on recherchait entre le comportement du quartz et celui de la silice. Ce résultat est très important car il remet en cause le lien entre désordre de structure et états tunnel. Le désordre serait simplement plus favorable à leur existence mais ils existeraient déjà dans les cristaux.

Bibliographie

- Amazit Y., de Boissieu M., et Zarembowitch A. (1992). *Europhys. Lett.*, **20**, 703.
- Anderson A. C. (1986). *J. Non-Cryst. Solids*, **85**, 211–216.
- Anderson P. W., Halperin B. I., et Varma C. M. (1972). *Philos. Mag.*, **25**, 1.
- Audier Marc, Pannetier Jean, Leblanc Marc, Janot Christian, et Dubost Bruno. (1988). *Physica B*, **153**, 136–142.
- Baier G., et Schickfus M. V. (1988). *Phys. Rev. B*, **38**(14), 9952–9957.
- Basov D. N., Timusk T., Barakat F., Greedan J., et Grushko B. (1994). *Phys. Rev. Lett.*, **72**(12), 1937.
- Belin-Ferré E., Berger C., Quiquandon M., et Sadoc A. (eds). (2000). *Quasicrystals Current Topics*. Singapore : World Scientific.
- Bellessa G. (1978). *Phys. Rev. Lett.*, **40**(22), 1456.
- Bellessa G. (1983). *J. Phys. (Paris) Lett.*, **44**, 387.
- Bellessa G., et Bethoux O. (1977). *Phys. Lett.*, **62A**(2), 125–126.
- Bendersky L. (1985). *Phys. Rev. Lett.*, **55**(14), 1461.
- Bernard L., Piché L., Schumacher G., et Joffrin J. (1979). *J. Low Temp. Phys.*, **35**(3/4), 411–431.
- Berret J. F., et Meissner M. (1988). *Z. Phys. B - Condensed Matter*, **70**, 65.
- Bert F., et Bellessa G. (2000). *Europhys. Lett.*, **52**(6), 647–652.
- Birge Norman O., Golding B., Haemmerle W. H., Chen H.S., et J.M. Parsey Jr. (1987). *Phys. Rev. B*, **36**, 7685.
- Black J. L. (1978). *Phys. Rev. B*, **17**, 2740–2761.
- Black J. L., et Halperin B. I. (1977). *Phys. Rev. B*, **16**(6), 2879–2895.
- Black J. L., Gyorffy B. L., et Jäckle J. (1979). *Philos. Mag. B*, **40**(4), 331–334.
- Buchenau U., Nücker N., et Dianoux A. J. (1984). *Phys. Rev. Lett.*, **53**(24), 2316.
- Buchenau U., Galperin Yu. M., Gurevich V. L., Parshin D. A., Ramos M. A., et Schober H. R. (1992). *Phys. Rev. B*, **46**, 2798.

- Burin A. L., Natelson D., Osheroff D. D., et Kagan Y. (1998). Interactions Between Tunneling Defects in Amorphous Solids. *Chap. 5 de* : Esquinazi P. (ed), *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*. Verlag Berlin Heidelberg : Springer.
- Calvayrac Y., Quivy A., Bessière M., Lefebvre S., Cornier-Quinquandon M., et Gratias D. (1990). *J. Phys. France*, **51**, 417–431.
- Chernikov M. A. (1998). *Page 451 of : Quasicrystals, Proceedings of the 6th International Conference*. Singapore : World Scientific.
- Chernikov M. A., Bianchi A., et Ott H. R. (1995). *Phys. Rev. B*, **51**, 153.
- Chernikov M. A., Bianchi A., Felder E., Gubler U., et Ott H. R. (1996). *Europhys. Lett.*, **35**(6), 431–437.
- Chernikov M. A., Ott H. R., Bianchi A., Migliori A., et Darling T. W. (1998). *Phys. Rev. Lett.*, **80**(2), 321.
- Classen J., Rohr I., Enss C., Hunklinger S., et Laermans C. (1999). *Eur. Phys. J. B*, **10**, 623–633.
- Coddens G., Bellissent R., Calvayrac Y., et Ambroise J. P. (1991). *Europhys. Lett.*, **16**(3), 271–276.
- Coddens G., Lyonard S., et Calvayrac Y. (1997). *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4209.
- Coppersmith S. N. (1991). *Phys. Rev. Lett.*, **67**(17), 2315.
- Cordié P. 1981. th se de doctorat, Orsay.
- Cordié P., et Bellessa G. (1981). *Phys. Rev. Lett.*, **47**(2), 106.
- Cornier-Quinquandon M., Quivy A., Lefebvre S., Elkaim E., Heger G., Katz A., et Gratias D. (1991). *Phys. Rev. B*, **44**(5), 2071.
- Deer W. A., Howie R. A., et Zussman J. (1966). *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. London : Longman.
- Degand C. 1992. *Modélisation de Structures Quasipériodiques et Croissance de Quasicristaux de la Phase Icosaédrique Al_6CuLi_3* . th se de doctorat, Orsay.
- Dian-Lin Z., Shao-Chun C., Yun-Ping W., Li L., Xue-Mei W., Ma X. L., et Kuo K. H. (1991). *Phys. Rev. Lett.*, **66**(21), 2778.
- Doussineau P., Frénois C., Leisure R. G., Levelut A., et Prieur J.-Y. (1980). *J. Physique*, **41**, 1193–1211.
- Doussineau P., Matecki M., et Schön W. (1983). *J. Phys. (Paris)*, **44**, 101.
- Dubost B., Lang J. M., Tanaka M., Stainfort P., et Audier M. (1986). *Nature*, **324**, 48.
- Duquesne J. Y., et Bellessa G. (1986). *J. Non-Cryst. Solids*, **81**, 319.
- Duquesne J.-Y., et Perrin B. (2000). *Phys. Rev. Lett.*, **85**(20), 4301.
- Edagawa K., Naito N., et Takeuchi S. (1992). *Philos. Mag. B*, **65**(5), 1011.

- Edagawa K., Chernikov M. A., Bianchi A. D., Felder E., Gubler U., et Ott H. R. (1996). *Phys. Rev. Lett.*, **77**(6), 1071.
- Enss C., et Hunklinger S. (1997). *Phys. Rev. Lett.*, **79**(15), 2831–2834.
- Enss C., Gaukler M., Nullmeier M., Weis R., et Würger A. (1997). *Phys. Rev. Lett.*, **7**(2), 370–373.
- Esquinazi P., et König R. (1998). *Chap. 4 de : Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*. Verlag Berlin Heidelberg : Springer.
- Esquinazi P., König R., et Pobell F. (1992). *Z. Phys. B*, **87**(3), 305.
- Fettweis M., Launois P., Reich R., Wittmann R., et Dénoyer F. (1995). *Phys. Rev. B*, **51**(10), 6700.
- Friedel J., et Denoyer F. (1987). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **305**, 171.
- Golding B., et Graebner J. E. (1976). *Phys. Rev. Lett.*, **37**(13), 852–855.
- Golding B., Graebner J. E., Halperin B. I., et Schutz R. J. (1973). *Phys. Rev. Lett.*, **30**(6), 223–226.
- Golding B., Graebner J. E., et Schutz R. J. (1976a). *Phys. Rev. B*, **14**(4), 1660–1662.
- Golding B., Graebner J. E., et Kane A. B. (1976b). *Phys. Rev. Lett.*, **37**(18), 1248.
- Golding B., Graebner J. E., Kane A. B., et Black J. L. (1978). *Phys. Rev. Lett.*, **41**(21), 1487–1491.
- Goldman A. I., Stassis C., de Boissieu M., Currat R., Janot C., Bellissent R., Moudden H., et Gayle F. W. (1992). *Phys. Rev. B*, **45**(18), 10280.
- Grondey S., Löneysen H., et Schink H. J. (1983). *Z. Phys. B - Condensed Matter*, **51**, 287.
- Gummelt P. (1995). *Dans : Janot C., et Mosseri R. (eds), Proc. 5th Int. Conf. On Quasicrystals*. Singapore : World Scientific.
- Guttman L., et Rahman S. M. (1986). *Phys. Rev. B*, **33**(2), 1506.
- Hahn E. L. (1950). *Phys. Rev.*, **80**, 580.
- Henley C. L. (1991). Random Tiling Models. *Chap. 15 de : DiVincenzo D. P., et Steinhardt P. J. (eds), Quasicrystals - The State of the Art*. World Scientific.
- Heuer A., et Silbey R. J. (1993). *Phys. Rev. Lett.*, **70**(25), 3911.
- Hippert F., et Gratias D. (eds). (1994). *Lectures on Quasicrystals*. Les Ulis, France : EDP Sciences.
- Hippert F., Kandel L., Calvayrac Y., et Dubost B. (1992). *Phys. Rev. Lett.*, **69**(14), 2086.
- Hunklinger S., et Arnold W. (1976). Ultrasonic Properties of Glasses at Low Temperatures. *Chap. 3 de : Mason W. P., et Thurston R. N. (eds), Physical Acoustics*, vol. XII. Academic Press.

- Ishii Y. (1989). *Phys. Rev. B*, **39**(16), 11862.
- Jäckle J. (1972). *Z. Physik*, **257**, 212–223.
- Jäckle J., Piché L., Arnold W., et Hunklinger S. (1976). *J. Non-Crystalline Solids*, **20**, 365–391.
- Janot C. (1996). *Phys. Rev. B*, **53**(1), 181.
- Janot C., et Dubois J.-M. (1998). *Les Quasicristaux - Matière À Paradoxes*. EDP Sciences.
- Jeong H.-C., et Steinhardt P. J. (1997). *Phys. Rev. B*, **55**, 3520.
- Joffrin J., et Levelut A. (1975). *J. Phys. (Paris)*, **36**, 811.
- Kalugin P. A., et Katz A. (1993). *Europhys. Lett.*, **21**(9), 921–926.
- Karpov V. G., Klinger M. I., et Ignat'ev F. N. (1983). *Sov. Phys. - JETP*, **57**, 439.
- Kassner K., et Silbey R. (1989). *J. Phys. Condens. Matter*, **1**, 4599–4610.
- Keppens V., Vanelstraete A., et Laermans C. (1990). *Physica B*, **165 & 166**, 899.
- Kimura K., Iwahashi H., Hashimoto T., Takeuchi S., Mizutani U., Ohashi S., et Itoh G. (1989). *J. Phys. Soc. Jpn*, **58**(7), 2472.
- Klein T., Gozlan A., Berger C., Cyrot-Lackmann F., Calvayrac Y., et Quivy A. (1990). *Europhys. Lett.*, **13**(2), 129–134.
- Klein T., Berger C., Mayou D., et Cyrot-Lackmann F. (1991). *Phys. Rev. Lett.*, **66**(22), 2907.
- Klein T., Symko O. G., Davydov D. N., et Jansen A. G. M. (1995). *Phys. Rev. Lett.*, **74**(18), 3656.
- Lajaunias J. C., Calvayrac Y., et Yang Hongshun. (1997). *J. Phys. I France*, **7**, 959–976.
- Lasjaunias J. C., Ravex A., Vandorpe M., et Hunklinger S. (1975). *Solid State Commun.*, **17**, 1045.
- Legault S., Ellman B., Ström-Olsen J., Taillefer L., et Kycia S. (1995). Thermal Conductivity of a Single-Grain Quasicrystal of AlPdMn. *Page 592 of : Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*. Singapor : World Scientific.
- Levine D., et Steinhardt P. J. (1984). *Phys. Rev. Lett.*, **53**(26), 2477.
- Levine D., et Steinhardt P. J. (1986). *Phys. Rev. B*, **34**(2), 596.
- Li F. H., Pan G. Z., Tao S. Z., Hui M. J., Mai Z. H., Chen X. S., et Cai L. Y. (1989). *Philos. Mag. B*, **59**(5), 535.
- Liu X., B. E. White Jr, Pohl R. O., Iwanizcko E., Jones K. M., Mahan A. H., Nelson B. N., Crandall R. S., et Veprek S. (1997). *Phys. Rev. Lett.*, **78**(23), 4418.
- Liu Xiao, Vu P. D., Pohl R. O., Schiettekatte F., et Roorda S. (1998). *Phys. Rev. Lett.*, **81**(15), 3171–3174.

- Lubensky T. C., Ramaswamy S., et Toner J. (1985). *Phys. Rev. B*, **32**(11), 7444.
- Ma Y., Stern E. A., et Gayle F. W. (1987). *Phys. Rev. Lett.*, **58**(19), 1956–1959.
- Manenkov A. A., et Orbach R. (eds). (1966). *Spin-Lattice Relaxation in Ionic Solids*. New York : Harper and Row.
- Meissner M., et Spitzmann K. (1981). *Phys. Rev. Lett.*, **46**(4), 265–268.
- Mon K. K., et Ashcroft N. W. (1978). *Solid State Commun.*, **27**, 609.
- Nittke A., Sahling S., et Esquinazi P. (1998). Heat Release in Solids. *Chap. 2 de :* Esquinazi P. (ed), *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*. Verlag Berlin Heidelberg : Springer.
- Phillips W. A. (1972). *J. Low Temp. Phys.*, **7**(3/4), 351–360.
- Phillips W. A. (1981). *Amorphous Solids : Low Temperature Properties (Topics in Current Physics (24))*. Berlin : Springer.
- Phillips W. A. (1987). *Rep. Prog. Phys.*, **50**, 1657–1708.
- Piché L., Maynard R., Hunklinger S., et Jäckle J. (1974). *Phys. Rev. Lett.*, **32**(25), 1426–1429.
- Poon S. J. (1992). *Adv. Phys.*, **41**(4), 303.
- Quilichini M., et Janssen T. (1997). *Rev. Mod. Phys.*, **69**(1), 277.
- Quilichini M., Herger G., Hennion B., Lefebvre S., et Quivy A. (1990). *J. Phys. (Paris)*, **51**, 1785.
- Quivy A., Quiquandon M., Calvayrac Y., Faudot F., Gratias D., Berger C., Brand R. A., Simonet V., et Hippert F. (1996). *J. Phys. : Condens. Matter*, **8**, 4223.
- Ramos M. A., et Buchenau U. (1998). *Chap. 9 de :* Esquinazi P. (ed), *Tunneling Systems in Amorphous and Crystalline Solids*. Verlag Berlin Heidelberg : Springer.
- Rau S., Enss C., Hunklinger S., Neu P., et W rger A. (1995). *Phys. Rev. B*, **52**(10), 7179.
- Raychaudhuri A. K., et Hunklinger S. (1984). *Z. Phys. B - Condensed Matter*, **57**, 113.
- Raychaudhuri A. K., et Pohl R. O. (1991). *Phys. Rev. B*, **44**(22), 12233.
- Reynolds G. A. M., Golding B., Kortan A. R., et J. M. Parsey Jr. (1990). *Phys. Rev. B*, **41**(2), 1194.
- Ripamonti C. (1987). *J. Phys. (Paris)*, **48**(6), 893.
- Shechtman D., Blech I., Gratias D., et Cahn J. W. (1984). *Phys. Rev. Lett.*, **53**(20), 1951.
- Shu-Yuan L., Xue-Mei W., Li L., Dian-Lin Z., He L. X., et Kuo K. X. (1990). *Phys. Rev. B*, **41**(13), 9625.

- Steinhardt P. J., Jeong H.-C., Saitoh K., Tanaka M., Abe E., et Tsai A.P. (1998). *Nature*, **396**, 55–57.
- Sterzel R., Hinkel C., Haas A., Langsdorf A., Bruls G., et Assmus W. (2000). *Europhys. Lett.*, **49**(6), 742.
- Strehlow P., Enss C., et Hunklinger S. (1998). *Phys. Rev. Lett.*, **80**(24), 5361–5364.
- Thompson E., Vu P. D., et Pohl R. O. (2000). *Phys. Rev. B*, **62**(17), 11437.
- Truell R., Elbaum C., et Chick B. B. (1969). *Ultrasonic Methods in Solids State Physics*. New York and London : Academic Press.
- Tsai A. P., Guo J. Q., Abe E., Takakura H., et Sato T. J. (2000). *Nature*, **408**, 537.
- VanCleve J. E., Gershenfeld N.A., Knorr K., et Bancel P. A. (1990). *Phys. Rev. B*, **41**(2), 980.
- Vanelstraete A., et Laermans C. (1990). *Phys. Rev. B*, **42**(9), 5842.
- Vernier N., Bellessa G., Perrin B., Zarembowitch A., et de Boissieu M. (1993). *Europhys. Lett.*, **22**(3), 187.
- Wälti Ch., Felder E., Chernikov M. A., Ott H. R., de Boissieu M., et Janot C. (1998). *Phys. Rev. B*, **57**, 10504.
- Wang K., et Garoche P. (1997). *Phys. Rev. B*, **55**(1), 250–258.
- Wang K., Garoche P., et Dumoulin L. (1998). *J. Phys. Condens. Matter*, **10**, 3479–3488.
- Wang K., Donnadiou P., et Garoche P. (2000). *Eur. Phys. J. B*, **13**, 279–287.
- Watson Susan K. (1995). *Phys. Rev. Lett.*, **75**(10), 1965–1968.
- White Jr B. E., et Pohl R. O. (1996a). *Z. Phys. B*, **100**, 401–408.
- White Jr B.E., et Pohl R. O. (1996b). *Physica B*, **219&220**, 267–269.
- Würger A. (1994). *Spinger Tracts in Modern Physics*. Vol. 135. New York : Springer.
- Zeller R. C., et Pohl R. O. (1971). *Phys. Rev. B*, **4**(6), 2029–2041.
- Zimmermann J., et Weber G. (1981). *Phys. Rev. Lett.*, **46**(10), 661–664.

Annexe A

Tunneling states in a single-grain Al-Cu-Fe quasicrystal

Tunneling states in a single-grain Al-Cu-Fe quasicrystal

F. Bert and G. Bellessa

Laboratoire de Physique des Solides, Bâtiment 510, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

A. Quivy and Y. Calvayrac

CECM-CNRS, 15 rue Georges Urbain, 94407 Vitry sur Seine, France

(Received 1 April 1999)

Velocity and attenuation of acoustic waves (190 Mhz) have been measured in a phason-free single grain of *i*-AlCuFe between 40 mK and 30 K. The results reveal the existence of tunneling states (TS's). The coupling parameter $P\gamma^2$ (where P is the TS density of states and γ is the phonon-TS coupling) is close to the one in metallic glasses. The crossover temperature from the T^3 law to the plateau regime in the attenuation is well defined. Hence, within the TS model, both P and γ can be calculated. The TS's seem to be intrinsic to the quasicrystal structure.

At low temperatures amorphous materials are known to exhibit very distinct physical properties as compared to crystals. These properties are usually explained within the tunneling-state model proposed by Anderson *et al.*¹ and Phillips.² However this model is purely phenomenological and gives no information on the microscopic nature of these tunneling states (TS's). To understand the nature of the disorder responsible for the particular properties of amorphous materials it is tempting to study materials with intermediate order. Quasicrystals are good candidates for this purpose: they are long-range ordered, unlike disordered materials, but contrary to crystals this order is not translational.

Few measurements of the acoustic properties of quasicrystals at low temperatures have been performed and no general answer could be found as for the presence of tunneling states in these materials. This strongly contrasts with the universality of the results in amorphous materials. Former studies of three stable icosahedral quasicrystals AlCuFe, AlLiCu, and AlPdMn by various authors revealed very different behaviors. The velocity variation of Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ at low temperature did not show the usual TS signature, but the sample was not a single-grain quasicrystal.³ In AlLiCu a small density of states of TS's was found,^{3,4} and in the best quasicrystalline sample studied, AlPdMn, TS's were found with a density of states close to the one in amorphous metals.⁵ However, in the latter experiment there was a magnetic field effect on the behavior of the acoustic properties, and this raises questions about the intrinsic nature of the observed TS's.

To examine the question of the existence of intrinsic TS's in perfect quasicrystals we report here on acoustic measurements in a single-grain, single phase of a perfect icosahedral quasicrystal AlCuFe. Our results show unambiguously the presence of elastic TS's with a coupling constant similar to those found in amorphous metals and in *i*-AlPdMn. Besides, the TS density of states P and the phonon-TS coupling γ have been measured separately. Both values are similar to those found in amorphous metals. To our knowledge this is the first determination of both these quantities separately in quasicrystalline materials.

The single-grain quasicrystal was obtained by starting from a master alloy of nominal composition Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ prepared by levitation melting in a helium atmosphere. Starting metals were of purity 99.99 wt. % Al, 99.99 wt. % Cu, and 99.95 wt. % Fe. The alloy has been rapidly quenched by planar flow casting, resulting in brittle flakes about 20 mm thick and 5–10 mm wide. Flakes were annealed in an alumina crucible under vacuum for 4 days at 860 °C just below the peritectic transformation, and rapidly cooled. This process leads to the growth, in the partially melted alloy, of grains of the icosahedral phase that can reach several millimeters and present a pentagonal dodecahedral morphology. These grains can be extracted from the solidified ingot which also contains regions with crystalline phases.

The single grain used in this study was characterized by a complete neutron diffraction study.⁶ The high structural perfection of the sample was ascertained by studying the profiles of the diffraction peaks. The full widths at half maximum are independent of the perpendicular momentum and correspond to the instrumental resolution. The profiles are only due to the instrumental divergence. The mosaicity of the single grain is $\sim 0.05^\circ$, which corresponds to a single crystal of very good quality for a metallic alloy. No additional reflection or diffuse scattering could be detected. These results imply a perfect quasicrystal without any phason strain. This sample may be compared to the best Al-Pd-Mn icosahedral single grains, which are not often obtained.

The sample was shaped to obtain two parallel faces, which were separated by 1.35 mm. Y-cut quartz transducers were glued to these faces. They generated pure acoustic shear waves at 190 MHz when excited on their third harmonic. The signal consisted of acoustic pulses of 150 ns duration with a repetition rate varying between 0.1 and 30 Hz depending on temperature, to avoid any heating of the sample. The variation of the sound velocity was measured with a phase-sensitive device. The sample was cooled down to 40 mK in a He³-He⁴ dilution refrigerator. A magnetic field of up to 5 T was produced by a superconducting magnet.

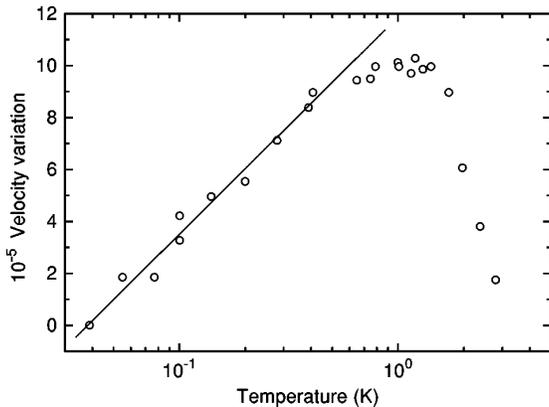


FIG. 1. Velocity variation as a function of temperature, for 190 MHz shear acoustic waves in a single grain of *i*-AlCuFe quasicrystal. The velocity reference is the velocity at the lowest temperature $T_0 = 39$ mK. The solid line is the best fit to Eq. (1).

Figure 1 shows the sound velocity variation as a function of temperature below 4 K. The velocity increases with the logarithm of the temperature from 40 mK to 1 K where it reaches its maximum. Above 4 K it decreases linearly up to at least 30 K as shown in Fig. 2. These variations are typical of disordered matter (for a review see Ref. 7). The logarithmic variation is the signature of the TS's. They have been introduced to explain the low-temperature properties of disordered matter.^{1,2} A resonant interaction between them and the acoustic wave gives a variation of the acoustic velocity V according to⁸

$$\frac{V_i(T) - V_i(T_0)}{V_i(T_0)} = \frac{P\gamma_i^2}{\rho V_i^2} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right), \quad (1)$$

where P is the density of states of the TS's, γ is a deformation potential which describes the coupling of the acoustic wave with the TS's, ρ is the specific mass, T_0 is a reference temperature, and the subscript i holds for t transverse or l longitudinal waves. In our sample we have $\rho = 4400$ kg m⁻³ and $V_l = 3.6 \times 10^3$ m s⁻¹. From Eq. (1) and

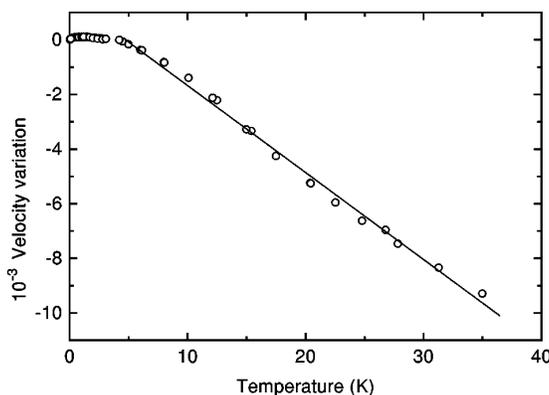


FIG. 2. Velocity variation as a function of temperature above 1 K, for 190 MHz shear acoustic waves in a single grain of *i*-AlCuFe quasicrystal. The velocity reference is the velocity at the lowest temperature $T_0 = 39$ mK. The solid line is the best linear fit.

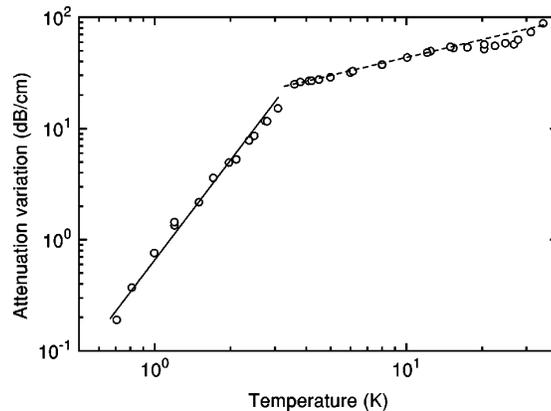


FIG. 3. Attenuation variation as a function of temperature, for 190 MHz shear acoustic waves in a single grain of *i*-AlCuFe quasicrystal. The curve is arbitrarily shifted to have a zero attenuation at $T = 0$ K. The solid line is a T^3 law. The dashed line is a linear law [see Eq. (3)].

the logarithmic slope of Fig. 1 we deduce a coupling parameter $P\gamma_l^2 = 2.1 \times 10^7$ erg cm⁻³. This value is very similar to the one found in *i*-AlPdMn (Ref. 5) ($P\gamma_l^2 = 1.6 \times 10^7$ erg cm⁻³) with the same experimental method. It is also close to the usual coupling constants in amorphous metals, a typical case of which is *a*-PdSi where $P\gamma_l^2 = 1.9 \times 10^7$ erg cm⁻³.⁹

At higher temperatures the linear decrease of the acoustic velocity with increasing temperatures is also a common feature of amorphous materials¹⁰ and also of quasicrystals.³ By contrast a power law is observed in crystals in this temperature range. Thermally activated processes can give such a linear law.¹⁰ However, it has been shown that these processes do not account well for the observed frequency dependence of the velocity variation.¹⁰ This behavior has also been explained within the framework of the phenomenological model of the soft atomic potential, which predicts a crossover from TS's to excitations of higher energies around 5 K.¹¹ Discussion of the origin of this linear law is out of the scope of this report. Nevertheless, since this effect is characteristic of disordered matter, it is interesting to compare our results with other studies. Some results obtained in various materials show a linear temperature dependence of the sound velocity.¹² In amorphous solids the slopes are in a range extending from $\beta = -0.3 \times 10^{-4}$ K⁻¹ to $\beta = -7.2 \times 10^{-4}$ K⁻¹. The smallest slopes in absolute value correspond rather to amorphous metals and the highest rather to amorphous insulators. Thus, the slope we measured here $\beta = -3.2 \times 10^{-4}$ K⁻¹ (Fig. 2) resembles more the one in amorphous insulators. This value is nearly one order of magnitude larger than the one obtained in a former study of a *i*-AlCuFe sample of different composition and in polygrain structure.³

The results for the acoustic attenuation are reported in Fig. 3. At low temperature the attenuation follows a T^3 law (the solid line in Fig. 3). At $T_m = 3.6$ K there is a sharp change towards a linear law (the dashed line in Fig. 3). Above 15 K the curve deviates from the linear variation, and this is due probably to some additional thermally activated processes.

The linear behavior of the attenuation can arise from thermally activated processes. Assuming that these processes have relaxation times following the Arrhenius law

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T), \quad (2)$$

and taking a distribution of activation energies E_a roughly flat, the relaxation attenuation is found to be¹³

$$\Gamma = C \omega T, \quad (3)$$

where C is a constant depending only on the material and proportional to the distribution of the energy barriers of the activated processes. Taking the slope of the linear variation shown in Fig. 3 and using Eq. (3), we calculate $C = 2.2 \times 10^{-9} \text{ dB cm}^{-1} \text{ s K}^{-1}$, which is close, for instance, to the slope found in amorphous selenium.¹⁴ However, the subtraction of this contribution from the attenuation leaves a constant attenuation above T_m . This plateau and the T^3 law are well explained within the TS model.¹⁵ The processes giving these behaviors are TS relaxation assisted by phonons. The crossover temperature T_m from the power law to the plateau satisfies the condition¹⁵

$$\omega \tau_{min}(2k_B T_m) \sim 1, \quad (4)$$

where $\tau_{min}(E)$ is the relaxation time of a TS of energy E (i.e., the splitting of its fundamental doublet) associated with a symmetrical double-well potential. For a one-phonon relaxation mechanism (which is the main one at low temperature) one gets¹⁵

$$\tau_{min}^{-1}(E) = \left(\sum_i \frac{\gamma_i^2}{V_i^5} \right) \frac{E^3}{2\pi\rho\hbar^4} \coth\left(\frac{E}{2k_B T}\right). \quad (5)$$

Our results exhibit a well-defined crossover temperature at $T_m = 3.6 \text{ K}$. Using the value of $P\gamma_i^2$ obtained from the velocity variation at low temperatures and the fact that $V_l \gg V_t$ ($V_l = 7.2 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ according to Ref. 16), Eq. (4) yields $P = 2.1 \times 10^{32} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ and $\gamma_i = 0.2 \text{ eV}$.

Unlike i -AlPdMn,⁵ we observe no change in both the attenuation and velocity variations when a 5 T magnetic field is applied. Thus, there is no doubt as to the elastic nature of the TS's responsible for our results.

It is interesting to compare our values with those found in amorphous matter. In fused silica, with the same method, one obtains $P = 0.83 \times 10^{32} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ and $\gamma_i = 0.65 \text{ eV}$.¹⁷ The comparison with amorphous metals is more difficult because the TS's are strongly relaxed by the electrons, and the attenuation is not due to the phonon-TS coupling alone. Hence, we cannot use the same method to separate the two parameters P and γ . However, by choosing an amorphous superconductor the specific heat can be measured and gives a TS density of states of $n = 2.7 \times 10^{33} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}$.¹⁸ This parameter is not the same as our parameter P , because there is a large distribution of the TS relaxation times, and it is not the same TS's which are observed in a specific heat measurement or in an acoustic experiment. With typical values of the different parameters one finds $n = 10 \times P$, i.e., $P = 2.7 \times 10^{32} \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-3}$.¹⁹ As a consequence, from the slope of the sound velocity one obtains $\gamma_i = 0.25 \text{ eV}$. Hence, the TS

parameters P and γ we obtain in i -AlCuFe are very close to those obtained in amorphous metals. However, there are at higher temperatures several differences with amorphous metals which must be underlined. At first, the slope β of the linear temperature dependence of the acoustic velocity (Fig. 2) is higher than in amorphous metals. Then, the acoustic attenuation in amorphous metals shows a linear temperature dependence at low temperature corresponding to the relaxation of the TS's by electrons. By contrast, in i -AlCuFe a T^3 law is observed and explained by the relaxation of the TS's by phonons like in amorphous insulators. This can be correlated with the very high resistivity of high-quality quasicrystals²⁰ and could be explained by a strong localization of the electrons which are therefore unable to relax the TS's.

We can get a new insight into the TS's in quasicrystals from our results. Unlike AlPdMn where the magnetic field acts on the TS's,⁵ AlCuFe does not exhibit such an effect. The behavior of AlPdMn in a magnetic field can be explained not by a change of the TS density of states with the magnetic field but rather by a change of the TS coupling due to some magnetoelastic coupling with magnetic impurities. Apart from this magnetic effect, both these two high-quality quasicrystals show nearly the same acoustic properties at low temperatures. In other respects, our results differ strongly from the ones obtained in a former study of i -Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ by a vibrating-reed technique where TS's are not observed.³ However, it has often been noticed that the physical properties of quasicrystals are highly sensitive to the composition, preparation, and quality of the samples. In this respect, the sample of Ref. 3 was not of the same composition as ours and it was not a single grain, which means it was not free from defects. The comparison of our results with those in AlLiCu can be more significant because this material has been also studied in a single-grain form.⁴ TS's have been observed in these materials and they have been correlated with the amplitude of phason strain, i.e., the quality of the samples: The coupling parameter increases with the amplitude of the phason strains but it always remains smaller by nearly one order of magnitude than the one we measured in i -AlCuFe.⁴ Thus, the TS's observed in AlLiCu could be considered as arising from phason strain. Besides, it is known that even the best AlLiCu samples do not reach the structural quality (defined by the width of the diffraction peaks) of the high-quality AlCuFe or AlPdMn samples. Unlike AlLiCu, AlCuFe seems to have a TS density of states which increases with the quasicrystalline quality. There could exist in this quasicrystal free of phason strain intrinsic tunneling states, and the tunneling of these states could be quenched by the phason strain, i.e., by the defects introduced in the quasicrystalline structure.

To conclude, we have observed tunneling states in a single grain of AlCuFe quasicrystal. The grain was a perfect quasicrystal without any phason strain. The density of states and the TS-phonon coupling have been measured and are close to the ones in amorphous metals. The comparison of our results with former studies shows that, contrary to quasicrystals with internal phason strain, there are intrinsic tunneling states in quasicrystals free of phason strain.

- ¹P. W. Anderson, B. I. Halperin, and C. Varma, *Philos. Mag.* **25**, 1 (1972).
- ²W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
- ³J. E. VanCleve, N. A. Gershenfeld, K. Knorr, and P. A. Bancel, *Phys. Rev. B* **41**, 980 (1990).
- ⁴N. O. Birge, B. Golding, W. H. Haemmerle, H. S. Chen, and J. M. Parsey, *Phys. Rev. B* **36**, 7685 (1987).
- ⁵N. Vernier, G. Bellessa, B. Perrin, A. Zarembowitch, and M. de Boissieu, *Europhys. Lett.* **22**, 187 (1993).
- ⁶M. Cornier-Quiquandon, A. Quivy, S. Lefebvre, E. Elkaim, G. Heger, A. Katz, and D. Gratias, *Phys. Rev. B* **44**, 2071 (1991).
- ⁷For a review, see A. K. Raychaudhuri and S. Hunklinger, *Z. Phys. B* **57**, 113 (1984).
- ⁸L. Piché, R. Maynard, S. Hunklinger, and J. Jäckle, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1426 (1974).
- ⁹G. Bellessa and O. Bethoux, *Phys. Lett.* **62A**, 125 (1977).
- ¹⁰G. Bellessa, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1456 (1978).
- ¹¹D. A. Parshin, *Sov. Phys. Solid State* **36**, 991 (1994).
- ¹²B. E. White, Jr. and R. O. Pohl, *Z. Phys. B* **100**, 401 (1996).
- ¹³J. Y. Duquesne and G. Bellessa, *J. Phys. (France) Lett.* **13**, L215 (1980).
- ¹⁴J. Y. Duquesne and G. Bellessa, *J. Non-Cryst. Solids* **81**, 319 (1986).
- ¹⁵J. Jäckle, *Z. Phys.* **257**, 212 (1972).
- ¹⁶J. J. Vanderwal, P. Zhao, and D. Walton, *Phys. Rev. B* **46**, 501 (1992).
- ¹⁷P. Doussineau, M. Matecki, and W. Schön, *J. Phys. (Paris)* **44**, 101 (1983).
- ¹⁸J. E. Graebner, B. Golding, R. J. Schutz, F. S. L. Hsu, and H. S. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1480 (1977).
- ¹⁹W. A. Phillips, *Rep. Prog. Phys.* **50**, 1657 (1987).
- ²⁰T. Klein, A. Gozlan, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, Y. Calvayrac, and A. Quivy, *Europhys. Lett.* **13**, 129 (1990).

Annexe B

Tunneling states in mineral crystals

Tunneling states in mineral crystals

F. BERT(*) and G. BELLESSA

*Laboratoire de Physique des Solides - Université Paris-Sud
Bât. 510, 91405 Orsay, France*

(received 17 July 2000; accepted in final form 18 October 2000)

PACS. 66.35.+a – Quantum tunneling of defects.

PACS. 63.20.Pw – Localized modes.

PACS. 62.65.+k – Acoustical properties of solids.

Abstract. – We report on an acoustic study at low temperature of two natural mineral crystals (olivine and cordierite). These samples are single crystals of very good quality and have in their unit cells 28 atoms and 116 atoms, respectively. We have observed the specific acoustic properties expected from tunneling states (TSs): logarithmic velocity variation and phonon echoes. These results suggest that TSs are intrinsic in crystals with a large number of atoms in the unit cell.

Tunneling states (TSs) in noncrystalline solids were discovered a long time ago [1,2]. They exist whatever the random network is: metallic, polymeric, or fully coordinated [3]. The TSs are strongly coupled with phonons and give rise to characteristic behaviors at low temperature which are well explained within the two-level system model [1,2]. In this phenomenological model, the two levels arise from the tunneling of group of atoms from one potential well to a neighboring one. TSs have been recently observed in quasicrystals [4–6]. They have been also observed in polycrystals, but they disappear after annealing [7,8]. Thus they may not be intrinsic in these materials and could be ascribed to impurities, grain boundaries or frozen in lattice defects. In single crystals, TSs have not been observed. It has been shown that in crystalline quartz there is no TS [9]. It is the same in niobium crystals [10]. However, it has been shown that TSs can be created in single crystals by adding defects as LaF_3 in CaF_2 [11].

The basic idea that motivated the present work is the following: in simple crystals (*i.e.* with a small number of atoms in the unit cell), the atoms are in well-separated potential wells and there is no group of atoms which can tunnel from a configuration to a neighboring one. In disordered matter this is possible because there are from one unit (*e.g.*, SiO_4 tetrahedra in fused silica) to the neighboring one some small distortions in the distances or the bond angles. If in a crystal one increases the number of atoms in the unit cell, one can hope to find again in the cell some neighboring configurations for tunneling. So, we have studied two single crystals with 28 atoms and 116 atoms, respectively, in their unit cell. These materials exist in nature and are olivine and cordierite minerals [12]. In this letter, we report on an

(*) E-mail: bert@lps.u-psud.fr

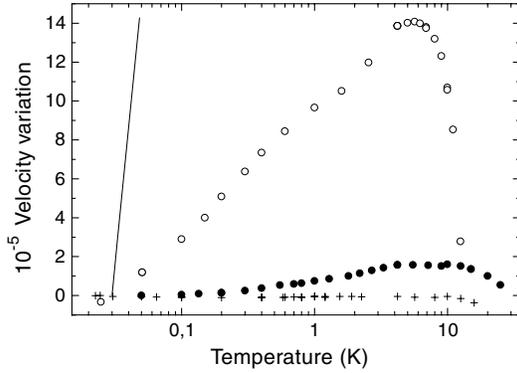


Fig. 1

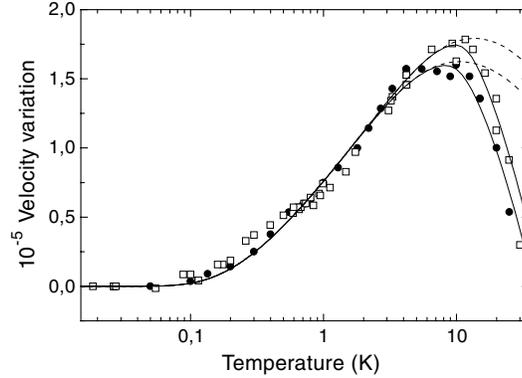


Fig. 2

Fig. 1 – Acoustic velocity variation in α -quartz at 390 MHz (+), olivine at 280 MHz (•) and cordierite at 164 MHz (\diamond). The solid line shows the logarithmic slope in fused silica at 320 MHz as given in ref. [13] for comparison.

Fig. 2 – Acoustic velocity variation in the olivine sample at 280 MHz (•) and 700 MHz (\square) as a function of temperature. The solid and dashed lines result from fits with eq. (2) and eq. (4).

acoustic study at low temperature of these samples, and we show that their behaviors exhibit very specific properties expected from tunneling states.

Olivine $(\text{Mg, Fe}^{2+})_2[\text{SiO}_4]$ and cordierite $\text{Al}_3(\text{Mg, Fe}^{2+})_2[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$ are widespread natural minerals. Both belong to the orthorhombic system with parameters $a = 4.7 \text{ \AA}$, $b = 10.2 \text{ \AA}$ and $c = 6.0 \text{ \AA}$ for olivine and $a = 9.7 \text{ \AA}$, $b = 17.1 \text{ \AA}$ and $c = 9.4 \text{ \AA}$ for cordierite. The unit cell of olivine is formed by four SiO_4 tetrahedra linked together by Mg or Fe atoms and contains 28 atoms. The unit cell of cordierite contains 116 atoms and consists mainly of rings of linked $(\text{Si, Al})\text{O}_4$ tetrahedra. Quartz is well known to exhibit no acoustic properties associated with tunneling states and is considered here as a test sample. The primitive cell of quartz is rhombohedral with parameters $a = 3.4 \text{ \AA}$ and $\alpha = 93.9^\circ$ and it contains 3 atoms (one SiO_2 pattern) per cell. All the samples are single crystals. They were oriented with the Laue X-Ray diffraction method. The samples exhibited sharp and well-defined Bragg peaks, *i.e.* they contained a very small amount of structural defects. To exclude the possibility of explanation of the observed tunneling in our samples by tunneling of hydrogen impurities [10], we have done a ionic analysis of our samples and no hydrogen was found (the sensitivity of the ionic probe was better than 5×10^{-5}). The samples were cut to obtain two parallel faces where two LiNbO_3 piezoelectric transducers were glued. The transducers generated longitudinal acoustic waves with frequencies ranging from 100 MHz to 800 MHz. The acoustic velocity and attenuation variations were measured as a function of temperature with a phase-sensitive method. The samples were cooled down to 16 mK in a ^3He - ^4He dilution refrigerator.

Figure 1 shows the acoustic velocity variation in olivine, cordierite and quartz in the temperature range 15 mK–30 K. For comparison the acoustic velocity variation in amorphous SiO_2 , which is known to contain tunneling states, is shown as a solid line [13]. We obtain in crystalline quartz a velocity variation which is temperature independent below 10 K, in agreement with published results [9, 14]. In the olivine sample the acoustic velocity is also temperature independent below 200 mK but above this temperature it increases up to about 10 K and then decreases. In the cordierite sample the acoustic velocity increases from the lowest temperature accessible in our experiment up to 4 K and then decreases above 6 K.

These low-temperature behaviors differ clearly from those of quartz. In the following we present a more detailed discussion of these properties for each sample separately and we show that they are explained by the existence of tunneling states (TSs) in these materials.

Figure 2 shows the acoustic velocity variation as a function of temperature for the olivine sample at two different frequencies 280 MHz and 700 MHz on an enlarged scale. The main experimental result is that the increase of the acoustic velocity from 300 mK up to 5 K is proportional to the logarithm of the temperature and is frequency independent. This is the well-known signature of the existence of a broad distribution of TSs. So, we try in the following to apply the TS model developed at first for amorphous materials to our results.

In the phenomenological TS model [1, 2], due to disorder, atoms or groups of atoms are assumed to be able to tunnel between two close configurations. If Δ_0 is the tunnel splitting and Δ is the difference of energies of these two configurations, then at low temperatures this tunneling gives rise to a two-level system of splitting energy $E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}$. A coupling characterized by a parameter γ occurs between TSs and phonons, and affects the acoustic velocity. This coupling between an incident longitudinal acoustic wave of frequency $\omega/2\pi$ and a TS gives a velocity variation [15]

$$\left. \frac{\delta v_1}{v_1} \right|_{\text{res}} = -\frac{\gamma_1^2 \Delta_0^2 \tanh(E/2k_B T)}{\rho v_1^2 E^2} \frac{1}{2\hbar} \left(\frac{\omega - \omega_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \tau_2^{-2}} - \frac{\omega + \omega_0}{(\omega + \omega_0)^2 + \tau_2^{-2}} \right), \quad (1)$$

where ρ is the specific mass, v_1 the longitudinal acoustic velocity and τ_2 the TS-TS relaxation time. A major assumption of the model is the existence of a constant distribution \bar{P} of the TSs over the whole integration range. Within this assumption and assuming $T \gg \hbar\omega/k_B$, the integration of eq. (1) gives rise to the well-known velocity variation [14]

$$\left. \frac{v_1(T) - v_1(T_0)}{v_1} \right|_{\text{res}} = \frac{\bar{P}\gamma_1^2}{\rho v_1^2} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right), \quad (2)$$

where T_0 is an arbitrary reference temperature. At low temperature when $\hbar\omega$ becomes larger than $k_B T$, the velocity variation deviates from the logarithmic variation according to [16]

$$\left. \frac{v_1(T) - v_1(T_0)}{v_1} \right|_{\text{res}} = \frac{\bar{P}\gamma_1^2}{\rho v_1^2} \left\{ \text{Re} \left[\Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar\omega}{2i\pi k_B T} \right) - \Psi \left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar\omega}{2i\pi k_B T_0} \right) \right] + \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right\}, \quad (3)$$

where Ψ is the digamma function. Contrary to amorphous solids, in the olivine sample eq. (2) only applies above 300 mK. To interpret the constant value of the acoustic velocity below 200 mK, we introduce a gap in the TS density of state at low energy, *i.e.* we keep only TSs with a splitting energy higher than a minimum energy E_{min} . Such a behavior is also observed in niobium doped with tunneling defects and is explained with a similar gap [10]. We integrate eq. (1) over such a TS distribution and we fit the curve to our experimental results below 5 K with a least-mean-square method (the solid line in fig. 2). Knowing the specific mass of olivine, $\rho = 3380 \text{ kg m}^{-3}$, and the longitudinal acoustic velocity, $v_1 = 9840 \text{ m s}^{-1}$, we obtain the best fit for $E_{\text{min}}/k_B = 270 \text{ mK}$ and $\bar{P}\gamma_1^2 = 1.9 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$. This value is more than one order of magnitude smaller than the one in vitreous silica $\bar{P}\gamma_1^2 = 2.1 \times 10^7 \text{ J m}^{-3}$ measured in a similar way [14].

At higher temperatures the relaxation processes become efficient. For one TS of energy E the velocity variation is given by [15]

$$\left. \frac{\delta v_1}{v_1} \right|_{\text{rel}} = -\frac{\gamma_1^2 \Delta^2 \cosh^{-2}(E/2k_B T)}{\rho v_1^2 E^2} \frac{1}{2k_B T} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_1^2}, \quad (4)$$

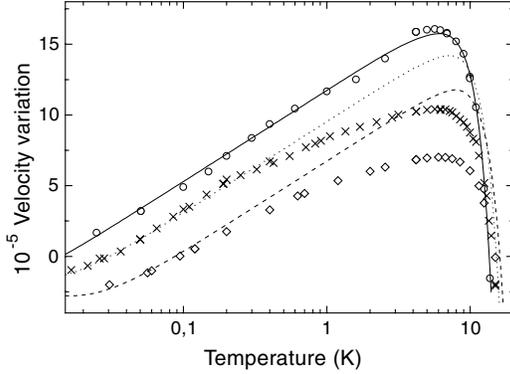


Fig. 3

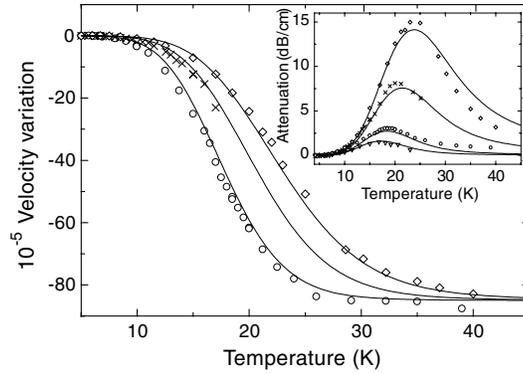


Fig. 4

Fig. 3 – Acoustic velocity variation in the cordierite sample at 164 MHz (\circ), 424 MHz (\times) and 754 MHz (\diamond). The curves are shifted arbitrarily for clarity. For the theoretical curves (solid, dotted and dashed lines) see the text.

Fig. 4 – Acoustic velocity and attenuation (inset) in the cordierite sample at 90 MHz (∇), 164 MHz (\circ), 424 MHz (\times) and 754 MHz (\diamond). The solid lines are calculated with a thermally activated process model.

where τ_1 is the TS-lattice relaxation time. Above 5 K both direct one-phonon processes and Raman processes are expected to contribute. The corresponding relaxation rates are [17]

$$\tau_{\text{direct}}^{-1} = \left(\sum_i \frac{\gamma_i^2}{v_i^5} \right) \frac{4(k_B T)^3}{\pi \rho \hbar^4} \frac{\Delta_0^2}{E^2} u^3 \coth(u), \quad (5)$$

$$\tau_{\text{Raman}}^{-1} = \left(\sum_{i,j} \frac{\delta_{i,j}^2}{v_i^5 v_j^5} \right) \frac{k_B^7 T^7}{70 \pi^3 \rho^2 \hbar^7} \frac{\Delta_0^2}{E^2} u (u^2 + \pi^2) \left(u^4 - \pi^2 u^2 + \frac{10}{3} \pi^4 \right) \coth(u), \quad (6)$$

where $u = E/2k_B T$, δ is the Raman process coupling constant and the subscripts i, j stand for the polarization (“t” for transverse or “l” for longitudinal) of the phonons involved in the relaxation process. Taking for the total relaxation rate $\tau_1^{-1} = \tau_{\text{direct}}^{-1} + \tau_{\text{Raman}}^{-1}$ and integrating eq. (4) with a constant TS density of states gives the relaxation process contribution to the acoustic velocity variation. Since $v_t^5 \ll v_l^5$ (in olivine $v_t = 4900 \text{ m s}^{-1}$ and $v_l = 9840 \text{ m s}^{-1}$) the only free parameters are the mean coupling constants γ_t and δ associated with transverse phonons. The full lines in fig. 2 show the sum of the relaxation contribution and the resonant contribution already calculated. The dashed lines are obtained with only direct one-phonon relaxation processes, taking $\delta = 0$ and $\gamma_t = 0.4 \text{ eV}$. These processes alone do not give a fast enough decrease of the acoustic velocity to account for our measurements. On the contrary, a very good agreement with the experimental data is found by taking $\gamma_t = 0.4 \text{ eV}$ and $\delta = 600 \text{ eV}$ (solid lines). This model accounts particularly well for the displacement of the maximum temperature with frequency and for the decrease of the velocity between 10 K and 30 K. The value of γ_t is similar to the one found in fused silica $\gamma_t = 0.65 \text{ eV}$ [18]. More surprising is the huge value of the Raman coupling constant δ as compared to the one of direct process γ_t . Such high values have already been reported in amorphous materials [19], Na doped $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [17], or neutron-irradiated quartz [9], however no satisfactory explanation has been found yet.

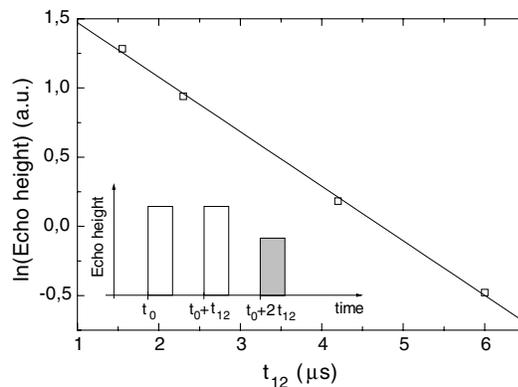


Fig. 5 – Spontaneous echo experiment in the cordierite sample. Logarithm of the amplitude of the spontaneous echo in arbitrary units as a function of the time t_{12} between the two exciting pulses at 25 mK. As shown schematically in the inset, the spontaneous echo happens at a time $2t_{12}$ after the first pulse. The solid curve is the best linear fit with the experimental data.

Figure 3 shows the acoustic velocity variation for the cordierite sample at three different frequencies. Below 5 K the measurements at 164 MHz are in good agreement with eq. (2) for a resonant interaction of the acoustic wave with TSs. Knowing the specific mass of cordierite $\rho = 2590 \text{ kg m}^{-3}$, and the longitudinal velocity, $v_l = 8910 \text{ m s}^{-1}$, we deduce a coupling parameter $\overline{P}\gamma_l^2 = 5.1 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$.

Figure 4 focuses on the acoustic velocity and the acoustic attenuation in cordierite between 5 K and 40 K. There is a peak in the acoustic attenuation *vs.* temperature. The existence of such a peak is usual in solids and arises from thermally activated processes above energy barriers. We consider this effect here in order to account for our experimental curves. The solid lines in fig. 4 are calculated assuming a relaxation time according to the Arrhenius law $\tau = \tau_0 \exp[V/k_B T]$, where V is the barrier height and taking a Gaussian distribution of these barrier heights with a mean value V_0 and a width σ . We found a good agreement for both the acoustic velocity and the acoustic attenuation by taking $V_0/k_B = 120 \text{ K}$, $\sigma/k_B = 25 \text{ K}$ and $\tau_0 = 1.1 \times 10^{-12} \text{ s}$ (fig. 4). Adding this contribution to both the resonant contribution (eq. (2) with $\overline{P}\gamma_l^2 = 5.1 \times 10^6 \text{ J m}^{-3}$) and the relaxation one (eq. (4) with $v_t = 4690 \text{ m s}^{-1}$, and the parameters $\gamma_t = 0.25 \text{ eV}$ and $\delta = 750 \text{ eV}$), we obtain the solid line in fig. 3 for the working frequency of 164 MHz. It must be pointed out that, contrary to the olivine case, the decrease of the velocity above 10 K is mainly due to the thermally activated processes and so the curve is weakly sensitive to the parameters γ_t and δ . The above values should therefore be taken as indicative values rather than accurate measurements. Keeping the same values for all the parameters and changing the working frequency from 164 MHz to 424 MHz and 754 MHz, we get, respectively, the dotted and dashed lines in fig. 3. At these higher frequencies we have used eq. (3) rather than eq. (2) because the low frequency approximation $\hbar\omega \ll k_B T$ is no longer valid at low temperature. Equation (3) is responsible for a softening of the slope of the acoustic velocity below 40 mK which should not be mistaken for the effect of a gap in the TS distribution as in olivine. The fit is satisfactory up to 400 mK and above 10 K but between these two temperatures a small deviation from the logarithmic law appears which we do not explain presently.

At low temperatures we have observed phonon echoes in cordierite which give another strong evidence of the existence of TSs. Figure 5 shows the results for a spontaneous phonon

echo experiment in the same cordierite sample at 770 MHz and 25 mK. The principle is very similar to spontaneous spin echoes in NMR. As shown schematically in the inset of fig. 5, two acoustic pulses are sent in the sample at times t_0 and $t_0 + t_{12}$ and then an echo is observed at a time $t_0 + 2t_{12}$ [13]. Figure 5 shows the variations of the spontaneous echo amplitude as a function of t_{12} . The decrease is exponential and we get the best fit for a TS-TS relaxation time $\tau_2 = 5 \mu\text{s}$. It must be pointed out that a phonon echo experiment at a frequency lower than 5.6 GHz is irrelevant in olivine, because it involves TSs with splitting energies $E \simeq \hbar\omega$ which do not exist in this material on account of the gap in the TS density of states.

In summary, we have observed in two natural mineral crystals the specific acoustic properties expected from TSs. Hence, a random network is not necessary for the TSs to exist. Due to the high number of atoms in the unit cell, there can be for some groups of atoms two slightly different configurations and tunneling can happen between these ones.

* * *

The authors wish to thank Dr. M. BERNHEIM for the ionic analysis of the samples, Prof. O. JAOUL for providing the olivine samples and Prof. SCHUBNEL for providing the cordierite samples.

REFERENCES

- [1] ANDERSON P. W., HALPERIN B. I. and VARMA C. M., *Philos. Mag.*, **25** (1972) 1.
- [2] PHILLIPS W. A., *J. Low. Temp. Phys.*, **7** (1972) 351.
- [3] DUQUESNE J. Y. and BELLESSA G., *Philos. Mag. B*, **52** (1985) 821.
- [4] VANCLEVE J. E., GRESHENFELD N. A., KNORR K. and BANCEL P. A., *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 980.
- [5] BERT F., BELLESSA G., QUIVY A. and CALVAYRAC Y., *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 32.
- [6] STERZEL R., HINKEL C., HAAS A., LANGSDORF A., BRULS G. and ASSMUS W., *Europhys. Lett.*, **49** (2000) 742.
- [7] CLASSEN J., HÜBNER M., ENSS C., WEISS G. and HUNKLINGER S., *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 8012.
- [8] THAUER P., ESQUINAZI P. and POBELL F., *Physica B*, **165&166** (1990) 905.
- [9] VANELSTRAETE A. and LAERMANS C., *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 5842.
- [10] BELLESSA G., *J. Phys. (Paris) Lett.*, **44** (1983) L-387.
- [11] TOPP K. A., THOMPSON E. and POHL R. O., *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 898.
- [12] DEER F. R. S. W. A., HOWIE R. A. and ZUSSMAN J., *An Introduction to the Rock-Forming Minerals* (Longman, London) 1966.
- [13] PHILLIPS W. A., *Rep. Prog. Phys.*, **50** (1987) 1657.
- [14] PICHÉ L., MAYNARD R., HUNKLINGER S. and JÄCKLE J., *Phys. Rev. Lett.*, **32** (1974) 1426.
- [15] JÄCKLE J., PICH L., ARNOLD W. and HUNKLINGER S., *J. Non-Cryst. Solids*, **20** (1976) 365.
- [16] HUNKLINGER S. and ARNOLD W., *Physical Acoustics*, edited by R. N. THURSTON and W. P. MASON, Vol. **12** (Academic Press, New York) 1976.
- [17] DOUSSINEAU P., FRÉNOIS C., LEISURE R. G., LEVELUT A. and PRIEUR J.-Y., *J. Phys. (Paris)*, **41** (1980) 1193.
- [18] DOUSSINEAU P., MATECKI M. and SCHÖN W., *J. Phys. (Paris)*, **44** (1983) 101.
- [19] LEADBETTER A., YEAPES A. P., WATERFIELD C. G. and MAYNARD R., *J. Phys. (Paris)*, **38** (1977) 95.