



**HAL**  
open science

# Magnétisme et ordre local des quasicristaux et liquides AlPdMn et AlMn

Virginie Simonet

► **To cite this version:**

Virginie Simonet. Magnétisme et ordre local des quasicristaux et liquides AlPdMn et AlMn. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 1998. Français. NNT : . tel-00007856

**HAL Id: tel-00007856**

**<https://theses.hal.science/tel-00007856v1>**

Submitted on 24 Dec 2004

**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.

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD**  
**U. F. R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE  
Présentée pour obtenir  
Le Grade de DOCTEUR EN SCIENCES  
De l'Université PARIS XI Orsay  
Par

Virginie SIMONET

**Magnétisme et ordre local des quasicristaux et liquides**  
**AlPdMn et AlMn**

Soutenue le 5 octobre 1998 devant la commission d'examen :

MM. Jean Blétry (rapporteur)  
Richard Brand (rapporteur)  
Dominique Givord  
Françoise Hippert  
Jean-François Sadoc (président)

Je remercie Michel Héritier qui m'a accueillie au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay pour y effectuer ma thèse.

Les membres de mon jury de thèse : Jean Blétry, Richard Brand (rapporteurs), Jean-François Sadoc (président), Dominique Givord et Alan Goldman m'ont fait le grand honneur de bien vouloir juger ce travail. Je les remercie pour la lecture attentive de ce manuscrit et l'intérêt qu'ils y ont porté.

Je tiens à exprimer une grande reconnaissance à tous ceux qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail :

Holger Klein pour notre collaboration très enrichissante pendant les deux premières années de ma thèse. J'ai particulièrement apprécié sa rigueur, sa gentillesse et tout simplement sa compagnie;

Marc Audier - l'un des instigateurs de ce projet - pour ses qualités humaines, pour l'originalité de sa pensée scientifique, et pour sa grande disponibilité;

Guy Trambly pour la richesse du travail théorique qu'il a effectué sur le magnétisme, ainsi que pour son soutien infaillible lors des derniers moments difficiles de ma thèse;

Robert Bellissent pour sa légendaire bonne humeur et ses précieux conseils concernant les expériences de diffusion neutronique. Merci également à Jean-Pierre Ambroise qui a assuré le support technique des expériences effectuées au LLB.

Daniel Boursier (LMGP, Grenoble) pour les mesures de susceptibilité magnétique à haute température, Yvonne Calvayrac (Vitry) pour l'élaboration d'une partie des échantillons solides, Claire Berger et Didier Mayou pour les discussions sur les propriétés électroniques et magnétiques.

Je voudrais également remercier l'Institut Laue Langevin et le Laboratoire Léon Brillouin qui ont permis l'accomplissement de ces expériences et les différentes personnes qui nous ont aidés pour ces expériences : Amir Murani et Ken Andersen sur D7 et Henri Fischer et Pierre Palleau sur D4.

Un grand merci aux membres du groupe "Alloul" pour ces années de thèse agréable : Julien, Véronique, Bertrand, Yves, Philippe, Laurent, Hélène, Olivier, Amit, Andrew et le directeur du groupe Henri Alloul.

Sans oublier les neutroniciens que j'ai rencontrés lors de mes séjours au LLB (Matteo, Sandrine, Monica, Gilles, Vanessa) et à divers représentants de la communauté scientifique des quasicristaux (Antoine, Lara, Rémi Mosseri, Claire Bergmann pour m'avoir tirée des geôles japonaises et les autres).

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Françoise Hippert, ma directrice de thèse, qui a été présente à toutes les étapes de cette thèse tant du point de vue professionnel que du point de vue personnel. Elle a su me guider et me soutenir sans relâche pour me faire apprécier la physique et découvrir le travail de recherche.

# Table des matières

Préambule.....	1
<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>3</b>
A. GENERALITES SUR LES PHASES QUASICRISTALLINES .....	4
1. Présentation des quasicristaux .....	4
2. Description structurale .....	6
a) Méthodes de coupe et projection .....	6
b) Définition des phases approximantes .....	7
3. Propriétés physiques.....	8
a) Transport .....	8
b) Densité d'états électroniques.....	10
c) Interprétation des propriétés électroniques.....	12
d) Propriétés magnétiques .....	13
B. MOTIVATIONS .....	15
1. Magnétisme.....	15
2. Ordre local icosaédrique.....	16
<b>II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>20</b>
A. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.....	21
1. Principes de la RMN.....	21
2. RMN dans les métaux et alliages .....	23
a) Interactions hyperfines .....	23
b) Interactions quadripolaires .....	24
c) Mécanismes de relaxation .....	26
3. Quelques caractéristiques de la RMN dans les quasicristaux .....	27
4. Dispositif expérimental .....	28
B. DIFFUSION NEUTRONIQUE .....	30
1. Diffusion nucléaire.....	31
a) Calcul de la section efficace différentielle .....	31
b) Diffusions cohérente et incohérente.....	31
c) Influence de l'agitation thermique sur la diffusion cohérente .....	33
d) Formalisme de Van Hove.....	33
e) Fonctions de distribution de paires partielles .....	35
2. Diffusion magnétique.....	37
a) Section efficace différentielle de diffusion magnétique .....	37
b) Technique des neutrons polarisés.....	39
<b>III. ÉTUDES DES PHASES SOLIDES .....</b>	<b>41</b>
A. PROPRIETES MAGNETIQUES DES QUASICRISTAUX ET APPROXIMANTS D'ALMn ET AlPdMn .....	42
1. Rappels sur les propriétés magnétiques des alliages dilués .....	42
a) Concept d'état lié virtuel .....	43
b) Description simplifiée d'une impureté magnétique à haute température et dans le régime très dilué.....	44
c) Effet Kondo.....	45
d) Interactions entre moments .....	46
e) Cas particulier du Mn en impureté dans une matrice d'Al .....	48
2. Revue de la littérature sur les propriétés magnétiques des quasicristaux d'AlMn et d'AlPdMn .....	49
3. Choix des échantillons pour l'étude du magnétisme.....	52
a) Propriétés magnétiques des différentes phases cristallines des systèmes AlMn et AlPdMn .....	52
b) Structure de la phase $\mu$ -Al <sub>3</sub> Mn.....	54
c) Substitution isomorphique Mn/Cr .....	56
4. Étude par Résonance Magnétique Nucléaire.....	58
a) Raies de résonance à haute température.....	58
b) RMN du Mn .....	60
c) RMN de la matrice.....	61
5. Analyse du magnétisme de $\mu$ -Al <sub>3</sub> (Mn <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> ). Lien avec les phases quasicristallines d'AlMn et AlPdMn.....	64
a) Magnétisme de la phase $\mu$ -Al <sub>3</sub> (Mn <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> ).....	64
b) Comparaison avec les phases décagonale et icosaédrique du système AlMn(Si) .....	68
c) Qu'en est-il des phases quasicristallines d'AlPdMn?.....	68
d) Conclusion sur le magnétisme observé dans les alliages cristallins et quasicristallins de type AlMn et AlPdMn .....	70
6. Discussion sur l'origine du magnétisme dans les phases solides / Approche théorique .....	71

a) <u>Influence de l'environnement des atomes de Mn</u> .....	71
b) <u>Modèle d'Anderson modifié par la présence d'un pseudogap dans la DOS au niveau de Fermi</u> .....	72
c) <u>Effet des interactions Mn-Mn dans une matrice d'Al sur le magnétisme du Mn</u> .....	74
d) <u>Cas de la phase <math>\mu</math>-Al<sub>4</sub>Mn</u> .....	75
e) <u>Conclusion sur le magnétisme des phases solides</u> .....	76
<b>B. PROPRIETES ELECTRONIQUES DES QUASICRISTAUX D'ALCuFe ET ALPdRE</b> .....	<b>80</b>
1. <i>Introduction</i> .....	80
2. <i>Dépendance en température du temps de relaxation spin-réseau de l'Al</i> .....	83
a) <u>Détermination des courbes de retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire</u> .....	83
b) <u>Déviations à la loi de Korringa dans les échantillons quasicristallins</u> .....	86
c) <u>Analyse des déviations à la loi de Korringa en termes de variations de la DOS autour de <math>E_F</math></u> .....	88
3. <i>Comparaison RMN/susceptibilité</i> .....	90
4. <i>Discussion</i> .....	93
<b>IV. ÉTUDE DES LIQUIDES D'ALPDMN, ALMN ET ALMNCr, PRECURSEURS DE PHASES QUASICRISTALLINES</b> .....	<b>99</b>
<b>A. PRESENTATION DE L'ÉTUDE DES LIQUIDES</b> .....	<b>100</b>
1. <i>Présentation des échantillons</i> .....	100
2. <i>Environnement expérimental des expériences de diffusion neutronique et traitement des spectres</i> .....	103
3. <i>Description générale des sections efficaces différentielles</i> .....	109
<b>B. ANALYSE DU MAGNETISME DES LIQUIDES</b> .....	<b>114</b>
1. <i>Diffusion neutronique paramagnétique</i> .....	114
2. <i>Mesures de susceptibilité magnétique</i> .....	117
a) <u>Dépendance en température de la susceptibilité magnétique</u> .....	117
b) <u>Analyse de la susceptibilité dans l'état liquide</u> .....	120
c) <u>Interprétation</u> .....	122
d) <u>Nécessité d'une comparaison quantitative neutrons/susceptibilité</u> .....	124
3. <i>Neutrons polarisés</i> .....	125
a) <u>Dispositif expérimental et traitement des données</u> .....	125
b) <u>Résultats</u> .....	126
4. <i>Comparaison quantitative des expériences de diffusion de neutrons et de mesures d'aimantation</i> .....	131
a) <u>Résultats de la comparaison</u> .....	131
b) <u>Discussion sur la dépendance de la diffusion paramagnétique avec le vecteur de diffusion</u> .....	135
c) <u>Conclusion</u> .....	136
<b>C. ANALYSE DE LA STRUCTURE</b> .....	<b>138</b>
1. <i>Introduction</i> .....	138
2. <i>Comparaison liquide-solide</i> .....	139
3. <i>Simulation du facteur de structure à grand vecteur de diffusion</i> .....	142
a) <u>Principes des simulations</u> .....	142
b) <u>Liquides d'AlPdMn</u> .....	145
c) <u>Évolution avec la température</u> .....	150
d) <u>Liquide d'AlMn</u> .....	152
e) <u>Liquides d'Al(MnCr)</u> .....	153
f) <u>Validité des simulations</u> .....	155
4. <i>Conclusion</i> .....	158
<b>D. BILAN SUR LE MAGNETISME ; LIEN AVEC L'ORDRE LOCAL</b> .....	<b>161</b>
1. <i>Origine de la différence entre les phases solides et liquides</i> .....	161
2. <i>Analyse de l'évolution du magnétisme dans les liquides avec la température</i> .....	163
a) <u>Tous les atomes ont un moment magnétique</u> .....	163
b) <u>Une fraction seulement des atomes de Mn est magnétique</u> .....	165
c) <u>Perspectives</u> .....	166
<b>V. CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>168</b>
Annexe : conséquences des variations de DOS au niveau de Fermi .....	173

## Préambule

Depuis leur découverte en 1984, les quasicristaux n'ont cessé d'étonner la communauté scientifique par leurs propriétés structurales et leurs propriétés électroniques et magnétiques originales. Cette thèse est dévolue à l'étude de quasicristaux, de phases cristallines voisines et des liquides en équilibre avec ces phases. Les deux thèmes principaux du travail présenté dans cette thèse sont le magnétisme et l'ordre local.

Ces deux aspects ont tout d'abord été examinés dans les solides quasicristallins AlMn et AlPdMn avec pour objectif final d'élucider le lien entre les propriétés magnétiques du Mn et l'ordre local dans ces structures. Ce programme peut paraître ambitieux du fait de la complexité des structures icosaédriques (pas complètement résolues) et de la faiblesse du magnétisme observé. Nous avons surmonté ces difficultés par l'étude d'une phase cristalline voisine des phases quasicristallines, la phase approximante  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn, présentant le même genre de propriétés magnétiques. Un aspect essentiel de ces propriétés est que des moments magnétiques sont présents seulement sur une faible fraction des atomes de Mn. Afin de comprendre l'origine du magnétisme de ces atomes et d'identifier leur position dans la structure, nous avons alors étudié le magnétisme de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn par des mesures de RMN (résonance magnétique nucléaire) et d'aimantation. Nous avons ensuite tenté de généraliser les résultats de cette étude aux phases quasicristallines et de les confronter à des modèles théoriques.

Dans les liquides d'AlPdMn et d'AlMn formant des quasicristaux, on peut également s'interroger sur un lien éventuel entre magnétisme et ordre local. Dans ces liquides, nous avons mis en évidence la présence d'un nombre d'atomes magnétiques beaucoup plus important que dans les phases quasicristallines produites en cristallisation primaire. Le magnétisme n'est donc plus un phénomène minoritaire. Nous avons analysé ce magnétisme grâce à des expériences de diffusion neutronique complétées par des mesures de susceptibilité magnétique à haute température. Des réflexions antérieures sur la présence éventuelle d'ordre local icosaédrique dans des amorphes métalliques ont par ailleurs inspiré l'investigation puis l'analyse de l'ordre local dans les liquides d'AlPdMn et d'AlMn. La composition de ces liquides a en effet été choisie de sorte qu'ils soient en équilibre avec des phases quasicristallines dont la structure est caractérisée par la présence d'entités icosaédriques particulièrement stables. Nous avons donc mené une étude systématique de la structure des liquides reposant sur l'analyse des facteurs de structure obtenus en diffusion neutronique.

Ainsi, nous avons essayé d'interpréter les variations de la susceptibilité à basse température dans les quasicristaux d'AlMn et d'AlPdMn et à haute température dans les liquides précurseurs de ces phases. Il nous restait à étudier la partie intermédiaire de ces courbes de susceptibilité qui présentent une augmentation inattendue avec la température jusqu'à la température de fusion. Une interprétation possible de ce phénomène repose sur l'existence dans les quasicristaux d'un creusement de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Nous avons essayé de tester

cette hypothèse par la comparaison de mesures de susceptibilité et de mesures, par RMN, du temps de relaxation de l'aimantation nucléaire.

Les motivations de ce travail sont détaillées dans la seconde partie de l'introduction, la première partie de celle-ci étant dédiée à des rappels sur les quasicristaux.

# I. Introduction

## *A. Généralités sur les phases quasicristallines*

## *B. Motivations*



## A. Généralités sur les phases quasicristallines

### 1. Présentation des quasicristaux

Comment peuvent être disposés les atomes dans une structure qui présente un ordre à longue distance mais pas de périodicité de translation?

C'est la question qu'a soulevée la découverte par D. Schetmann, I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn dans le système AlMn d'une phase dont le diagramme de diffraction comprenait des pics de Bragg présentant une symétrie d'ordre 5 [Schetmann 1984]. Ce fait expérimental allait complètement à l'encontre des règles de cristallographie classique qui associaient ordre à grande distance, attesté par la présence de pics de Bragg, à une périodicité de translation. Or, celle-ci est incompatible avec certains groupes d'espace dont le groupe d'espace icosaédrique  $m\bar{3}5$  (6 axes d'orientation d'ordre 5, 10 d'ordre 3, et 15 d'ordre 2, voir figure I.1).

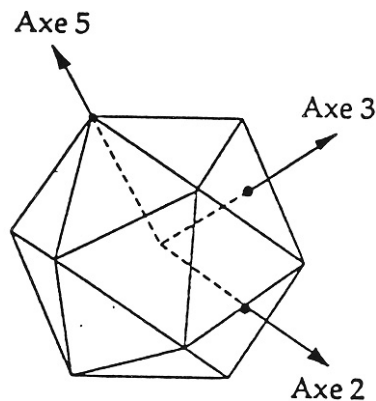


Figure I.1 : axes de symétrie d'un icosaèdre

Dans les premiers temps qui ont suivi cette découverte, différents modèles de verres icosaédriques ou de structures maclées ont été invoqués pour résoudre cette apparente contradiction sans remettre en question les règles de cristallographie usuelles. Cependant, avec l'amélioration structurale des phases icosaédriques (possédant la symétrie du groupe ponctuel de l'icosaèdre), ces modèles ont été écartés au profit de descriptions structurales basées sur la notion mathématique de réseau quasipériodique (ou de pavages aléatoires).

Un exemple classique de réseau quasipériodique à une dimension est la suite de Fibonacci. Celle-ci est construite à partir de deux types de segments de longueur différente  $L$  et  $C$ . Les segments sont assemblés suivant la suite de Fibonacci :  $U_0=L$ ,  $U_1=C$ ,  $U_n=U_{n-1}+U_{n-2}$  ce qui amène à une répartition du nombre de segments  $L$  et  $C$  telle que leur rapport  $n_L / n_C = \tau$  avec  $\tau = (1 + \sqrt{5}) / 2$ , le nombre d'or. A deux ou trois dimensions, les pavages de Penrose [Penrose 1974] sont un autre exemple de pavage quasipériodique. Comme dans le cas de la chaîne de

Fibonacci, ils sont construits par l'assemblage, obéissant à des règles précises, de deux entités élémentaires, deux losanges à 2D et deux rhomboédres à 3D. La transformée de Fourier de ces différents types de pavages quasipériodiques est effectivement constituée de pics de Bragg comme le montre la figure I.2 où sont juxtaposés un pavage de Penrose à deux dimensions et le diagramme de diffraction associé.

Nous ne nous étendrons pas sur les nombreuses particularités des pavages quasipériodiques ("matching rules", propriétés d'auto-similarité, etc.) et nous nous contenterons de souligner une dernière propriété. Les pavages quasipériodiques contiennent un très grand nombre d'environnements locaux différents mais chacun de ces environnements se retrouve un très grand nombre de fois dans le pavage. C'est la conséquence du "théorème de Conway" selon lequel, tout motif de taille  $d$  se retrouve à une distance inférieure à quelques  $d$ .

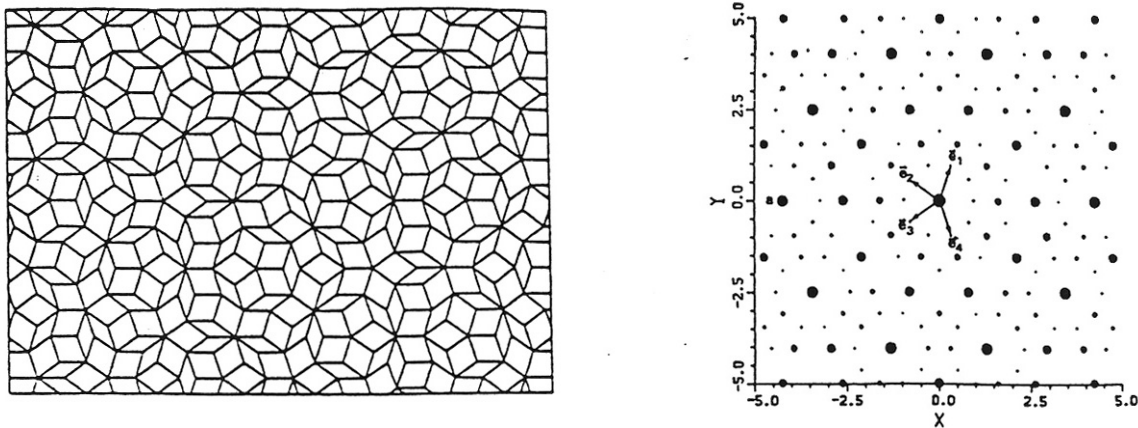


Figure I.2 : pavage de Penrose à deux dimensions et son diagramme de diffraction  
[de Boissieu 1989]

Abandonnons ces modèles mathématiques pour nous concentrer sur les différents types d'alliages quasicristallins élaborés depuis la découverte initiale des quasicristaux dans le système AlMn. Les premières phases quasicristallines découvertes dans ce système étaient métastables et de mauvaise qualité structurale. Elles sont de deux types : icosaédriques (stabilisées par l'ajout d'un peu de Si) et décagonales. Le terme décagonal désigne une structure formée par l'empilement périodique le long d'un axe de symétrie d'ordre 10 de plans quasipériodiques. Ces deux types de structures quasipériodiques constituent la quasi totalité des systèmes connus. Des phases quasicristallines stables du point de vue thermodynamique ont ensuite été identifiées dans les systèmes AlLiCu ou GaMgZn [Saintfort 1986, Ohashi 1987] mais celles-ci contenaient encore de nombreux défauts structuraux. Enfin, des alliages stables et d'une très grande qualité structurale, c'est-à-dire dont la largeur des pics de Bragg du diagramme de diffraction ne dépasse pas la résolution expérimentale, ont été découverts dans des systèmes contenant des métaux de transition tels que : AlCuFe, AlCuRu, AlPdMn, ou encore AlPdRe [Tsai 1987, Tsai 1988, Tsai 1990]. On peut aussi noter que si le plus grand nombre des phases quasicristallines est constitué d'en moyenne 70% d'Al, il en existe néanmoins qui en sont dépourvues tels les quasicristaux à base de terres rares RMgZn [Luo 1993, Tsai 1994] avec 8% de terre rare R (R = Ho, Er, Dy ou Tb). Signalons enfin que les phases quasicristallines n'existent généralement que dans une gamme de composition étroite des diagrammes de phase binaires ou ternaires.

## 2. Description structurale

### a) Méthodes de coupe et projection

Les modèles mathématiques présentés à la section précédente ont établi la possibilité de concilier ordre à grande distance et non périodicité de translation. Cependant pour décrire les quasicristaux réels comprenant 2 ou plus fréquemment 3 éléments chimiques différents, des méthodes de cristallographie plus complexes ont été mises en place [Duneau 1985, Elser 1986]. Celles-ci ont été développées à partir du formalisme utilisé pour décrire la structure des phases modulées incommensurables.

Pour décrire brièvement ces méthodes, revenons à la chaîne de Fibonacci, modèle mathématique de pavage quasipériodique à une dimension. Elle peut être fabriquée par la coupe d'un réseau périodique à 2 dimensions (cf. figure I.3). Les noeuds de ce réseau sont décorés par des surfaces atomiques c'est-à-dire en l'occurrence par des segments de droite. Une droite parcourant en biais ce réseau va intersecter les segments se trouvant le long de son parcours. Lorsque cette droite a une pente  $p$  irrationnelle par rapport aux axes du réseau périodique, ces points d'intersection forment un réseau quasipériodique. Dans le cas de la figure 3, la chaîne de Fibonacci est construite à partir d'une droite de pente  $p = 1/\tau$ . Ce résultat est généralisable à deux et trois dimensions. Dans ce dernier cas, l'espace périodique est de dimension 6 et les surfaces atomiques sont des objets fermés à 3 dimensions. La transformée de Fourier de ce système est un ensemble dense de pics de Dirac dont seul un nombre relativement faible a une intensité mesurable. Tous ces pics sont indexés par une combinaison linéaire de vecteurs de base de l'espace réciproque de dimension supérieure. Ainsi, dans le cas d'un quasicristal à 3 dimensions, 6 vecteurs de base sont nécessaires pour indexer les pics de Bragg du diagramme de diffraction. Une méthode de construction de structures quasipériodiques, équivalente à celle qui vient d'être exposée, consiste à sélectionner les noeuds du réseau périodique se trouvant entre deux droites parallèles de même pente irrationnelle. Le quasicristal est obtenu en projetant ces noeuds sur l'une des deux droites.

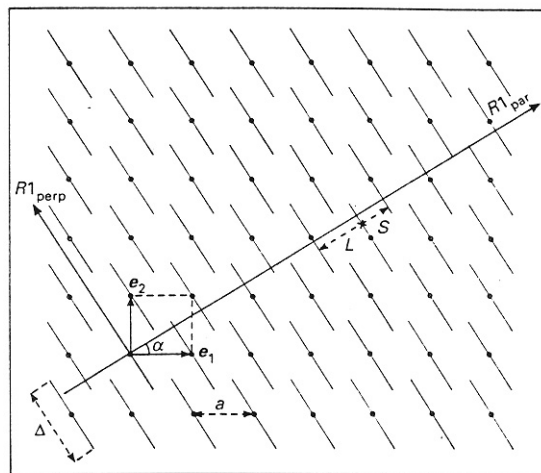


Figure I.3 : méthode de coupe appliquée à la chaîne de Fibonacci [Janot 1992]

Ce formalisme est un outil précieux pour l'analyse des phases quasipériodiques mais le passage des clichés de diffraction expérimentaux à la structure réelle des composés, c'est-à-dire la détermination des structures atomiques [Boudard 1992, Katz 1994], reste néanmoins une tâche très difficile. En effet, si une grande partie des positions atomiques peuvent être identifiées à l'aide de ces méthodes, la structure des quasicristaux les plus étudiés, tels AlCuFe ou AlPdMn, n'est toujours pas complètement résolue.

*b) Définition des phases approximantes*

La richesse du formalisme de coupe et projection est illustré par le fait qu'il permet par exemple de décrire simplement certains défauts structuraux caractéristiques des quasicristaux tels les phasons qui sont issus d'une déformation de la bande de projection induisant un réarrangement local des atomes [Elser 1985]. Ce formalisme permet également de définir des phases cristallines voisines, dites "phases approximantes". Ces dernières sont obtenues en coupant le réseau périodique de dimension supérieure avec une droite de pente rationnelle. Lorsque la pente de la droite est un nombre rationnel proche du nombre irrationnel utilisé pour construire le quasicristal associé, l'ordre local des deux structures atomiques résultantes est très semblable. La similarité entre les structures périodique et quasipériodique augmente à mesure que les pentes des droites sont plus proches l'une de l'autre. Pour illustrer ce propos, revenons à la chaîne de Fibonacci dont on peut construire une série d'approximants avec les pentes successives  $p_1 = 1/0$ ,  $p_2 = 1/1$ ,  $p_3 = 2/1$ ,  $p_4 = 3/2$ ,  $p_5 = 5/3$ ,... qui forment une suite de nombres rationnels tendant vers  $1/\tau$  à l'infini. Les approximants périodiques correspondant sont désignés par le label  $1/0$ ,  $1/1$ ,  $2/1$ ,  $3/2$ ,  $5/3$ .

Un grand nombre de ces phases a été élaboré et leur intérêt est grand dans l'étude des propriétés physiques des quasicristaux. En effet, la comparaison des propriétés des phases quasicristallines et de leurs approximants doit permettre de déterminer l'influence de l'ordre quasipériodique à grande distance sur ces propriétés.

Par ailleurs, la complexité structurale des phases quasicristallines, dont une description complète n'est pas disponible, empêche de relier les propriétés physiques à une description structurale précise. Ceci est par contre rendu possible lorsqu'existent des phases approximantes dont la structure, de par sa nature périodique, peut être entièrement résolue. Ainsi, des informations sur la structure électronique des quasicristaux ont été obtenues par des calculs ab initio de structure de bandes électroniques d'approximants [Trambly 1994]. Ceci est aussi une clé de notre étude du magnétisme des quasicristaux de type AlMn développée au chapitre III.

Enfin, les phases approximantes offrent un moyen d'affiner la connaissance structurale des phases quasicristallines du fait qu'elles possèdent le même ordre local. Il est en effet possible de modéliser la structure des quasicristaux par un arrangement quasipériodique de motifs atomiques présents dans les phases approximantes. De fait, la structure de nombreuses phases approximantes peut être interprétée comme un arrangement d'entités élémentaires qui sont des agrégats de type icosaédriques [Tamura 1997]. Ainsi, un constituant identifiable des phases icosaédriques d'AlLiCu est l'agrégat de Bergman (contenant 136 atomes) ou encore l'icosaèdre de Mackay dans le système AlMn [Audier 1985]. La décomposition de ce gros agrégat de 54 atomes en plusieurs couches concentriques d'atomes est représentée sur la figure I.4. La phase

approximante  $\alpha\text{-Al}_{50}\text{Mn}_{12}\text{Si}_7$  [Cooper 1966] par exemple peut être décrite comme un réseau cubique centré d'icosaèdres de Mackay avec des atomes "liants" dans l'espace entre les icosaèdres.

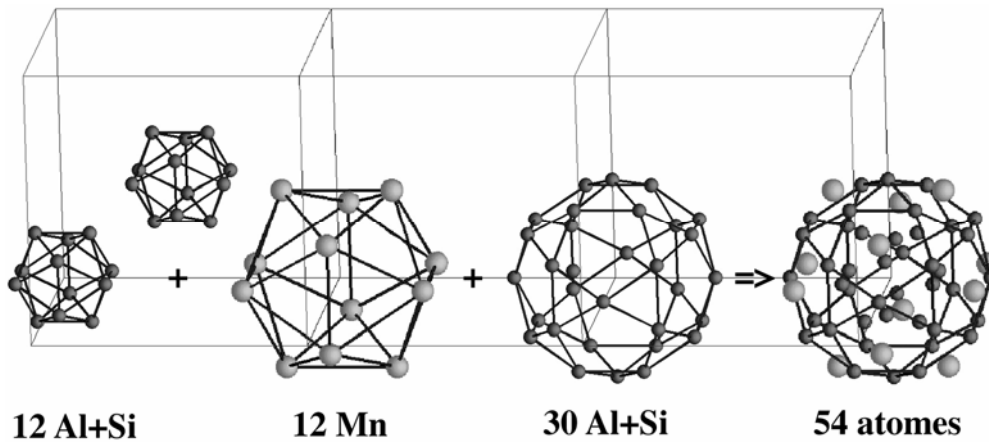


Figure I.4 : icosaèdre de Mackay

### 3. Propriétés physiques

L'aspect structural n'est pas la seule originalité des phases quasicristallines qui présentent en outre des propriétés physiques inhabituelles. Parmi celles-ci, on peut citer les propriétés électroniques (forte résistivité, réduction de la densité d'états électroniques (DOS) au niveau de Fermi) et les propriétés magnétiques mais aussi des propriétés mécaniques très particulières [Wollgarten 1994, Bresson 1994] et des propriétés de non adhésion qui ont débouché sur des applications industrielles dans le domaine du revêtement des poêles à frire par exemple. Un bref aperçu des propriétés électroniques et magnétiques est présenté dans les paragraphes suivants.

#### a) Transport

Les fortes valeurs de la résistivité et sa dépendance en température constituent sans doute la propriété la plus frappante de ces matériaux. En effet, si pour les phases d'AlMn métastables, la résistivité est du même ordre de grandeur que celle des amorphes métalliques (quelques  $10^2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  à 4 K) [Berger 1986], déjà nettement supérieure à celle des cristaux métalliques (de l'ordre du  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ), pour les phases quasicristallines de grande qualité structurale comme AlCuFe [Klein 1991, Biggs 1991], elle atteint des valeurs d'environ  $10^4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  à 4K, s'approchant de celles des semi-conducteurs dopés. Pour le quasicristal d'AlPdRe, "champion" des hautes résistivités, des valeurs de l'ordre de  $1 \Omega\cdot\text{cm}$  à 4 K [Pierce 1994, Honda 1994, Gignoux 1997] ont été signalées suggérant que cet alliage est proche d'une transition métal-isolant.

D'autre part, non seulement les grandes valeurs, mais également les variations de la résistivité en fonction de la température dans les quasicristaux vont à l'encontre de ce qui est habituellement observé pour des cristaux métalliques. Dans ces derniers, en effet, la résistivité augmente avec la présence de défauts structuraux et avec la température à mesure que l'agitation thermique augmente le nombre des collisions électroniques. A l'inverse et malgré la grande proportion d'Al

présente dans la majorité des quasicristaux, leur résistivité augmente quand la température diminue. Mayou et al. [1993] ont pu caractériser ces dépendances en température et montrer que la conductivité suit la loi  $\sigma(T) = \sigma_0 + \delta\sigma(T)$  sur la gamme de température des mesures (40 à 1000 K), à opposer à la loi de Matthiessen d'additivité des résistivités dans les métaux conventionnels.  $\sigma_0$  dépend de la composition des composés et décroît quand leur qualité structurale augmente. Par contre,  $\delta\sigma(T)$  est le même pour les quasicristaux et leurs approximants (figure I.5). Dans le système AlCuFe par exemple, les approximants, y compris la phase cubique 1/1 qui est un approximant de plus bas ordre et de maille 12.33 Å, présentent le même type de résistivité que le quasicristal [Berger 1996]. Cette observation étonnante a permis d'apporter des réponses à la question de l'échelle des distances susceptibles d'influencer les propriétés de transport. Ainsi, l'ordre à grande distance n'influence pas les propriétés électroniques qui ne sont au contraire sensibles qu'à un ordre à plus courte distance (10-20 Å) [Berger 1996]. Par ailleurs,  $\delta\sigma(T)$  reste également inchangé pour les différents quasicristaux d'AlPdMn, AlCuFe et AlCuRu. Cependant, ce n'est pas le cas pour la phase AlPdRe (figure I.6) qui est caractérisée par des variations en température plus marquées avec des rapports de résistivité entre 4 K et la température ambiante  $R = \rho_{4K} / \rho_{300K}$  pouvant aller jusqu'à 190 [Gignoux 1997] alors que  $R=2$  pour les échantillons les plus résistifs parmi les quasicristaux d'AlPdMn ou AlCuFe [Mayou 1993].

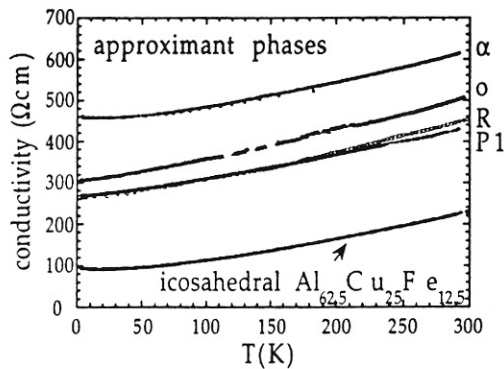


Figure I.5 : Loi de Matthiessen inverse pour des phases approximantes ( $\alpha$ , o, P1 et R) et icosaédrique dans le système AlCuFe d'après [Berger 1996]

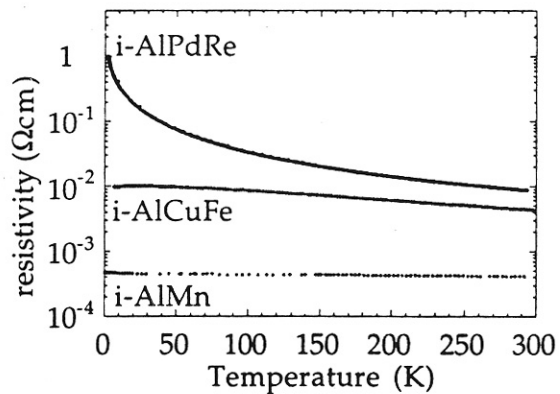


Figure I.6 : dépendance en température de la résistivité de différents quasicristaux dans les systèmes AlMn, AlPdMn, AlCuFe et AlPdRe d'après [Berger 1996]

Des théories d'interférences quantiques (localisation faible et interactions électrons-électrons), qui ont été développées initialement pour décrire les propriétés électroniques de systèmes métalliques désordonnés, décrivent bien les dépendances en température et en champ magnétique de la conductivité en dessous de 100 K pour les quasicristaux stables de type AlPdMn, AlCuFe [Klein 1992]. Ces résultats impliquent que le comportement électronique dans ces phases est diffusif à longue portée avec une diffusivité faible. Ceci n'est pas vrai en revanche pour AlPdRe qui montre plutôt des comportements similaires à ceux qui sont rencontrés du côté isolant de la transition métal-isolant. La nature de la transition métal-isolant que subit cet alliage quand la température décroît n'est cependant pas bien définie puisque que la conductivité ne suit

pas de loi d'activation des isolants classiques alors que la densité d'états électroniques au niveau de Fermi n'est pas nulle [Gignoux 1996].

Enfin, on peut évoquer d'autres anomalies des propriétés de transport qui ont été reportées dans les quasicristaux telles la dépendance en température du coefficient de l'effet Hall [Lindqvist 1993] ou du pouvoir thermoélectronique [Pierce 1993] ou encore la dépendance en fréquence de la conductivité optique [Homes 1991].

*b) Densité d'états électroniques*

Une autre propriété remarquable des phases quasicristallines et approximantes est la faible densité d'états électroniques au niveau de Fermi  $n(E_F)$ . Expérimentalement, la faible valeur de la DOS au niveau de Fermi a été observée par des mesures de chaleur spécifique électronique. Le terme linéaire  $\gamma$  de la chaleur spécifique  $C_p = \gamma T$  s'écrit en effet  $\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 n(E_F) (1 + \lambda)$  avec  $\lambda$  la correction due au couplage électron-phonon, estimée à 0.3. On observe par exemple des réductions d'environ 1/3 de la DOS de l'Al pur pour i-AlCuFe [Pierce 1993] et 1/10 pour i-AlPdRe [Berger 1996]. Par ailleurs, on remarque que ces valeurs sont identiques dans les approximants de grand ordre et les quasicristaux.

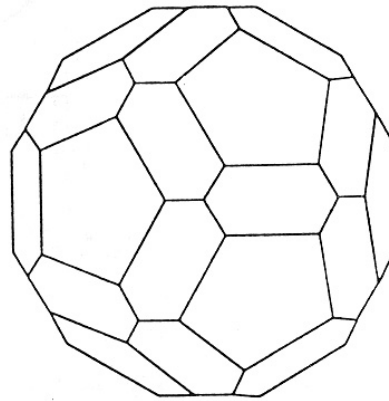


Figure I.7 : pseudo-zone de Brillouin de la phase quasicristalline AlCuFe d'après [Berger 1994]

Du point de vue théorique, cette propriété peut s'interpréter en appliquant dans les quasicristaux les règles de Hume-Rothery traditionnellement invoquées pour expliquer la stabilité d'alliages intermétalliques dont l'énergie totale est dominée par le terme d'énergie électronique [Hume-Rothery 1954]. Cette description repose sur la diffraction des électrons par les plans de Bragg. Dans un cristal, la première zone de Brillouin est délimitée par les plans médiateurs des vecteurs de diffraction  $\vec{K}$  du réseau réciproque. Lorsque la surface de Fermi est tangente à cette zone de Brillouin  $k_F \approx K/2$ , il y a création d'un intervalle d'énergie interdit dans la relation de dispersion. Dans les quasicristaux, on peut étendre la notion de zone de Brillouin, associée à la périodicité de translation, en construisant une pseudo-zone de Brillouin à partir des vecteurs du

réseau réciproque  $\vec{K}_p$  correspondant aux pics de Bragg les plus intenses des clichés de diffraction. On obtient alors une pseudo-zone de Brillouin très isotrope i.e. de forme quasiment sphérique [Bancel 1986, Friedel 1987] (cf. figure I.7), ce qui est confirmé par des mesures de relations de dispersion de phonons [Bellissent 1994]. En conséquence, si la condition  $k_F \approx K_p / 2$  est vérifiée, la surface de Fermi va être tangente à la zone de Brillouin en de nombreux points ce qui va provoquer une réduction importante de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi et va ainsi stabiliser la structure. Ce modèle est justifié par le fait que les valeurs de  $k_F$ , estimées pour les quasicristaux les plus stables à partir du nombre moyen d'électrons par atome  $e/a$ , en attribuant des valeurs négatives pour les atomes de transition, sont en effet proches de  $K_p / 2$ .

La présence d'une réduction de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi, prédite par les règles de Hume-Rothery, a été confirmée par des mesures de structure de bandes par spectroscopie X et XPS [Belin 1994, Stadnik 1997]. Ce type d'expériences met en effet en évidence un creusement de la DOS au voisinage du niveau de Fermi de 0.5 à 1 eV de large (cf. figure I.8). Des calculs ab-initio de structures électroniques menés sur des approximants de grand ordre dans les systèmes AlCuFe par exemple [Trambly de Laissardière 1994, Krajčí 1995] ont également montré la présence d'un pseudogap de Hume-Rothery qui est à l'heure actuelle une propriété bien établie des quasicristaux et phases approximantes d'ordre élevé.

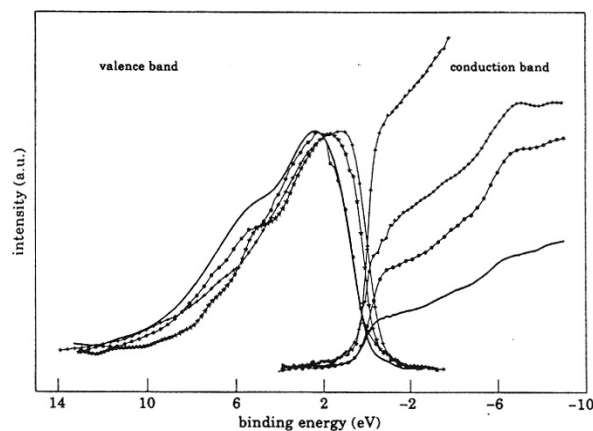


Figure I.8 : densité d'états électroniques Al p, mesurée en spectroscopie d'absorption et émission X pour l'Al pur (a), phase cristalline  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe (b), approximant rhomboédrique Al<sub>62.5</sub>Cu<sub>26.5</sub>Fe<sub>11</sub> (c) et phase icosaédrique Al<sub>62</sub>Cu<sub>25.5</sub>Fe<sub>12.5</sub> (d) [Belin 1994]

Ces calculs de structure de bandes semblent en outre révéler l'existence d'une distribution dense de pics et de vallées très étroites (de largeur 10 à 100 meV) qui se superpose au pseudogap de Hume-Rothery au niveau de Fermi. Cette structure fine serait caractéristique des phases quasicristallines et approximantes puisqu'elle n'apparaît pas dans la structure électronique calculée des phases cristallines non approximantes du même domaine de composition (cf. figure I.9). Une explication envisageable de cette structure fine dans la DOS repose sur le confinement des électrons par des agrégats atomiques présents dans ces structures. En effet, Trambly de Laissardière et al. [1997] ont montré qu'un icosaèdre de Mackay dans une matrice de Al



produisait des pics très étroits dans la DOS au niveau de Fermi comparables à ceux calculés par les méthodes ab-initio. La présence de cette structure fine, qui a motivé de nombreux travaux expérimentaux (spectroscopie tunnel [Klein 1995, Davidov 1996], XPS [Stadnik 1997], etc.), est néanmoins une question très débattue actuellement puisque des preuves expérimentales manquent encore. On s'interroge sur le fait qu'elle pourrait être un artefact de calcul. Je me suis intéressée à ce problème et j'ai essayé d'y apporter des éléments de réponse par des mesures de RMN et de susceptibilité magnétique. Les résultats de cette étude seront présentés dans la section B du chapitre III.

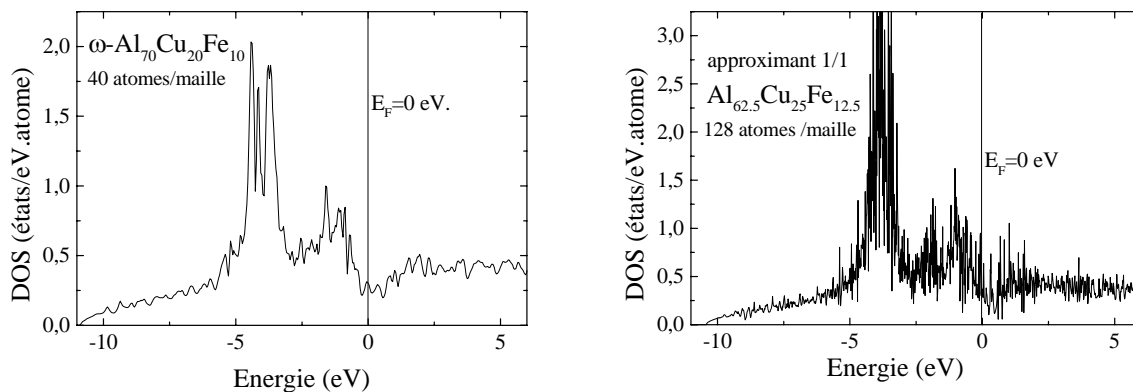


Figure I.9 : calcul ab-initio de structure de bande sur la phase cristalline  $\omega$ -Al<sub>7</sub>Cu<sub>2</sub>Fe et sur un modèle d'approximant 1/1 d'Al-Cu-Fe [Trambly 1994]

### c) Interprétation des propriétés électroniques

Revenons à présent aux propriétés de transport des quasicristaux et phases approximantes. D'après la formule d'Einstein, la conductivité de Boltzmann s'exprime comme :  $\sigma = e^2 n(E_F) D$  où  $D$  est la diffusivité. Deux termes peuvent contribuer aux faibles valeurs de la conductivité d'après cette formule : la diffusivité et la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Des faibles valeurs de diffusivité ont en effet été obtenues dans le cadre des théories d'interférences quantiques. Par ailleurs, nous venons d'établir que la DOS est réduite au niveau de Fermi dans ces alliages. Néanmoins, les valeurs de DOS obtenues par les mesures de chaleur spécifique ne peuvent expliquer des valeurs aussi basses de conductivité, ni les variations de la conductivité avec la température et le champ magnétique.

Cependant, la présence dans la DOS d'une structure fine pourrait expliquer les anomalies de la conductivité dans le cadre de la théorie de Boltzmann. Les pics fins de la DOS sont dus à l'existence de bandes plates c'est-à-dire à des faibles valeurs de la vitesse des paquets d'onde. Le calcul de la diffusivité dans ce schéma de bandes produit des valeurs de conductivité très faibles en accord avec les données expérimentales. Toujours dans le cadre de la conduction de bandes, des effets de propagation non balistique (la distance parcourue après un temps  $t$  pour des électrons de vitesse  $v$  est  $L = \sqrt{v^2 t / 3}$  au lieu de  $L = v.t$ ), dus à la nature quasipériodique du

potentiel, ont été mis en évidence qui pourrait également expliquer certains aspects du comportement électronique des quasicristaux [Sire 1994].

Une autre manière d'expliquer les propriétés électroniques des quasicristaux repose plus directement sur le caractère quasipériodique de ceux-ci. Ainsi, le calcul des états propres électroniques de pavages quasipériodiques à 1 et 2 dimensions a montré l'existence de fonctions d'onde critiques [Fujiwara 1991]. Ces états propres sont localisés sur des environnements locaux particuliers et resurgissent de proche en proche sur les environnements similaires. On peut associer ces environnements locaux à des agrégats icosaédriques d'atomes par exemple. Il est alors possible d'expliquer le transport électronique par des sauts entre ces environnements électroniques [Mayou 1993]. Ce modèle permet de comprendre les variations de la conductivité en fonction de la température et de la qualité structurale et d'expliquer les phénomènes d'interférences quantiques énoncés plus haut.

En conclusion, les propriétés électroniques des quasicristaux sont tout à fait remarquables et la recherche d'une interprétation cohérente de ces propriétés a soulevé un certain nombre de questions dont beaucoup ne sont pas résolues concernant par exemple le caractère isolant de la phase quasicristalline AlPdRe, la nature de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi (pseudogap de Hume-Rothery ou structure fine) ou encore l'interprétation de la conductivité.

#### d) Propriétés magnétiques

Dans la plupart des quasicristaux de grande qualité structurale, contenant des métaux de transition 3d, tels que AlCuFe, AlPdRe, AlCuRu etc., la susceptibilité magnétique est indépendante de la température et très petite, voire négative.

échantillons	$\chi$ (emu/mole) à 300 K	références
Al c.f.c.	+16 $10^{-6}$	Landolt 1962
approximant $\alpha$ -AlMnSi	+5 $10^{-6}$	Sulpice (non publié)
Al-Cu-Fe (icosaédrique, et approximants)	-14 $\pm$ 1 $10^{-6}$	Klein 1991, Omari 1994, Hippert (non publié), *
AlPdMn (avec 7% de Mn)	-16 $10^{-6}$	Lanco 1992
Al-Pd-Re	-26 $10^{-6}$	Sulpice (non publié), *

Tableau I.1 : Comparaison de la susceptibilité magnétique de différents quasicristaux, approximants et de l'Al pur. Les \* font référence à des mesures faites dans le cadre de la thèse.

Expérimentalement, il s'avère difficile de déduire de la susceptibilité mesurée la contribution des électrons de conduction à cause des incertitudes concernant le terme de Larmor (cf. section A.1.b du chapitre III). Mais les valeurs mesurées indiquent néanmoins que la susceptibilité des électrons de conduction est, en tout état de cause, très petite. Cette faible valeur est certainement liée à une diminution du paramagnétisme de Pauli due à la présence d'un pseudogap dans la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Une valeur importante de la contribution de

Landau qui aboutirait en définitive à une susceptibilité électronique négative a par ailleurs été envisagée [Cyrot-Lackmann 1997] à partir d'une analyse détaillée de la surface de Fermi : existence de poches d'électrons de faible masse effective. Toutefois, il faut noter que les calculs de structures de bandes suggèrent des masses effectives très grandes. A plus haute température, typiquement au-dessus de 300 K, la susceptibilité magnétique des quasicristaux et approximants augmente avec la température. Ce point sera développé dans la section B du chapitre III.

Ce comportement général de la susceptibilité magnétique des quasicristaux est affecté dans le cas des quasicristaux d'AlMn(Si) et d'AlPdMn par la présence de moments localisés sur certains atomes de Mn. Dans ces composés, contenant une faible fraction d'atomes magnétiques, il n'y a pas d'ordre magnétique à grande distance. Ce cas précis sera traité en détail dans le chapitre III. Par contre, il semble que lorsque les quasicristaux d'AlPdMn sont enrichis en Bore, les atomes de transition puissent présenter un ordre ferromagnétique [Yokoyama 1994]. Enfin, récemment, la coexistence d'un ordre antiferromagnétique quasipériodique et d'un ordre magnétique à courte distance, a été signalé dans des phases quasicristallines à base de métaux de transition [Charrier 1997].

## B. Motivations

Pendant ma thèse, je me suis plus particulièrement intéressée à deux aspects des quasicristaux qui ont été évoqués ci-dessus : leurs propriétés magnétiques d'une part, et l'influence de l'ordre local icosaédrique sur ces propriétés d'autre part.

### 1. Magnétisme

Une manière de lire ce manuscrit consiste à suivre l'évolution de la courbe de susceptibilité magnétique d'un quasicristal d'alpdmn (ou d'almn) en fonction de la température.

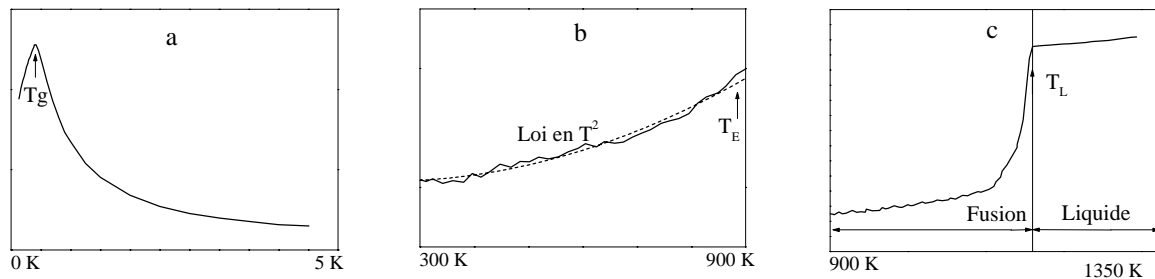


Figure I.10 : susceptibilité magnétique schématique d'un quasicristal d'AlPdMn

A basse température (figure I.10.a), contrairement à la majorité des quasicristaux qui ont une susceptibilité indépendante de la température, la susceptibilité des quasicristaux d'AlMn et d'AlPdMn semble suivre une loi de type Curie-Weiss, attestant la présence de moments magnétiques localisés. De nombreuses études ont été entreprises sur ces systèmes afin de caractériser et de comprendre ces propriétés magnétiques qui suggéraient que seule une faible fraction des atomes de Mn était magnétique. Cependant, l'origine de ces moments, en relation avec la structure des quasicristaux et phases approximantes d'AlPdMn et d'AlMn, restait inexpliquée. Ces questions ont motivé une partie de mon travail de thèse. Dans la section A du chapitre III, je présenterai les résultats de l'étude, menée par mesures d'aimantation et de RMN, du magnétisme d'une phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn, approximante des quasicristaux décagonaux d'AlMn. Ces résultats montrent que l'on peut analyser le magnétisme de cette phase dans le cadre de la théorie de Kondo basée sur l'interaction entre moments localisés et spins des électrons de conduction. Le point essentiel de cette analyse est qu'elle permet une évaluation du nombre de Mn magnétiques et une tentative d'identification des sites responsables du magnétisme dans la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn. Enfin, ces résultats sont généralisables à l'ensemble des phases quasicristallines et approximantes d'AlMn et d'AlPdMn du fait de la similarité de leurs propriétés magnétiques.

A plus haute température, typiquement au dessus de la température ambiante et jusqu'à la fusion de l'échantillon (figure I.10.b), la susceptibilité augmente avec la température et présente une variation quadratique. Une telle dépendance en température avait été précédemment

observée dans les quasicristaux d'AlCuFe par exemple [Matsuo 1988] et avait été interprétée comme la signature de l'existence d'un pseudo-gap au niveau de Fermi. Elle résulterait donc des propriétés particulières de la structure électronique des quasicristaux. La RMN, qui est une sonde locale des environnements électroniques au coeur des matériaux, nous a effectivement permis de mettre en évidence une évolution inhabituelle du taux de relaxation des spins nucléaires avec la température. Nous montrerons dans la partie B du chapitre III que l'on peut attribuer ce comportement aux variations de la densité d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi et que l'on peut le relier aux anomalies observées dans la dépendance en température de la susceptibilité. Ces résultats ont été obtenus par des mesures du temps de relaxation des spins nucléaires d' $^{27}\text{Al}$  en fonction de la température dans les quasicristaux d'AlCuFe et d'AlPdRe. Nous avons exclu de cette étude les échantillons d'AlPdMn car, dans ce cas, l'interaction entre les spins nucléaires et les moments magnétiques localisés contribue à la relaxation nucléaire ce qui rend impossible l'évaluation de l'influence des électrons de conduction. Ce travail est exposé à la section B du chapitre III.

Enfin, avant le début de ma thèse, F. Hippert, M. Audier, H. Klein et R. Bellissent [Hippert 1996] avaient mené une expérience de diffusion neutronique sur des liquides d'AlPdMn formant des phases icosaédriques ou approximantes en cristallisation primaire. Une conséquence inattendue de cette première expérience a été de découvrir un signal paramagnétique important dans le liquide. Ainsi, alors que dans les phases solides seule une très faible fraction des atomes de Mn présente un moment magnétique, dans les liquides tous, ou une fraction importante des atomes de Mn, sont magnétiques. Ceci s'exprime sur les courbes de susceptibilité magnétique par une brusque augmentation du signal à la fusion suivie d'une augmentation plus lente dans le liquide avec l'augmentation de la température (figure I.10.c). Un autre axe de mes recherches, qui fait l'objet de la section C du chapitre IV de ce manuscrit, a donc été l'analyse du magnétisme dans les phases liquides d'AlMn et AlPdMn en fonction de la température et de la concentration en Mn, par des mesures en diffraction de neutrons, entre autres en utilisant des neutrons polarisés, et par des mesures d'aimantation à haute température.

## 2. Ordre local icosaédrique

L'objectif initial des expériences en diffraction de neutrons sur les liquides d'AlPdMn et d'AlMn était l'étude de l'ordre local dans ces liquides formant des phases quasicristallines ou approximantes en cristallisation primaire. Ce travail était guidé par des réflexions et travaux antérieurs tendant à prouver la présence d'un ordre à courte portée de nature icosaédrique dans les liquides surfondus. La découverte des phases quasicristallines, dans lesquelles l'ordre local icosaédrique est prépondérant et à la base du développement d'un ordre à grande distance quasipériodique, a ravivé l'intérêt de cette question. Ainsi, la recherche d'un ordre local icosaédrique dans les liquides en équilibre avec ces phases semblait une idée prometteuse.

Le choix des systèmes AlPdMn et AlMn que nous avons étudiés dans ce but est justifié par la présence dans ce domaine de composition de phases icosaédriques mais également par le fait

remarquable qu'une description de la structure atomique en termes d'arrangements d'agrégats icosaédriques est valable pour la majorité des composés cristallins intermétalliques dans la partie riche en Al du diagramme de phase de ces systèmes.

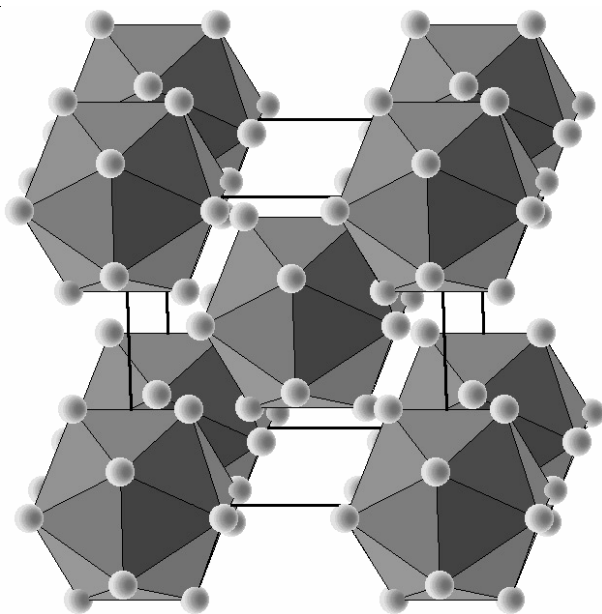


figure I.11 : structure de la phase G- $\text{Al}_{12}\text{Mn}$

L'exemple le plus évident de ce type de description est le cas de la phase G- $\text{Al}_{12}\text{Mn}$  [Pearson 1986] qui est constituée d'un réseau cubique centré d'icosaèdres d'Al entourant un atome de Mn (cf. figure I.11). Prenons à présent le cas de phases a priori beaucoup plus complexes, comme la phase  $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$  qui contient 563 atomes par mailles [Brink-Shoemaker 1989]. La structure de cette phase est présentée au chapitre III (figure III.8). Cette représentation met très nettement en évidence le fait que la grande majorité des atomes de cette phase appartiennent à des agrégats icosaédriques qui peuvent être liés les uns aux autres. Une description en termes d'arrangements d'icosaèdres est également possible pour les alliages ternaires telle la phase approximante  $\xi'$   $\text{AlPdMn}$  [Boudard 1996] et, bien que dans ce cas la structure soit plus complexe à cause de l'ajout du Pd, les atomes de Mn restent au centre d'agrégats proches de l'icosaèdre (cf. chapitre IV, figure IV.8). Les conclusions de l'étude de la structure de ces phases en termes d'agrégats icosaédriques sont aussi valables pour les phases quasicristallines. Il a en effet été établi que les structures atomiques des phases  $\xi'$  et icosaédrique d' $\text{AlPdMn}$  sont extrêmement semblables moyennant quelques modifications de l'ordre chimique [Boudard 1992, 1996].

Cette description en termes d'agrégats icosaédriques peut paraître purement géométrique. Cependant, nous avons vu précédemment que ces agrégats semblent effectivement jouer un rôle dans la structure électronique avec des propriétés de confinement des électrons sur certains agrégats atomiques. Les agrégats atomiques ont probablement également une importance vis à vis de la stabilisation de ces phases. Cette idée est suggérée par des calculs de structures électroniques [Gong 1994] qui ont montré que les icosaèdres d'Al centrés sur des atomes de Mn ou de Cr sont des entités particulièrement stables. D'autres auteurs ont également soulevé l'importance de la

présence d'agrégats [Janot 1994]. Une des motivations de ce travail était en conséquence l'étude de la persistance éventuelle dans l'état liquide de ces unités structurales présentes en grande quantité dans presque toutes les phases précitées.

Dans la section D du chapitre IV, nous avons donc essayé de caractériser l'ordre local dans les liquides d'AlPdMn et d'AlMn à partir des facteurs de structure mesurés en diffusion neutronique. Des résultats encourageants suggérant la présence d'un ordre local icosaédrique dans des alliages liquides d'AlMn ou d'AlPdMn avaient été obtenus précédemment par Maret et al. [1989, 1993]. Ces auteurs avaient utilisé la technique de dynamique moléculaire pour analyser l'ordre local de ces alliages. C'est une méthode d'analyse très puissante qui permet de reconstituer la structure atomique du liquide à partir des potentiels de paires entre atomes extraits des facteurs de structure mesurés en diffusion neutronique. Nous avons choisi un autre type d'approche pour aborder ce problème. Nous avons essayé de simuler les facteurs de structure des liquides à grand vecteur de diffusion d'après un modèle de liquide dans lequel subsistent des agrégats d'atomes icosaédriques. Nous avons également voulu tirer avantage de la connaissance actuelle approfondie du diagramme de phase de ces alliages afin de comparer précisément les facteurs de structure obtenus en diffusion de neutrons des solides quasicristallins et des liquides correspondants. Dans cette optique, nous avons engagé une analyse plus classique reposant sur l'extraction de fonctions de distribution de paires partielles sur des liquides et des solides d'Al(MnCr) dans lesquels une substitution isomorphique Cr/Mn est vérifiée. Enfin, notre étude de l'ordre local a été effectuée en parallèle avec l'étude du magnétisme des alliages liquides avec dans l'idée la possibilité d'un lien éventuel entre ces deux propriétés.

On peut en effet s'interroger sur l'influence éventuelle de ces agrégats icosaédriques sur le comportement magnétique spécifique de ces composés. En effet, si on s'intéresse plus particulièrement à l'environnement des atomes de Mn, on s'aperçoit que, dans toutes les phases solides précitées, la majorité des atomes de Mn ont un environnement caractéristique sous la forme d'une enveloppe très symétrique de type icosaédrique. Nous nous sommes donc demandé si ce type d'environnements pouvait influencer le comportement magnétique spécifique des atomes de Mn. Ainsi, un des objectifs de l'étude du magnétisme des phases solides du chapitre II était de caractériser structurellement la classe de sites correspondant à la faible fraction d'atomes de Mn magnétiques dans les phases quasicristallines d'AlMn et AlPdMn. Nous avons abordé cette question en tentant d'identifier les sites magnétiques dans la phase cristalline  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn. Dans le même esprit, nous avons testé l'hypothèse d'un lien entre la persistance d'un ordre local icosaédrique dans les liquides d'AlMn et AlPdMn et leurs propriétés magnétiques étonnantes. Nous avons avancé en effet une interprétation de l'évolution du magnétisme avec la température reposant sur la coexistence d'atomes de Mn magnétiques et non magnétiques, dépendant de leur environnement structural dans le liquide.

*Pour résumer les différentes parties de mon travail de thèse dont je viens d'exposer les motivations principales, voici la manière dont est organisé ce manuscrit :*

*Le chapitre II est un rappel sur deux techniques expérimentales que j'ai utilisées lors de ma thèse et qui ont permis d'obtenir un grand nombre des résultats qui seront présentés dans ce qui suit. Ces techniques sont la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et la diffusion neutronique.*

*Le chapitre III concerne l'étude des phases solides. La première partie, section A, est dédiée à l'analyse des propriétés magnétiques des phases quasicristallines et approximantes d'AlMn et d'AlPdMn. Dans la section B de ce chapitre sont présentées des mesures de relaxation nucléaire par RMN dans les quasicristaux d'AlCuFe et d'AlPdRe. L'objectif de ces mesures, conjointement à l'analyse de l'augmentation de la susceptibilité magnétique avec la température, était d'étudier la nature du pseudogap au niveau de Fermi dans les quasicristaux.*

*L'objet du chapitre IV est l'étude des phases liquides d'AlPdMn et d'AlMn(Cr). Dans la première partie A de ce chapitre, les échantillons utilisés lors de cette étude sont présentés, puis les résultats principaux obtenus à partir des sections efficaces différentielles mesurées par diffusion neutronique sont rapidement énoncés. Le magnétisme des phases liquides est analysé en détail dans la partie B suivante. Enfin, la section C est dédiée à l'analyse de l'ordre local dans les liquides. La dernière partie D reprend l'interprétation du magnétisme dans les liquides à la lumière des résultats obtenus sur leur structure.*

*Je conclurai sur l'ensemble de ce travail dans la dernière partie de ce manuscrit.*



## **II. Techniques expérimentales**

### **A. Résonance magnétique nucléaire**

### **B. Diffusion neutronique**

## A. Résonance magnétique nucléaire

Durant ma thèse, j'ai eu recours à la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) pour résoudre différents problèmes tels que la nature du magnétisme dans les quasicristaux et approximants d'AlMn et AlPdMn ou encore la forme de la densité d'états électroniques autour du niveau de Fermi dans les quasicristaux d'AlCuFe ou AlPdRe. La RMN est une technique résonante qui permet de mesurer la susceptibilité magnétique nucléaire, trop faible pour l'être par des mesures plus directes. L'avantage de la RMN est sa très grande sensibilité à l'environnement électronique et magnétique des noyaux à l'intérieur d'un matériau. Je me bornerai dans cette partie à une présentation succincte des principes de la RMN en insistant plus particulièrement sur les points qui serviront à l'analyse de mes résultats.

### 1. Principes de la RMN

Le point de départ de la RMN est l'Hamiltonien Zeeman  $H_z = -\hbar\gamma_n I_z H_o$  qui décrit le couplage des spins nucléaires à un champ magnétique extérieur  $\vec{H}_o$  parallèle à l'axe z. De nombreux noyaux possèdent en effet un moment nucléaire  $\vec{\mu} = \hbar\gamma_n \vec{I}$ , produit du spin nucléaire  $\vec{I}$  et du rapport gyromagnétique nucléaire  $\gamma_n$ . Le champ extérieur provoque une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie qui sont alors égaux à  $E_m = -\hbar\gamma_n m H_o$  où  $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$  et avec une différence d'énergie entre niveaux adjacents de  $\Delta E = \hbar\omega_o = \hbar\nu_o$  où  $\nu_o$  est appelée la fréquence de Larmor ( $\omega_o = -\gamma_n H_o$ ). A titre d'exemple, les valeurs de  $\gamma_n/2\pi$  pour les noyaux de  $^{27}\text{Al}$  et de  $^{55}\text{Mn}$  étudiés dans la suite sont respectivement égales à 1.1093 et 1.05 kHz/G. Si maintenant on soumet ce système à un champ magnétique oscillant  $\vec{H}_1$ , perpendiculaire à  $\vec{H}_o$ , à la fréquence  $\nu_o$ , on peut induire des transitions entre les différents niveaux d'énergie. Le signal induit par cette perturbation est lié à la susceptibilité dynamique transverse du système de spins  $\chi(\omega)$  [Cohen 1957, Abragam 1961, Slichter 1978].

Nous avons utilisé la technique de RMN dite pulsée qui consiste à exciter pendant un temps très court  $t_w$  le système de spins nucléaires par un champ transverse  $\vec{H}_1$  tournant dans le plan  $(O\vec{x}\vec{y})$  avec une vitesse angulaire  $\omega_g$  proche de la pulsation de résonance  $\omega_o$ . Dans une vision classique du système de spins nucléaires, l'équation de mouvement s'écrit  $\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \wedge \left( \vec{z}(\omega_g + \gamma_n H_o) + \vec{x}'\gamma_n H_1 \right)$  dans le référentiel  $(x' y' z)$ , tournant à la vitesse angulaire  $\omega_g$  autour de  $\vec{H}_o$  et dans lequel  $\vec{H}_1$  est fixe. Quand  $\omega_g = \omega_o$ , à la condition de résonance,  $\vec{\mu}$  précesse simplement autour de  $\vec{H}_1$  avec la vitesse radiale  $\gamma_n H_1$ . Ainsi, si on applique le champ pendant un temps  $t_w$  tel que  $\gamma_n H_1 t_w = \pi/2$ , l'aimantation nucléaire, initialement à l'équilibre suivant l'axe z, va tourner de  $\pi/2$  se retrouvant dans le plan perpendiculaire à  $\vec{H}_o$ . L'impulsion

terminée, l'aimantation nucléaire précesse alors autour de  $\vec{H}_0$  tout en recouvrant son état d'équilibre. C'est le signal de précession libre. En pratique, on applique un champ oscillant  $\vec{H}_1$  parallèle à l'axe x se décomposant en deux champs tournant respectivement à la vitesse radiale  $\omega_g$  et  $-\omega_g$  et dont la composante à  $\omega_g$  est seule à avoir un effet sur les spins. On détecte ensuite la composante transverse de l'aimantation nucléaire en fonction du temps. Celle-ci est directement reliée à la transformée de Fourier des parties réelle  $\chi'$  et imaginaire  $\chi''$  de la susceptibilité dynamique.

Le signal de précession libre disparaît théoriquement en un temps  $T_2$ . Ce temps, appelé temps de relaxation spin-spin, correspond à la durée de la mise en équilibre thermodynamique du système de spins suite à une perturbation. Cette dernière est une conséquence de l'interaction dipolaire entre les spins nucléaires qui permet des retournements de spin. En pratique, le signal de précession libre disparaît en un temps  $T_2^*$  bien plus court que  $T_2$ . À cause des variations du champ magnétique ressenties par les noyaux (distribution de champs locaux dans l'échantillon et inhomogénéité du champ extérieur), il existe une distribution de la vitesse de précession des spins nucléaires, ce qui rend le signal inobservable après un temps très court. En outre, il y a un temps mort électronique suite à l'application de l'impulsion qui empêche de mesurer le début du signal de précession libre. D'où l'idée de Hahn [1950] d'utiliser une séquence d'impulsions pour créer un écho du signal de précession libre décalé dans le temps. C'est la technique de l'écho de spin. Dans notre cas, l'impulsion initiale  $t_w$  qui fait tourner les spins de  $\pi/2$  autour de  $\vec{H}_1$  est suivie après un temps  $\tau$  d'une impulsion deux fois plus longue provoquant la rotation des spins de  $\pi$  autour de  $\vec{H}_1$ . La distribution angulaire des moments nucléaires se trouve alors inversée et à un temps  $\tau$  après la deuxième impulsion, l'aimantation nucléaire se refocalise dans la direction opposée à la direction initiale. La seconde moitié symétrique de l'écho ainsi créé correspond au signal de précession libre atténué par une exponentielle décroissante fonction de  $T_2$ .

Bien entendu, l'intérêt de la RMN serait limité si elle consistait simplement à mesurer un pic à la fréquence de Larmor  $\nu_o = \gamma_n H_o / 2\pi$ . En réalité, les spins nucléaires interagissent avec leur environnement électronique. Ceci équivaut à la création d'un petit champ magnétique additionnel  $\vec{H}_{loc}$  autour de chaque site nucléaire. Ainsi, de la fréquence de résonance  $\gamma_n (H_o + H_{loc}) / 2\pi$ , on peut déduire des informations fines sur l'environnement local des spins nucléaires.

La méthode des impulsions permet en outre de mesurer la relaxation du système de spins vers son état d'équilibre. Nous avons déjà souligné un premier mécanisme de relaxation reposant sur l'interaction dipolaire entre spins nucléaires avec conservation de l'énergie totale de l'ensemble des spins. Ainsi, l'aimantation transverse par rapport à la direction du champ  $\vec{H}_0$  disparaît au bout du temps de relaxation  $T_2$ . Il existe un autre mécanisme de relaxation dû à l'échange d'énergie des spins nucléaires avec leur environnement (désigné sous le terme générique de réseau). Ce mécanisme, qui conduit à la reconstitution de l'aimantation longitudinale, est caractérisé par le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ . Dans tous les alliages étudiés ci-après, le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  est beaucoup plus long que le temps de relaxation spin-spin

$T_2$ . Le formalisme qui permet de calculer l'expression analytique de la relaxation repose sur l'évaluation des probabilités de transition entre niveaux d'énergie. Dans le cas simple d'un spin  $1/2$ , on peut exprimer les populations  $N_+$  et  $N_-$  des deux niveaux d'énergie en fonction des probabilités de transition entre ces niveaux  $W_\uparrow$  et  $W_\downarrow$  :

$$\frac{dN_+}{dt} = -N_+W_\downarrow + N_-W_\uparrow \text{ et } \frac{dN_-}{dt} = -N_-W_\uparrow + N_+W_\downarrow$$

L'aimantation longitudinale est proportionnelle à l'écart entre ces deux populations. On obtient

donc 
$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_{eq})}{T_1} \text{ avec } 1/T_1 = W_\uparrow + W_\downarrow \approx 2W, \text{ le taux de relaxation, soit encore}$$

$$\frac{M_{eq} - M_z(t)}{M_{eq} - M_z(t=0)} = e^{-t/T_1}.$$

## 2. RMN dans les métaux et alliages

Dans les alliages métalliques qui nous intéressent ici, la résonance des spins nucléaires est principalement affectée par la présence d'électrons de conduction. Nous négligerons les effets du champ magnétique sur les électrons des couches internes (courant induit) qui conduit à ajouter un petit champ, proportionnel au champ appliqué, sur les noyaux (déplacements chimiques). Par contre, il faudra tenir compte des interactions électrostatiques entre le moment quadrupolaire des noyaux et les gradients de champ électrique qui affectent considérablement les raies de résonance (effets quadrupolaires).

### a) Interactions hyperfines

On regroupe sous le terme d'hyperfine les différents types d'interaction entre les spins nucléaires et les électrons. Elles comprennent un terme d'interaction entre les spins nucléaires et le moment orbital des électrons non appariés, un terme d'interaction dipolaire entre spins électroniques et spins nucléaires et un terme d'interaction de contact entre spins nucléaires et spins électroniques. Ce dernier est le terme prépondérant dans les métaux et l'Hamiltonien correspondant s'écrit :

$$H_{hf} = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \vec{I} \cdot \vec{s} \delta(\vec{r}) = -\hbar \gamma_n \vec{I} \cdot \vec{H}_{loc} \quad (\text{II.1})$$

où  $\gamma_e$  est le rapport gyromagnétique électronique et  $\vec{r}$ , la distance entre le spin nucléaire et l'électron de spin  $\vec{s}$ .  $\vec{H}_{loc}$  est le champ magnétique effectif résultant de cette interaction. Les fluctuations des moments électroniques étant très rapides par rapport au temps caractéristique de la RMN, c'est la moyenne temporelle de ce champ  $\langle H_{loc} \rangle$ , proportionnelle au champ appliqué  $H_0$ , qui sera ressentie par les spins nucléaires. On définit habituellement le déplacement relatif des raies de résonance par  $K_s = \langle H_{loc} \rangle / H_0$ , quantité sans dimension appelée déplacement de Knight. Le Calcul du déplacement de Knight est rappelé en annexe. Si on suppose la densité d'états électroniques autour du niveau de Fermi constante, on obtient l'expression suivante :

$$K_s = \frac{2\pi}{3} \gamma_e^2 \hbar^2 \left\langle |u_{\vec{k}}(0)|^2 \right\rangle_{E_F} n(E_F) \quad (\text{II.2})$$

avec  $\left\langle |u_{\vec{k}}(0)|^2 \right\rangle_{E_F}$  la densité de probabilité de la fonction d'onde électronique au site nucléaire moyennée sur la surface de Fermi et  $n(E_F)$  la densité d'états électroniques totale au niveau de Fermi.  $K_s$  est indépendant de la température. Il faut cependant souligner que si la densité d'états électroniques varie rapidement autour de  $E_F$ ,  $K_s$  devient dépendant de la température. Le calcul de  $K_s$  dans ce cas est traité en annexe.

Le terme de contact est dû aux électrons ayant une probabilité de présence non nulle au site nucléaire c'est-à-dire ne concerne que les électrons  $s$  au niveau de Fermi. Cette contribution engendre un déplacement de Knight positif qui est le terme dominant dans la plupart des métaux (Al, Cu, Li,...). Par exemple, dans le cas du  $^{27}\text{Al}$ , le déplacement de Knight est de  $1.64 \cdot 10^{-3}$  dans le métal pur [Carter 1977]. Cependant, les couches internes  $s$  peuvent être déformées par les électrons non appariés  $p$  ou  $d$  au niveau de Fermi. Les spins des noyaux ressentent cette polarisation indirecte des électrons  $s$ , dite polarisation de coeur. Le déplacement  $K_d$  résultant de la polarisation des électrons  $s$  des couches internes par les électrons  $d$  est toujours négatif. Les électrons  $p$  quant à eux peuvent produire une polarisation de coeur positive par exemple pour le Al métal [Shyu 1966]. En dernier lieu, on peut noter que la présence de moments magnétiques localisés dans certains alliages a des conséquences très importantes sur les signaux de RMN qui seront abordées dans la section A.4 du chapitre III.

### b) Interactions quadrupolaires

Si le noyau a un spin plus grand que  $1/2$  et c'est le cas des noyaux étudiés dans cette thèse ( $^{27}\text{Al}$  et  $^{55}\text{Mn}$  avec un spin de  $5/2$ ), la répartition des charges du noyau peut être non sphérique et le noyau peut alors posséder un moment quadrupolaire  $Q$ . Celui-ci aura alors tendance à s'orienter de façon à minimiser l'interaction électrostatique avec son environnement lorsqu'il est placé dans un gradient de champ électrique non nul. Le moment nucléaire possède une orientation déterminée par rapport à cette répartition de charges impliquant une relation entre la direction du moment et le gradient de champ électrique extérieur. En se plaçant dans le système d'axes principaux ( $XYZ$ ) diagonalisant le tenseur de gradient de champ électrique  $V_{\alpha\beta} = \partial^2 V / \partial x_\alpha \partial x_\beta$  avec  $V$  le potentiel électrique, l'Hamiltonien résultant s'écrit :

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_x^2 - I_y^2) \right\} \quad (\text{II.3})$$

Dans cette formule, toute l'information sur le tenseur de champ électrique est contenue dans les deux paramètres  $eq = V_{ZZ}$  et  $\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}$  avec  $0 \leq \eta \leq 1$ . En effet, d'après l'équation de

Laplace  $\Delta^2 V = 0$ , les termes diagonaux du tenseur de champ électrique ne sont pas indépendants  $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$ . Enfin, par convention, on choisit les axes ( $XYZ$ ) tels que  $|V_{XX}| \leq |V_{YY}| \leq |V_{ZZ}|$ .

Dans la limite des champs forts où  $H_Q$  peut être traité comme une perturbation de l'Hamiltonien Zeeman, les niveaux d'énergie résultant sont égaux à :

$$E_m = -mh\nu_o + \frac{h\nu_Q}{12} (3m^2 - I(I+1)) (3\cos^2\theta - 1 + \eta\sin^2\theta\cos 2\theta) \quad (\text{II.4})$$

avec la fréquence quadrupolaire  $\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)h}$  et  $\theta$  et  $\varphi$  les angles d'Euler définissant

l'orientation du trièdre  $(\vec{X}\vec{Y}\vec{Z})$  par rapport au référentiel du laboratoire  $(\vec{x}\vec{y}\vec{z})$ ,  $\vec{z}$  étant la direction du champ  $\vec{H}_o$ . Les niveaux d'énergie ne sont plus également espacés (cf. figure II.1).

La fréquence de la raie centrale (transition  $m=-1/2 \rightarrow m=1/2$ ) n'est pas modifiée au premier ordre en perturbation. On observe ainsi l'apparition de  $2I-1$  raies satellites de part et d'autre de la raie centrale. Au second ordre en perturbation, toutes les raies y compris la raie centrale subissent des déplacements proportionnels à  $\nu_Q^2 / \nu_o$ . Pour minimiser l'effet de peau, on travaille habituellement avec des échantillons sous forme de poudres. Ceci a une incidence sur l'allure des raies de résonance puisque les valeurs de  $\theta$  et  $\varphi$ , et donc de la fréquence de résonance, sont différentes pour chaque cristallite. Il y a dans ce type d'échantillon une distribution isotrope de l'orientation des axes principaux du tenseur électrique par rapport à la direction du champ extérieur. On observe donc pour chaque transition, une distribution des fréquences de résonance que l'on peut calculer. Dans un matériau où existent plusieurs sites cristallographiques, chaque site est associé à un jeu différent de paramètres  $(\nu_Q, \eta)$ . Le spectre de RMN mesuré est alors une superposition de spectres tel que celui présenté sur la figure II.2 pour un spin 5/2, cas du  $^{27}\text{Al}$  et du  $^{55}\text{Mn}$ .

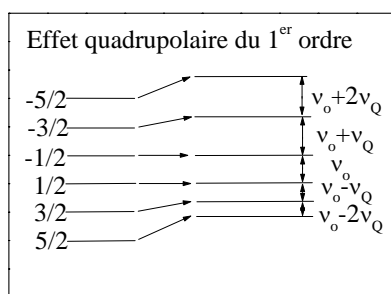


Figure II.1 : niveaux d'énergie en présence d'effets quadrupolaires (1<sup>er</sup> ordre en perturbation)

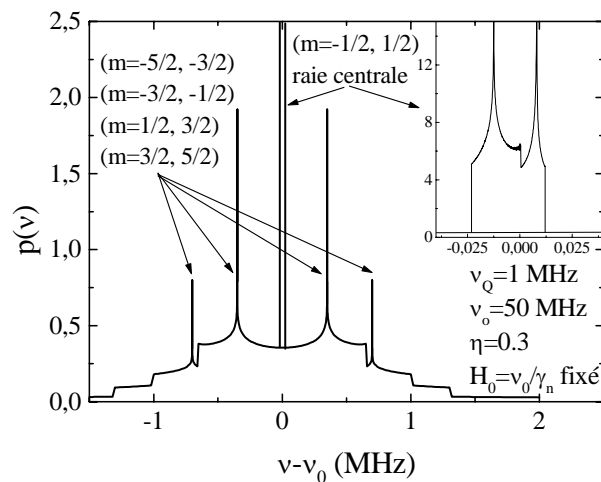


Figure II.2 : spectre de poudre pour un spin 5/2 en présence d'effets quadrupolaires au 2<sup>ème</sup> ordre en perturbation pour la raie centrale et au 1<sup>er</sup> ordre pour les autres transitions. Les singularités présentées sur cette figure sont atténuées dans le cas d'un spectre mesuré par la convolution avec les autres sources d'élargissement (interactions entre spins nucléaires, distribution de champs etc.)

c) Mécanismes de relaxation

Dans le cas d'un métal, le mécanisme dominant de la relaxation provient de l'interaction des spins nucléaires avec les électrons de conduction par le biais du terme de contact dont l'expression a été donnée à la section A.2.a. Cet Hamiltonien contient des termes  $I_+s_-$  et  $I_-s_+$  qui correspondent à des transitions simultanées des spins nucléaires  $I$  et électroniques  $s$  entre niveaux Zeeman adjacents. On calcule alors, à partir de la règle d'or de Fermi, les probabilités de transition  $W$  correspondantes. En supposant que  $n(\varepsilon)$  est constante et égale à  $n(E_F)$  dans une gamme d'énergie  $k_B T$  autour de  $E_F$ ,  $T_1 = 2W$  vaut alors (les calculs sont rappelés en annexe) [Slichter 1978]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{16\pi^3}{9} \hbar^3 \gamma_e^2 \gamma_n^2 \left\langle \left| u_{\vec{k}}(0) \right|^2 \right\rangle_{E_F} n^2(E_F) k_B T \quad (\text{II.5})$$

D'après la formule ci-dessus,  $T_1 T$  est constant. Par contre, ce n'est plus le cas quand  $n(\varepsilon)$  n'est pas constante au voisinage de  $E_F$ . L'expression de  $T_1$  (comme précédemment celle de  $K_s$ ) comprend alors des termes additionnels dont l'expression est donnée en annexe. D'après la formule du déplacement de Knight calculée à la section 2.a (équation II.2), il existe une relation entre le temps de relaxation  $T_1$  et le déplacement de Knight  $K_s$  :

$$T_1 T K_s^2 = \frac{\hbar}{4\pi k_B} \left( \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 \quad (\text{II.6})$$

Notons que si le déplacement de la raie est dû au terme de polarisation de coeur, l'égalité ci-dessus n'est plus valable. Néanmoins le produit du temps de relaxation et de la température reste constant. C'est cette dernière propriété, caractéristique des métaux, que nous nommerons relation de Korringa dans la section B du chapitre III.

Les fluctuations du gradient de champ électrique peuvent aussi contribuer à relaxer les spins nucléaires [Andrew 1961, Gordon 1978]. Un exemple d'une telle contribution est l'effet des phonons qui est le mécanisme de relaxation dominant dans les isolants [Van Kanendonk 1954]. Ce mécanisme de relaxation est peu efficace à basse température puisque  $1/T_1 \propto T^7$  (pour  $T$  inférieure à la température de Debye) et les temps de relaxation associés  $T_1$  sont très longs ( $\approx 1$  heure à 300 K). On peut aussi souligner un autre type de relaxation quadrupolaire qui se produit dans les amorphes où ont lieu des mouvements atomiques particuliers (systèmes à deux niveaux) conduisant à des changements de positions atomiques même à très basse température par effet tunnel [Szeftel 1978]. En conséquence, dans les amorphes isolants, le temps de relaxation  $T_1$  est beaucoup plus court que dans les phases cristallines correspondantes. Par contre, dans les amorphes métalliques, ce mécanisme est habituellement négligeable par rapport au mécanisme de Korringa.

### 3. Quelques caractéristiques de la RMN dans les quasicristaux

Toutes les expériences qui ont été faites durant ce travail de thèse se situent dans la limite des champs forts ( $H_z \gg H_Q$ ) et peuvent être traitées dans le cadre de l'analyse du paragraphe précédent avec un traitement en perturbation de l'Hamiltonien quadrupolaire.

Les raies de résonance étudiées dans cette thèse se composent d'une raie centrale correspondant à la transition entre les niveaux Zeeman de spin  $m=1/2$ ,  $m=-1/2$  émergeant d'un large fond quadrupolaire dû aux autres transitions possibles. Des spectres de ce type ont été obtenus dans les quasicristaux AlMn [Warren 1986], AlCuRu et AlCuFe [Shastri 1994]. Le fond quadrupolaire ne présente pas de raies satellites résolues. L'élargissement du fond quadrupolaire n'est donc pas uniquement dû à la moyenne de poudre mais aussi à une distribution, probablement continue, ou en tout cas très dense, des valeurs de  $\nu_Q$  et  $\eta$ . Ceci est à associer à la grande variété des environnements présents dans les quasicristaux. L'étude de cette distribution permet d'obtenir des informations intéressantes sur les environnements locaux dans les quasicristaux [Brand R. 1998] mais n'était pas l'objet de mon travail.

Durant ma thèse, je me suis focalisée sur l'étude de la raie centrale. La largeur de cette raie centrale (typiquement 50 kHz pour le  $^{27}\text{Al}$  dans 7 T) provient essentiellement d'une distribution de déplacements de Knight et d'un élargissement anisotrope dû aux effets quadrupolaires du second ordre. Ces effets sont indépendants de la température mais la présence de moments magnétiques localisés dans certains alliages influence également la largeur et la position de la raie (cf. chapitre III section A 4) et ces effets sont dépendants de la température.

Par ailleurs, dans tous les systèmes que nous avons étudiés, le déplacement des raies est très faible (pour le quasicristal d'AlPdMn par exemple, le déplacement de la raie du noyau  $^{27}\text{Al}$  est d'environ  $10^{-4}$ ). On estime ce déplacement en calculant  $(\langle \nu \rangle - \nu_o) / \nu_o$  dans une expérience à champ fixe où  $\langle \nu \rangle$  est la valeur moyenne de la fréquence de la raie de résonance. Des petits déplacements de raies ont été observés dans toutes les phases quasicristallines étudiées [Shastri 1994]. Rappelons que la quantité  $\langle \nu \rangle - \nu_o$  résulte de la somme du déplacement chimique, du déplacement de Knight mais aussi d'effets quadrupolaires du second ordre variant comme  $1 / \nu_o$ . Il est donc difficile d'extraire la contribution des électrons de conduction. On peut raisonnablement conclure que celle-ci est faible en partie à cause de la diminution de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi mais et peut-être aussi à cause des termes négatifs dus à des effets de polarisation de coeur.

Enfin, le temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  est beaucoup plus long dans les quasicristaux et phases approximantes que dans les alliages cristallins ordinaires [Hippert 1992, Shastri 1994]. On peut donc s'interroger sur la nature de la relaxation et la validité de la loi de Korringa dans ces matériaux où les électrons sont sans doute peu délocalisés et où la densité d'états au niveau de Fermi pourrait varier fortement à l'échelle de  $k_B T$  (cf. partie I.A.3.b). Cette question sera l'objet de la partie B du chapitre III.



## 4. Dispositif expérimental

L'échantillon est placé dans une bobine servant alternativement à créer le champ transverse  $\vec{H}_1$  excitateur et à mesurer la f.e.m. induite par les variations de flux correspondant à la réponse des spins nucléaires (cf. figure II.3). Les impulsions envoyées à la bobine sont créées par un générateur radiofréquence et par un générateur d'impulsions. Elles sont ensuite amplifiées pour atteindre des valeurs de l'ordre de la centaine de Volt (ce qui correspond à un champ d'environ 10 Gauss). Le signal de précession de l'aimantation nucléaire résultante est extrêmement faible et doit donc être amplifié. De plus, il est nécessaire de répéter la mesure un grand nombre de fois. Ainsi, si  $N$  est le nombre d'acquisitions, alors le rapport du signal sur bruit augmente proportionnellement à  $\sqrt{N}$ . Une adaptation d'impédance à  $50 \Omega$  est nécessaire au niveau de la tête de mesure et est obtenue grâce à la présence de deux capacités l'une en parallèle et l'autre en série par rapport à la bobine ce qui constitue un circuit résonant RLC. Enfin le signal obtenu et traité représente la transformée de Fourier de la susceptibilité nucléaire dynamique. Ceci n'est cependant vrai que si la largeur de la raie de résonance est bien inférieure à  $\gamma_n \vec{H}_1 \propto 1/t_w$ . Des détails sur le traitement du signal peuvent être trouvés dans le livre de Fukushima et Roeder [1981].

Pour mesurer  $T_1$ , on ajoute une impulsion initiale de durée  $t_w$  qui permet de coucher l'aimantation nucléaire dans le plan perpendiculaire à  $\vec{H}_0$ . La composante longitudinale de l'aimantation se reconstruit progressivement d'après une loi faisant intervenir le temps de relaxation  $T_1$ . La séquence d'impulsions  $t_w 2t_w$  produisant l'écho, est émise à un temps  $t$  après la première impulsion. L'écho est alors proportionnel à la fraction d'aimantation nucléaire qui s'est reconstruite pendant ce temps. Des mesures à des temps  $t$  successifs permettent ainsi de reconstituer la variation de l'aimantation longitudinale. Il est à noter, qu'avec cette méthode, on ne peut pas effectuer de mesures à des temps  $t < T_2$  car des phénomènes d'échos multiples dus à l'aimantation transverse résiduelle surviennent.

Les mesures de  $T_1$  et une grande partie des mesures de forme de raies de résonance présentées dans la suite ont été faites avec un spectromètre à fréquence variable. Dans ce cas, le champ extérieur fixe  $\vec{H}_0$  (proche de 7 Tesla dans nos expériences) est créé par une bobine supraconductrice dans laquelle peut être inséré un cryostat dont la température varie grâce à une circulation d'azote ou d'hélium (5 K - 400 K). Cependant, ce dispositif n'est pas bien adapté lorsqu'il s'agit de mesurer des raies très larges ce qui est le cas des raies mesurées dans cette thèse (quelques dizaines de kHz pour la raie centrale et quelques MHz pour l'ensemble du spectre alors que les impulsions que nous avons utilisées permettent typiquement de couvrir 12 kHz). Nous n'avons donc pas pu faire une simple transformée de Fourier du signal. Une manière de pallier à ces difficultés est de faire une mesure point par point en faisant varier à chaque point la fréquence du générateur  $\omega_g$  de façon à couvrir la gamme de fréquence nécessaire à la reconstitution de la raie à observer. La mesure de l'intégrale de l'écho de spin permet alors de reconstituer la partie imaginaire de la susceptibilité dynamique  $\chi''(\omega_g)$ . Cependant, l'électronique de réception et les caractéristiques du circuit RLC (facteur de qualité du circuit) varient en fréquence. Il faut donc

réadapter l'impédance du circuit RLC à chaque fréquence ce qui rend fastidieux ce type d'expériences et n'assure pas une mesure fiable des raies très larges.

Une autre méthode pour mesurer des raies larges consiste à utiliser un spectromètre à champ variable. Dans ce type d'expérience de RMN, la fréquence est fixée ce qui permet d'éviter les problèmes énoncés précédemment. On fait varier le champ magnétique produit par la bobine supraconductrice pour amener successivement en position de résonance tous les noyaux de l'échantillon. Le montage existant permet d'effectuer des mesures jusqu'à 7 T et de 4.2 à 150 K. La bobine utilisée est cependant moins homogène que celle du spectromètre à fréquence variable (homogénéité de  $2.10^{-5}$  au lieu de  $2.10^{-6}$ ). Il faut prendre garde au fait que les spectres mesurés suivant les deux méthodes sont inversés l'un par rapport à l'autre. Ainsi, un déplacement de raie positif en champ variable devient un déplacement négatif en fréquence et inversement.

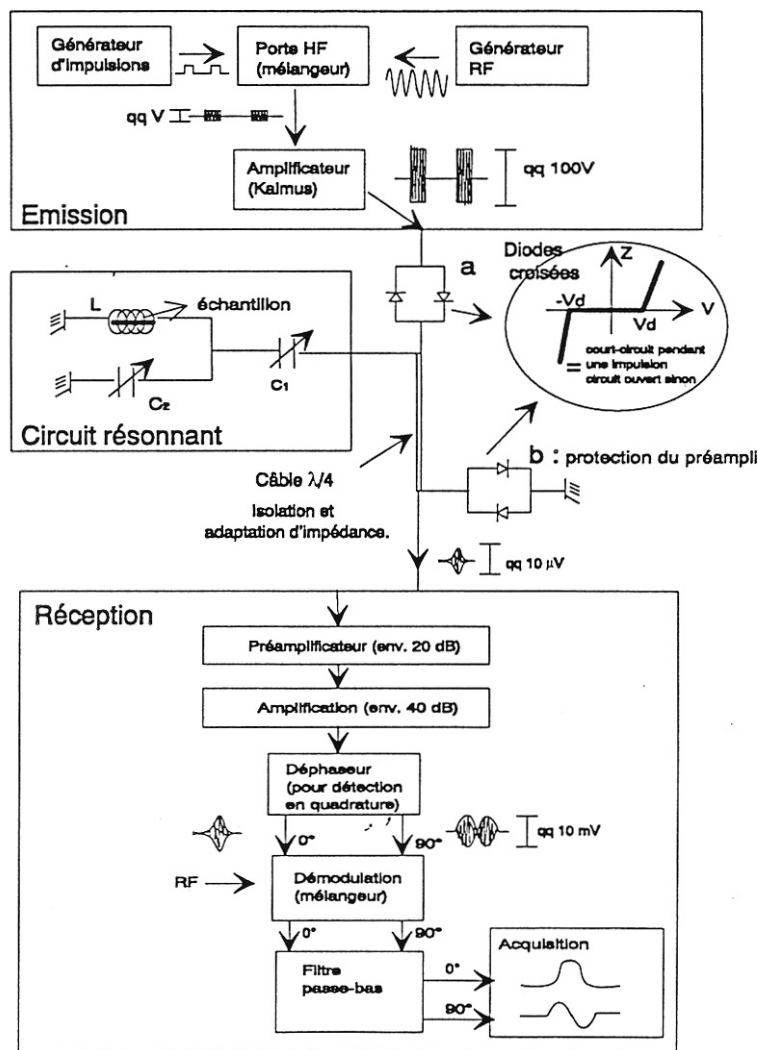


Figure II.3 : schéma du dispositif expérimental de RMN [Brouet 1996]

## B. Diffusion neutronique

Une expérience standard de diffusion de neutrons donne accès au nombre de neutrons, d'énergie incidente  $E$ , diffusés par un échantillon dans un élément d'angle solide  $d\Omega$  avec détermination éventuelle de leur énergie finale  $E'$  (cf. figure II.4). Cette quantité normalisée par le flux de neutrons incidents est appelée section efficace différentielle partielle  $d^2\sigma / d\Omega dE'$ , ou section efficace différentielle  $d\sigma / d\Omega$  après intégration sur l'énergie des neutrons diffusés. La section efficace totale est obtenue en intégrant  $d\sigma / d\Omega$  sur tout l'espace et s'exprime usuellement en barns =  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>. Ces quantités se calculent à partir de la règle d'or de Fermi qui permet d'exprimer  $d^2\sigma / d\Omega dE'$  comme une fonction du potentiel d'interaction  $V$  entre les neutrons et les atomes-cible:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda,\sigma} p_\sigma p_\lambda \sum_{\lambda',\sigma'} \left| \langle \vec{k}', \lambda', \sigma' | V | \vec{k}, \lambda, \sigma \rangle \right|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + E - E') \quad (\text{II.7})$$

où  $(\vec{k}, E)$  et  $(\vec{k}', E')$  sont les vecteurs d'onde et l'énergie des états initiaux et finaux des neutrons (ondes planes) avec des spins respectifs  $\sigma$  et  $\sigma'$ . Les états initiaux et finaux de l'objet diffusant sont, quant à eux, repérés par  $\lambda$  et  $\lambda'$ .

On définit  $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}'$  le vecteur de diffusion,

$$\text{et } \hbar\omega = E - E' = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k'^2),$$

le transfert d'énergie entre le neutron et le système diffusant. Ce dernier terme est positif lorsque le neutron perd de l'énergie au cours du processus de diffusion et négatif s'il en gagne.

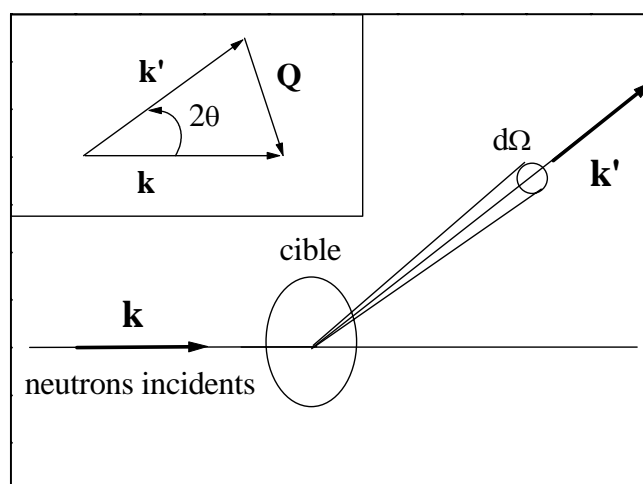


Figure II.4 : schéma de principe d'une expérience de diffusion neutronique

L'interaction des neutrons avec la matière est de deux types : l'interaction nucléaire des neutrons avec les noyaux-cibles et l'interaction magnétique des spins des neutrons avec les

moments localisés des atomes-cibles. Notre étude nous a conduit à exploiter ces deux types d'interaction. La suite de cette section a pour objectif d'introduire le formalisme de la diffusion des neutrons qui sera utilisé au chapitre IV et qui s'inspire pour l'essentiel d'ouvrages de base de neutronique [Squires 1978, Lovesey 1984].

## 1. Diffusion nucléaire

### a) Calcul de la section efficace différentielle

L'interaction nucléaire est à très courte portée par rapport à la longueur d'onde utilisée et peut être représentée par une fonction de Dirac.

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(\vec{r} - \vec{R})$$

pour un noyau isolé à la position  $\vec{R}$ , où  $b$  est la longueur de diffusion, caractéristique du noyau considéré.

Pour un système diffusant quelconque, avec des neutrons non polarisés, la section efficace différentielle partielle s'écrit alors :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} p_{\lambda} \left| \sum_j b_j \langle \lambda' | \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j\} | \lambda \rangle \right|^2 \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + \hbar\omega) \quad (\text{II.8})$$

où  $\vec{R}_j$ , est la position du  $j^{\text{ème}}$  noyau du système.

L'étape suivante consiste à sommer l'expression précédente sur les états initiaux pondérés par leur probabilité statistique et sur les états finaux du système diffusant et en écrivant la loi de conservation de l'énergie sous la forme d'une intégrale temporelle :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j'} \sum_j \overline{b_j b_{j'}} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp\{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{j'}(0)\} \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)\} \rangle \exp\{-i\omega t\} dt \quad (\text{II.9})$$

$\langle \dots \rangle$  représente la moyenne thermique sur les états initiaux du système diffusant et le trait supérieur, la moyenne sur la distribution des longueurs de diffusion dans l'échantillon.

### b) Diffusion cohérente et incohérente

Considérons tout d'abord le cas d'un système monoatomique. La longueur de diffusion varie d'un atome à l'autre selon la nature isotopique et l'état de spin du noyau. Par contre, il n'y a pas de corrélations entre les atomes situés sur les sites  $i$  et  $j$  dans l'échantillon quel que soit leur état isotopique ou de spin. On peut donc écrire :

$$\overline{b_j b_{j'}} = \overline{b}^2 \text{ pour } j \neq j'$$

$$\overline{b_j b_{j'}} = \overline{b}^2 \text{ pour } j = j'$$

$$\text{donc } \overline{b_j b_{j'}} = \overline{b}^2 + \delta_{jj'} (\overline{b^2} - \overline{b}^2) \quad (\text{II.10})$$

En introduisant le résultat de II.10 dans l'expression II.9, on peut alors séparer la section efficace différentielle en deux contributions.

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\sigma_c}{4\pi} \sum_{j'} \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp\{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{j'}(0)\} \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)\} \rangle \exp\{-i\omega t\} dt \quad (\text{II.11})$$

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{inc} = \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\sigma_i}{4\pi} \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \exp\{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(0)\} \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)\} \rangle \exp\{-i\omega t\} dt \quad (\text{II.12})$$

avec les sections efficaces cohérente  $\sigma_c = 4\pi\bar{b}^2$  et incohérente  $\sigma_i = 4\pi(\bar{b}^2 - \bar{b}^2)$

Le premier terme représente la diffusion cohérente du système qui serait la diffusion totale du système si tous les noyaux avaient une même longueur de diffusion  $\bar{b}$  (appelée longueur de diffusion cohérente). La seconde contribution est la diffusion incohérente intrinsèque qui rassemble les écarts à la diffusion cohérente dus au fait que les longueurs de diffusion des noyaux peuvent différer de la longueur de diffusion moyenne du système  $\bar{b}$ . On définit aussi une section efficace de diffusion totale  $\sigma_s = 4\pi\bar{b}^2 = \sigma_c + \sigma_i$ . Les valeurs de  $\bar{b}$  et  $\sigma_i$  pour chaque élément sont répertoriées dans des tables [Sears 1984].

Dans le cas où les noyaux sont fixes, il n'y a aucune dépendance temporelle et il n'y a pas de transfert d'énergie entre les neutrons et les noyaux-cibles. La diffusion est alors **élastique**. Dans ce cas  $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$  et

$$Q = 2k \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{II.13})$$

avec  $2\theta$  l'angle entre les vecteurs  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  (cf. figure II.4).

Si  $N$  est le nombre des noyaux du système diffusant, la section efficace différentielle s'écrit alors

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_c}{4\pi} \left| \sum_j \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j\} \right|^2 \delta(\omega) + \frac{\sigma_i}{4\pi} N \delta(\omega) \quad (\text{II.14})$$

Le premier terme, correspondant à la diffusion cohérente, dépend de  $\vec{Q}$  et produit une distribution de pics de Bragg dans le cas des cristaux. Pour un réseau de Bravais, il se simplifie

$$\text{encore en : } \frac{\sigma_c}{4\pi} N \sum_j \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j\} \delta(\omega) \quad (\text{II.15})$$

Le deuxième terme, de diffusion incohérente, est indépendant de  $Q$ . La diffusion élastique est un cas idéal qui n'est évidemment pas vérifié en général car il existe toujours des mouvements atomiques à température non nulle.

c) Influence de l'agitation thermique sur la diffusion cohérente

Prenons à présent en compte la dynamique du système. Dans le cas d'un réseau cristallin, l'agitation thermique provoque des vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre. Ainsi,  $\vec{R}_j = \vec{R}_j^{eq} + \vec{u}_j$  pour le  $j^{\text{ème}}$  atome. Dans l'approximation de mouvements harmoniques, l'équation II.11 devient alors dans le cas d'un réseau de Bravais:

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh} = \frac{\sigma_c}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{N}{2\pi\hbar} \exp\langle U^2 \rangle \sum_j^N \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j^{eq}\} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\langle UV \rangle \exp\{-i\omega t\} dt \quad (\text{II.16})$$

avec  $U = -i\vec{Q} \cdot \vec{u}_0(0)$  et  $V = +i\vec{Q} \cdot \vec{u}_j(t)$

Cette section efficace est la somme d'un terme élastique et de termes inélastiques mettant en jeu l'absorption ou la création de phonons. Le terme élastique ( $\delta(\omega)$ ) s'écrit :

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh} = \frac{\sigma_c}{4\pi} N \delta(\omega) \exp\langle U^2 \rangle \left\langle \sum_j^N \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j^{eq}\} \right\rangle \quad (\text{II.17})$$

On retrouve donc l'équation II.15, multipliée par un facteur  $\exp\langle U^2 \rangle$  appelé facteur de Debye-Waller et généralement noté  $\exp\{-2W\}$  avec, lorsque les vibrations des atomes sont isotropes :

$$2W = -\langle U^2 \rangle = \left\langle (\vec{Q} \cdot \vec{u})^2 \right\rangle = \frac{1}{3} Q^2 \langle u^2 \rangle \quad (\text{II.18})$$

Ainsi, l'intensité des pics de Bragg diminue quand  $Q$  augmente et quand la température augmente. En effet, dans un modèle de Debye,  $2W$  est proportionnel à la température quand celle-ci est très supérieure à la température de Debye du matériau.

d) Formalisme de Van Hove

Pour l'étude des matériaux désordonnés (liquides, amorphes), il est intéressant d'exprimer la section efficace différentielle en fonction des corrélations de paires dans le formalisme de Van Hove [1954]. On définit les deux quantités  $S(\vec{Q}, \omega)$  et  $G(\vec{r}, t)$ , transformées de Fourier temporelle et spatiale l'une de l'autre, par :

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \int \sum_{jj'} \left\langle \exp\{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{j'}(0)\} \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)\} \right\rangle \exp\{-i\omega t\} dt \quad (\text{II.19})$$

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3 N} \int \sum_{jj'} \left\langle \exp\{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{j'}(0)\} \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)\} \right\rangle \exp\{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}\} d\vec{Q} \quad (\text{II.20})$$

D'après (II.11), on peut relier directement  $S(\vec{Q}, \omega)$  à la section efficace différentielle partielle cohérente :

$$\left. \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \right)_{coh} = \frac{\sigma_c}{4\pi} \frac{k'}{k} N S(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{II.21})$$

Par ailleurs,  $G(\vec{r}, t)$  s'écrit aussi :

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \int \langle \rho(\vec{r}', 0) \rho(\vec{r}' + \vec{r}, t) \rangle d\vec{r}' \quad (\text{II.22})$$

où  $\rho(\vec{r}, t) = \sum_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j(t))$  est l'opérateur de densité atomique.

La majorité des expériences de neutrons qui seront présentées au chapitre IV ont été réalisées sur des spectromètres sans analyse en énergie. Un faisceau de neutrons monochromatiques est diffusé par le liquide et les neutrons émis sont détectés en fonction de l'angle  $2\theta$  par un multidétecteur. Cette technique équivaut à mesurer  $d\sigma / d\Omega$ , soit à intégrer sur l'énergie finale  $E'$  des neutrons. Notons que dans un liquide où les atomes sont en mouvement, il n'y a pas de diffusion élastique. On peut néanmoins simplifier le problème de l'intégration sur l'énergie lorsque la section efficace différentielle n'a des valeurs significatives que pour les valeurs de  $k'$  proches de  $k$ . Ceci signifie que les transferts d'énergie entre les neutrons et le système diffusant sont très petits par rapport à l'énergie des neutrons incidents ou encore que le vecteur de diffusion dépend essentiellement de l'énergie des neutrons incidents. L'approximation, dite statique, revient alors à intégrer sur l'énergie la section efficace différentielle partielle dans l'hypothèse où  $k = k'$ . Remarquons que dans ce cas l'expression de Q est identique à celle du cas élastique (équation II.13). La section efficace différentielle cohérente se réduit alors à :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} = \frac{\sigma_c}{4\pi} N \int S(\vec{Q}, \omega) d\omega = \frac{\sigma_c}{4\pi} N \int G(\vec{r}, 0) \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{r}\} d\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

$$= \frac{\sigma_c}{4\pi} \sum_{jj'} \langle \exp\{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{j'}(0)\} \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(0)\} \rangle \quad (\text{II.24})$$

et la section efficace différentielle incohérente est simplement  $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{inc} = N \frac{\sigma_i}{4\pi}$

Ainsi, lorsque l'approximation statique est justifiée, la section efficace différentielle est reliée à la corrélation entre les positions de deux atomes au même instant et la mesure de  $d\sigma / d\Omega$  équivaut donc à réaliser en quelque sorte une "photo" du système.

On appelle facteur de structure la quantité  $S(\vec{Q}) = \int S(\vec{Q}, \omega) d\omega$  (II.25)

Par ailleurs, on peut réécrire  $G(\vec{r}) = G(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) + g(\vec{r})$ . Dans cette dernière égalité,

$g(\vec{r}) = \sum_{j \neq 0} \langle \delta(\vec{r} - \vec{R}_j + \vec{R}_0) \rangle$  est appelée fonction de distribution de paires statique. C'est la

probabilité de trouver, au même moment, un atome à la position  $\vec{r}$  sachant qu'il y en a déjà un autre à l'origine.

Dans le cas d'un liquide comme dans le cas de poudres, qui sont des milieux isotropes, on peut remplacer  $\vec{r}$  par  $r$  et on obtient :

$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi}{Q} \int_0^\infty \{g(r) - \rho\} \sin(Qr) r dr \quad (\text{II.26})$$

avec  $\rho = N/V$  la densité du système diffuseur.

On peut s'interroger sur la validité de l'approximation statique dans un liquide. Cette approximation sera justifiée si le temps caractéristique d'interaction des neutrons chauds de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-14}$  s est très inférieur au temps caractéristique des excitations dans la matière condensée de  $10^{-12}$  à  $10^{-13}$  s. La condition d'application de l'approximation est donc discutable dans ce cas. Néanmoins, la correction de Plazek qui sera détaillée dans la section A du chapitre IV permet de se ramener dans le cadre de l'approximation statique.

En résumé, la connaissance de la section efficace différentielle permet d'évaluer la fonction de distribution de paires et, ce faisant, d'obtenir des renseignements sur la structure du liquide. Notons enfin que les conditions aux limites du facteur de structure sont  $S(Q \rightarrow \infty) \rightarrow 1$  et  $S(0) = 1 + \int \{g(r) - \rho\} dr = k_B T \rho \kappa_T$ , avec  $\kappa_T$  la compressibilité isotherme du liquide. Le facteur de structure fournit donc à vecteur de diffusion nul une estimation des fluctuations de densité du liquide ce qui constitue une autre source d'informations sur l'ordre du système.

### e) Fonctions de distribution de paires partielles

Jusqu'à présent, nous avons considéré le cas d'un système monoatomique. Dans le cas d'un alliage, une autre cause de diffusion incohérente peut intervenir lorsqu'il y a du désordre chimique. Cette contribution est une fonction de la différence entre les longueurs de diffusion des différents constituants de l'alliage. Ce terme, appelé incohérent de mélange, est maximal pour un désordre chimique total comme par exemple pour une solution solide.

Notons  $\bar{b}_p$  la longueur de diffusion cohérente de l'espèce chimique p présente en concentration  $c_p$  dans l'alliage, alors la section efficace d'incohérent de mélange s'écrit :

$$4\pi \left( \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right) \quad (\text{II.27})$$

avec les définitions suivantes  $\langle b^2 \rangle = \sum_p c_p \bar{b}_p^2$  et  $\langle b \rangle = \sum_p c_p \bar{b}_p$

Notons cependant que le nom d'incohérent attribué à cette contribution est abusif et révèle en réalité notre manque de connaissance concernant des positions atomiques des différentes espèces chimiques dans l'alliage. La section efficace différentielle se divise en réalité en un terme d'incohérent intrinsèque global et un terme cohérent. Ce dernier comprend le terme de d'incohérent de mélange.

- diffusion incohérente intrinsèque globale :  $\sigma_i = \sum_p c_p \sigma_i^p$  (II.28)

avec  $\sigma_i^p$  la section efficace incohérente de l'espèce chimique p

- diffusion cohérente :  $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} = \sum_{j(p)j'(p')} \bar{b}_p \bar{b}_{p'} \exp\{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})\}$  (II.29)



Dans le cas d'alliages, la connaissance du facteur de structure total ne permet pas d'obtenir d'informations simples sur l'ordre structural du matériau à cause du mélange d'espèces chimiques différentes. On peut néanmoins obtenir des renseignements précis sur l'ordre chimique et géométrique en utilisant le fait que le facteur de structure s'écrit comme une combinaison linéaire de facteurs de structure partiels. Si de plus un élément de l'alliage peut être substitué par un isotope ou par un autre élément chimique avec une longueur de diffusion différente, on peut alors extraire ces facteurs de structure partiels à partir d'une série de facteurs de structure totaux mesurés à partir de liquides plus ou moins substitués. Il existe plusieurs définitions des facteurs de structure partiels pour un alliage binaire. Les deux formalismes de Faber-Ziman et de Bathia-Thornton sont présentés dans l'article de Blétry [1976] avec en outre une généralisation à un alliage contenant plus de deux espèces chimiques. Nous allons rappeler à présent les grandes lignes de ces formalismes pour des alliages binaires. Ils seront utilisés dans la section C du chapitre IV.

Le formalisme de Bathia-Thornton a été introduit pour mettre en évidence les corrélations chimiques au sein de l'alliage [Bathia 1970]. Le facteur de structure se décompose comme suit :

$$S_{BT}(\mathcal{Q}) = \frac{1}{\langle b^2 \rangle} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} = \frac{\langle b \rangle^2}{\langle b^2 \rangle} S_{NN}(\mathcal{Q}) + \frac{2\Delta b \langle b \rangle}{\langle b^2 \rangle} S_{NC}(\mathcal{Q}) + \frac{c_A c_B (\Delta b)^2}{\langle b^2 \rangle} S_{CC}(\mathcal{Q}) \quad (\text{II.30})$$

avec  $\Delta b = \bar{b}_A - \bar{b}_B$  où  $A$  et  $B$  correspondent aux deux espèces chimiques en présence. Bien entendu si  $\bar{b}_A = \bar{b}_B$ , on retrouve l'expression du facteur de structure correspondant au cas monoatomique.

Les quantités  $S_{NN}(\mathcal{Q})$ ,  $S_{CC}(\mathcal{Q})$  et  $S_{CN}(\mathcal{Q})$  sont les facteurs de structure partiels c'est-à-dire les transformées de Fourier des fonctions d'autocorrélations et de la fonction de corrélation croisée des quantités  $N(r)$  et  $C(r)$  définies comme suit :

$N(r) = \rho_A(r) + \rho_B(r)$  est la densité atomique totale de l'alliage en un point  $r$

et  $C(r) = \rho_A(r)c_B - \rho_B(r)c_A$  représente l'écart à la concentration moyenne au point  $r$ .

$S_{NN}(\mathcal{Q})$  renseigne sur l'ordre géométrique de l'alliage (densité de probabilité, un atome étant à l'origine, d'en trouver un autre à une distance  $r$  sans discernement de la nature chimique). Notons que  $S_{NN}(\mathcal{Q})$  est la diffusion cohérente d'un système où tous les atomes ont la même longueur de diffusion  $\langle b \rangle$ .

$S_{CC}(\mathcal{Q})$  est associée aux corrélations chimiques dans l'alliage.

$S_{CN}(\mathcal{Q})$  a une signification physique moins claire que celle des deux facteurs de structure précédents. On peut souligner néanmoins que ce terme prend en compte le fait que, lorsque les atomes  $A$  et  $B$  n'ont pas la même taille, des variations d'ordre chimique entraînent des évolutions de la densité totale. Ce terme s'annule si les atomes ont la même taille.

Un intérêt de ce formalisme est qu'il relie les différents facteurs de structure à des quantités thermodynamiques tels que la compressibilité isotherme  $\kappa_T$  ou encore l'énergie libre molaire  $G$ . Ainsi, dans la limite des vecteurs de diffusion nuls, les facteurs de structure partiels s'écrivent :

$$S_{NN}(0) = \rho_0 k_B T \kappa_T + \delta^2 c_A c_B S_{CC}(0) \quad (\text{II.31})$$

$$S_{NC}(0) = -c_A c_B \delta S_{CC}(0) \quad (\text{II.32})$$

$$S_{CC}(0) = N_a k_B T / \left( c_A c_B \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x_A^2} \right)_{T,P} \right) \quad (\text{II.33})$$

où  $N_a$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho_0$  le nombre d'atomes par unité de volume, et  $\delta = (v_A - v_B) / (c_A v_A + c_B v_B)$  est un facteur de dilatation avec  $v_A$  et  $v_B$  les volumes molaires partiels pour les deux espèces chimiques.

Dans le formalisme de Faber-Ziman, les facteurs de structure partiels sont les transformées de Fourier des fonctions de corrélation de paires entre les différentes espèces chimiques [Faber 1965]. Celles-ci correspondent, dans le cas d'un alliage binaire, à la probabilité de trouver un atome de type  $A$  à une distance  $r$  sachant qu'un atome de type  $A$  se trouve à l'origine ( $I_{AA}(Q)$ ), de trouver un atome de type  $B$  en  $r$  avec un atome de type  $B$  à l'origine ( $I_{BB}(Q)$ ) et de trouver un atome de type  $B$  (ou  $A$ ) en  $r$  avec un atome de type  $A$  (ou  $B$ ) à l'origine ( $I_{AB}(Q)$ ). L'intensité diffusée dans la convention utilisée par Faber et Ziman est alors :

$$\begin{aligned} I_{FZ}(Q) &= \frac{1}{\langle \bar{b} \rangle^2} \left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right]_{coh} - \left( \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \right) \\ &= \frac{c_A^2 b_A^2}{\langle \bar{b} \rangle^2} I_{AA}(Q) + \frac{c_B^2 b_B^2}{\langle \bar{b} \rangle^2} I_{BB}(Q) + \frac{2c_A c_B b_A b_B}{\langle \bar{b} \rangle^2} I_{AB}(Q) \end{aligned} \quad (\text{II.35})$$

## 2. Diffusion magnétique

### a) Section efficace différentielle de diffusion magnétique

L'interaction magnétique des neutrons avec la matière prend la forme  $V_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \gamma \mu_N \vec{\sigma} \cdot \vec{B}$ , avec  $\vec{\mu}$  le moment magnétique du neutron,  $\vec{\sigma}$  son spin,  $\gamma$  le facteur gyromagnétique égal à 1.91 et  $\mu_N$  le magnéton de Bohr nucléaire.  $\vec{H}$  est le champ magnétique créé par les électrons de l'échantillon. Pour un électron d'impulsion  $\vec{p}$  il est égal à :

$$\vec{H} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left( \vec{\nabla} \wedge \left( \frac{\vec{\mu}_e \wedge \vec{R}}{R^3} \right) - \frac{2\mu_B}{\hbar} \frac{\vec{p} \wedge \vec{R}}{R^3} \right) \quad (\text{II.36})$$

avec  $\vec{\mu}_e = -2\mu_B \vec{s}$  le moment magnétique de l'électron,  $\vec{s}$  son spin et  $\mu_B = e\hbar / 2m_e$  le magnéton de Bohr

Alors, en injectant le potentiel d'interaction magnétique  $V_m$  dans la formule (II.7) et après intégration sur les coordonnées  $(\vec{k}, \vec{k}')$  des neutrons, on obtient la section efficace différentielle partielle magnétique

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} (\gamma r_0)^2 \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} p_{\sigma} \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} p_{\lambda} \left| \langle \sigma' \lambda' | \vec{\sigma} \cdot \vec{\Gamma}_{\perp} | \sigma \lambda \rangle \right|^2 \delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + E - E') \quad (\text{II.37})$$

$$\text{avec } r_0 = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} = 2.818 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

Dans l'expression précédente,  $\vec{\Gamma}_{\perp}$  est composé de deux termes qui résultent l'un de la diffusion des neutrons par les spins électroniques et l'autre de l'interaction des neutrons avec les moments orbitaux des électrons. Dans la suite, nous nous intéresserons à la diffusion par les spins des électrons uniquement. C'est le cas par exemple des métaux de transition dont le moment orbital est bloqué par le champ cristallin. Développons l'intégration sur les états initiaux et finaux de spins des neutrons. On peut alors exprimer simplement  $\vec{\Gamma}$  comme une fonction de la transformée de Fourier de la densité magnétique de spins du système diffusant  $M_s(\vec{r}) = -2\mu_B \sum_i \vec{s}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ . On peut décomposer la somme sur tous les électrons du système en une somme sur les sites nucléaires  $l$  et une somme sur les électrons non appariés  $n$  associés à ces sites nucléaires. On a alors  $\vec{\Gamma} = \sum_l \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_l\} \sum_{n(l)} \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{r}\} \vec{s}_n$  ce qui donne, grâce au

théorème de Wigner-Eckart :

$$\langle \lambda' | \vec{\Gamma} | \lambda \rangle = \sum_l \exp\{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_l\} F_l(\vec{Q}) \langle \lambda' | \vec{S}_l | \lambda \rangle \quad (\text{II.38})$$

où  $\vec{S}_l$  est le spin total sur le site nucléaire  $l$  et  $F_l(\vec{Q})$  est le facteur de forme magnétique défini comme la transformée de Fourier de la densité de spin normalisée sur le site  $l$ . Par définition,  $F_l(0) = 1$ .

La section efficace différentielle s'écrit alors pour des neutrons non polarisés, avec  $\alpha$  et  $\beta$  des directions de l'espace :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{(\gamma r_0)^2}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \sum_{\alpha\beta} \left( \delta_{\alpha,\beta} - \frac{Q_{\alpha}Q_{\beta}}{Q^2} \right) S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{II.39})$$

$$S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = \sum_{ll'} F_{l'}^*(\vec{Q}) F_l(\vec{Q}) \int \left\langle \exp\{-i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{l'}(0))\} \exp\{i(\vec{Q} \cdot \vec{R}_l(t))\} \right\rangle \left\langle S_{l'}^{\alpha}(0) S_l^{\beta}(t) \right\rangle \exp\{-i\omega t\} dt$$

L'expression ci-dessus peut se décomposer en une diffusion cohérente de spins qui donnera des pics de Bragg pour un matériau magnétiquement ordonné et une diffusion incohérente de spins. C'est cette dernière contribution qui nous intéresse pour un système de spins paramagnétiques. Dans ce cas l'expression de la diffusion paramagnétique peut s'exprimer en fonction de la susceptibilité généralisée  $\chi(\vec{Q}, \omega)$  [Marshall 1968]. La section efficace différentielle par atome (pour des atomes magnétiques identiques) s'écrit alors :

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} = \frac{(\gamma_0)^2}{\pi} \frac{k'}{k} \left| F(\vec{Q}) \right|^2 \left[ \frac{1}{1 - \exp\{-\omega / k_B T\}} \right] \text{Im} \frac{\chi(\vec{Q}, \omega)}{g^2 \mu_B^2} \quad (\text{II.40})$$

où  $g$  est le facteur de Landé. Nous avons négligé la contribution inélastique des phonons du réseau et le terme de Debye-Waller qui peut être considéré comme constant et égale à 1 sur le domaine des petites valeurs de  $Q$  où le facteur de forme magnétique a une valeur significative.

Finalement, si la dynamique des spins n'est pas prise en compte, la diffusion magnétique se simplifie encore pour un matériau paramagnétique parfait en l'absence d'interactions entre les spins du système diffusant et on obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (\gamma_0)^2 \left| F(\vec{Q}) \right|^2 N \frac{2}{3} S(S+1) \quad (\text{II.41})$$

### b) Technique de neutrons polarisés

L'utilisation d'un faisceau de neutrons polarisés apporte des renseignements supplémentaires sur le processus de diffusion magnétique. Cela permet par exemple, lorsque la polarisation du faisceau de neutrons diffusés est analysée après avoir été orientée parallèlement ou perpendiculairement au vecteur de diffusion, de séparer les différentes contributions, nucléaire et magnétique, de l'intensité diffusée. Cette méthode doit être raffinée pour pouvoir s'adapter à l'utilisation d'un multidétecteur car, dans ce cas, la polarisation des neutrons incidents ne peut être simultanément perpendiculaire à tous les vecteurs de diffusion. Le spectromètre D7 (ILL, Grenoble) sur lequel nous avons effectué des expériences de neutrons polarisés qui seront exposées dans la section B.3 du chapitre IV comprend effectivement un multidétecteur.

Dans ce cas, on peut utiliser une méthode voisine dite de différence XYZ qui repose sur l'évaluation de six sections efficaces. Ces dernières correspondent aux trois directions perpendiculaires (x,y,z) de polarisation des neutrons et, pour chacune d'elles, aux processus spin-flip notés  $\uparrow\downarrow$  (avec renversement du spin du neutron) ou non spin-flip notés  $\uparrow\uparrow$  (spin du neutron inchangé lors de l'interaction avec le système diffusant). Les processus de diffusion neutronique nucléaire cohérent et incohérent d'origine isotopique ne donnent lieu qu'à des processus non spin-flip. Par contre, la diffusion des neutrons par les moments magnétiques électroniques et la diffusion neutronique provenant de l'interaction des spins nucléaires avec les spins des neutrons (incohérent de spin), produisent les deux sortes de processus spin-flip et non spin-flip.

On obtient finalement ces trois contributions (nucléaire, intrinsèque de spin et diffusion paramagnétique) pour une poudre paramagnétique par des combinaisons linéaires des six sections efficaces mesurées :

$$\frac{d^2 \sigma_{coh}}{d\Omega dE'} + \frac{d^2 \sigma_{incoh}^{isotope}}{d\Omega dE'} = \frac{d^2 \sigma_{\uparrow\uparrow}^z}{d\Omega dE'} - \frac{1}{2} \frac{d^2 \sigma_{param}}{d\Omega dE'} - \frac{1}{3} \frac{d^2 \sigma_{incoh}^{spin}}{d\Omega dE'} \quad (\text{II.42})$$

$$\frac{d^2 \sigma_{param}}{d\Omega dE'} = 2 \left( \frac{d^2 \sigma_{\uparrow\downarrow}^x}{d\Omega dE'} + \frac{d^2 \sigma_{\uparrow\downarrow}^y}{d\Omega dE'} - 2 \frac{d^2 \sigma_{\uparrow\downarrow}^z}{d\Omega dE'} \right) = 2 \left( 2 \frac{d^2 \sigma_{\uparrow\uparrow}^z}{d\Omega dE'} - \frac{d^2 \sigma_{\uparrow\uparrow}^x}{d\Omega dE'} - \frac{d^2 \sigma_{\uparrow\uparrow}^y}{d\Omega dE'} \right) \quad (\text{II.43})$$

$$\frac{d^2 \sigma_{incoh}^{spin}}{d\Omega dE'} = \frac{3}{2} \left( 3 \frac{d^2 \sigma_{\uparrow\downarrow}^z}{d\Omega dE'} - \frac{d^2 \sigma_{\uparrow\downarrow}^x}{d\Omega dE'} - \frac{d^2 \sigma_{\uparrow\downarrow}^y}{d\Omega dE'} \right) \quad (\text{II.44})$$

Les calculs sont détaillés dans l'article de Schärpf et al [1993].

## III. Étude des phases solides :

*A. Propriétés magnétiques des quasicristaux et approximants d'AlMn et AlPdMn*

*B. Propriétés électroniques des quasicristaux d'AlCuFe et AlPdRe*

## A. Propriétés magnétiques des quasicristaux et approximants d'AlMn et AlPdMn

L'objet de cette partie est l'étude des propriétés magnétiques des quasicristaux et phases approximantes d'AlMn et d'AlPdMn. Nous rappellerons tout d'abord les résultats admis sur ce sujet avant le début de ce travail et les problèmes subsistants. Nous étudierons alors, après avoir justifié notre choix, le magnétisme de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn, approximant des quasicristaux d'AlMn. Par des mesures de RMN et d'aimantation, nous analyserons d'une manière nouvelle le comportement magnétique de cette phase et nous proposerons une identification de ces sites magnétiques. Nous terminerons cette partie par différentes tentatives d'interprétations théoriques. Avant tout, nous allons rappeler quelques notions sur le magnétisme des alliages dilués qui nous permettront d'interpréter nos résultats ainsi que les résultats de la section B du chapitre IV concernant les propriétés magnétiques des liquides d'AlMn et d'AlPdMn. Dans le cas des phases quasicristallines et approximantes, ce point de vue est justifié par le fait que dans toutes les phases étudiées, seule une faible fraction d'atomes de Mn est magnétique.

### 1. Rappels sur les propriétés magnétiques des alliages dilués

Cette section a pour objectif de livrer un aperçu de la complexité des comportements que présentent les électrons  $3d$  d'impuretés de métal de transition diluées dans une matrice métallique non magnétique. Le terme "non magnétique" désignera dans la suite une susceptibilité indépendante de la température.

La question de la coexistence d'électrons de conduction et d'électrons localisés autour des impuretés dans ces systèmes n'est pas triviale et a donné lieu à de nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux depuis les années 60. En effet, le comportement magnétique de l'impureté, présence ou non d'un moment magnétique localisé de spin, dépend de la nature chimique de l'impureté considérée comme de celle du métal hôte. Ceci est illustré par le tableau suivant qui souligne en outre le cas particulier du Mn dilué dans une matrice d'Al qui sera discuté dans la suite.

Impureté	métal-hôte	
	Cu	Al
Cr	oui	non
Mn	oui	?
Fe	oui	non

Tableau III.1 : présence ou non de moments localisés pour une impureté de la série des éléments de transition  $3d$  dans une matrice métallique [Ashcroft 1976].

a) Concept d'état lié virtuel

Les travaux dans ce domaine ont été initiés par Friedel [1954] avec l'introduction du concept d'état lié virtuel. Cet état décrit une impureté de transition qui n'a pas une énergie de cohésion suffisamment grande pour avoir un niveau d'énergie  $d$  lié bien séparé de la bande de conduction. L'impureté introduit un potentiel effectif attractif  $V(r)$  dans lequel les électrons de conduction peuvent être captés dans un état lié  $d$ . Cet état lié virtuel aura une durée de vie limitée et le niveau  $d$  aura donc une largeur finie en énergie. Cette idée a été développée dans le cadre de la théorie de la diffusion et a permis, en particulier, d'expliquer les variations de la résistivité pour les différentes impuretés dans la série  $3d$  qui dépendent de la position du niveau lié virtuel par rapport au niveau de Fermi.

Anderson [1961] a reformulé cette théorie en établissant l'Hamiltonien d'une orbitale  $d$  de l'impureté plongée dans un bain d'électrons de conduction  $s$  sans interaction :

$$H = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{\sigma} E_d n_{d\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} + \sum_{k\sigma} (V_{dk} c_{d\sigma}^* c_{k\sigma} + V_{kd} c_{k\sigma}^* c_{d\sigma})$$

Cet Hamiltonien est constitué d'un terme non perturbé dû aux électrons de conduction, de l'Hamiltonien non perturbé des états  $d$  de l'impureté, d'un terme Coulombien traduisant l'énergie de corrélation  $U$  entre électrons  $d$  et enfin d'un terme d'interaction entre les électrons de conduction et les électrons localisés. Dans l'expression ci-dessus,  $E_d$  est l'énergie de l'état  $d$  de l'impureté, non perturbée par les électrons de conduction,  $c_{d\sigma}^*$  et  $c_{d\sigma}$  sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron dans cet état. Les opérateurs de création et d'annihilation  $c_{k\sigma}^*$  et  $c_{k\sigma}$  s'appliquent quant à eux à des états de Bloch de vecteur d'onde  $k$  et de spin  $\sigma$ .  $V_{kd}$  est l'élément de matrice de l'interaction entre les états  $d\sigma$  et  $k\sigma$ . Anderson a résolu cet Hamiltonien dans l'approximation de Hartree-Fock et a obtenu une densité des états  $d$  de forme lorentzienne dont la largeur est reliée au couplage électrons de conduction-électrons  $d$  :

$$n_{d\sigma}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{(\varepsilon - \tilde{E}_{d\sigma})^2 + \Delta^2} \text{ avec } \tilde{E}_{d\sigma} = E_d + U \langle n_{d,-\sigma} \rangle \text{ et } \Delta = \pi \langle V_{dk}^2 \rangle n_s(\varepsilon) \text{ où } n_s(\varepsilon) \text{ est la}$$

densité d'états des électrons de conduction. Enfin, les densités d'occupation moyenne par état de spin sont reliées dans deux équations auto-consistantes :

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \frac{1}{\pi} \cot^{-1} \left( \frac{E_d - E_F + U \langle n_{d,-\sigma} \rangle}{\Delta} \right) \text{ et } \langle n_{d,-\sigma} \rangle = \frac{1}{\pi} \cot^{-1} \left( \frac{E_d - E_F + U \langle n_{d\sigma} \rangle}{\Delta} \right)$$

le spin de l'impureté est alors  $S = (\langle n_{d\sigma} \rangle - \langle n_{d,-\sigma} \rangle) / 2$

En résolvant ces équations, Anderson a finalement pu définir une condition de stabilité d'un moment magnétique :  $U n_d(\varepsilon_F) > 1$ . Ce critère est la conséquence d'une compétition entre l'interaction coulombienne qui tend à favoriser le magnétisme et l'hybridation  $s-d$  qui, en augmentant la délocalisation des électrons  $d$ , favorise le caractère non magnétique de l'impureté (cf. figure III.1).



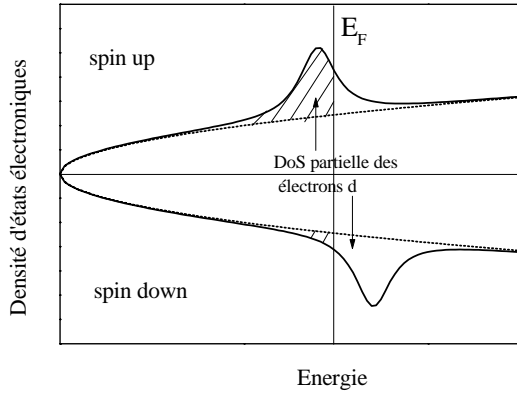


Figure III.1.a : État lié virtuel, cas magnétique (exemple. CuMn)

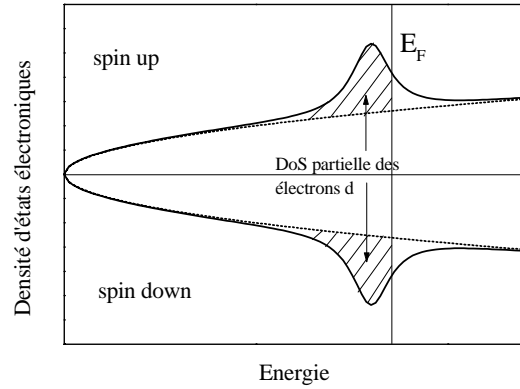


Figure III.1.b : État lié virtuel; cas non magnétique (exemple CuNi)

b) Description simplifiée d'une impureté magnétique à haute température et dans le régime très dilué

Dans la limite  $Un_d(\varepsilon_F) \gg 1$ , c'est-à-dire pour des impuretés magnétiques on peut, dans le cas très dilué et donc en l'absence d'interactions magnétiques entre les impuretés, décrire la réponse du système à l'application d'un champ magnétique extérieur  $H$  en superposant simplement les réponses magnétiques des moments localisés indépendants et du gaz d'électrons libres [Ashcroft chap. 31 1976]. Nous rappellerons ici uniquement le cas d'impuretés de spin  $S$  et de moment orbital nul.

Soit  $n$  le nombre d'impuretés par unité de volume, l'aimantation des impuretés est donnée par :

$$M = ng\mu_B SB_S(y) \text{ avec } y = \frac{Sg\mu_B H}{k_B T} \quad \text{et} \quad B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{y}{2S}\right) \quad \text{la}$$

fonction de Brillouin. A haute température et champ magnétique extérieur faible ( $y \ll 1$ ), la susceptibilité suit une loi de Curie i.e. elle est proportionnelle à l'inverse de la température

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT}. \text{ Dans la limite opposée des champs forts et basses températures}$$

( $y \gg 1$ ), on atteint un régime de saturation où l'aimantation est égale à  $ng\mu_B S$ . En première approximation, on peut tenir compte des interactions entre moments localisés en remplaçant la température  $T$  par  $T + \theta$ . On obtient alors la loi de Curie-Weiss.

La susceptibilité des électrons de conduction, supposés sans interaction, est la somme d'une contribution paramagnétique appelée susceptibilité de Pauli ( $\chi_p > 0$ ) due au couplage des spins avec le champ appliqué  $H$  et d'une contribution diamagnétique ( $\chi_L < 0$ ), la susceptibilité de Landau, qui provient de l'interaction entre le champ  $H$  et le moment orbital des électrons de

conduction. Ces termes sont indépendants de la température en première approximation et

$$\text{s'écrivent } \chi_p = \mu_B^2 n(E_F) \text{ et } \chi_L = -\frac{1}{3} \left( \frac{m_e}{m^*} \right)^2 \chi_p$$

avec  $n(E_F)$  la densité d'états électroniques au niveau de Fermi,  $m^*$  la masse effective des porteurs de charge et  $m_e$  la masse de l'électron libre.

En toute rigueur, l'expression de  $\chi_p$  n'est valable que si  $n(\varepsilon)$  est constant et égal à  $n(E_F)$  sur un intervalle de l'ordre de  $k_B T$  autour de  $E_F$ . Les écarts à l'expression ci-dessus, lorsque ces conditions ne sont pas satisfaites, sont présentés en annexe.

A cela s'ajoute une autre contribution diamagnétique ( $\chi < 0$ ) qui décrit la tendance qu'ont les électrons des couches internes de tous les atomes à écraner un champ magnétique extérieur. C'est le diamagnétisme de Larmor dont la valeur par atome est :

$$\chi_{Larmor} = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z \bar{r}_i^2$$

avec  $\bar{r}_i^2$ , la moyenne du carré de la distance entre l'électron  $i$  et le noyau, et  $Z$  le nombre total d'électrons par atome.

### c) Effet Kondo

A basse température cependant, dans un bon nombre d'alliages très dilués, des anomalies apparaissent dans les propriétés de transport, tels qu'un minimum de la résistivité, ainsi que des déviations de la susceptibilité à une loi de Curie. Ces phénomènes ne peuvent s'expliquer dans le cadre de l'état lié virtuel.

A partir du problème particulier du minimum de la résistivité, de nouvelles investigations théoriques ont alors débuté dans la limite magnétique au sens d'Hartree-Fock du modèle de Friedel-Anderson, soit  $Un_d(E_F) \gg 1$ . Dans cette limite, l'Hamiltonien d'Anderson est équivalent à un Hamiltonien d'échange  $-J\vec{S} \cdot \vec{s}$  (interaction entre le spin  $\vec{s}$  des électrons de conduction et le spin  $\vec{S}$  de l'impureté  $d$ ). Kondo [1964] initia les recherches dans ce domaine en calculant une augmentation logarithmique de la résistivité quand la température décroît conformément à l'expérience. Mais si  $J$  est négatif, les théories perturbatives ne convergent pas et la résistivité diverge. Ce problème s'est révélé d'une grande complexité car c'est un problème à une impureté mais à N corps par la possibilité qu'a le spin de l'impureté de changer de sens (spin-flip) sous l'effet des interactions avec le spin des électrons de conduction ce qui rend les diffusions successives des électrons de conduction non indépendantes. Une revue sur l'effet Kondo peut être trouvée dans le livre de Hewson [1993]. Une grandeur caractéristique de l'effet Kondo est la température de Kondo  $k_B T_K = \Delta \exp(-1/Jn(E_F))$  avec  $\Delta$  de l'ordre de  $E_F$ . Celle-ci dépend du métal-hôte et de l'impureté considérée et varie beaucoup d'un système à l'autre. Ainsi  $T_K = 10$  mK par exemple pour le système CuMn et 30 K pour CuFe.

La dépendance en température de la susceptibilité a été obtenue, dans le cas d'un spin  $s=1/2$ , par Wilson grâce à une méthode de renormalisation et des calculs numériques puis par Andrei avec une méthode analytique basée sur "l'Ansatz de Bethe" [Hewson 1993]. Pour des températures très largement supérieures à  $T_K$ , on retrouve une loi de Curie pour la susceptibilité magnétique. Quand on se rapproche de la température de Kondo ( $T \geq 10^3 T_K$ ), des déviations en  $\log(T/T_K)$  apparaissent qui amorcent une transition progressive vers un état non magnétique.

$$\frac{k_B \chi_{at}}{(g\mu_B)^2} = \frac{1}{4T} \left[ 1 - \frac{1}{\ln(T/T_K)} - \frac{\ln(\ln(T/T_K))}{2 \ln^2(T/T_K)} \right] + O\left(\frac{1}{\ln^2(T/T_K)}\right) \text{ [Hewson p 64]}$$

Finalement, la susceptibilité tend vers une valeur constante quand la température tend vers zéro. Le moment magnétique de l'impureté est alors totalement écranté par les électrons de conduction.

A température nulle :  $k_B \chi_{at}(T=0)/(g\mu_B)^2 = 0.41072/(4T_K)$

A des températures  $T < 0.1T_K$ ,  $\chi_{at}(T) = \chi_{at}(T=0) \left[ 1 - \frac{\sqrt{3}\pi^3}{4} (0.41072)^2 \left(\frac{T}{T_K}\right)^2 \right]$

Le changement d'état magnétique s'étend donc sur une très large gamme de température  $\approx 10^4 T_K$ .

L'ensemble de ces résultats permet de tracer une courbe universelle unique pour la susceptibilité d'impureté Kondo de spin 1/2 (figure III.2). Dans le cas d'une impureté dont le spin total est plus grand que 1/2, on peut se ramener au cas précédent à  $T \ll T_K$  et  $T \gg T_K$  en appliquant un facteur d'échelle sur la susceptibilité  $n(n+2)/3$  avec  $n = 2S$ . Il en est de même dans le régime de température intermédiaire où  $\chi(T)/\chi(0)$  ne dépend pratiquement pas de  $n$ . Cette courbe universelle a permis de décrire précisément la susceptibilité de systèmes Kondo canoniques tels CuFe, AgFe ou encore CuCr [Schlottmann, 1993].

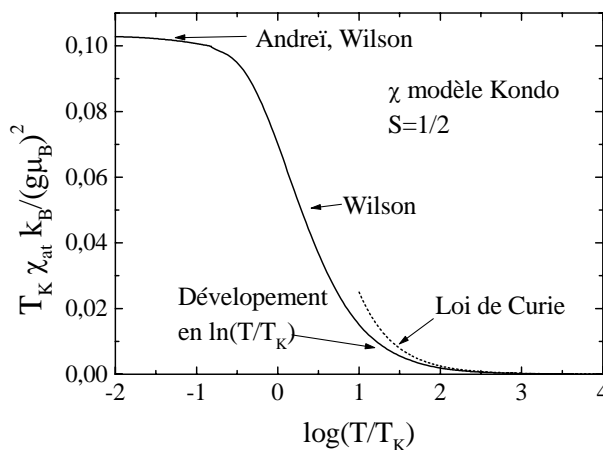


Figure III.2 : susceptibilité Kondo dans la région de changement d'état magnétique

d) Interactions entre moments

Il est intéressant d'examiner l'influence d'impuretés dans une matrice métallique sur les électrons de conduction dans leur voisinage. L'introduction d'une impureté rompt la symétrie du réseau-hôte. Les électrons de conduction sont alors diffusés par le potentiel localisé créé par l'impureté ( $H = -J\vec{S}\cdot\vec{s}$ ) et il en découle une modification de la densité électronique  $n(r)$  au voisinage de celle-ci. Si l'impureté est magnétique, une modification additionnelle de la polarisation par unité de volume des électrons de conduction  $n_{\uparrow}(r) - n_{\downarrow}(r)$  se produit. Cette polarisation, induite par l'interaction d'échange entre le spin des électrons de conduction autour de l'impureté et le moment localisé de l'impureté est oscillante et décroît asymptotiquement comme le cube de la distance à l'impureté :

$$n_{\uparrow}(r) - n_{\downarrow}(r) \propto Jn_s(E_F) \frac{\cos(2k_F r + \phi)}{r^3} \langle S_z \rangle$$

La polarisation des électrons de conduction au voisinage des impuretés magnétiques induit un couplage indirect entre les impuretés (si elles sont en quantité suffisante dans le matériau) comme le montre la figure III.3. Cette interaction [Ruderman 1954, Kasuya 1956, Yosida 1957], connue sous le nom de RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), s'écrit :

$$H \propto J^2 n_s(E_F) \frac{\cos(2k_F r + \phi)}{r^3} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

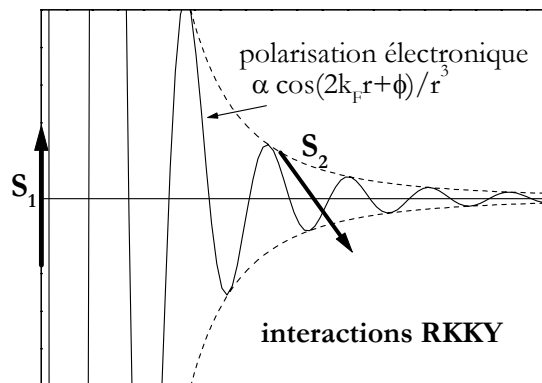


Figure III.3 : interaction indirecte entre impuretés magnétiques

Le caractère oscillant de cette interaction et le fait que les impuretés magnétiques sont distribuées aléatoirement dans le métal hôte constituent les deux ingrédients (frustration et désordre) responsables de la transition "verre de spins" mise en évidence dans les systèmes d'impuretés 3d dans des matrices métalliques. Dans ces systèmes en effet, une transition de phase magnétique est observée à une température critique  $T_g$  en dessous de laquelle les spins sont "gelés" dans une configuration frustrée [Fischer 1993]. La susceptibilité magnétique présente un pic à une température  $T_g \propto cJ^2 n(E_F) S(S+1)$  où  $c$  est la concentration en impuretés magnétiques. Typiquement  $T_g = 10K$  dans le système CuMn avec 1% de Mn. Le paramètre d'ordre magnétique n'est pas la valeur moyenne de l'aimantation qui est nulle en champ nul et ce n'est pas la susceptibilité linéaire qui diverge à  $T_g$  mais les termes d'ordre supérieur : le coefficient  $\chi_3(H, T)$  dans  $M = \chi H + \chi_3(H, T)H^3$ . Par ailleurs, l'état verre de spins présente

des propriétés physiques originales. Par exemple, sous  $T_g$ , le résultat des mesures d'aimantation dépend fortement des conditions expérimentales : la susceptibilité statique ( $M/H$  quand  $H \rightarrow 0$ ) varie peu en dessous de  $T_g$  si le système est refroidi en présence d'un champ magnétique, par contre si le système est refroidi en champ nul  $M/H$  augmente avec la température jusqu'à  $T_g$ . D'autre part, la position du pic caractéristique de la transition magnétique dépend, en champ alternatif, de la fréquence du champ appliqué. Ces irréversibilités traduisent l'existence d'un très grand nombre de configurations possibles du système de spins séparées par des barrières d'énergie de hauteur variable.

e) Cas particulier du Mn en impureté dans une matrice d'Al

Du point de vue expérimental, les propriétés magnétiques du Mn en impureté dans du Al [Cooper 1976], [Alloul 1970], [Aoki 1968] (la limite de solubilité du Mn dans du Al étant inférieure à 1%) ont été très étudiées et sont caractérisées par l'absence d'une loi de Curie et par des décroissances de la susceptibilité en  $T^2$  ou en  $T$ . Ces résultats ont été interprétés de deux façons suivant l'hypothèse de départ que le Mn est plutôt magnétique ou plutôt non magnétique au sens d'Anderson. Dans le premier cas, le moment magnétique des impuretés est supposé écranté par le spin des électrons de conduction avec une température de Kondo très grande, de l'ordre de 600 K, et un moment magnétique de  $3.2 \mu_B$ . Dans le second cas, les fortes valeurs de la susceptibilité magnétique et de la chaleur spécifique à basse température ont été attribuées à la formation d'un état lié virtuel non magnétique. Le comportement atypique du Mn dans du Al est alors expliqué dans le cadre de la théorie des fluctuations de spins. Donc, il n'existe pas de description cohérente du magnétisme du Mn en impureté dans une matrice de Al. Une température de Kondo si élevée est peu significative et l'application quantitative de la théorie de Friedel-Anderson dans le cas non magnétique semble également en contradiction avec des résultats plus récents. En effet, des mesures en spectroscopie XPS ont montré que les atomes de Mn ont une nature magnétique [Steiner 1980]. Les calculs de structure de bandes sont contradictoires. Toutefois, il semble qu'une majorité d'auteurs ont trouvé des résultats plutôt en faveur d'un état fondamental magnétique pour une impureté de Mn dans du Al avec un moment compris entre  $1.74$  et  $3.2 \mu_B$ , [Niemens 1980], [Deutz 1981], [Yang 1991].

Enfin, il faut noter que pour des alliages AlMn plus concentrés en Mn, obtenus par trempe rapide et métastables, une forte dépendance de la susceptibilité avec la température a été mise en évidence et attribuée à la présence de triplets de Mn magnétiques avec une température de Kondo faible de 2 à 3 K [Cooper 1976].

Cette revue de la grande complexité des comportements magnétiques possibles pour des impuretés d'éléments de transition plongés dans une matrice métallique va nous permettre à présent de dresser un tableau des propriétés magnétiques des quasicristaux ou approximants d'AlMn et d'AlPdMn connues avant le début de cette thèse.

## 2. Revue de la littérature sur les propriétés magnétiques des quasicristaux d'AlMn et d'AlPdMn

Les quasicristaux à base de Al et contenant des atomes de Mn se démarquent du comportement magnétique général des quasicristaux évoqué dans l'introduction (susceptibilité diamagnétique). Dans ces quasicristaux, la présence de moments localisés a été observée.

Chronologiquement, les premières phases étudiées ont été les phases métastables icosaédriques et décagonales d'AlMn(Si), avec environ 20% d'atomes de Mn [Hauser 1986 a, 1986 b]. Contrairement aux phases cristallines (obtenues par recuit des phases quasicristallines) qui sont non magnétiques, la susceptibilité magnétique des phases quasicristallines de même composition présente un comportement proche d'une loi de Curie-Weiss. De plus, la valeur du moment effectif  $p_{eff} = g\sqrt{S(S+1)}$  extraite de la constante de Curie s'est révélée très faible ce qui suggérait que seule une fraction des atomes de Mn pouvait être magnétique. Cette hypothèse a été confirmée par des mesures de R.M.N. [Warren 1986] qui ont permis de détecter un signal de Mn. Or celui-ci ne peut provenir que des spins nucléaires d'atomes de Mn non magnétiques ce qui établit l'existence simultanée de deux types d'atomes de Mn, porteurs ou non d'un moment magnétique localisé. Une explication plus détaillée de cette conclusion sera donnée dans le paragraphe A.4 lorsque je présenterai mes résultats de R.M.N.

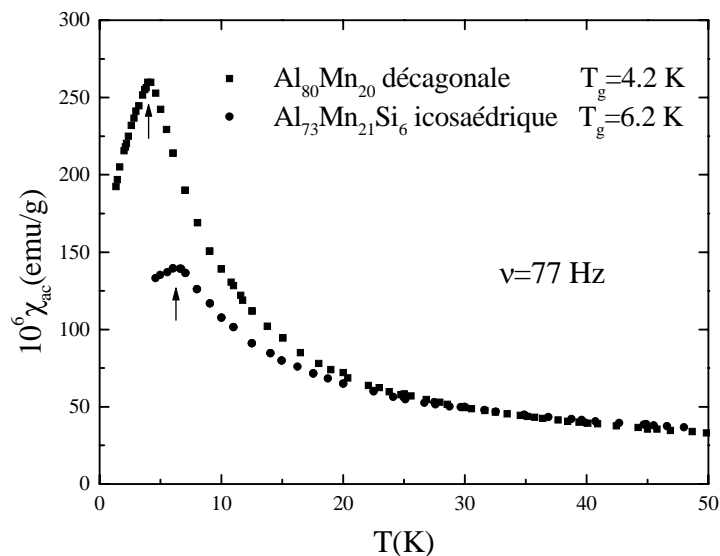


Figure III.4 : Susceptibilité magnétique des phases icosaédrique et décagonale du système AlMn(Si) [Kandel 1992]. Les flèches indiquent la transition magnétique à  $T_g$

Ces premiers résultats ont provoqué une activité intense dans ce domaine dont l'objectif était de mieux caractériser le comportement magnétique inhabituel de ces alliages. Tout d'abord une transition magnétique à basse température de type verre de spins a été mise en évidence (cf. figure III.4). Des propriétés caractéristiques des verres de spin ont en effet été observées tels la présence

d'un pic à  $T_g$  et des comportements irréversibles sous  $T_g$  [Bellissent, 1987; Hippert 1988]. Cependant, c'est en mesurant la divergence de la susceptibilité non linéaire à  $T_g$  que Berger et al. [1990] ont établi sans ambiguïté le caractère verre de spins de la transition magnétique dans ces composés.

D'autre part, le résultat suivant lequel seule une faible fraction des atomes de Mn présente un moment localisé (quelques % si le moment est de  $5\mu_B$ ) a soulevé la question de l'origine de ce magnétisme : est-ce une propriété intrinsèque de ces matériaux ou bien les sites magnétiques sont-ils liés à des défauts structuraux? La découverte des nouvelles phases quasicristallines AlPdMn stables et d'une très grande qualité structurale, contrairement aux phases d'AlMn(Si), a fait pencher la balance plutôt en faveur d'un magnétisme intrinsèque puisque les quasicristaux d'AlPdMn ont révélé exactement le même genre de propriétés magnétiques : des lois de type Curie-Weiss, une faible fraction d'atomes de Mn magnétiques et une transition de type verre de spins à basse température.

Différentes méthodes ont été employées pour essayer de déterminer le nombre d'atomes de Mn magnétiques. Dans la suite,  $c^*$  représentera la concentration d'atomes de Mn magnétiques et  $c$  la concentration totale en atomes de Mn. En principe, l'analyse couplée des mesures d'aimantation en bas champ, dans le domaine de validité de lois de type Curie-Weiss, et en champ fort, dans le régime de saturation, permet de comparer la constante de Curie

$$C = \frac{c^* N_a g^2 S(S+1) \mu_B^2}{3k_B} \text{ et l'aimantation à saturation égale à } M_s = c^* N_a \mu_B g S \text{ et d'extraire}$$

les deux quantités d'intérêt, à savoir la valeur du spin et la fraction des atomes magnétiques. En pratique, il est difficile de saturer l'aimantation à cause des interactions entre moments même dans des champs très intenses de 35 T [Kandel thèse 1992]. Une autre limitation est liée au fait que la valeur de la constante de Curie extraite de la description des courbes expérimentales avec des lois de Curie-Weiss dépend fortement de la gamme de température utilisée. En définitive, ces études tendent à montrer que la fraction d'atomes magnétiques est très faible (quelques %) avec des moments magnétiques de l'ordre de  $5\mu_B$ .

Mais une incertitude subsiste quant à savoir si tous les moments localisés sont effectivement mesurés. Des fortes corrélations antiferromagnétiques pourraient en effet masquer une partie importante des moments magnétiques. Cette ambiguïté peut être levée par des mesures calorimétriques. La valeur de la contribution nucléaire  $C_N$  à la chaleur spécifique donne en effet accès à tous les moments magnétiques localisés sur des atomes individuels indépendamment du type d'interactions qu'ils peuvent subir. Ce terme provient de l'interaction hyperfine du spin nucléaire des atomes de Mn magnétiques avec le champ magnétique effectif produit par l'aimantation électronique du *même* atome.

$$\text{Il est égal à } C_N = c^* N_a k_B \frac{I+1}{3I} \left( \frac{\mu_N H_{eff}}{k_B T} \right)^2 \text{ avec } I = 5/2 \text{ le spin nucléaire du } ^{55}\text{Mn et}$$

$H_{eff} \propto S^2$ . Mis à part le cas de l'échantillon d'AlPdMn mesuré par Chernikov et al. [1993], la comparaison des mesures de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifique pour les systèmes

AlMn [Gozlan 1991] et AlPdMn [Lasjaunias 1995] conduit à la même valeur de  $c * S^2$  ce qui semble exclure l'existence d'agrégats antiferromagnétiques dans ces phases.

Préjean et al. [1995] ont comparé quantitativement les propriétés magnétiques des deux familles de quasicristaux contenant des atomes de Mn : AlMn et AlPdMn. Ces auteurs ont d'abord montré que, dans les deux cas, la fraction des moments magnétiques augmente très rapidement avec la concentration en Mn de l'alliage : augmentation d'un facteur 100 lorsque  $c$  croît de 7 à 12 % pour AlPdMn et de 18 à 22 % pour AlMn. Ce comportement est illustré sur la figure III.5. Ces auteurs ont également mis en évidence dans chacun de ces systèmes la corrélation attendue entre la température de la transition verre de spins  $T_g$  et la concentration en moments magnétiques  $c^*$  en présence d'interactions indirectes de type RKKY entre impuretés magnétiques. Dans ce cadre en effet,  $T_g$  varie comme  $c^{*0.7} S(S+1)$  (la loi linéaire  $T_g \propto c^*$ , introduite dans la section A.1, est modifiée par des effets de libre parcours moyen électronique). De plus, ces auteurs ont démontré que le couplage RKKY a le même ordre de grandeur pour tous les alliages quasicristallins d'AlMn et d'AlPdMn étudiés et qu'il est en outre identique à celui des verres de spins CuMn. (figure III.6)

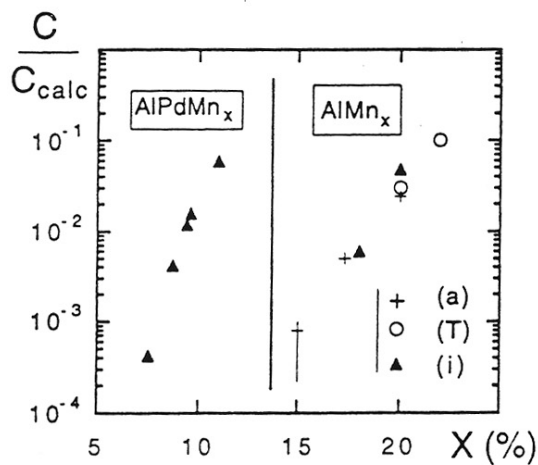


Figure III.5 : augmentation de la fraction d'atomes magnétiques avec la concentration en Mn [Préjean 1995]

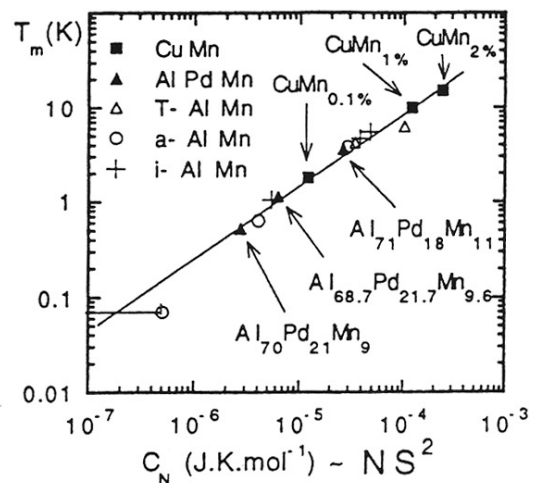


Figure III.6 : relation entre la température de transition verre de spin et le terme hyperfin de la chaleur spécifique [Préjean 1995]

Les propriétés magnétiques des quasicristaux d'AlPdMn et d'AlMn sont donc très semblables et ce résultat est d'autant plus frappant que leurs propriétés de transport sont très différentes. Ainsi, la résistivité des AlPdMn est typique des quasicristaux stables c'est-à-dire qu'elle est très élevée  $5 \cdot 10^3 \mu\Omega\text{cm}$  à 4 K et elle diminue quand la température augmente [Lanco 1992]. Par contre, pour les phases d'AlMn, elle est plus faible (quelques centaines de  $\mu\Omega\text{cm}$  à 4 K). Le coefficient électronique de chaleur spécifique de ces deux types de quasicristaux est également très différent : très faible dans AlPdMn ( $0.4 \text{ mJ}/\text{mole.K}^2$  [Chernikov 1993, Lasjaunias 1995]) en accord avec une faible densité d'états électroniques au niveau de Fermi et fortement augmenté dans AlMn ( $\approx 10 \text{ mJ}/\text{mole.K}^2$  [Berger 1988]).



En conclusion, l'ensemble de ces travaux a permis de caractériser le comportement magnétique des quasicristaux d'AlPdMn et d'AlMn mais sans pourtant parvenir à fournir une explication satisfaisante de l'origine de ces propriétés magnétiques. Rappelons que les quasicristaux d'AlPdMn et d'AlMn ont des propriétés magnétiques similaires. Leur susceptibilité présente des dépendances en température de type Curie-Weiss et une transition magnétique verre de spins à basse température. Enfin, seule une faible fraction des atomes de Mn dans ces phases présente un moment magnétique. Une manière de prolonger cette étude du magnétisme dans les phases quacisristallines d'AlMn et AlPdMn est d'essayer de caractériser les sites magnétiques. Cette tâche semble cependant difficilement réalisable dans les quasicristaux dont la structure qui n'est pas entièrement résolue, comprend une très grande variété de sites différents. Un moyen de contourner cette difficulté consiste à étudier des phases cristallines approximantes. C'est la démarche que nous avons adoptée et que je vais détailler dans les sections suivantes.

### 3. Choix des échantillons pour l'étude du magnétisme

Dans cette section seront décrites les raisons qui nous ont poussés à choisir la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn pour cette étude du magnétisme. Le premier critère était de trouver une phase approximante ayant des propriétés magnétiques proches de celles des quasicristaux d'AlMn et d'AlPdMn. Cette étape, qui est présentée dans ce qui suit, repose sur la comparaison entre les différentes phases cristallines connues d'AlMn et d'AlPdMn.

#### a) Propriétés magnétiques des différentes phases cristallines des systèmes AlMn et AlPdMn

Les différentes phases cristallines intermétalliques dans le domaine riche en Al des systèmes AlMn(Si) et AlPdMn sont répertoriées dans le tableau ci-après. Certaines de ces phases sont des approximants des phases quasicristallines :  $\alpha$ -Al<sub>50</sub>Mn<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>,  $\xi'$ -AlPdMn, T-AlPdMn. D'autres sont des phases qui ne répondent pas à la définition cristallographique d'approximants mais dont l'ordre à courte distance est cependant proche de celui des phases quasicristallines :  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn,  $\lambda$ -Al<sub>4.5</sub>Mn. D'autres enfin ont un ordre local assez éloigné de ce qui est attendu dans les phases quasicristallines tout en restant dans le même domaine de composition : G-Al<sub>12</sub>Mn, o-Al<sub>6</sub>Mn,  $\beta$ -Al<sub>9</sub>Mn<sub>3</sub>Si. Dans la rubrique référence j'ai d'abord indiqué les auteurs ayant déterminé la structure de la phase puis ceux ayant étudié le magnétisme. Les mesures d'aimantation effectuées dans le cadre de cette thèse sont repérées par des étoiles. Ces mesures ont été faites à l'aide d'un magnétomètre à SQUID. Pour ces mesures, l'échantillon a été placé dans une gélule diamagnétique, le tout étant inséré dans une paille. On détecte la variation de flux induite dans un gradiomètre lors d'une extraction de l'échantillon. La longueur de la paille est choisie suffisante pour ne pas induire de variations de flux dans les bobines de détection. La correction du signal mesuré consiste donc simplement à soustraire le signal de la gélule. L'aimantation de l'échantillon est ainsi évaluée en fonction de la température (de 5 à 300 K) et du champ magnétique appliqué (de 0 à 5 T).

échantillons	structure	terme de Curie	$\chi$ indépendant de T (10 <sup>-6</sup> emu/g)	références
Mn en impureté dans l'Al	f.c.c.	non	non	Cooper 1976
o-Al <sub>6</sub> Mn	orthorhombique	non	0.6	Nicol 1953, Hauser 1986 a, *
G-Al <sub>12</sub> Mn	cubique centré	non	0.6	Pearson 1986, *
$\beta$ -Al <sub>9</sub> Mn <sub>3</sub> Si	hexagonale	non	1.8	Robinson 1952, Bellissent 1987, *
$\alpha$ -Al <sub>50</sub> Mn <sub>12</sub> Si <sub>7</sub>	cubique	non	0.15 - 0.25	Cooper 1966, Hauser 1986 a, * Sulpice (non publié)
$\lambda$ -Al <sub>4,5</sub> Mn	hexagonale	non	1.5	Kreiner 1993, *
$\mu$ -Al <sub>4</sub> Mn	hexagonale	oui		Brink-Shoemaker 1989, *
Taylor Al <sub>11</sub> Mn <sub>4</sub>	orthorhombique	non	non	Hiraga 1993, Volkov 1995
$\xi'$ -AlPdMn	orthorhombique	non	-0.104	Boudard 1996, *
Taylor AlPdMn	orthorhombique	oui		Klein 1997, *

Tableau III.2 : comportement magnétique de phases cristallines des systèmes AlMn(Si) et AlPdMn. Références concernant la détermination de la structure puis du magnétisme. Le symbole \* indique les mesures d'aimantation effectuées dans le cadre de cette thèse.

A la lecture de ce tableau, on remarque immédiatement que, contrairement aux phases quasicristallines d'AlMn(Si) et d'AlPdMn qui sont magnétiques, la majorité de ces composés n'a pas de moment localisé. Ceci est particulièrement frappant pour la phase  $\alpha$ -Al<sub>50</sub>Mn<sub>12</sub>Si<sub>7</sub> qui est un approximant de la phase icosaédrique AlMnSi. Ne restent donc que deux phases candidates à notre étude du magnétisme. Nous avons en effet observé des termes de Curie dans deux composés, la phase de Taylor AlPdMn et la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn. Les échantillons de phase de Taylor AlPdMn à notre disposition n'étant pas monophasés, nous nous sommes concentrés sur l'étude de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn. La susceptibilité magnétique de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn est environ égale à 1/3 de celle de la phase décagonale Al<sub>4</sub>Mn (cf. figure III.7). L'étude extensive du magnétisme de cette phase est exposée dans la suite de ce chapitre. Il est à noter que les données disponibles [Volkov 1995] sur le magnétisme de la phase de Taylor Al<sub>11</sub>Mn<sub>4</sub> sont étranges et ne ressemblent pas au comportement magnétique des autres phases citées ci-dessus ( $\chi$  faible et variation non monotone avec T). Un autre cas particulier est celui de la phase  $\beta$ -Al<sub>9</sub>Mn<sub>3</sub>Si dont la susceptibilité croît avec la température et qui mériterait une investigation plus poussée pour s'assurer en particulier que ce comportement atypique n'est pas attribuable à un effet parasite.

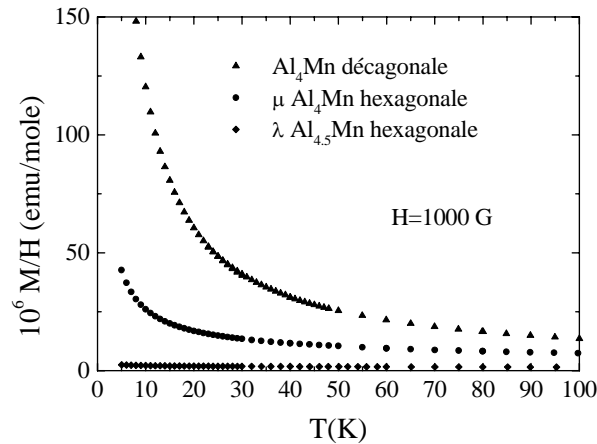


Figure III.7 : susceptibilité magnétique de la phase décagonale  $\text{Al}_4\text{Mn}$  et des phases cristallines  $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$  et  $\lambda\text{-Al}_{4.5}\text{Mn}$

En conclusion, nous avons décidé d'étudier le magnétisme de la phase  $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$  qui est la seule parmi les phases cristallines d' $\text{AlMn}$  et d' $\text{AlPdMn}$  citées précédemment, à présenter des dépendances de type Curie-Weiss semblables à celles observées dans les quasicristaux. Nous allons à présent examiner en détail la structure de cette phase dans l'optique de relier ses propriétés magnétiques à l'ordre local.

#### b) Structure de la phase $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$

L'intérêt de cette phase est bien évidemment que l'on connaît sa structure [Brink-Schoemaker 1989]. Sa stoechiométrie exacte est  $\text{Al}_{80.5}\text{Mn}_{19.5}$ ,  $a=19.98 \text{ \AA}$  et  $c=24.673 \text{ \AA}$ , et il y a 563 atomes dans la maille. La représentation de la structure de cette phase hexagonale sur la figure III.8 met en évidence l'importance des environnements locaux de type icosaédrique qui rassemblent la grande majorité des atomes. Plus précisément, sur cette figure, sont tracées 3 couches atomiques perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$ . La première couche à la cote  $\frac{1}{4}$  est plane (plan miroir) et est constituée, comme la 3ème couche plane à la cote  $\frac{1}{2}$ , d'icosaèdres dont un axe d'ordre 2 est orienté parallèlement à  $\vec{c}$ . La couche intermédiaire à la cote  $\frac{3}{8}$  est corruguée et constituée d'icosaèdres dont un axe d'ordre 3 est parallèle à  $\vec{c}$ . Les différents icosaèdres dans la structure peuvent être liés entre eux soit par un sommet, soit par une arête, soit par une face triangulaire ou encore s'interpénètrent le long d'un axe de rotation d'ordre 5 de telle façon que le sommet de l'un soit au centre de l'autre.

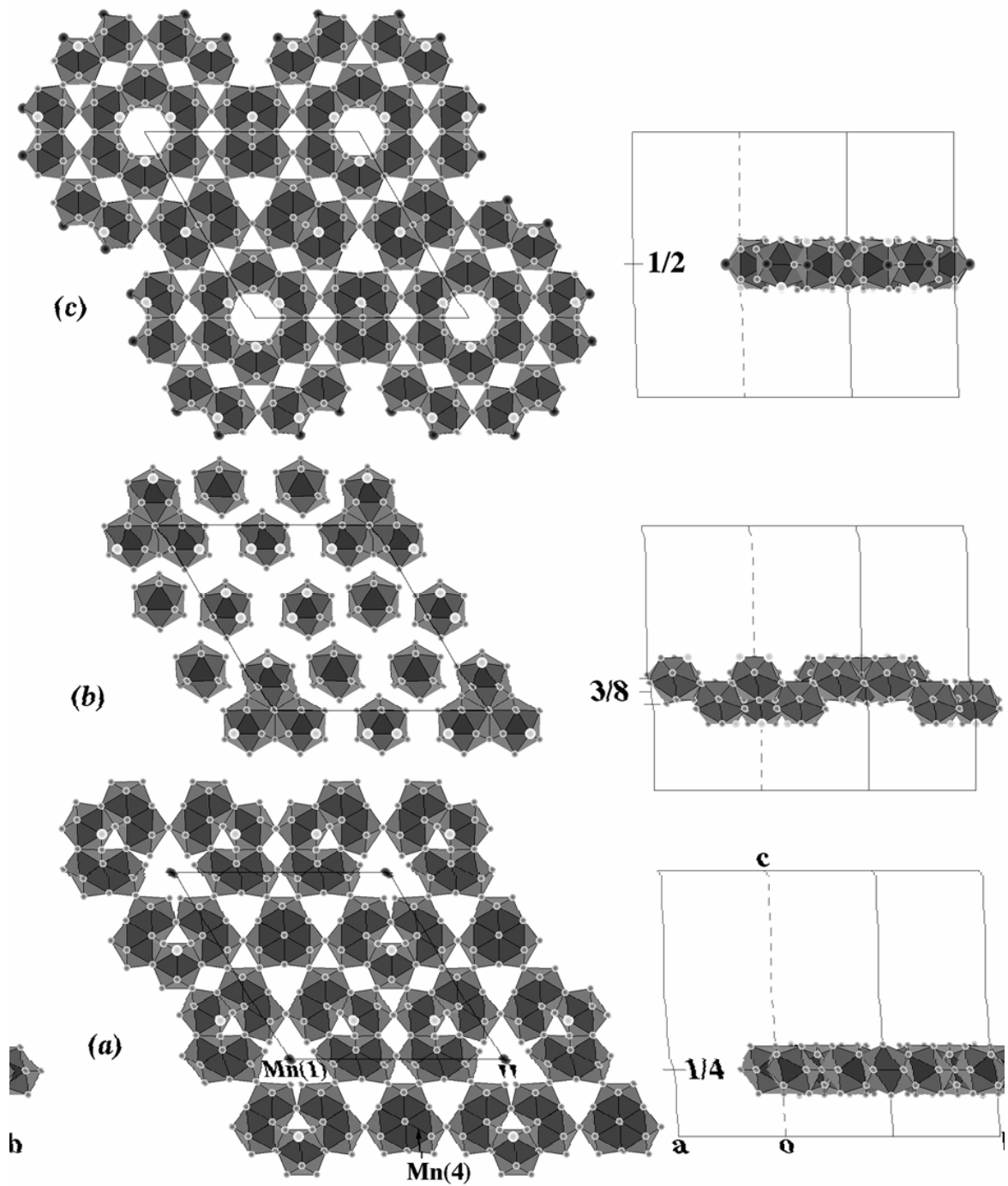
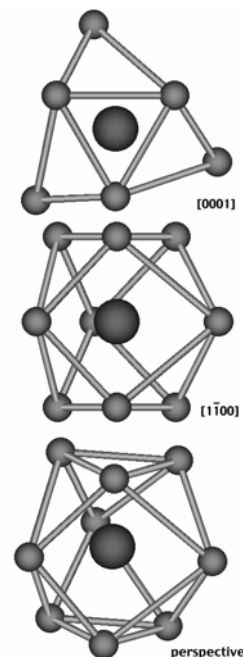


Figure III.8 : structure de la phase  $\mu$ - $\text{Al}_4\text{Mn}$  (voir texte). Figure extraite de [Schenk 1998]

Examinons plus attentivement l'environnement des atomes de Mn qui nous intéressent pour l'étude du magnétisme.

Il y a 110 atomes de Mn dans la maille répartis sur 10 sites différents dont 9 ont un environnement icosaédrique et un site seulement a une coordinence plus petite que 12. Ce site noté Mn(1) sur la figure III.8 est en fait entouré d'une moyenne de 7 atomes d'Al. Une partie de ces atomes d'Al occupent partiellement des sites trop proches les uns des autres pour être occupés simultanément. Le site Mn(1) est présenté sur la figure III.9. En ce qui concerne les autres sites, les atomes de Mn aux centres des icososaèdres peuvent avoir 0, 1 ou 2 atomes de Mn plus proches voisins c'est-à-dire placés sur l'icososaèdre. On remarque en particulier des triplets de Mn qui forment un triangle isocèle résultant de l'interpénétration de 3 icososaèdres le long d'un axe d'ordre 5 (site Mn(4)).

Figure III.9 : site Mn(1) de la structure de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn



Ces triplets se retrouvent également dans la phase  $\beta$ -Al<sub>9</sub>Mn<sub>3</sub>Si [Robinson 1952] dont la maille est relativement petite et qui n'est pas apparentée à une phase quasicristalline. Les atomes de Mn occupent deux triplets par maille tournés de 60° l'un par rapport à l'autre et séparés de 2.88 Å. Par contre, on ne retrouve pas ce type d'arrangement de trois atomes de Mn dans la phase  $\lambda$ -Al<sub>4.5</sub>Mn dont la structure a été récemment résolue par Kreiner et Franzen [1996]. Elle est très proche de celle de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn avec 568 atomes par maille et des arrangements atomiques très voisins. Entre autres, le site Mn(1) de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn se retrouve dans la phase  $\lambda$ -Al<sub>4.5</sub>Mn et leurs environnements atomiques ne se distinguent que pour des distances supérieures à 6.5 Å dans la direction de l'axe  $\vec{c}$  et 10 Å dans le plan perpendiculaire. Ces deux phases ont par ailleurs des liens de parenté structurale étroits avec les phases quasicristallines décagonales d'AlMn sans être pour autant des approximants au sens mathématique du terme.

### c) Substitution isomorphe Mn/Cr

Un autre intérêt de ce composé est la possibilité d'une substitution des atomes de Cr aux atomes de Mn. En effet, Audier et al. [1995] ont identifié une phase Al<sub>4</sub>Cr isomorphe de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn et ont ensuite émis l'idée d'une possible substitution isomorphe progressive des atomes de Cr aux atomes de Mn permettant de passer continûment d'une phase à l'autre. Cette hypothèse a été testée par Thomas Schenk [1997], dans le cadre d'un stage de DEA sous la direction de Marc Audier, par une expérience de diffraction de neutrons sur les poudres de plusieurs échantillons avec des proportions en atomes de Cr et de Mn variables. Les spectres de diffraction ont été analysés par la méthode de Rietveld. A cause des problèmes de convergence rencontrés, le rapport Cr/Mn a dû être fixé à une même valeur pour tous les sites de la structure, faisant ainsi l'hypothèse a priori d'une substitution isomorphe. Le bon accord trouvé entre les spectres mesurés et ceux calculés en introduisant les positions atomiques trouvées par Brink-

Schoemaker [1989] a cependant permis de montrer qu'une substitution isomorphique Mn/Cr dans cette phase est très probable. Cette conclusion a d'ailleurs été renforcée par les mesures d'aimantation que je présenterai dans la section A.5.

Les poudres de phase  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$  utilisées dans l'expérience de diffraction de neutrons ont été fabriquées en broyant des lingots élaborés par croissance Bridgman. Les alliages de départ ont été préparés dans un creuset à induction en cuivre. Leur composition a été sélectionnée sur la nappe liquidus de la phase  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$  d'après le diagramme de phase établi par Durand-Charre et Audier [1997] (figure III.10). Une conséquence de la fusion non-congruente que subissent ces matériaux est que la concentration en atomes de transition des liquides, environ 12%, est différente de celle des phases solides  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$  qui se forment sur environ 50% des barreaux Bridgman. Les analyses en concentration qu'a effectuées T. Schenk [stage de DEA au LTPCM (Grenoble)] le long de chaque barreau en microanalyse par faisceau d'électrons révèlent un gradient de composition Mn/Cr. Les concentrations en Mn pour les différents échantillons,  $x = 1, 0.83, 0.63, 0.45, 0.21, 0.16$  et  $0$ , sont donc des valeurs moyennes qui prennent en compte ces gradients de concentration. Les écarts de concentration mesurés par rapport à ces valeurs moyennes permettent bien d'expliquer les difficultés rencontrées dans l'analyse des données de diffraction de neutrons. Un aspect rassurant de ces analyses est que le rapport Al/T (T représente l'atome de transition moyen dans chaque alliage) est le même dans toutes les phases. Il est à noter que les analyses de concentration donnent des indications relatives précises mais pas de valeurs absolues. Ainsi, les concentrations en Al et atome de transition ont simplement été fixées aux valeurs théoriques obtenues d'après la structure soit 80.5 et 19.5 respectivement (la notation  $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$  est abusive). Les analyses structurales de ces échantillons par diffraction X et microscopie électronique à balayage ont en outre mis en évidence une faible fraction (quelques %) de phases parasites d' $\text{Al}_6\text{Mn}$  et d' $\text{Al}_7\text{Cr}$  dans les échantillons. Heureusement, ces phases sont non magnétiques et ne gênent donc pas l'étude du magnétisme des phases  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$ .

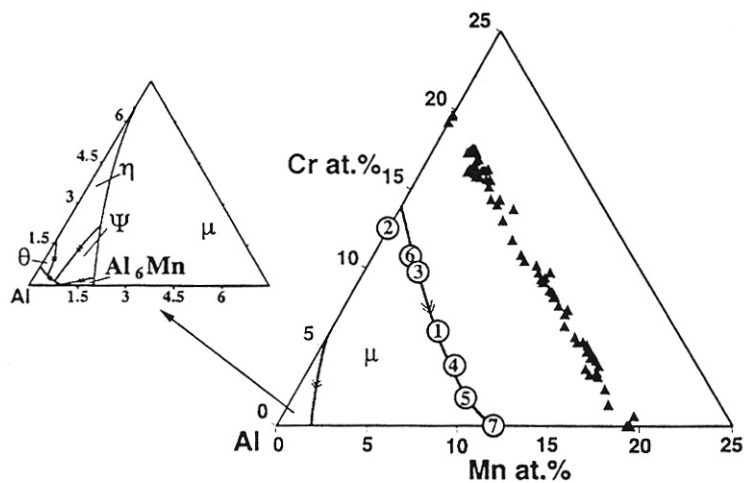


Figure III.10 : diagramme de phase de la phase  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$  pour  $0 \leq x \leq 1$ . Projection de la nappe liquide avec les compositions des alliages initiaux représentés par des cercles ouverts et les compositions des échantillons de phase  $\mu$  par des triangles noirs.

Cette propriété de substitution isomorphe a un grand intérêt tant dans l'étude du magnétisme qui nous préoccupe ici que dans l'étude de la structure des liquides d'AlMn qui sera abordée au chapitre suivant. En effet, le grand contraste entre les longueurs de diffusion pratiquement opposées des atomes de Mn et de Cr permet d'espérer extraire d'une expérience de diffusion de neutrons des fonctions de distribution de paires partielles significatives et d'en tirer des indications sur le type d'ordre local existant dans ces phases à l'état liquide. D'autre part, nous avons trouvé que la phase d'Al<sub>4</sub>Cr est non magnétique c'est-à-dire qu'elle ne présente pas de terme de type Curie, contrairement à l'échantillon Al<sub>4</sub>Mn. Ainsi, en faisant varier le rapport du nombre d'atomes de Mn sur celui d'atomes de Cr, on peut étudier l'évolution du magnétisme de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn en fonction de la concentration en atomes magnétiques (section A.5).

Avant d'étudier en détail le magnétisme de cette phase qui reste très faible (susceptibilité environ égale à 1/3 de celle de la phase décagonale AlMn), nous avons voulu nous assurer que celui-ci n'est pas dû à certains atomes de Mn situés au niveau de défauts structuraux mais qu'il est bien dû à des atomes de Mn répartis de façon homogène dans la phase principale. La R.M.N. est un outil parfaitement adapté à cette étude.

## 4. Étude par Résonance Magnétique Nucléaire

Cette section illustre les potentialités de la RMN en tant que sonde locale de la matière. Dans cette étude sont utilisées la sélectivité chimique de cette technique (des noyaux correspondant à des espèces chimiques différentes résonnent à des fréquences distinctes) ainsi que sa sensibilité aux environnements électronique et magnétique des noyaux. Elle apporte, en particulier, une réponse définitive à la question récurrente de la nature du magnétisme dans les phases quasicristallines d'AlPdMn ou d'AlMn, à savoir : est-ce que les propriétés magnétiques de ces composés sont bien dues à une fraction des atomes de Mn? L'objectif de ces expériences de RMN étant de répondre à des questions précises, nous n'avons donc pas poussé jusqu'au bout l'interprétation quantitative des résultats. L'analyse plus fine du magnétisme à partir de mesures d'aimantation est réalisée à la section A.5.

### a) Raies de résonance à haute température

Nous avons mesuré la résonance des noyaux de <sup>27</sup>Al et de <sup>55</sup>Mn pour deux séries d'échantillons : les phases  $\mu$ -Al<sub>4</sub>(Mn<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>) tout d'abord, dans le cadre de notre étude du magnétisme du système AlMn, et un échantillon d'Al<sub>70,3</sub>Pd<sub>21,4</sub>Mn<sub>8,3</sub> fabriqué par trempe sur roue au C.E.C.M. à Vitry et présentant un terme de Curie appréciable. L'étude du système AlPdMn a en outre été motivée par les résultats incohérents de mesures en RMN trouvés dans la littérature [Shinohara 1991].

L'usage d'un spectromètre à champ variable et fréquence fixe (cf. section A.4 du chapitre II) nous a permis de mesurer aisément les signaux de RMN du <sup>27</sup>Al qui s'étendent typiquement sur 0.6 T. Les spectres à 95K sont tracés sur les figures III.11.a et III.11.b pour les deux échantillons. Pour le choix de l'échantillon de phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>(Mn<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>), nous avons dû éliminer l'échantillon Al<sub>4</sub>Mn car des raies parasites (phase Al<sub>6</sub>Mn) se superposent à la raie centrale dans ce cas. Nous

nous sommes donc concentrés sur l'étude du second échantillon le plus concentré en Mn avec 16.2% de Mn pour lequel aucune raie parasite n'est détectée. Il faut noter que la raie de résonance de  $^{27}\text{Al}$  pour la phase icosaédrique  $\text{Al}_{70.3}\text{Pd}_{21.4}\text{Mn}_{8.3}$  a l'allure caractéristique des raies de résonance précédemment observées dans des phases quasicristallines ou approximantes (cf. chapitre I section 3).

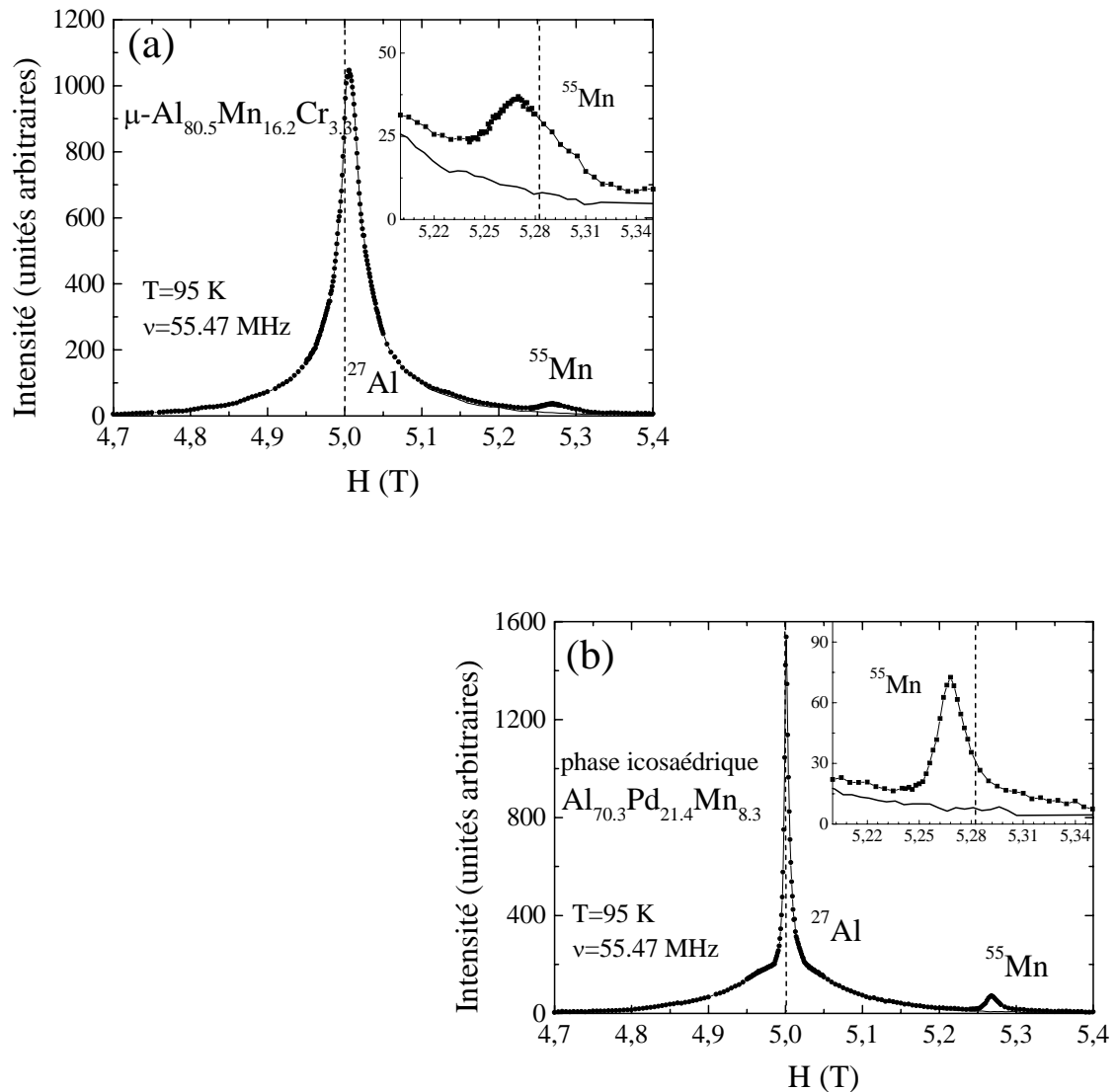


Figure III.11 : raies de résonance du  $^{27}\text{Al}$  et du  $^{55}\text{Mn}$  en champ variable pour  $\mu\text{-Al}_{80.5}\text{Mn}_{16.2}\text{Cr}_{3.3}$  (a) et pour  $\text{Al}_{70.3}\text{Pd}_{21.4}\text{Mn}_{8.3}$  (b). La ligne continue sous la raie de résonance du Mn est obtenue par symétrisation de la raie du  $^{27}\text{Al}$  par rapport à son maximum. Les lignes verticales indiquent les champs de référence  $H_0$ , déduits de  $\nu_o / \gamma_n$ .

Ainsi, la raie centrale correspondant à la transition entre les niveaux Zeeman de spin  $m=1/2$ ,  $m=-1/2$  émerge d'un large fond quadrupolaire résultant de l'influence des effets quadrupolaires sur les autres transitions possibles pour des spins nucléaires de  $5/2$ . Dans le cas de la phase cristalline  $\mu\text{-Al}_{80.5}\text{Mn}_{16.2}\text{Cr}_{3.3}$ , l'action conjointe de la présence d'un grand nombre de sites et de la substitution Mn/Cr fait que l'on n'observe pas non plus de structure résolue mais la forme



globale du spectre n'a rien à voir avec le spectre d'un quasicristal. Sur le flan droit du fond quadrupolaire des raies de  $^{27}\text{Al}$ , on voit en outre très clairement une raie de résonance attribuée aux noyaux de  $^{55}\text{Mn}$  pour les deux échantillons (inserts des figures III.10.a et III.10.b). Cette raie de résonance correspond à la transition  $m=1/2$ ,  $m=-1/2$  du  $^{55}\text{Mn}$ , son fond quadrupolaire étant mêlé à celui du  $^{27}\text{Al}$ . La présence de ce signal de Mn a des implications très importantes sur la question de la nature du magnétisme dans ces phases.

### b) RMN du Mn

Un tel signal a été observé sur toutes les phases  $\mu$  contenant du Mn. Les mesures d'aimantation ont établi que les deux échantillons de phase  $\mu\text{-Al}_{80.5}\text{Mn}_{16.2}\text{Cr}_{3.3}$  et  $\text{Al}_{70.3}\text{Pd}_{21.4}\text{Mn}_{8.3}$  présentent des termes de Curie non négligeables et donc des moments localisés sur des atomes de Mn. Un moment localisé interagit fortement avec le spin du noyau de ce même atome et induit en conséquence des modifications importantes de la résonance de ce noyau.

En premier lieu, dans le cas où le moment orbital est bloqué, le champ local statique résultant du couplage du spin nucléaire avec le moment magnétique localisé s'écrit  $H_{eff} = A\langle S_z \rangle / \mu_B$  avec  $S_z$  la composante longitudinale du spin électronique et  $A$  le champ hyperfin dû à l'interaction des spins nucléaires avec les électrons  $d$  non appariés par l'intermédiaire de la polarisation de coeur. Dans les faits, le champ local résultant est très grand. Pour du Mn en impureté dans du Cu par exemple,  $A=100 \text{ kG}/\mu_B$  et le déplacement résultant de la raie de résonance est très important [Walsted 1976]. Par ailleurs l'observation de la résonance est limitée par la très faible valeur du temps de relaxation spin-réseau. Dans ce cas, c'est la composante fluctuante du champ local dû à l'interaction moment magnétique-spin nucléaire qui est à considérer. L'expression résultante pour le temps de relaxation longitudinal  $T_1$  est :

$$\frac{1}{T_1} \propto A^2 \langle S_z \rangle \frac{\tau}{1 + \omega_e^2 \tau^2}$$

avec  $\tau$  le temps de relaxation du spin de l'impureté et  $\hbar\omega_e = g\mu_B H$  sa

fréquence de résonance. On peut estimer numériquement le produit  $T \cdot T_1^{-1}$  à partir du temps de relaxation  $\tau$  qui varie comme l'inverse de la température et on obtient dans la limite bas champ ( $\omega_e \tau \ll 1$ ),  $T \cdot T_1^{-1} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ K/s}$  pour le Mn en impureté. Ceci correspond à une relaxation trop rapide pour être mesurée mis à part éventuellement à très haute température [Walsted 1976]. En conclusion, il n'y a aucune chance de pouvoir observer le signal de RMN des spins nucléaires situés sur des sites fortement magnétiques.

Cette constatation est très importante puisqu'elle permet d'affirmer que le signal de résonance des noyaux de  $^{55}\text{Mn}$  observé est dû à des noyaux correspondant à des atomes non magnétiques alors que les mesures d'aimantation ainsi que l'élargissement en température des raies de résonance (cf. paragraphe suivant) montrent bien l'existence d'atomes de Mn magnétiques. On établit ainsi l'existence de deux types d'atomes de Mn, porteurs ou non de moments magnétiques localisés dans les phases cristalline  $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$  et icosaédrique  $\text{Al}_{70.3}\text{Pd}_{21.4}\text{Mn}_{8.3}$ , comme précédemment pour les quasicristaux d'AlMn [Warren 1986]. On peut également remarquer que le déplacement de la raie de Mn est positif ( $\approx 2.5 \cdot 10^{-3}$ ) en accord avec

les résultats antérieurs de Warren et al. [1986] sur les phases quasicristallines AlMn et sur la phase  $\alpha$ -AlMnSi.

Une mesure plus quantitative c'est-à-dire une estimation de la fraction d'atomes non magnétiques, qui reposerait sur l'analyse de l'intensité des raies de RMN est délicate car, dans le champ utilisé, la raie de Mn est mêlée à celle d'Al et il est difficile de les séparer. De plus, des noyaux correspondant à des atomes de Mn non magnétiques peuvent également échapper à la détection à cause d'un temps de relaxation spin-spin  $T_2$  court (groupes de Mn premiers voisins par exemple). Nous n'avons donc pas cherché à évaluer la fraction d'atomes non magnétiques par ce biais.

c) RMN de la matrice

La présence de moments magnétiques dilués dans une matrice métallique perturbe le signal de RMN des noyaux de la matrice. Dans le cas présent ces noyaux sont de deux types : les noyaux de  $^{27}\text{Al}$  et les noyaux de  $^{55}\text{Mn}$  correspondant aux atomes de Mn non magnétiques. Les impuretés sont les atomes de Mn magnétiques qui ne représentent qu'une fraction des atomes de Mn. Dans la section suivante, nous montrerons en outre que cette fraction est très faible (quelques % du nombre total de Mn) ce qui justifie la description de ces phases en tant qu'alliages dilués.

Considérons donc l'effet de la présence d'une impureté magnétique dans un métal : le moment localisé de l'impureté interagit avec les électrons de conduction via l'interaction RKKY. D'après la section A.1.d de ce chapitre, la polarisation résultante des électrons de conduction suit une loi oscillante décroissante asymptotiquement comme  $r^{-3}$ . Cette polarisation va être ressentie par les noyaux des atomes non magnétiques par interaction de contact entre les spins nucléaires et le spin des électrons de conduction. Ceci revient donc à une interaction indirecte du moment localisé avec les noyaux des atomes de la matrice. La résonance des noyaux va alors être déplacée proportionnellement au champ magnétique local créé par la polarisation des électrons de

$$\text{conduction au niveau du noyau : } H_{\text{eff}} \propto \frac{\cos(2k_F r + \phi)}{r^3} \langle S_z \rangle$$

Le champ local résultant subi par les noyaux de la matrice change alternativement de signe et décroît lorsque la distance du noyau de la matrice à l'impureté augmente. Tous les noyaux situés à la même distance de l'impureté résonnent dans le même champ. Pour des noyaux proches voisins de l'impureté, le déplacement va être important en conséquence de quoi leur résonance est en général exclue de la raie centrale et forme des raies satellites de part et d'autre de la raie centrale. Pour les noyaux plus éloignés de l'impureté, le nombre des atomes situés à une distance de l'impureté comprise entre  $r$  et  $r+\delta r$  augmente avec la distance selon  $r^2 \delta r$ . La distribution des distances devient un quasi-continuum et les déplacements de la résonance correspondant deviennent de plus en plus petits. La moyenne de ces déplacements, lorsqu'est pris en compte l'effet de toutes les impuretés dans le matériau, conduit à un élargissement homogène de la raie centrale sans déplacement de son maximum. La forme de la raie de résonance qui a été calculée par Walsted et Walker [1974] est bien décrite par une lorentzienne dont la largeur a mi-hauteur

est proportionnelle à  $\langle S_z \rangle$ . Ceci a été vérifié expérimentalement dans le cas du  $\text{CuMn}$  par Alloul et al [1974].

Cette théorie permet globalement de décrire les variations de largeur à mi-hauteur des raies de résonance de nos échantillons. En effet, en ce qui concerne les phases  $\mu$  tout d'abord, la raie  $^{27}\text{Al}$  de l'échantillon  $\text{Al}_4\text{Cr}$  est indépendante de la température ce qui est bien en accord avec la nature non magnétique des atomes de Cr (cf. mesure d'aimantation de la section suivante). Par ailleurs, pour les échantillons contenant des atomes de Mn, on observe bien un élargissement des raies de résonance des noyaux de la matrice  $^{27}\text{Al}$  et  $^{55}\text{Mn}$  (atomes non magnétiques) quand la température diminue de 95 K à 7 K, c'est-à-dire quand l'aimantation des échantillons augmente. Ce phénomène est illustré sur la figure III.12 pour l'échantillon  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{16.2}\text{Cr}_{3.2}$ . Les raies satellites sont invisibles, ce qui s'explique par le fait qu'elles sont probablement confondues avec le fond quadrupolaire. De la même manière, les raies de  $^{27}\text{Al}$  et  $^{55}\text{Mn}$  de l'échantillon d'AlPdMn (cf. figures III.13.a et III.13.b) subissent bien un élargissement progressif quand la température diminue. Ce résultat paraît plus raisonnable que ceux obtenus par Shinohara et al. [1992] qui observent dans des échantillons d'AlPdMn un élargissement des raies d'Al et pas d'élargissement pour les raies de Mn quand la température diminue. Cette contradiction provenait peut-être de l'étude d'échantillons contenant plusieurs phases.

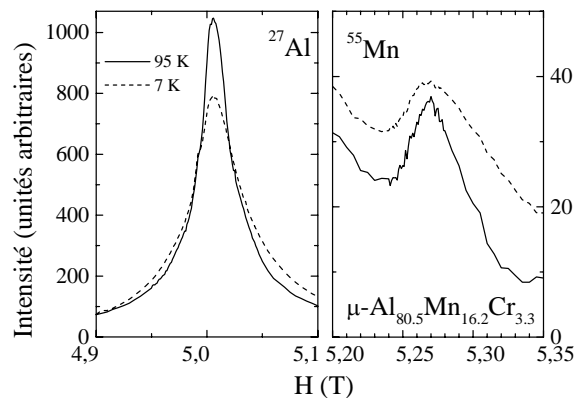


Figure III.12 : évolution en température des raies centrales de résonance des noyaux de  $^{27}\text{Al}$  et de  $^{55}\text{Mn}$  pour la phase  $\mu\text{-Al}_{80.5}\text{Mn}_{16.2}\text{Cr}_{3.3}$  mettant en évidence un élargissement magnétique.

Nous avons essayé d'analyser plus précisément la relation entre l'élargissement des raies de résonance et l'aimantation macroscopique des échantillons. Cette étude est illustrée par les figures ci-dessous et a été menée sur l'échantillon d' $\text{Al}_{70.3}\text{Pd}_{21.4}\text{Mn}_{8.3}$  par des mesures de RMN en champ fixe de 7 T avec un spectromètre à fréquence variable (le spectromètre à champ variable ayant été construit après ces expériences). L'utilisation du spectromètre à fréquence variable limite la plage de fréquences des mesures ce qui ne nous a pas permis d'avoir une évaluation précise du fond quadrupolaire des raies de résonance. Nous avons donc simplement soustrait une ligne de base linéaire aux spectres afin d'obtenir la raie centrale correspondant à la transition  $m=-1/2 \rightarrow m=1/2$ . L'intensité de cette ligne de base est à peu près constante pour la raie d'Al. Par contre, elle dépend de la fréquence et est plus difficile à évaluer pour la raie de Mn car celle-ci est moins intense et se trouve sur le pied de la raie d'Al. La largeur des raies centrales, mesurée à différentes

températures, a alors été comparée à l'aimantation macroscopique de l'échantillon (figure III.14). Cette dernière a été mesurée dans un champ de 5 Tesla et extrapolée à 7 Tesla en utilisant une fonction de Brillouin. De plus, elle a été corrigée d'une contribution ferromagnétique parasite. Le résultat de cette comparaison montre bien une augmentation monotone de la largeur des raies centrales d' $^{27}\text{Al}$  et de  $^{55}\text{Mn}$  en fonction de l'aimantation du matériau mais met également en évidence des déviations à la loi linéaire attendue (figure III.15). Ceci découle certainement des diverses approximations que nous avons faites tant en ce qui concerne la correction des fonds quadrupolaires des raies que dans les corrections de la courbe d'aimantation. De plus, il faudrait pouvoir évaluer la quantité qui nous intéresse c'est-à-dire la contribution à la largeur due uniquement aux atomes magnétiques. En effet, dans notre cas, la largeur de raie en l'absence de moment magnétique (limite  $T \rightarrow \infty$ ) est non négligeable et  $\Delta H$  à 4 K vaut seulement 2 ou 3( $\Delta H$ ) à 300 K. Par ailleurs, nous avons également observé un déplacement monotone des raies en fonction de la température ce qui n'est pas non plus prédit par la théorie rappelée ci-dessus. Une analyse plus fine est donc nécessaire pour mener à bien une étude quantitative de ces comportements.

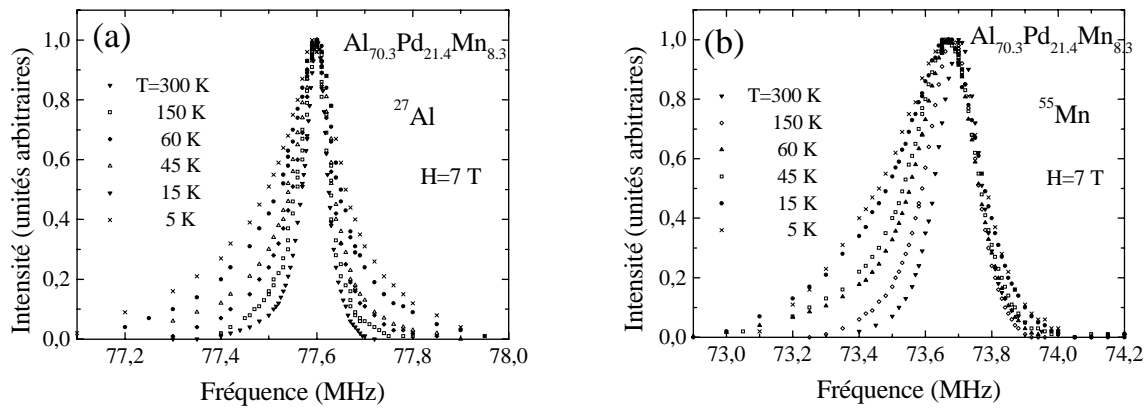


Figure III.13 : évolution en température de la raie centrale de  $^{27}\text{Al}$  (a) et de  $^{55}\text{Mn}$  (b) pour  $\text{Al}_{70.3}\text{Pd}_{21.4}\text{Mn}_{8.3}$ . Les courbes ont été arbitrairement normalisées : intensité maximale = 1

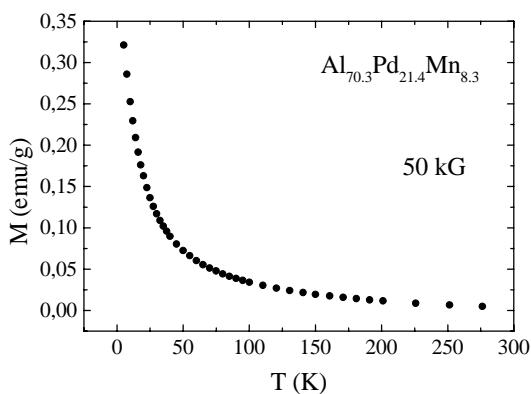


Figure III.14 : aimantation macroscopique pour  $\text{Al}_{70.3}\text{Pd}_{21.4}\text{Mn}_{8.3}$  en fonction de la température

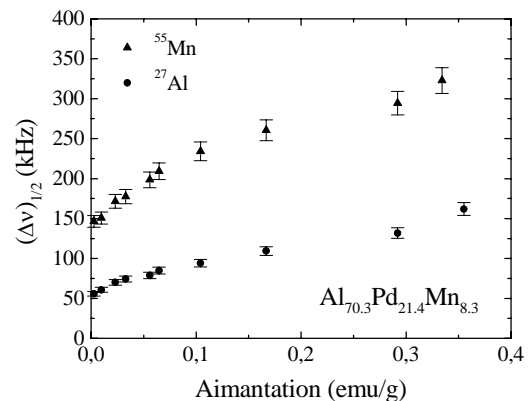


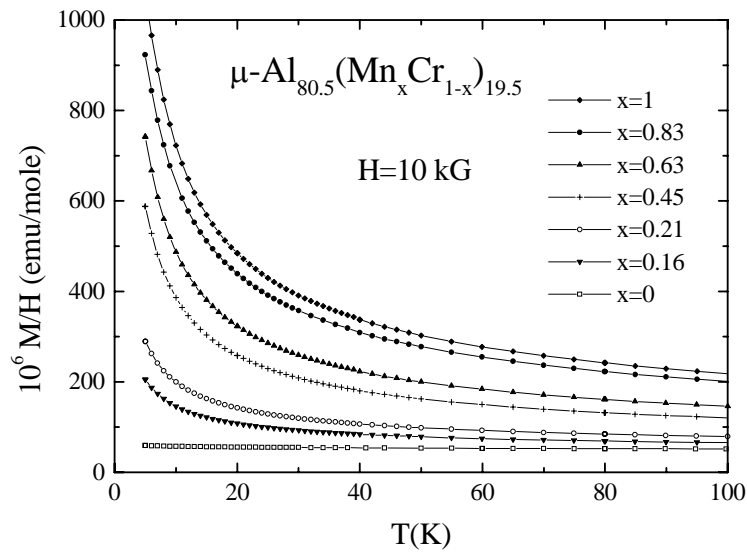
Figure III.15 : Largeur à mi-hauteur des raies centrales de  $^{27}\text{Al}$  et  $^{55}\text{Mn}$  en fonction de l'aimantation de l'échantillon d' $\text{Al}_{70.3}\text{Pd}_{21.4}\text{Mn}_{8.3}$

Pour conclure, les expériences de RMN démontrent que dans la phase quasicristalline  $\text{Al}_{70.3}\text{Pd}_{21.4}\text{Mn}_{8.3}$  comme dans la phase  $\mu\text{-Al}_{80.5}\text{Mn}_{16.2}\text{Cr}_{3.3}$ , les noyaux d'Al et de Mn (sur un site de Mn non magnétique) sont sensibles à la présence des atomes de Mn magnétiques. Des résultats semblables ont été obtenus sur un quasicristal d'AlMn [Yasukoa 1986]. Ces résultats ont une autre conséquence importante qui est de montrer que les impuretés magnétiques sont diluées d'une manière homogène dans l'échantillon et non associées à des défauts structuraux comme des joints de grains. Dans ce cas en effet, seule une faible fraction des noyaux d'Al ou de Mn seraient sous l'influence de ces Mn magnétiques et la raie de résonance ne s'élargirait pas ou tout du moins pas d'une manière homogène et une raie indépendante de la température subsisterait. Cette étude, en démontrant le caractère intrinsèque des propriétés magnétiques de la phase  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$ , renforce d'autant l'intérêt de l'étude de son magnétisme. Nous allons maintenant exposer les résultats de cette étude.

## 5. Analyse du magnétisme de $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$ . Lien avec les phases quasicristallines d'AlMn et AlPdMn

### a) Magnétisme de la phase $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$

Des mesures systématiques d'aimantation ont été effectuées avec un magnétomètre SQUID sur les 7 échantillons de phase  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$ . Les valeurs de  $x$  (1, 0.83, 0.63, 0.45, 0.21, 0.16, 0) sont déduites des analyses effectuées en microscopie électronique (voir section 3.c). La variation en température de  $M/H$  dans 10 kG pour les différents échantillons est présentée sur la figure III.16. A haute température, la susceptibilité  $\chi$  est bien égale à  $M/H$ . Par contre, pour des températures inférieures à 10 K et dans les échantillons les plus concentrés en Mn,  $(M/H) < \chi$ . Ces données ne seront pas utilisées dans la suite. La susceptibilité de l'échantillon totalement substitué,  $\mu\text{-Al}_4\text{Cr}$ , est indépendante de la température : le Cr est donc non magnétique. Par contre, les autres échantillons présentent un terme de type Curie-Weiss et leur magnétisme augmente avec la concentration en Mn. Les différentes courbes ont été corrigées d'une petite contamination ferromagnétique sans doute introduite lors du broyage des échantillons ( $M_F/H < 26 \cdot 10^{-6}$  emu/mole).


 Figure III.16 : Susceptibilité magnétique des différents échantillons de phase  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$ 

A première vue, la susceptibilité des différents échantillons semble suivre une loi de type Curie-Weiss. Cependant, lorsque  $\chi$  est tracée en fonction de l'inverse de la température, on n'obtient pas une droite mais une susceptibilité continûment courbée. Dans des gammes de température réduites, on peut néanmoins rendre compte des données avec une loi de Curie-Weiss du type  $\chi = \chi_0 + C / (T + \theta)$  où  $C$  est la constante de Curie et  $\chi_0$ , une contribution indépendante de la température. Les paramètres du fit  $C$ ,  $\theta$  et  $\chi_0$  dépendent donc de la gamme de température choisie. Ainsi dans le cas de l'échantillon  $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$ , on obtient :  $\theta = 3.3 \pm 0.4$  K,  $C = 71.4 \pm 6 \cdot 10^{-4}$  emu.K/mole et  $\chi_0 = 1.7 \cdot 10^{-4}$  emu/mole pour une température dans la gamme [10, 40K], et  $\theta = 0$  K,  $C = 101 \pm 3 \cdot 10^{-4}$  emu.K/mole et  $\chi_0 = (1.12 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$  emu/mole dans la gamme de température [80, 200K]. L'existence de plusieurs gammes de température où des ajustements de Curie-Weiss sont possibles, mais avec des paramètres différents, avait déjà été observée dans les quasicristaux d'AlMn [Gozlan 1991] ou d'AlPdMn [Chernikov 1993, Kobayashi 1997]. Les valeurs de la constante de Curie-Weiss trouvées dans les deux gammes de température pour tous les échantillons sont reportées sur la figure III.17 en fonction de  $x$ , égal au rapport de la concentration en Mn sur le nombre total d'atomes de transition. On observe clairement une dépendance linéaire de la constante de Curie avec  $x$ . Ceci est un argument très favorable en faveur d'une substitution isomorphe des atomes de Cr aux atomes de Mn. En effet, en présence de deux classes de sites de Mn permettant ou non l'apparition d'un moment magnétique localisé, la dépendance linéaire de la constante de Curie avec la fraction d'atomes de Mn sur le nombre total d'atomes de transition semble signifier que les atomes de Cr occupent indistinctement les deux classes de sites.

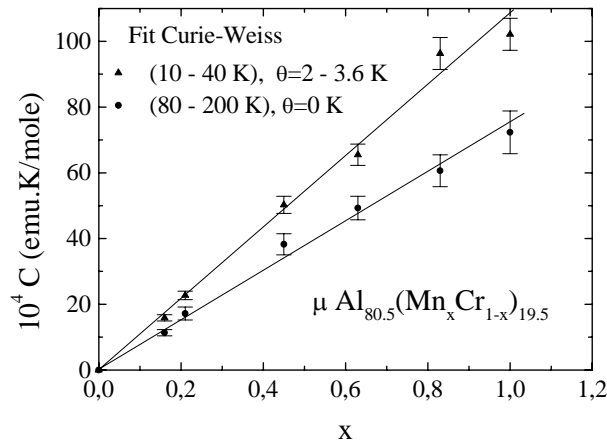


Figure III.17 : dépendance linéaire de la constante de Curie avec la concentration en Mn

On peut remarquer que les constantes de Curie trouvées sont très petites même dans le cas de l'échantillon le plus concentré en Mn. Elles correspondent, si tous les atomes de Mn sont magnétiques, à des valeurs de spin très faibles ( $S < 0.1$ ) et, à l'inverse, à une fraction d'atomes de Mn magnétiques très faible pour un spin maximum de  $5/2$ . Ceci est à rapprocher des mesures de R.M.N. qui ont permis d'établir la coexistence d'atomes de Mn magnétiques et non magnétiques. Le fait que, dans chaque gamme de température,  $C$  a la même dépendance avec  $x$  suggère en outre que les déviations à la loi de Curie-Weiss sont de même nature dans tous les échantillons.

De fait, il est possible de superposer les courbes de susceptibilité des différents échantillons les uns sur les autres après leur avoir fait subir une homothétie en ordonnée et après avoir enlevé une constante pour tenir compte des autres contributions (Larmor, électrons de conduction) à la susceptibilité mesurée. Celle-ci a été évaluée en extrapolant la courbe de susceptibilité de chaque échantillon dans la limite  $1/T \rightarrow 0$ . La superposition des courbes en fonction de  $1/T$  est présentée sur la figure III.18 pour des facteurs d'échelle de 1, 1.13, 1.53, 1.96, 4.35, 6.46 en partant de l'échantillon le plus concentré en Mn. Ainsi, en réalité, la courbure continue de la variation de la susceptibilité en fonction de l'inverse de la température, qui interdit une description par un modèle de Curie-Weiss, est indépendante de la concentration en Mn. Elle n'est donc pas induite par des interactions magnétiques mais est bien représentative du comportement d'atomes magnétiques isolés. L'absence d'interaction dans nos échantillons est en faveur d'une très faible concentration en Mn magnétiques. Ceci n'est cependant pas valable pour les deux échantillons les plus concentrés en Mn dont la susceptibilité s'écarte de cette loi générale pour des températures inférieures à 16 K pour  $x=1$  et 12 K pour  $x=0.83$  i.e. lorsque les interactions entre atomes magnétiques commencent à se développer. Ce n'est pas visible sur la figure III.18 car les valeurs de susceptibilité correspondant aux températures auxquelles les interactions jouent un rôle dans ces deux échantillons, n'ont pas été tracées.

Dans le cadre d'un système d'atomes magnétiques isolés, nous avons finalement pu montrer que les variations de susceptibilité s'expliquent dans le cadre de la théorie de Kondo (cf. section 1.c). Pour ce faire, nous avons comparé la susceptibilité magnétique de l'échantillon  $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$  (et

également celles des autres échantillons du système  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$  superposées à celle-ci par une homothétie) avec la susceptibilité d'une impureté Kondo. Les seuls paramètres ajustables sont la température de Kondo  $T_K$  et le nombre d'atomes magnétiques, en fixant le spin magnétique  $S$  à la valeur raisonnable de  $5/2$ . Notons que le choix d'une valeur pour  $S$  est nécessaire car la théorie ne permet pas de déterminer  $S$ . En effet, les courbes de  $\chi(T)$  pour différentes valeurs de  $S$  ont à peu près la même forme [Schlottmann 1993]. La figure III.19 montre le très bon accord résultant de la comparaison de la courbe expérimentale et de la courbe théorique pour une impureté Kondo. La valeur de  $T_K$  donnant un résultat optimum est comprise entre 5 et 5.5 K et la fraction d'atomes de Mn magnétiques  $c^*/c$  se situe entre 1.6 et 1.9%.

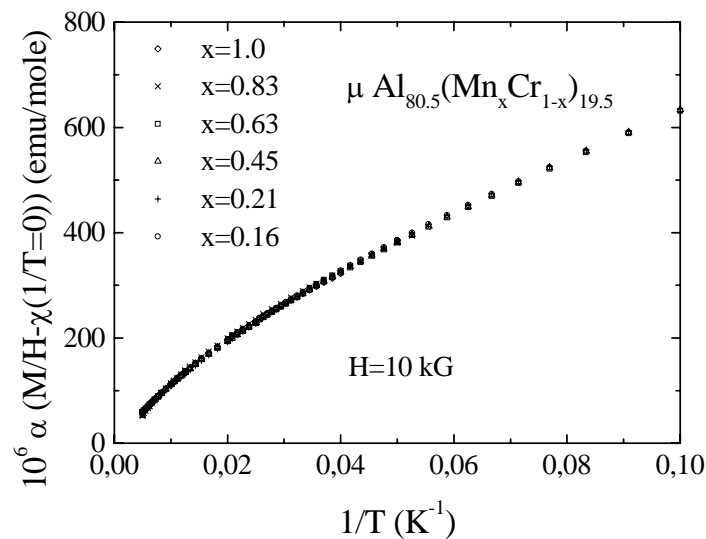


Figure III.18 : superposition des courbes de susceptibilité pour les différents échantillons de phase  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$  en appliquant un facteur d'échelle  $\alpha$  en ordonnées

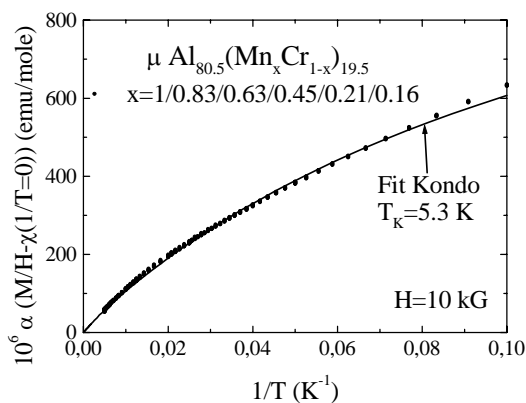


Figure III.19 : comparaison des courbes de susceptibilité mesurée et de la susceptibilité d'une impureté Kondo pour  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$

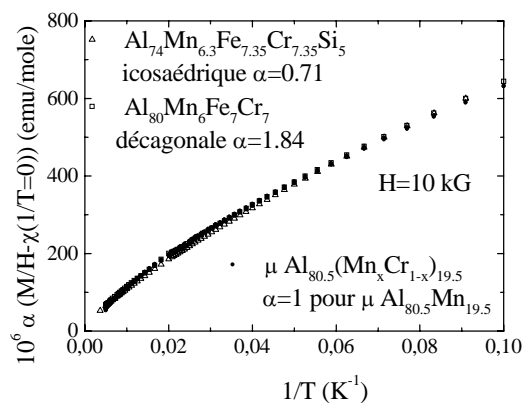


Figure III.20 : comparaison des susceptibilités de la phase  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$  et des phases quasicristallines du système  $\text{AlMn}(\text{Si})$



b) Comparaison avec les phases décagonale et icosaédrique du système AlMn(Si)

Cette analyse a également été menée sur d'autres échantillons, en premier lieu sur les phases quasicristallines du même système AlMn. Les phases icosaédrique  $i\text{-Al}_{73}\text{Mn}_{21}\text{Si}_6$  et décagonale  $d\text{-Al}_{80}\text{Mn}_{20}$  se sont cependant avérées trop magnétiques pour être décrites dans ce régime d'impuretés magnétiques (interactions entre moments magnétiques importantes  $T_g \approx 4$  à 6 K). Par contre, ces mêmes phases avec 70% des atomes de Mn remplacés aléatoirement par un mélange équiatomique de Fe et de Cr sont des candidates idéales. Dans ces systèmes, le caractère isomorphe de la substitution d'un mélange FeCr, qui est non magnétique [Kandel 1992], aux atomes de Mn a été établi par diffusion de neutrons [Dubois 1988, Janot 1987]. A nouveau, il est possible de faire coïncider les courbes  $M/H=f(1/T)$  de ces deux échantillons sur les courbes correspondantes des échantillons de phase  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$  moyennant un facteur d'échelle sur la susceptibilité et après avoir soustrait  $\chi(1/T=0)$ . L'accord est excellent pour la phase décagonale et un peu moins bon pour la phase icosaédrique (cf. Figure III.20).

En conclusion, à des concentrations suffisamment faibles pour éviter les interactions entre atomes de Mn magnétiques, la susceptibilité de ces différentes phases est bien décrite dans le modèle de Kondo avec une même température de Kondo. Fixant la valeur du spin à 5/2, des fractions d'atomes de Mn magnétiques de  $0.0175 \pm 0.0015$ ,  $0.030 \pm 0.003$  et  $0.076 \pm 0.007$  sont obtenues respectivement pour les phases  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$ , décagonale  $d\text{-Al}_{80}\text{Mn}_6\text{Fe}_7\text{Cr}_7$  et  $i\text{-Al}_{74}\text{Mn}_{6.3}\text{Fe}_{7.35}\text{Cr}_{7.35}\text{Si}_5$ . Ce résultat remarquable montre la similarité du comportement magnétique de ces phases AlMn qu'elles soient icosaédriques, décagonales ou cristallines. Il semble en définitive que les difficultés d'analyse des mesures d'aimantation dans les quasicristaux de type AlMn, qui avaient jusqu'alors été rencontrées par différents auteurs, soient dues à une compétition entre un régime d'impuretés magnétiques de type Kondo et des interactions indirectes de type RKKY entre des atomes de Mn magnétiques aux plus grandes concentrations donnant lieu à une transition verre de spins. Cette compétition entre deux régimes est évidente dans la phase décagonale  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$  par exemple où les températures de Kondo ( $\approx 5.3$  K) et de transition verre de spins ( $T_g=4.2$  K) sont très proches. A basse température, on s'attend du fait de ces interactions entre atomes magnétiques à ce que la susceptibilité n'ait pas l'allure attendue dans le cas d'une impureté Kondo.

c) Qu'en est-il des phases quasicristallines d'AlPdMn?

Des résultats très voisins sont obtenus en étudiant de la même manière le magnétisme de phases icosaédriques d'AlPdMn. Trois monocristaux différents, élaborés par croissance Czochralski, ont été étudiés. Le premier (a) de ces monocristaux a été élaboré par M. Boudard au LTPCM (Saint Martin d'Hères) et les deux autres (b) et (c) par Y. Calvayrac au CECM (Vitry). Ces derniers proviennent en réalité d'une même élaboration. Ils ont été coupés aux deux extrémités du monocristal et correspondent en conséquence au début et à la fin de la croissance. Ces trois monocristaux ont des aimantations distinctes comme le montre la figure III.21. Dans le cas particulier des deux morceaux issus du même monocristal, cette différence peut-être due soit à une différence de composition, soit à l'influence du traitement thermique sur les propriétés

magnétiques. Ce dernier point reste à élucider. Rappelons que l'aimantation d'un monocristal d'AlPdMn est indépendante de la direction (pas d'anisotropie détectable) [Matsuo 1993]. La teneur en Mn de ces monocristaux, mesurée en microanalyse, n'est connue qu'avec une précision de  $\pm 0.4\%$ . Elle est de 9 et 8.6% respectivement pour les échantillons (a) et (b) et pour l'échantillon (c). La précision est tout à fait insuffisante pour ce qui est de l'étude précise du magnétisme d'après la variation très rapide des propriétés magnétiques avec la concentration en Mn présentées sur la figure III.5. Par contre, cela n'a pas d'importance pour l'analyse présente qui consiste simplement à comparer trois échantillons présentant des susceptibilités magnétiques différentes.

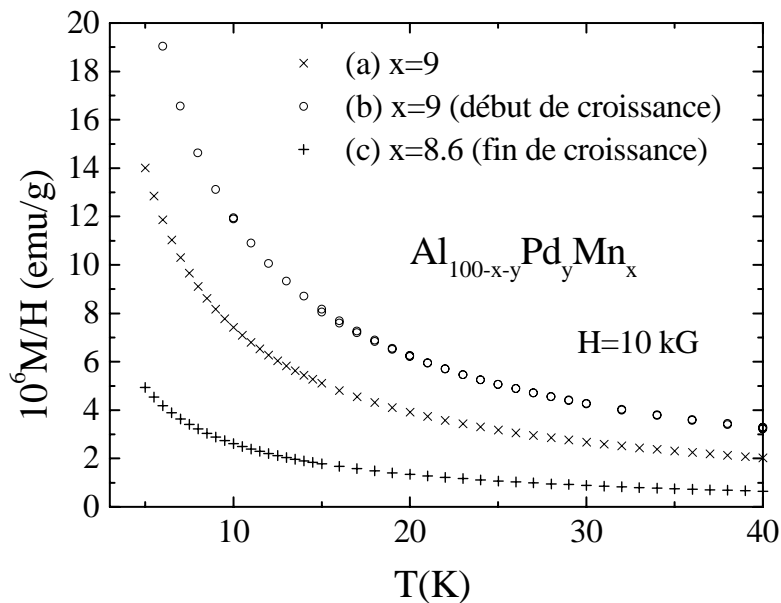


Figure III.21 : susceptibilité magnétique des échantillons quasicristallins d'AlPdMn

A nouveau, une étude attentive de ces courbes montre que la susceptibilité magnétique des quasicristaux d'AlPdMn n'obéit pas à une loi de type Curie puisqu'une loi strictement linéaire entre  $\chi$  et  $1/T$  n'est possible que sur des plages de températures réduites (figure III.22.a). Une loi de Curie-Weiss en  $1/(T+\theta)$  ne donne pas de meilleurs résultats. En revanche, on peut faire coïncider les susceptibilités des différents échantillons sur une courbe unique  $\chi=f(1/T)$  en leur faisant subir une simple homothétie en ordonnée après soustraction de  $\chi=f(1/T=0)$ . Comme pour le cas de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn, on obtient une superposition parfaite des différentes courbes ce qui démontre l'absence d'interactions entre Mn magnétiques (cf. figure III.22.b). En revanche, cette courbe est différente de celle obtenue pour le système AlMn. Qu'en est-il alors de la description du magnétisme des AlPdMn dans le cadre d'un effet Kondo? Un modèle impuretés magnétiques Kondo est encore valable pour ce groupe d'échantillons mais avec des paramètres différents : par exemple la figure III.23.b a été obtenue avec une température de Kondo de  $T_K = 0.5$  K,  $S=5/2$  et une fraction d'atomes magnétiques de  $0.021 \pm 0.001$  pour l'échantillon (a).

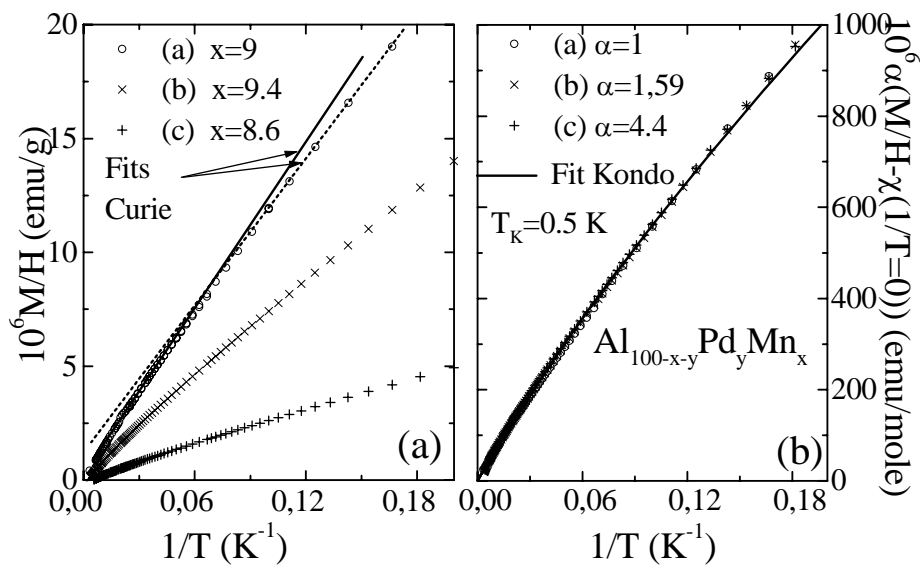


Figure III.22 : (a) susceptibilité magnétique en fonction de l'inverse de la température : pas de loi de Curie (courbure continue)  
 (b) Superposition des courbes de susceptibilité des différents échantillons après application d'un facteur d'échelle  $\alpha$  / comparaison avec la susceptibilité d'une impureté Kondo

d) *Conclusion sur le magnétisme des alliages cristallins et quasicristallins de type AlMn et AlPdMn*

Les résultats précédents suggèrent que les atomes de Mn magnétiques sont dans un état similaire pour les systèmes cristallins (phase  $\mu$ ) et quasicristallins (phases icosaédrique et décagonale) d'AlMn(Si) ainsi que pour les phases quasicristallines d'AlPdMn.

La complexité du comportement de la susceptibilité magnétique de ces différentes phases peut s'expliquer dans le cadre de la théorie Kondo pour des impuretés magnétiques isolées, auquel s'ajoute l'effet d'interactions entre atomes de Mn magnétiques survenant à basse température pour les échantillons les plus concentrés en atomes magnétiques. En faveur de cette analyse, on peut noter que des comportements de type Kondo pourraient avoir été également mis en évidence sur la résistivité à basse température. Différents auteurs en effet ont observé des déviations de la résistivité en  $\ln(T)$  dans les systèmes AlMn et AlPdMn [Lanco 1993, Gozlan 1991, Wang 1994, Akiyama 1993]. Il est à noter toutefois que ces effets sont très petits (quelques %) et se superposent à une résistivité très grande, caractéristique des quasicristaux. En conséquence, ils sont certainement très délicats à interpréter quantitativement.

Les conclusions concernant la similarité observée entre quasicristaux d'AlMn, métastables et présentant de nombreux défauts structuraux, et d'AlPdMn, stables et de grande qualité structurale, peut paraître surprenante. Ils présentent en effet une densité d'états électroniques au niveau de Fermi très différente avec un pseudogap au niveau de Fermi très marqué pour AlPdMn et non décelable pour AlMn (chaleur spécifique électronique fortement augmentée dans ce

système). Ceci suggère que la nature magnétique des atomes de Mn dans ces phases est liée à la DOS locale autour de l'impureté, ce qui rejoint les calculs de Roche et al. [1995] qui expliquent la force du couplage RKKY dans ces mêmes quasicristaux par l'influence de la DOS locale autour des impuretés magnétiques. La différence dans la DOS au niveau de Fermi entre les deux types de quasicristaux pourrait en conséquence être attribuée aux atomes de Mn non magnétiques : contribution des états  $d$  à  $E_F$  forte pour le système AlMn et très faible ou inexistante dans AlPdMn.

Un dernier résultat de notre analyse du magnétisme est particulièrement important. Nous avons pu, dans le cas de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn, chiffrer précisément la fraction d'atomes de Mn magnétique à 1.6 - 1.9 %. On peut alors essayer d'identifier, dans la structure de cette phase (figure III.8), le site ou la classe de sites cristallographiques correspondant à cette fraction d'atomes de Mn. Dans la section A.3.b, nous avons mis en évidence la présence dans la structure d'un site de Mn particulier. Ce site que nous avons nommé Mn(1) se démarque fortement des autres sites de Mn (dans un environnement icosaédrique) par sa coordinence plus faible. Envisageons alors l'hypothèse simple selon laquelle le magnétisme est dû aux atomes de Mn occupant ce site. Ils sont au nombre de deux par maille. Cette dernière comprenant 110 atomes de Mn, cela revient à une fraction d'atomes de Mn magnétiques de 0.0182. Ce résultat est en très bon accord avec la valeur extraite des courbes expérimentales analysées dans le cadre de la théorie Kondo et semble donc en faveur de l'identification du site responsable du magnétisme dans la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>(Mn<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>) comme étant le site Mn(1). On verra dans la partie suivante que des arguments théoriques confirment cette conjecture. On peut légitimement se demander si le même genre de site se retrouve dans les phases quasicristallines.

## 6. Discussion sur l'origine du magnétisme dans les phases solides / Approche théorique

Une caractéristique étonnante du magnétisme des quasicristaux et des phases cristallines voisines d'AlMn et d'AlPdMn est qu'elles sont globalement non magnétiques c'est-à-dire que seule une faible fraction des atomes de Mn est magnétique. Ceci ne s'accorde pas avec les résultats expérimentaux ou théoriques sur le Mn en impureté dans du Al (cf. section A.1.e).

### a) Influence de l'environnement des atomes de Mn

Pour expliquer cette contradiction, différentes explications faisant intervenir la nature de l'environnement des atomes de Mn ont été invoquées. Plus précisément, la géométrie de cet environnement, la nature des voisins et de leur distance, en particulier les distances Mn-Mn, ont été examinées. Ces différentes pistes de réflexion vont être détaillées dans la suite de cette section.

L'influence de l'environnement icosaédrique des atomes de Mn dans ces phases a tout d'abord été invoquée. Ainsi, Mc Henry et al. [1988] ont comparé le comportement magnétique d'atomes de Mn dans un environnement icosaédrique d'atomes de Al et dans un environnement de type c.f.c. et ont trouvé que, dans le premier cas, les Mn étaient magnétiques et non magnétiques dans le deuxième cas. Ces résultats ont été ensuite contredits, en particulier par Liu

et al. [1992]. Ces auteurs ont fait des calculs de densité électronique basés sur la méthode de la fonctionnelle de densité pour étudier le magnétisme des atomes de Mn dans des environnements icosaédriques d'Al de taille beaucoup plus importante. Ils en ont conclu que le caractère magnétique des atomes de Mn plongés dans un tel environnement est en fait un artefact de calcul dû à la petite taille des agrégats d'atomes considérés par Mc Henry et al. et que les atomes de Mn sont en réalité non magnétiques. D'autres auteurs ont obtenu des résultats voisins pour des impuretés isolées de Fe dans une matrice d'Al [Guenzburger 1991]. Ces auteurs ont montré que le Fe passait d'un état magnétique à un état non magnétique en fonction de la distance Fe-Al.

On peut également s'interroger sur l'effet des interactions à moyenne distance entre atomes de Mn dans ces systèmes. L'importance de ces interactions a été mise en évidence par Zhou et Carlsson [1993] pour leur rôle dans la stabilité des phases intermétalliques et quasicristallines du système AlMn. L'évaluation du potentiel de paire Mn-Mn par ces auteurs dans un modèle d'Anderson à deux impuretés a en effet permis d'établir que ce potentiel est très intense et à longue portée. Les minima de ce potentiel favorise une distance préférentielle entre atomes de Mn de 4.7 Å en accord avec les distances le plus fréquemment trouvées dans les phases Al<sub>6</sub>Mn et  $\alpha$ -Al<sub>50</sub>Mn<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>. Mais revenons à notre problème en nous interrogeant à présent sur le rôle de ces interactions sur les propriétés magnétiques de ces phases. Un premier élément de réponse est dû à Liu et al. [1992]. Ces auteurs ont en effet montré qu'en substituant par du Mn certains atomes d'Al sur les couches externes de l'agrégat centré sur l'atome de Mn, le magnétisme réapparaissait. Cette idée sera développée dans la section c, mais avant cela nous allons adopter un point de vue un peu différent en examinant l'influence des particularités de la structure électronique des quasicristaux et phases approximantes, à savoir la présence d'un pseudogap dans la DOS au niveau de Fermi, sur le magnétisme.

*b) Modèle d'Anderson modifié par la présence d'un pseudogap dans la DOS au niveau de Fermi*

L'approche décrite dans cette section consiste à déterminer la nature magnétique des atomes de Mn en prenant en compte les caractéristiques de la densité d'états électroniques globale des phases quasicristallines et approximantes. G. Trambly et D. Mayou [1993] ont étudié l'effet de la présence d'un pseudogap dans la densité d'états électroniques au niveau de Fermi sur le magnétisme des phases quasicristallines et approximantes d'AlMn et d'AlPdMn. Leur modèle est basé sur l'Hamiltonien d'Anderson à une impureté (cf. section A.1.a) auquel a été ajouté un terme  $V_B(\vec{K})$  représentant la diffraction des électrons de conduction au niveau de Fermi par les plans de Bragg principaux de la "pseudo-zone de Brillouin" (cf. chapitre I, section A.3.b). L'impureté de Mn est représentée par 5 orbitales d dégénérées, hypothèse en accord avec la présence d'un environnement icosaédrique qui minimise les effets de champ cristallin. La résolution de cet Hamiltonien montre que contrairement au cas de l'état lié virtuel ( $V_B(\vec{K})=0$ ), la force de couplage entre orbitales d et électrons de conduction dépend fortement de l'énergie d'une part et de la position de l'impureté  $\vec{r}_d$  d'autre part. En conséquence, la DOS partielle des états d au niveau de Fermi dépend fortement de  $\vec{r}_d$ . Les effets de la dépendance de l'hybridation sp-d avec  $\vec{r}_d$  sont représentés par le paramètre  $\langle \cos(\vec{K} \cdot \vec{r}_d + \phi) \rangle$  sur la figure III.23. L'énergie de l'impureté

de Mn isolée  $y$  est représentée dans le cas magnétique et non magnétique. L'énergie la plus basse est atteinte pour une impureté non magnétique à une position correspondant à  $\langle \cos(\vec{K} \cdot \vec{r}_d + \phi) \rangle \approx 1$ .

Ainsi, les atomes de Mn se trouvant à des positions énergiquement favorables dans la structure sont non magnétiques ce qui s'accorde bien avec le fait que la majorité des atomes de Mn dans les phases quasicristallines et approximantes de type AlMn sont non magnétiques. La présence de quelques sites magnétiques dans les quasicristaux ou intermétalliques d'AlMn correspondraient alors à des positions énergiquement défavorables (par rapport à ce critère) des atomes de Mn par exemple à des défauts structuraux ou à des sites particuliers.

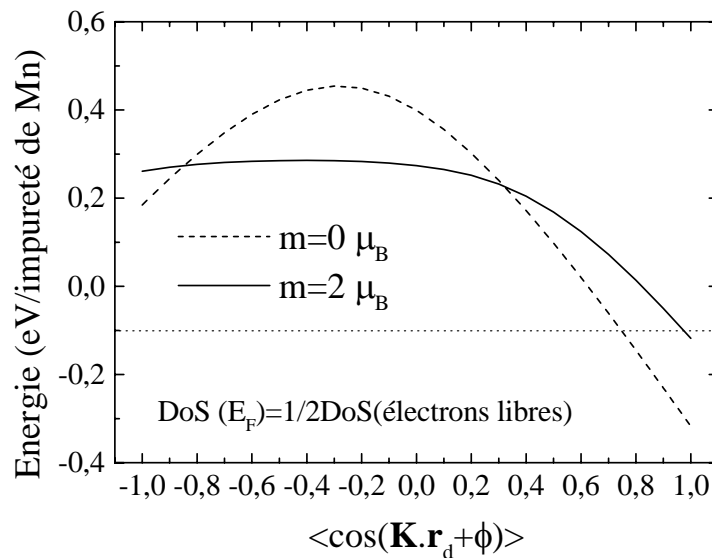


Figure III.23 : énergie d'une impureté de Mn plongée dans un milieu effectif d'Al présentant un pseudogap dans la DOS au niveau de Fermi, en fonction de la position de l'impureté et de son état magnétique [Trambly 1997]

Un autre résultat de ce modèle est que le pseudogap dans la DOS au niveau de Fermi dû à l'effet de la diffraction des électrons de conduction par les plans de Bragg est renforcé par l'hybridation sp-d. Ainsi, la présence d'atomes de Mn non magnétiques (forte hybridation sp-d) contribue au creusement de la DOS au niveau de Fermi. Ceci est en accord avec les observations expérimentales qui montrent la présence d'un fort pseudogap au niveau de Fermi dans les quasicristaux d'AlPdMn et est cohérent avec les résultats de la section précédente qui suggéraient que la différence de DOS au niveau de Fermi entre les quasicristaux d'AlMn et d'AlPdMn provient des atomes de Mn non magnétiques. Dans le cas de l'AlMn, à cause des défauts structuraux, les Mn non magnétiques se comporteraient selon la théorie de l'état lié virtuel classique avec un niveau  $d$  très proche du niveau de Fermi causant une augmentation de la DOS au niveau de Fermi résultant dans l'atténuation voir la suppression du pseudogap au niveau de Fermi.

c) Effet des interactions Mn-Mn dans une matrice d'Al sur le magnétisme du Mn

G. Trambly et D. Mayou ont également mis en évidence l'effet très important des interactions à "moyenne portée" entre atomes de Mn sur le caractère magnétique ou non des atomes de Mn dans ces phases [1997 b]. Ces deux approches ne sont pas contradictoires car, comme cela vient d'être souligné, dans les systèmes contenant du Cr, du Mn ou du Fe plongés dans une matrice d'Al, le pseudogap dans la DOS au niveau de Fermi est essentiellement dû à la diffraction des électrons de conduction par le sous-réseau des atomes de transition. Ils ont calculé le potentiel de paires effectif entre deux atomes parmi un sous-réseau de N atomes de Mn dans un milieu homogène d'Al en utilisant la théorie de la diffusion multiple. Ils ont retrouvé les résultats de Zhou et Carlsson [1993] c'est-à-dire un potentiel intense à longue portée (jusqu'à 12 Å environ) pour les atomes de transition du milieu de la série d (dont Mn et Cr) dans le cas où les atomes de transition sont non-magnétiques. Le résultat important de leur étude est que le potentiel de paires dépend fortement de la nature magnétique des atomes de Mn. Il est sensiblement moins intense dans le cas magnétique (cf. figure III.24). Donc, les atomes de Mn magnétiques sont moins sensibles à l'ordre à moyenne distance que ces mêmes atomes non magnétiques.

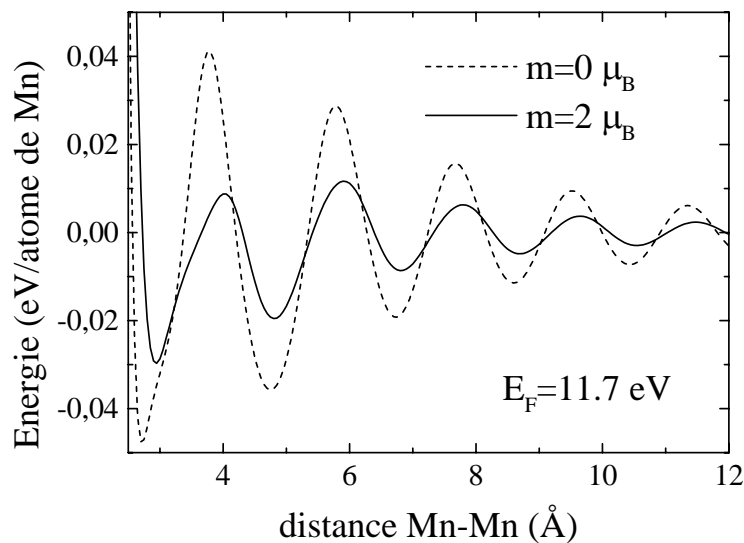


Figure III.24 : potentiel de paires effectif Mn-Mn dans une matrice d'Al, en fonction de l'état magnétique des atomes de Mn, pour un couplage ferromagnétique dans le cas magnétique [Trambly 1997 b]

G. Trambly et D. Mayou ont ensuite calculé l'énergie du sous-réseau des atomes de transition en prenant la somme des énergies individuelles des atomes de transition  $\varepsilon_1(m_i)$  et des énergies de paires  $\varepsilon_2(m_i, m_j, r_{ij})$  avec  $m_i$  le moment magnétique de l'atome  $i$  et  $r_{ij}$  la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ . Cette somme dépend de l'état magnétique ou non magnétique du sous-réseau des atomes de transition. Dans le cas du Mn dans une matrice d'Al, qui est proche de la transition magnétique-non magnétique, le terme d'énergie individuelle est faible (probablement inférieure à 0.05 eV [Trambly 1997]) et varie peu en fonction de la nature magnétique des atomes de Mn. Par contre

les termes de paires, évalués en utilisant le potentiel de paires calculé précédemment, varient fortement avec l'état magnétique des atomes de Mn. Dans le tableau III.4 sont reportées les énergies du sous-réseau de Mn dans les cas magnétique et non magnétique pour des phases cristallines du système AlMn et en particulier pour l'approximant  $\alpha$ -AlMnSi. Il apparaît que les termes de paires sont minimisés dans le cas d'un sous-réseau de Mn non magnétiques. En effet, l'énergie totale, essentiellement due à ces termes de paires est nettement inférieure dans le cas non magnétique, d'environ 0.1 eV/atome de Mn, c'est-à-dire que les interactions entre atomes de Mn bloquent l'apparition du moment magnétique sur ces atomes. Ce modèle apporte également des renseignements très intéressants concernant le magnétisme de ces mêmes échantillons dans l'état liquide comme nous le verrons dans le chapitre suivant. En résumé, on retrouve à nouveau globalement les résultats expérimentaux, à savoir que la quasi-totalité des atomes de Mn dans les phases approximantes d'AlMn est non magnétique. Ceci serait dû aux interactions de paires Mn-Mn. Un résultat similaire est envisageable dans les phases quasicristallines.

<u>Cristaux et approximants</u>	<u>Cas non magnétique, <math>m=0 \mu_B</math></u>	<u>Cas magnétique, <math>m=2 \mu_B</math> (<math>S=1</math>)</u>
Al <sub>6</sub> Mn	-0.24 eV	-0.1 eV
$\alpha$ -AlMnSi	-0.26 eV	-0.15 eV
$\mu$ -Al <sub>4</sub> Mn	-0.29 eV	-0.11 eV

Tableau III.4 : énergie (en eV/atome de Mn) du sous réseau de Mn dans le cas où *tous* les atomes de Mn sont magnétiques et dans le cas où ils sont tous non magnétiques [Trambly 1997 b]

d) Magnétisme de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn

Dans le cas de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn, cette analyse amène de la même manière un état global non magnétique pour le sous-réseau de Mn. Les mêmes auteurs ont cependant caractérisé plus finement le magnétisme de cette phase en calculant la différence d'énergie entre le cas magnétique et non-magnétique pour chaque site de Mn non équivalent dans la structure en imposant des Mn non-magnétiques sur les autres sites. Les résultats de ces calculs sont en faveur d'atomes de Mn non magnétiques sur tous les sites de la structure conformément aux conclusions précédentes sauf sur un. Dans le cas de ce site, Mn(1) (cf. figure I.B.2), qui est celui que nous avons supposé responsable du magnétisme dans ce composé, la différence d'énergie entre les cas magnétique et non magnétique est en effet très faible, environ 0.005 eV [Trambly 1997 b], à comparer avec la valeur de 0.1 eV pour tous les autres sites. Cela montre que les Mn(1) sont les seuls Mn proches de la transition magnétique - non magnétique, alors que les autres atomes de Mn de la structure sont non magnétiques. Ceci semble donc en accord avec l'identification expérimentale du site magnétique dans cette structure que nous avons développée dans la section précédente.

Une dernière cause possible du magnétisme de ces phases, qui n'a pas été prise en compte par les modèles précédents car le potentiel de paires Mn/Mn calculé n'est pas fiable aux courtes distances, concerne l'effet des interactions entre Mn premiers voisins. En effet, à partir d'une certaine concentration en Mn, des comportements de type Curie-Weiss ont été observés dans les



alliages d'Al avec du Mn en impureté et attribués à des triplets de Mn [Cooper 1976]. Il existe de tels triplets de Mn dans la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn alors qu'ils sont absents dans la phase voisine non-magnétique  $\lambda$ -Al<sub>4</sub>Mn. On pourrait alors facilement imaginer que ces triplets sont responsables du magnétisme pour  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn. Cependant, les Mn sont également regroupés sous forme de triplets (deux par maille) dans la phase  $\beta$ -AlSiMn qui est aussi non-magnétique. Pour ce dernier composé, G. Trambly a calculé l'énergie du réseau de triplets en considérant le cas où les Mn sont non-magnétiques et le cas où les triplets portent un spin moyen. Il en a déduit que les triplets étaient non-magnétiques dans cette phase car l'énergie électronique du sous-réseau des triplets est minimisée dans ce cas. Un résultat similaire a été obtenu pour la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn. Ce résultat n'exclut pas que des triplets isolés soient magnétiques puisque les calculs de G. Trambly ont également montré qu'ils deviennent magnétiques si on retire un des deux triplets dans la maille de la phase  $\beta$ -AlSiMn.

e) Conclusion sur le magnétisme des phases solides

Pour achever cette partie théorique, citons également les travaux récents de Hafner et Krajci [1997] qui ont effectué des calculs ab-initio de structure électronique (LMTO) sur des modèles de structures quasicristallines et approximantes d'AlMn et AlPdMn. Leur évaluation du critère d'apparition du magnétisme couplée à des calculs d'énergie pour différentes phases approximantes des systèmes Al(Si)Mn et AlPdMn a montré que dans l'ensemble les atomes de Mn sont non magnétiques mais que néanmoins certains sites de Mn pourraient être favorables à l'apparition d'un moment localisé, en particulier quand le nombre de Mn premiers voisins augmente. D'après ces auteurs, les facteurs décisifs pour l'apparition du magnétisme dans ces phases sont d'une part l'hybridation locale entre les états électroniques p de l'Al et les états d du Mn et d'autre part les interactions entre atomes de Mn ce qui n'est pas en contradiction avec les conclusions de l'étude menée par G. Trambly et D. Mayou et détaillée ci-dessus.

En conclusion, les travaux de G. Trambly et D. Mayou appliqués au magnétisme de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn sont en accord avec l'identification du site magnétique comme Mn(1). Ils ont en particulier montré que dans le cas de ce site l'influence des interactions avec les autres atomes de Mn sur le comportement magnétique de l'atome de Mn n'est plus prépondérante contrairement à ce qui est observé pour tous les autres sites de Mn de la structure. D'après leur calcul, l'atome de Mn sur ce site est à la limite de la transition magnétique - non magnétique. Il est difficile d'aller plus loin dans le cadre de cette théorie et, entre autres, de différencier le magnétisme des deux phases voisines  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn et  $\lambda$ -Al<sub>4</sub>Mn qui possèdent ce même site Mn(1) et dont nous avons montré expérimentalement que la première était magnétique et la deuxième non magnétique. Enfin, il est intéressant de souligner l'environnement local très particulier de ce site en comparaison avec les autres sites de la structure : pas d'environnement icosaédrique, mais seulement 7 Al premiers voisins (par contre, les distances Al-Mn sont comparables aux autres distances dans la phase). Ceci pourrait nous amener à supposer que dans cette phase cristalline comme dans les phases quasicristallines, l'arrangement à longue distance des atomes qui présente des régions de forte densité associée à une grande concentration d'environnements icosaédriques

n'est possible que s'il existe des régions interstitielles moins denses (environnements non icosaédriques, site Mn(1)). Les atomes de Mn dans ces régions pourraient ainsi être responsables du magnétisme des phases cristallines et quasicristalline d'AlMn et d'AlPdMn. Ce site se différencie des autres sites de Mn non seulement par sa coordinence moins élevée mais aussi par le fait qu'il est entouré d'atomes occupant des sites partiellement occupés. Ceci pourrait également avoir son importance du point de vue du magnétisme puisqu'un atome entouré de lacunes a plus de chance de devenir magnétique (diminution de l'hybridation sp-d) [Hoshino 1993].

## B. Propriétés électroniques des quasicristaux d'AlCuFe et AlPdRe

### 1. Introduction

Le comportement magnétique à basse température des quasicristaux d'AlMn et d'AlPdMn, dominé par la présence de moments localisés, a fait l'objet de la section précédente. A plus haute température, la susceptibilité des phases d'AlPdMn présente un terme inattendu croissant avec la température qui se superpose à la décroissance de la susceptibilité résultant de la présence de moments localisés. Ce comportement est illustré sur la figure III.25 où est tracée la susceptibilité d'un échantillon d' $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$  composé à 80% de phase icosaédrique. Cette figure a été faite à partir de mesures de susceptibilité à haute température en balance de Faraday effectuées en collaboration avec D. Boursier au LMGP (Grenoble). L'échantillon présenté (également utilisé pour l'étude des liquides du chapitre IV) a un terme de Curie faible comme l'ont montré des mesures à basse température avec un magnétomètre à SQUID. Dans la gamme de température de 300 à 890 K, température de fusion de l'alliage, sa susceptibilité peut s'écrire  $\chi(T) = \chi(T=0) + bT^2$  avec  $b = 3.4 \cdot 10^{-13} \text{ emu/gK}^2$ . Saito et al. [1994] ont également observé une augmentation de  $\chi$  en  $T^2$  dans un échantillon d' $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$  plus magnétique (terme de Curie non négligeable) mais avec un coefficient  $b = 4.7 \cdot 10^{-13} \text{ emu/gK}^2$ , du même ordre de grandeur que celui déduit de nos mesures.

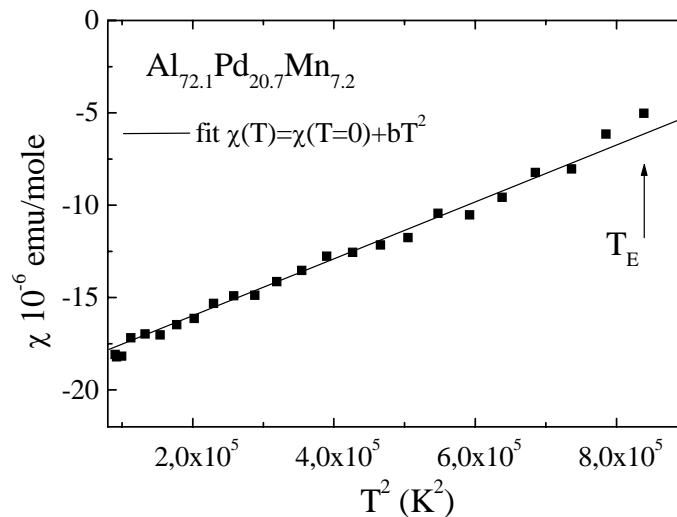


Figure III.25 : termes en  $T^2$  dans la susceptibilité magnétique de la phase icosaédrique  $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$ .  $T_E$  marque le début de la fusion de l'alliage.

La présence dans la susceptibilité de termes croissants avec la température semble en réalité un comportement général des quasicristaux stables. Il a par exemple été mis en évidence dans des phases quasicristallines d'AlCuFe [Matsuo 1988]. Mais ce comportement a aussi été observé dans des phases icosaédriques de GaMgZn [Saito 1993] ce qui montre qu'il n'est pas dû à la présence de métaux de

transition. Cette dépendance a été interprétée comme la conséquence, sur la susceptibilité de Pauli, des variations de la densité d'états électroniques autour du niveau de Fermi [Matsuo 1989]. Le calcul de la susceptibilité magnétique à température non nulle en ne conservant que les deux premiers termes du développement de Sommerfeld (cf. formule A.1 de l'annexe) donne le résultat suivant :

$$\chi_p = \mu_B^2 n(E_F) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[ \frac{n''(E_F)}{n(E_F)} - \left( \frac{n'(E_F)}{n(E_F)} \right)^2 \right] \right\} \quad (\text{III.1})$$

avec  $n(E_F)$  la densité d'états électroniques totale (pour les deux directions de spin) au niveau de Fermi.

Ainsi, l'évaluation du coefficient  $b$  du terme en  $T^2$  peut fournir des informations sur les variations de la densité d'états autour du niveau de Fermi. Il faut noter que ce terme existe toujours mais, pour des électrons libres, il est négatif et très petit en valeur absolue. Pour les quasicristaux en revanche, il est positif et beaucoup plus grand. Dans ce dernier cas, le signe du coefficient  $b$  indique que la dérivée seconde de la densité d'états  $n''(E_F)$  est le terme dominant. Dans l'hypothèse où l'on peut négliger la dérivée première de la densité d'états au niveau de Fermi  $n'(E_F)$  (pseudogap parabolique), l'évaluation du coefficient  $b$  fournit une mesure de la courbure du pseudogap. Il faut toutefois prendre garde au fait que la formule (III.1) et l'analyse qui s'ensuit supposent que  $n(\varepsilon)$  est indépendant de la température. Dans ce cas, faire varier  $T$  équivaut bien à sonder  $n(\varepsilon)$  en énergie. Une implication de cette équivalence température - énergie est qu'on ne peut observer la variation de  $\chi_p$  en  $T^2$  à des températures telles que  $k_B T$  soit supérieure à la largeur du pseudogap. Sur la figure IV.25, pour l'échantillon d'AlPdMn, on voit que cette variation est vérifiée jusqu'à la fusion de l'alliage qui se produit à une température de l'ordre de 900 K. Au delà de cette température l'analyse de  $\chi$  qui vient d'être présentée n'a bien entendu plus aucun sens. Cette température correspond à une valeur de  $k_B T$  de 80 meV qui est donc une valeur minimale de l'étendue en énergie des variations de  $n(\varepsilon)$  accessibles par cette technique.

A ce stade, on peut se demander quel type de pseudogap cette technique permet-elle de sonder. Rappelons en effet que si la présence d'un pseudogap de Hume-Rothery (de largeur 0.5 à 1 eV) est bien établie dans les quasicristaux, une controverse subsiste quant à l'existence d'une structure supplémentaire constituée de pics fins et vallées étroites (10 à 100 meV de large) qui ont été mis en évidence dans la DOS (densité d'états électroniques) au niveau de Fermi par les calculs de structure de bandes (cf. introduction A.3.a). De fait, les expériences en photoémission à haute résolution [Stadnik 1997] ne semblent pas sonder de structure fine, alors que des expériences de spectroscopie tunnel [Klein 1995, Davidov 1996] mettent en évidence des déviations rapides de  $n(\varepsilon)$  autour de  $E_F$ . Ces expériences, effectuées à basse température, sondent en surface la forme de  $n(\varepsilon)$ , en faisant varier l'énergie sur une gamme étendue de 400 meV. Ces auteurs ont trouvé des largeurs de pseudogap de l'ordre de 50 meV pour des quasicristaux d'AlCuFe et d'AlPdRe. Cette observation pourrait être due à la présence de pics fins dans la DOS mais dans ce cas, il paraît étonnant qu'une seule vallée soit observable. La prise en compte des collisions électrons - électrons pourrait être responsable de l'absence des autres singularités dans la DOS.

D'après les résultats précédents, il nous est apparu intéressant de confronter les résultats obtenus par mesure de susceptibilité et spectroscopie tunnel. La validité de la comparaison des variations de  $\chi$  avec  $T$  et des mesures de spectroscopie tunnel suppose d'une part qu'il est équivalent de sonder  $n(\varepsilon)$  en faisant varier l'énergie ou la température et d'autre part que les propriétés de la DOS en surface ou dans le volume de l'échantillon sont identiques, ce qui n'est pas évident a priori. Par ailleurs, si les variations de  $\chi(T)$  résultent effectivement de variations de la densité d'états au niveau de Fermi, on s'attend à ce que les autres quantités macroscopiques calculées à partir d'intégrales de fonctions de  $n(\varepsilon)$  présentent le même genre d'anomalies. Parmi ces quantités, on peut citer la chaleur spécifique électronique par exemple. Mais les effets que nous cherchons sont faibles à basse température et sont masqués, dans ce cas, à plus haute température par le terme de phonons qui augmente fortement avec la température. Le temps de relaxation spin-réseau et le déplacement de Knight mesurés en RMN sont également concernés par cette analyse (cf. annexe). La RMN devrait donc permettre de mesurer également les variations de la densité d'états électroniques des échantillons au voisinage du niveau de Fermi en sondant cette fois-ci le volume de l'échantillon. Des déviations de la dépendance en température du taux de relaxation spin-réseau à la loi de Korringa (cf. chapitre II.A.2.c) dans un échantillon de phase icosaédrique AlCuRu ont effectivement été interprétées par la présence d'un pseudogap dans la DOS au niveau de Fermi [Hill E. A. 1994].

Nous avons donc poursuivi cette étude expérimentale avec l'objectif de comparer les résultats de RMN avec les mesures de susceptibilité et de spectroscopie tunnel (collaboration avec T Schaub, J Delahaye et C. Berger, LEPES, Grenoble) sur les mêmes échantillons. Nous avons éliminé le système AlPdMn du choix des échantillons car la présence de moments localisés dans ces échantillons modifie les conditions de relaxation masquant les effets dus à la variation de la DOS. Nous nous sommes concentrés sur les phases icosaédriques d'AlCuFe et d'AlPdRe. Le premier composé est un quasicristal "canonique" alors que le second semble proche d'une transition métal-isolant à  $T=0$  (cf. chapitre I.3.a). Pour comparaison, le rapport des résistivités à 300 et 4 K est  $\rho_{4K} / \rho_{300K} \approx 80$  pour l'échantillon d'AlPdRe que nous avons étudié (alors qu'il reste autour de 2 pour la phase icosaédrique d'AlCuFe). L'échantillon d'Al<sub>70.5</sub>Pd<sub>21</sub>Re<sub>8.5</sub> a été fabriqué au LEPES à Grenoble (C. Gignoux et C. Berger) par trempe rapide. Il a ensuite été pastillé et recuit à 1240 K. Nous avons aussi étudié un échantillon d'Al<sub>62</sub>Cu<sub>25.5</sub>Fe<sub>12.5</sub> qui a été élaboré en jet planaire puis recuit à 1070 K au CECM à Vitry par Y. Calvayrac.

## 2. Dépendance en température du temps de relaxation spin-réseau de l'Al

Les raies de résonance de  $^{27}\text{Al}$ , mesurées avec le spectromètre à fréquence variable, ont l'allure typique des raies observées dans les quasicristaux (cf. section A 3 du chapitre II). Dans la suite, nous concentrerons notre analyse sur les raies centrales correspondant à la transition entre les niveaux Zeeman  $m=1/2$ ,  $m=-1/2$ . Celles-ci sont présentées sur les figures III.26.a et III.26.b avec une normalisation arbitraire des maxima des raies à 1.

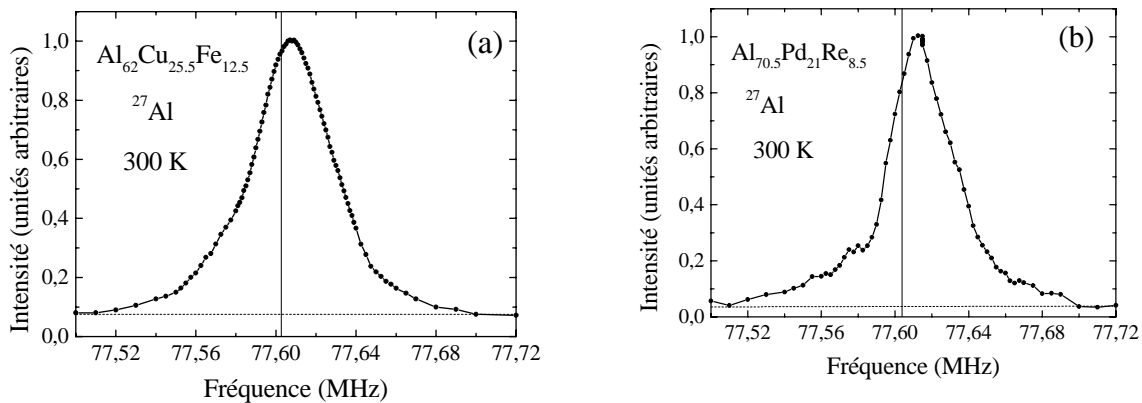


Figure III.26 : raie de résonance de  $^{27}\text{Al}$  (raie centrale uniquement) dans d' $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$  (a) et dans l'échantillon d' $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{21}\text{Re}_{8.5}$  (b).

### a) Détermination des courbes de retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire

Nous allons présenter dans ce qui suit les résultats de l'étude du temps de relaxation de l'aimantation nucléaire qui doit ressentir les variations de DOS au niveau de Fermi si on se réfère à l'analyse exposée dans la section B.1.

Nous avons mesuré le taux de recouvrement de l'aimantation longitudinale  $f(t) = (M_{eq} - M(t)) / (M_{eq} - M(t=0))$  avec  $M_{eq}$  la valeur de l'aimantation à l'équilibre, en choisissant la fréquence de relaxation correspondant au maximum de la raie de résonance. Une impulsion à  $\pi/2$  au temps  $t=0$ , puis après un temps d'attente  $t$  une séquence d'écho de spin sont appliquées ce qui permet de mesurer l'aimantation nucléaire  $M(t)$  à l'instant  $t$ .  $M_{eq}$  est mesurée à un temps  $t \gg T_1$ . En pratique, la condition  $M(t=0) = 0$  n'est pas réalisée et on ne peut pas mesurer  $M(t=0)$ . On trace donc  $(M_{eq} - M(t)) / M_{eq}$  en fonction du temps puis on détermine le facteur multiplicatif à appliquer pour que la quantité résultante tende vers 1 lorsque  $t \rightarrow 0$  ce qui revient à déterminer  $f(t)$ . Nous avons testé la validité de cette procédure en vérifiant que les courbes  $f(t)$  obtenues en faisant varier systématiquement la durée de la première impulsion de façon à faire tourner les spins de moins et plus que  $90^\circ$  étaient identiques.

Considérons tout d'abord le cas d'une relaxation assurée par les électrons de conduction. Pour un spin 5/2, en présence d'effets quadrupolaires, les niveaux d'énergie ne sont plus également espacés et, en conséquence, l'expression de la relaxation par les électrons de conduction diffère d'une simple exponentielle si, à la fin de la perturbation, toutes les différences de populations entre niveaux adjacents ne sont pas nulles. Avec les conditions d'excitation que nous avons utilisées, seules les populations de niveaux  $m=1/2$  et  $m=-1/2$  sont modifiées et les populations des autres niveaux n'ont pas le temps de s'équilibrer en conséquence. Dans ce cas,  $f(t)$  s'écrit [Narath 1967, McDowell 1995] :

$$f(t) = \frac{1}{35} e^{-2Wt} + \frac{8}{45} e^{-12Wt} + \frac{50}{63} e^{-30Wt} \quad (\text{III.2})$$

avec  $2W = 1/T_1$

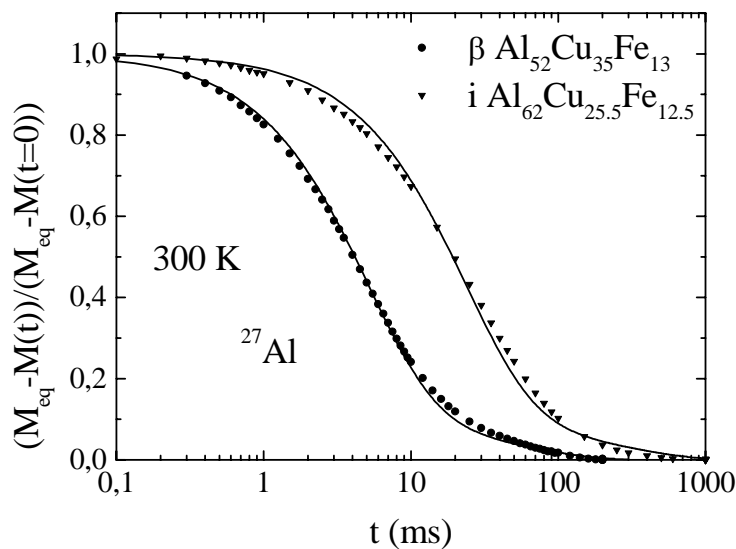


Figure III.27 : courbes de retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire à 300 K pour l'échantillon cristallin  $\beta$ -Al<sub>52</sub>Cu<sub>35</sub>Fe<sub>13</sub> et l'échantillon quasicristallin Al<sub>62</sub>Cu<sub>25.5</sub>Fe<sub>12.5</sub>. L'échelle est logarithmique en abscisse. Les lignes continues sont des ajustements dans l'hypothèse où la relaxation est assurée par les électrons de conduction (voir texte).

Un exemple typique de courbe de retour à l'équilibre est présenté sur la figure III.27. Les courbes en trait plein de cette figure ont été calculées à partir d'une équation III.3 légèrement modifiée pour tenir compte du fait que, pour une fraction de spins, la relaxation est exponentielle car les niveaux d'énergie sont régulièrement espacés (fréquence de la transition centrale concordant avec celle des autres transitions). Les paramètres du calcul de ces courbes (valeur de  $T_1$  et coefficient du terme exponentiel) ont été optimisés afin de rendre compte le mieux possible des courbes de relaxation mesurées dans l'échantillon quasicristallin Al<sub>62</sub>Cu<sub>25.5</sub>Fe<sub>12.5</sub> ainsi que dans la phase cristalline  $\beta$ -Al<sub>52</sub>Cu<sub>35</sub>Fe<sub>13</sub>. Cette dernière est une phase cubique avec une composition proche de la phase icosaédrique mais n'en est pas une phase approximante. On remarque que la relaxation à 300 K est plus lente pour la phase quasicristalline ( $T_1 \approx 320$  ms) que pour la phase cristalline ( $T_1 \approx 70$  ms). Notons que la relaxation de l'Al métal est encore bien plus rapide ( $T_1 \approx 6$  ms à 300 K).

Ces valeurs sont néanmoins à considérer avec précaution car, si la courbe de relaxation mesurée dans l'échantillon  $\beta\text{-Al}_{52}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{13}$  est bien représentée par l'ajustement, il y a des écarts importants entre les valeurs calculées et mesurées pour l'échantillon quasicristallin. Ces écarts persistent d'ailleurs à toute température. Des écarts similaires sont observés pour l'échantillon d' $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{21}\text{Re}_{8.5}$ . On peut invoquer plusieurs raisons pour tenter d'expliquer ce problème. Tout d'abord, dans le cas où la relaxation de l'aimantation nucléaire est bien due aux interactions entre spins nucléaires et électrons de conduction, il peut y avoir une distribution des valeurs de  $T_1$ . C'est tout à fait envisageable dans les quasicristaux qui présentent un grand nombre de sites. D'autre part, la relaxation pourrait être d'une autre nature. En effet, l'expression de la relaxation est différente lorsqu'elle est d'origine purement quadrupolaire. On reviendra sur cette possibilité dans la suite. Dans ce cas, les calculs doivent prendre en compte en plus des transitions entre niveaux adjacents ( $m \leftrightarrow m+1$ ) les transitions entre niveaux  $m \leftrightarrow m+2$ . Si les probabilités de transition associées à ces deux mécanismes sont égales, la relaxation nucléaire s'écrit alors :

$$f(t) = \frac{2}{70} e^{-\frac{4}{5}wt} + \frac{50}{63} e^{-\frac{3}{2}wt} + \frac{8}{45} e^{-\frac{33}{10}wt} \quad (\text{III.3})$$

Toutefois, l'analyse de  $f(t)$  suivant l'hypothèse d'une relaxation d'origine purement quadrupolaire ne donne pas non plus des résultats satisfaisants.

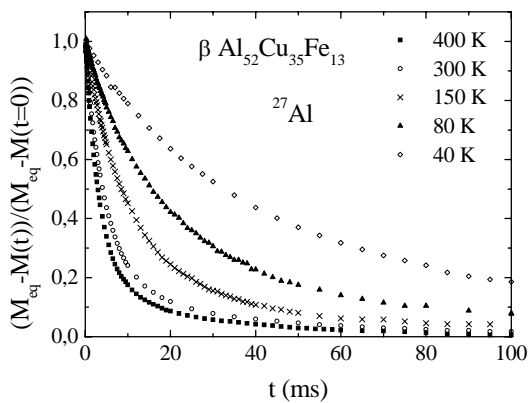


Figure III.28 : dépendance en température de la loi de retour à l'équilibre de l'aimantation transverse dans un échantillon cristallin

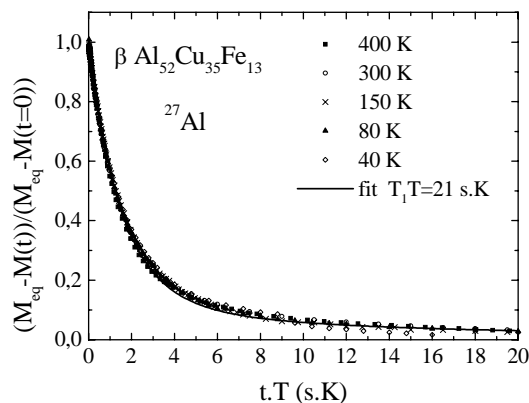


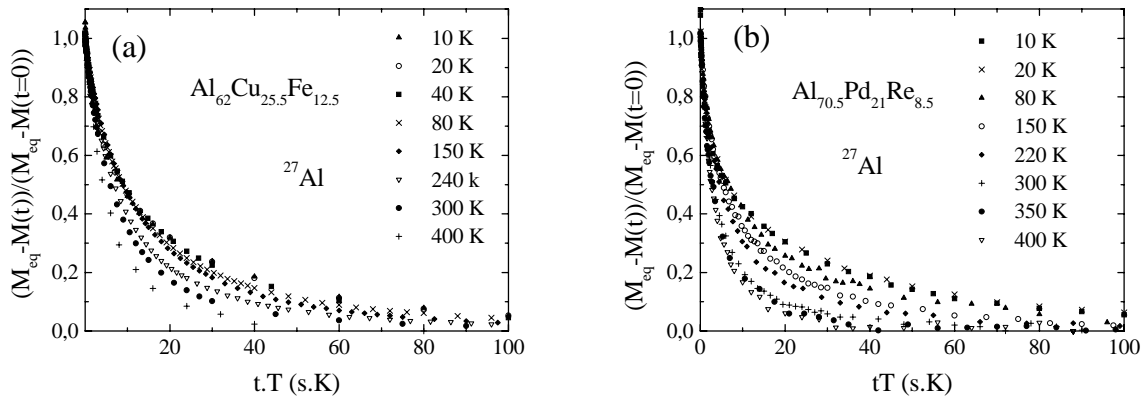
Figure III.29 : loi de Korringa pour la phase cristalline  $\beta\text{-Al}_{52}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{13}$

Une manière de vérifier que l'on est en présence d'une relaxation due aux électrons de conduction est de s'assurer que la loi de Korringa est vérifiée c'est-à-dire que le produit  $T_1 T$  est constant. On réalise ceci en traçant les courbes  $f(t)$  mesurées à différentes températures en fonction du produit du temps par la température. Dans cette représentation, si la loi de Korringa est vérifiée, les courbes aux différentes températures se superposent les unes sur les autres. C'est d'ordinaire le cas dans les métaux et c'est le cas de la phase cristalline  $\beta\text{-Al}_{52}\text{Cu}_{35}\text{Fe}_{13}$  (cf. figures III.28 et III.29) qui se comporte donc comme un bon métal bien que la relaxation y soit sensiblement plus lente que dans l'Al métal ( $T_1 T = 21$  s.K à comparer à 1.8 s.K)



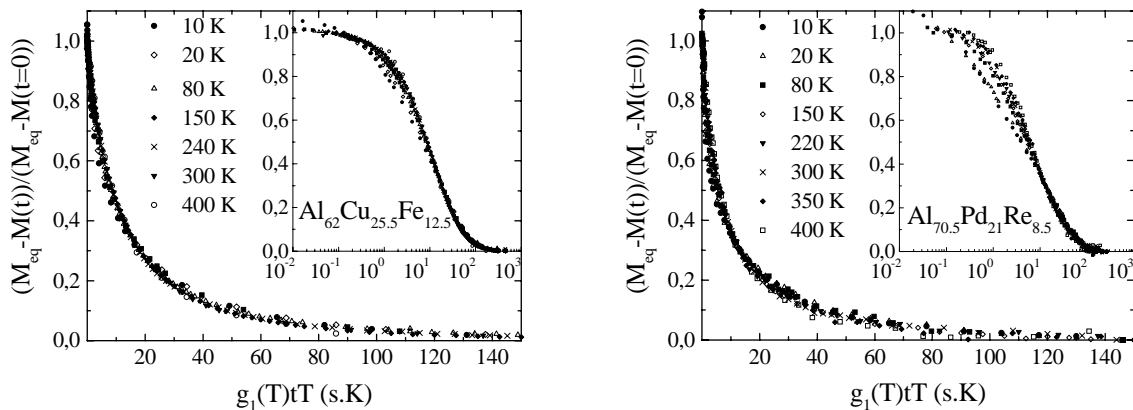
b) Déviations à la loi de Korringa dans les échantillons quasicristallins

Qu'en est-il à présent dans les quasicristaux? Pour répondre à cette question, les courbes de retour à l'équilibre de l'aimantation des échantillons d' $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$  et d' $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{21}\text{Re}_{8.5}$  ont, comme précédemment, été tracées en fonction du produit  $tT$ . Les courbes de relaxation aux différentes températures ne se superposent pas ce qui prouve que la loi de Korringa n'est pas vérifiée pour ces deux alliages. Les déviations à la loi de Korringa sont plus importantes pour l'échantillon d'AlPdRe que pour celui d'AlCuFe (cf. figures III.30).



Figures III.30 : loi de Korringa non vérifiée pour les phases icosaédriques d' $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$  (a) et d' $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{21}\text{Re}_{8.5}$  (b).

Afin d'évaluer les déviations à la loi de Korringa, on a cherché à superposer les courbes de relaxation aux différentes températures en les traçant en fonction du produit  $tT$  multiplié par un facteur d'échelle  $g_1(T)$ . Cette opération, dont le résultat est présenté sur les figures III.31, permet de déterminer  $g_1(T)$  qui est proportionnel à  $1/(T_1 T)$  (le produit  $g_1(T)T_1 T$  étant indépendant de la température). La superposition des courbes sur la courbe à 150 K, prise arbitrairement comme référence, semble possible. Des déviations apparaissent néanmoins qui sont clairement mises en



Figures III.31 : traitement 1 : superposition des courbes de relaxation normalisées à 1 à  $t = 0$  en

fonction de  $g_1(T)tT$  où  $g_1(T)$  est un facteur d'échelle.  $g_1(T = 150K) = 1$  par convention.

Inserts avec échelle logarithmique en abscisse.

évidence lorsqu'une échelle logarithmique est appliquée en abscisse (insert des figures III.31). Ces changements de la forme de la relaxation sont d'autant plus importants que la température est basse et semblent plus grands pour l'échantillon d'AlPdRe.

Dans l'analyse précédente, chaque courbe de relaxation à température fixée a été normalisée à 1 pour  $t \rightarrow 0$ . Si l'on se permet d'appliquer également un facteur d'échelle  $\alpha(T)$  en ordonnées à chaque courbe  $f(t)$  mesurée à une température donnée, on améliore sensiblement la superposition générale des courbes aux temps longs mais des déviations importantes apparaissent aux temps courts (figure III.32). On obtient ainsi des nouvelles valeurs du facteur d'échelle en abscisse  $g_2(T)$ .

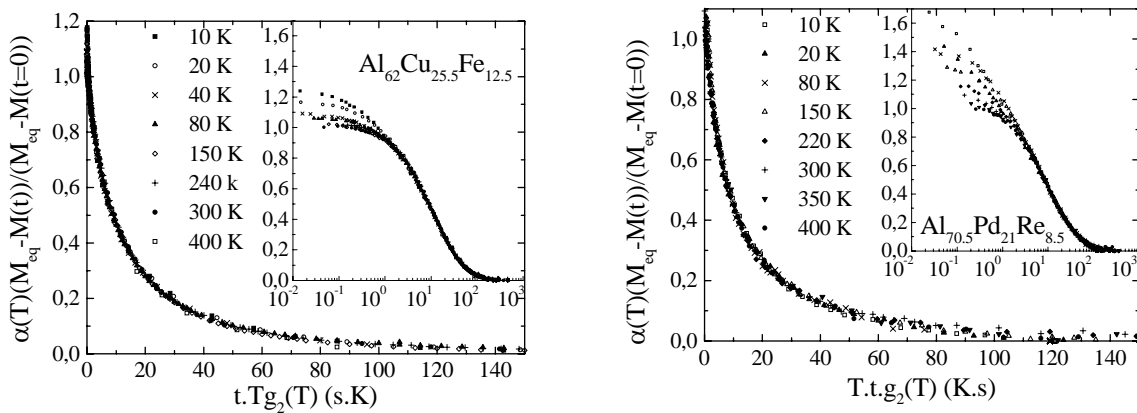


Figure III.32 : traitement 2 : superposition des courbes de relaxation en fonction de  $g_2(T)tT$  en appliquant un facteur d'échelle  $\alpha(T)$  en ordonnées. Le facteur d'échelle  $g_2(T)$  est égal à 1 à 150 K par convention. Inserts avec échelle logarithmique en abscisse.

L'origine de ces déviations n'a pas pu être clarifiée. Elles ne semblent pas liées au temps de relaxation spin-spin  $T_2$ . D'après nos mesures de  $T_2$ , la disparition de la composante transverse de l'aimantation est achevée lorsque débutent les mesures de  $T_1$  ( $T_2 \approx 800 \mu s$  pour AlPdRe). De plus,  $T_2$  est indépendant de la température. Or les déviations, apparues dans le cadre de l'analyse présentée sur les figures III.32, semblent durer plus longtemps à mesure que la température diminue. Pour déterminer si ce mécanisme de relaxation rapide a une signification physique ou n'est qu'un artefact de la mesure ou de l'analyse, des expériences complémentaires en faisant varier les conditions de saturation sont nécessaires. On peut en particulier se demander si la présence d'une faible fraction de moments localisés ne pourrait pas affecter la relaxation à basse température. Cette conjecture n'a pu être vérifiée l'échantillon AlPdRe utilisé pour ces mesures n'étant plus disponible. Une étude sur un autre échantillon est donc nécessaire.

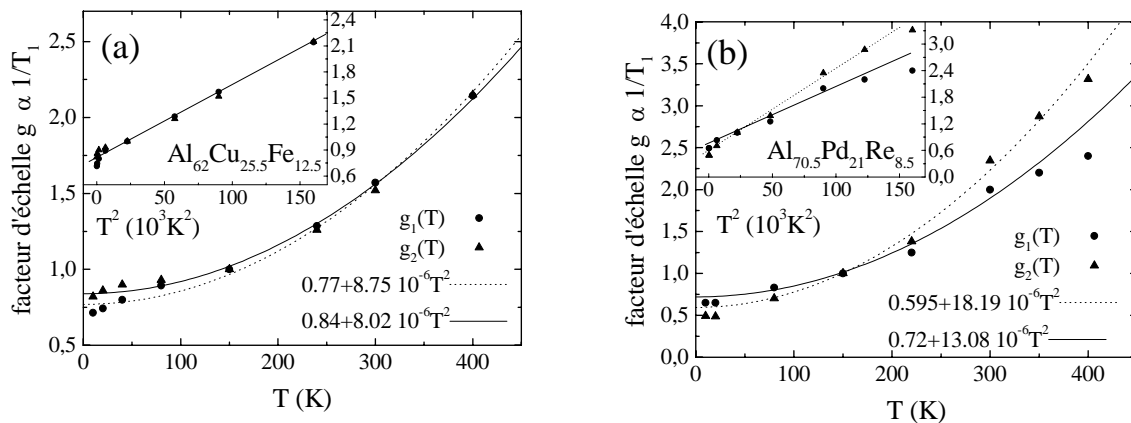
Nous venons de montrer que des déviations importantes à la loi de Korringa interviennent dans les échantillons quasicristallins d'Al<sub>62</sub>Cu<sub>25.5</sub>Fe<sub>12.5</sub> et d'Al<sub>70.5</sub>Pd<sub>21</sub>Re<sub>8.5</sub>. Ainsi la fonction  $g(T)$  permettant d'évaluer ces écarts vaut environ 0.6 à 10 K et 3 à 400 K pour Al<sub>70.5</sub>Pd<sub>21</sub>Re<sub>8.5</sub> ( $g(T = 150K) = 1$  par

convention). D'autre part, la forme-même de la relaxation change avec la température. Si on néglige ce dernier phénomène et le fait qu'il est difficile de rendre compte de la relaxation à l'aide de la formule III.2, on peut analyser la dépendance en température de  $g(T)$ . C'est ce que nous ferons dans la section suivante même s'il existe des doutes sur le bien fondé d'une telle analyse.

Depuis que j'ai fait ce travail, deux équipes ont mené le même type d'études. Tang et al [1997] ont mesuré, de 80 à 700 K, le temps de relaxation  $T_1$  des noyaux d' $^{27}\text{Al}$  dans des quasicristaux d'AlCuFe et d'AlPdRe et des noyaux d' $^{27}\text{Al}$ , de  $^{63}\text{Cu}$  et de  $^{65}\text{Cu}$  dans un échantillon d'AlCuRu. Galvilano et al. [1997] ont, quant à eux, étudié la relaxation de l'aimantation nucléaire d'un échantillon d'AlPdRe ( $^{27}\text{Al}$ ) de 0.04 à 300 K. Pour des températures supérieures à 80 K, de fortes déviations à la loi de Korringa ont été mises en évidence dans ces deux études en accord avec nos résultats. Nous y reviendrons dans la discussion. Notons que ces auteurs ont aussi rencontré des difficultés d'analyse de  $f(t)$  à partir de l'équation III.2 (établie selon l'hypothèse d'une relaxation par les électrons de conduction). Ceci est clairement visible sur la figure 1 de l'article de Tang [1997] mais n'est pas signalé dans l'article de Galvilano [1997] bien que l'analyse proposée décrive très mal leurs données à 80 K qui sont par ailleurs très similaires aux nôtres. Par ailleurs, dans AlPdRe, Galvilano et al. n'ont pas observé de changement de forme de la relaxation entre 20 et 80 K. On peut donc s'interroger sur la possibilité que ce changement de forme dépende de l'échantillon étudié. Enfin, dans cette même gamme de température aucune déviation à la loi de Korringa ne semble avoir été observée.

c) Analyse des déviations à la loi de Korringa en termes de variations de la DOS autour de  $E_F$

La méthode que nous avons employée, qui consiste à superposer les courbes les unes sur les autres, ne permet pas d'obtenir des variations absolues du temps de relaxation mais des renseignements sur son évolution relative avec la température et permet ainsi de contourner les difficultés que nous avons rencontrées pour extraire une valeur de  $T_1$  des courbes de relaxation des quasicristaux. La variation en température de  $g_1(T)$  et  $g_2(T)$ , facteurs d'échelle extraits suivant les deux traitements exposés auparavant (normalisation des courbes de relaxation à 1 en ordonnées ou application d'un facteur



Figures III.33 : Évolution du facteur d'échelle  $g(T)$  avec la température  $T$ .

$g(T) \propto 1/T_1 T$  et est arbitrairement fixé à 1 à 150 K.

$g_1(T)$  et  $g_2(T)$  correspondent à deux analyses distinctes des données (voir texte)

d'échelle en ordonnées de façon à isoler un régime à temps court), est représentée ci-dessous pour les échantillons d'AlCuFe et AlPdRe. Notons dès à présent qu'en dépit de l'analyse différente des données ayant permis d'obtenir  $g_1(T)$  et  $g_2(T)$ , ceux-ci présentent les mêmes tendances.

Dans les deux échantillons,  $g_1(T)$  et  $g_2(T)$  semblent suivre une loi du type  $\alpha + \beta T^2$  sur presque toute la gamme de température explorée (10K - 400 K). C'est clairement visible dans l'insert des figures III.33.(a) et (b) où  $g_1(T)$  et  $g_2(T)$  ont été tracés en fonction de  $T^2$ . Aux hautes températures (supérieures à 300 K),  $g_1(T)$  et  $g_2(T)$  semblent cependant varier moins vite que  $T^2$  dans le cas de l'échantillon d'Al<sub>70.5</sub>Pd<sub>21</sub>Re<sub>8.5</sub> mais ceci est en réalité dû au seul point à 400 K et est donc difficile à affirmer. On peut également noter des écarts à cette loi en  $T^2$  pour les basses températures (10-20 K) dans les deux échantillons. Les deux traitements des données donnent des résultats identiques pour l'échantillon d'Al<sub>62</sub>Cu<sub>25.5</sub>Fe<sub>12.5</sub>. Les courbes  $\alpha + \beta T^2$  approchant le mieux  $g_1(T)$  et  $g_2(T)$  sont présentées sur la figure III.33. Pour l'échantillon d'Al<sub>70.5</sub>Pd<sub>21</sub>Re<sub>8.5</sub>, les résultats obtenus suivant les deux traitements sont différents aux plus hautes températures mais la dépendance en température de  $g_1(T)$  et  $g_2(T)$  reste proche d'une loi en  $T^2$  dans les deux cas.

Des déviations à la loi de Korringa peuvent s'interpréter aisément lorsque la densité d'états électroniques varie fortement autour du niveau de Fermi dans le cadre d'une relaxation due aux électrons de conduction. D'après l'expression du temps de relaxation calculé en annexe (équation A.2), on voit apparaître des développements de  $(TT_1)^{-1}$  en puissance de  $T$ .

$$\frac{1}{T_1 T} = A(1 + BT^2) \quad (\text{III.4})$$

avec le terme de Korringa habituel :  $A = \frac{16}{9} \pi^3 \gamma_e^2 \gamma_n^2 \hbar^3 \left\langle |u_{\vec{k}}(0)|^2 \right\rangle_{E_F}^2 k_B n^2(E_F)$ ,

$$\text{et } B = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 \frac{n''(E_F)}{n(E_F)} \quad (\text{III.5})$$

$\left\langle |u_{\vec{k}}(0)|^2 \right\rangle_{E_F}^2$  est la densité de probabilité de présence électronique au site nucléaire moyennée sur la surface de Fermi.

La détermination du coefficient  $B$  de (III.4) permet de mesurer  $n''(E_F)/g(E_F)$  ou encore  $n''(E_F)$  car la densité d'états au niveau de Fermi  $n(E_F)$  peut être évaluée indépendamment par des mesures de chaleur spécifique. En effet,  $C_v = (1 + \lambda)\gamma T$  avec  $\gamma = \pi^2 k_B^2 n(E_F)/3$  et  $\lambda$  le terme couplage électron-phonon dont une valeur typique est 0.3. Il faut cependant prendre garde au fait que des états tunnels peuvent également contribuer au coefficient linéaire de la chaleur spécifique mesurée [Chernikov 1996]. Il est à noter que l'expression du temps de relaxation est plus simple que celle du déplacement de

Knight (formule A.2 de l'annexe) ou celle équivalente de la susceptibilité magnétique (équation III.1) qui contiennent un terme faisant intervenir également la dérivée première de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi  $n'(E_F)$ .

échantillon : traitement :	Al <sub>62</sub> Cu <sub>25.5</sub> Fe <sub>12.5</sub>		Al <sub>70.5</sub> Pd <sub>21</sub> Re <sub>8.5</sub>	
	1	2	1	2
$\gamma$ (mJ/moleK <sup>2</sup> )	0.33 [Lasjaunas 1997]		0.13 [Gignoux 1997]	
$n(E_F)$ (états/eVat)	0.11		0.042	
$B$ (K <sup>-2</sup> )	1.16 10 <sup>-5</sup>	0.955 10 <sup>-5</sup>	1.82 10 <sup>-5</sup>	3.06 10 <sup>-5</sup>
$n''(E_F) / n(E_F)$ (eV <sup>-2</sup> )	460	390	740	1250
$n''(E_F)$ (états/eV <sup>3</sup> at)	42	35	29	49

Tableau III.5 : caractérisation de la courbure du pseudogap évaluée à partir de la dépendance en température du temps de relaxation spin-réseau de l'<sup>27</sup>Al. 1 et 2 font référence aux deux types d'analyse des données (voir texte)

Rappelons que les facteurs d'échelle  $g_1(T)$  et  $g_2(T)$ , proportionnels à  $(TT_1)^{-1}$ , varient en  $\alpha + \beta T^2$ . Dans l'hypothèse d'une relaxation due aux électrons de conduction en présence d'un pseudogap de la DOS au niveau de Fermi,  $\beta / \alpha = B$  conformément à la relation (III.4). A partir des coefficients des ajustements de la figure III.33, on peut donc évaluer  $n''(E_F)$  (cf. tableau III.5). On obtient des valeurs de  $n''(E_F)$  égales à  $39 \pm 4$  états/eV<sup>3</sup>at pour Al<sub>62</sub>Cu<sub>25.5</sub>Fe<sub>12.5</sub> et  $39 \pm 10$  états/eV<sup>3</sup>at pour Al<sub>70.5</sub>Pd<sub>21</sub>Re<sub>8.5</sub>, la fourchette de valeurs pour chaque échantillon reflétant l'écart entre les résultats obtenus suivant les deux méthodes d'analyse des données. Les déviations de la relaxation par rapport à la loi de Korringa sont plus importantes pour l'échantillon d'AlPdRe alors que les valeurs de  $n''(E_F)$  tirées de l'analyse précédente sont similaires pour les deux échantillons. Ceci est dû à une densité d'états électroniques au niveau de Fermi plus faible de l'échantillon d'Al<sub>70.5</sub>Pd<sub>21</sub>Re<sub>8.5</sub>.

### 3. Comparaison RMN/susceptibilité

Revenons à présent aux informations que l'on peut extraire des mesures de susceptibilité. Nous venons de voir que les dépendances avec la température du temps de relaxation spin-réseau de l'<sup>27</sup>Al mesuré en RMN, peuvent s'interpréter comme résultant de la présence d'un creusement de la DOS au niveau de Fermi. Dans l'introduction de cette section, nous avons suggéré un même type d'explication de la dépendance en température de la susceptibilité, les variations du type  $\chi(T) = \chi(T=0) + bT^2$  pouvant être analysées par la formule III.1. Cette équation est l'équivalent de l'équation III.4 qui nous permis d'interpréter les courbes de relaxation mesurées en RMN et d'en extraire des valeurs de  $n''(E_F)$ . Il nous reste donc à comparer les valeurs de  $n''(E_F)$  obtenues par les deux techniques. Notons que nous ne comparons pas des mesures de susceptibilité et de temps de relaxation effectuées

sur les mêmes échantillons. L'étude présentée ici est une première étape, une analyse plus complète sur les mêmes échantillons est en cours. Ceci ne devrait toutefois pas changer beaucoup les résultats car tous les échantillons ont à peu près la même valeur de  $b$  (voir tableau III.6). En faisant l'hypothèse d'un pseudogap parabolique (on néglige le terme  $n'(E_F)$ ), nous avons évalué  $n''(E_F)$  pour l'échantillon d' $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$  présenté en introduction et pour un échantillon  $\text{Al}_{63.5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12.5}$  qui est un approximant rhomboédrique de la phase quasicristalline AlCuFe préparé par M. Audier au LMGP (Grenoble). Les déviations en  $T^2$  de la susceptibilité de ces deux échantillons sont parfaitement observables sur les figures III.25 et III.34. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau III.6 avec ceux de la littérature pour des échantillons d'AlPdMn, d'AlCuFe et d'AlPdRe.

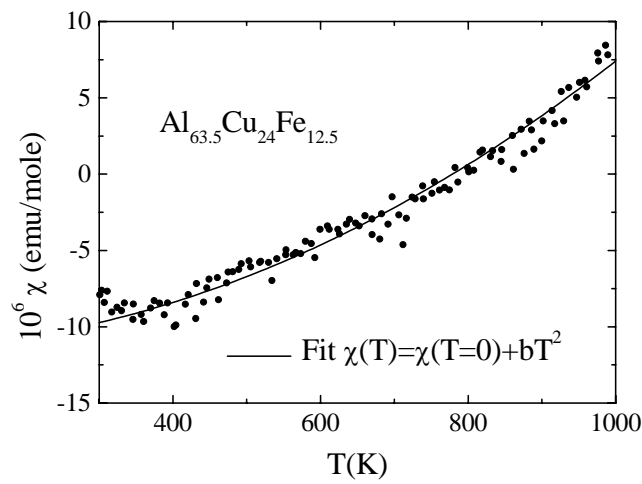


Figure III.34 : dépendance en  $T^2$  de la susceptibilité magnétique d'un approximant rhomboédrique de la phase AlCuFe

	$\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$ , 80% icosaédrique	$\text{Al}_{63.5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12.5}$ approximant
$b$ ( $10^{-13}$ emu./gK <sup>2</sup> )	3.4	4.8
$n''(E_F)$ (états/eV <sup>3</sup> at)	36	48

	$\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$ [Saito 1994]	$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ [Matsuo 1988]	$\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22.5}\text{Re}_{7.5}$ [Lin 1997]
$b$ ( $10^{-13}$ emu./gK <sup>2</sup> )	4.7	4.7	2.3 à 5.45
$n''(E_F)$ (états/eV <sup>3</sup> at)	55	46	33 à 78

Tableau III.6 : évaluation de la courbure du pseudogap au niveau de Fermi dans les systèmes AlPdMn, AlCuFe et AlPdRe d'après nos mesures de susceptibilité (tableau du haut) et d'après les mesures de susceptibilité de la littérature (tableau du bas).

On remarque immédiatement que toutes les valeurs de  $b$  et par conséquent de  $n''(E_F)$  sont très voisines. Par ailleurs, les valeurs de  $n''(E_F)$  extraites des courbes de susceptibilité sont proches de

celles que nous avons obtenues à partir des mesures de RMN en estimant  $n(E_F)$  à partir des mesures de chaleur spécifique (cf. tableau 5). Ces deux types de données sont donc compatibles dans l'hypothèse où elles sondent un pseudogap dans la DOS au niveau de Fermi. Notons que, en théorie, les variations de la DOS au niveau de Fermi doivent aussi avoir des effets sur l'évolution en température du déplacement de Knight qui est proportionnel à la susceptibilité de Pauli (cf. annexe). Cependant, le déplacement de Knight des échantillons d'AlCuFe et AlPdRe, est très petit (cf. chapitre II, section A.2.a) et s'il diminue effectivement quand la température diminue, l'évolution en température de cette diminution est impossible à évaluer avec précision dans la gamme de température que nous explorons.

En moyenne donc,  $n''(E_F)$  vaut environ 45 états/eV<sup>3</sup>at. On peut estimer grossièrement la largeur en énergie du pseudogap sondé en évaluant l'énergie  $E$  telle que  $n(E) = n(E_F) + n''(E_F)(E - E_F)^2 / 2$  soit égale à la densité d'états du Al métal ( $n(E_F)_{Al} = 0.44$  états/eVat). Ce critère est évidemment extrêmement grossier et les valeurs obtenues ne doivent être considérées que comme des ordres de grandeur. On trouve  $2|E - E_F|$  de l'ordre de 100 à 150 meV.

Cette estimation fait référence à une largeur plus étroite que celle correspondant à un pseudogap de Hume-Rothery (0.5 à 1 eV de large). Elle serait plus proche de la largeur des vallées de la structure fine mise en évidence par des calculs de structure de bandes. Ceci est illustré schématiquement sur la figure III.35 où est présentée la DOS calculée à partir d'un modèle d'approximant 1/1 dans le système Al-Cu-Fe [Trambly 1994]. Sur cette figure, deux puits paraboliques de largeur différente, représentatifs du pseudogap de Hume-Rothery d'une part et de la structure fine d'autre part, sont tracés. Le coefficient du terme quadratique de la parabole la plus étroite correspond à une valeur de 40 états/eVat en accord avec les résultats obtenus par RMN et mesures de susceptibilité.

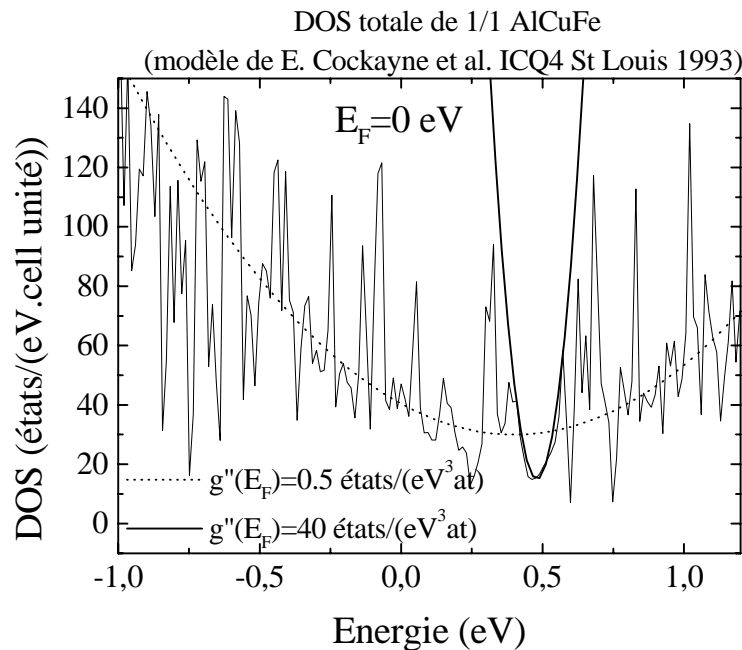


Figure III.35 : DOS calculée autour du niveau de Fermi [Trambly 1994]. Mise en évidence d'un ensemble denses de pics s'ajoutant au pseudogap de Hume-Rothery

## 4. Discussion

Nous venons d'établir qu'il est possible de décrire les variations en température de la susceptibilité magnétique et les déviations de  $1/T_1T$  par rapport à la loi de Korringa par la présence de variations rapides dans la DOS au voisinage du niveau de Fermi. Des valeurs compatibles de  $n''(E_F)$  ont été obtenues dans des échantillons quasicristallins ou approximants d'AlPdRe et d'AlCuFe (et d'AlPdMn d'après  $\chi(T)$ ).

Revenons à présent sur les résultats obtenus en RMN par d'autres auteurs. Galvilano et al. [1997] ont estimé le coefficient du terme en  $T^2$  de  $1/T_1T$  (cf. équation III.4) d'un échantillon d'Al<sub>70</sub>Pd<sub>21.4</sub>Re<sub>8.6</sub> à  $B \approx 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-2}$ , ce qui est compris entre les valeurs issues des deux analyses différentes de nos données. Hill et al. [1994] ont trouvé une valeur de  $n''(E_F)/n(E_F)$  comprise entre 500 et 1000 eV<sup>-2</sup> pour un échantillon d'Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Ru<sub>15</sub>, ce qui est compatible avec les valeurs de  $n''(E_F)/n(E_F)$  que nous avons obtenues pour AlPdRe qui a une densité d'états au niveau de Fermi voisine de celle de l'échantillon d'AlCuRu. Nos résultats sont donc qualitativement compatibles avec ceux de ces auteurs. Toutefois, Galvilano et al. [1997] observent un régime Korringa de 10 à 80 K dans AlPdRe contrairement à nous. Notons également que nos résultats ne peuvent pas être directement comparés aux résultats de Tang et al. [1997]. Ces auteurs ont en effet analysé différemment leur données, pour les échantillons quasicristallins d'AlCuFe, AlPdRe et AlCuRu, en approchant  $(TT_1)^{-1}$  par une loi en  $\sqrt{T}$  qui serait une conséquence d'une singularité de Van Hove à  $E_F$ . Néanmoins, leurs résultats sont compatibles avec une loi du type  $(T_1T)^{-1} = A(1 + BT^2)$  de 90 K à 400 K. Au delà, des déviations à cette loi apparaissent qui pourraient être attribuées à des termes d'ordre supérieur dans le développement de Sommerfeld (cf. annexe) ou bien à un changement de mécanisme de relaxation. De fait, Hill et al. [1994], qui ont effectué des mesures jusqu'à 1100 K, ont expliqué les déviations de  $(TT_1)^{-1}$  à la loi en  $T^2$  observées à partir de 500 K par un nouveau mécanisme de relaxation (quadrupolaire) attribué à des processus thermiquement activés.

Nous avons déjà souligné que nous n'avons pu mesurer de variations significatives du déplacement de Knight. Toutefois, Hill et al. [1994], qui ont travaillé à plus haute température, ont pu mettre en évidence une évolution du déplacement de Knight en fonction de la température dans un quasicristal d'AlCuRu de 300 K à 600 K et décrire celle-ci par une loi en  $T^2$ . Cette loi est conforme à l'équation A.2 de l'annexe et semble à nouveau une conséquence de la présence d'un pseudogap dans la DOS au niveau de Fermi.

Jusqu'à présent, j'ai présenté une étude des variations relatives de  $(TT_1)^{-1}$  dans les deux échantillons AlCuFe et AlPdRe. Or, les valeurs de  $T_1$  à 10 K que l'on peut grossièrement estimer pour



ces deux échantillons, en dépit des difficultés d'analyse de  $f \Phi$ , sont apparemment très voisines. A basse température l'influence des variations de la densité d'états au niveau de Fermi doit s'atténuer et on doit retrouver une relaxation de type Korringa. La valeur de  $T_1$  doit alors être inversement proportionnelle au carré de la DOS au niveau de Fermi c'est-à-dire environ 6 fois plus long au moins pour l'échantillon d'AlPdRe que pour celui d'AlCuFe. Cette contradiction pourrait provenir de l'existence d'un autre mécanisme de relaxation qui dominerait la relaxation par les électrons de conduction à basse température. Rappelons d'ailleurs que sous 40 K, les courbes de  $(T_1 T)^{-1}$  semblent s'écarter d'une loi en  $T^2$  (figure III.33) pour les deux échantillons que nous avons étudiés. Une interprétation possible de ce changement de régime de relaxation repose sur la relaxation quadrupolaire par des états tunnel qui est un processus dominant dans les verres isolants à basse température [Szeftel 1977]. De tels défauts ont effectivement été directement mis en évidence dans un quasicristal d'AlPdMn [Vernier 1993] par l'étude de la propagation d'ondes acoustiques et indirectement par des anomalies dans la chaleur spécifique et la conductivité thermique [Chernikov 1996]. La conséquence de cette hypothèse serait un changement de la nature de la relaxation sur la gamme de température des mesures. Ainsi, à basse température, la relaxation serait d'origine quadrupolaire avec des variations de  $1/T_1$  en  $T^{1+a}$ ,  $a$  variant de 0 à 1, et à haute température la relaxation serait dominée par les électrons de conduction à cause du terme en  $T^3$  du taux de relaxation. Notons que dans cette hypothèse, notre interprétation des variations de  $(T_1 T)^{-1}$  avec la température reste correcte à haute température. Toutefois, la valeur du coefficient  $B$  du terme en  $T^2$  de  $(T_1 T)^{-1}$  n'est plus tout à fait exacte.

On pourrait essayer de trancher sur la nature du mécanisme de relaxation par la forme de la relaxation qui est théoriquement différente dans le cas quadrupolaire (équations III.2 et III.3). Malheureusement, les courbes  $f(t)$  calculées suivant les deux hypothèses peuvent coïncider (avec des  $T_1$  différents). Un autre moyen de vérifier cette interprétation consisterait à mesurer le temps de relaxation des deux isotopes du Cu dans un quasicristal d'AlCuFe en champ magnétique fort puisque, suivant que la relaxation est magnétique ou quadrupolaire, le rapport des temps de relaxation diffère :

$T_1^{65} / T_1^{63} = \left( \frac{63Q}{65Q} \right)^2 = 1.14$  et  $T_1^{65} / T_1^{63} = \left( \frac{63\gamma}{65\gamma} \right)^2 = 0.87$  où l'exposant 63/65 correspond aux isotopes  $^{63}\text{Cu}$  et  $^{65}\text{Cu}$ . Cette expérience est prévue. Notons d'ailleurs que le rapport des  $T_1$  des deux isotopes a été mesuré à température ambiante où il vaut environ 0.9 [Tang 1997]. Cette valeur suggère que la relaxation est effectivement plutôt due aux électrons de conduction à cette température.

Un autre résultat des mesures de RMN et de susceptibilité est de montrer que tous les alliages quasicristallins de grande qualité structurale ont un creusement semblable de la DOS au niveau de Fermi ou que les différences éventuelles ne sont pas mesurables par ces techniques. Ainsi, la grande sensibilité des propriétés de transport des quasicristaux d'AlPdRe avec la préparation des échantillons ne semble pas attribuable à la présence d'une structure plus fine au voisinage de  $E_F$  puisque le creusement de la DOS au niveau de Fermi mesuré en RMN n'est pas plus étroit que pour les autres quasicristaux. Dans cette hypothèse en effet, de très faibles changements de stoechiométrie auraient pu faire suffisamment varier la position du niveau de Fermi pour qu'il passe d'un creux à un maximum de la structure fine. Il semble cependant que la RMN soit sensible à basse température au caractère particulier des quasicristaux d'AlPdRe par rapport aux autres quasicristaux "parfaits". Galvilano et al.

ont effectivement montré grâce à des mesures de RMN de 0.04 K à 300 K sur un échantillon d'AlPdRe que, en dessous de 10 K, un changement brutal du régime de relaxation nucléaire se produit qui conduit à la relation  $(T_1 T)^{-1} \propto T^{-0.69}$ . Ces auteurs ont expliqué ce comportement par un processus de localisation progressive des électrons de conduction lié à une transition métal-isolant.

L'analyse des variations de  $\chi$  et de  $(TT_1)^{-1}$  en fonction de la température présentée dans cette partie a permis, dans l'hypothèse où elles sont dues à la présence d'un pseudogap au niveau de Fermi, d'estimer la largeur de celui-ci. Les résultats de cette estimation semblent montrer que les deux techniques sondent une structure plus étroite qu'un pseudogap de type Hume-Rothery. Revenons alors aux résultats des mesures en spectroscopie tunnel. Lors d'une première expérience [Davidov 1996], un pseudogap étroit (50 meV de large environ) variant comme  $(\varepsilon - E_F)^2$  avait été trouvé. Ces résultats semblaient compatibles avec nos mesures de  $n''(E_F)$ . Cependant, les variations de la densité d'états électroniques au voisinage de  $E_F$ , mesurées au cours d'une expérience plus récente avec une meilleure résolution en énergie [Delahaye, Berger, Schaub, communication privée], semblaient plutôt suivre la forme analytique :  $n(\varepsilon) = n(E_F) + |\varepsilon - E_F|^{1/2}$ . Dans ce cas, les variations de  $\chi$  et de  $(TT_1)^{-1}$  ne peuvent clairement pas être en  $T^2$ ! En interprétant ces mêmes variations de  $(TT_1)^{-1}$  comme la signature d'une singularité de Van Hove dans  $n(\varepsilon)$ , Tang et al. ont, semble-t-il, réussi à analyser leurs données de relaxation nucléaire au dessus de 90 K. Notons toutefois que dans cette analyse, le  $T_1$  attendu à 10 K est un ordre de grandeur plus long que celui mesuré. Il faut donc qu'il existe à basse température un autre mécanisme de relaxation que les électrons de conduction. Il restait, en faveur d'un pseudogap parabolique, les nombreuses évidences de la variation de  $\chi$  avec  $T^2$ , obtenues par nos mesures et répertoriées dans la littérature. Nous venons cependant très récemment de mesurer la susceptibilité d'un échantillon d'AlPdRe de 5 K à 700 K et nous avons obtenu une dépendance linéaire avec la température! En définitif, si nos mesures confirment bien la présence d'un pseudogap dans la DOS au niveau de Fermi, la question de sa nature (Hume-Rothery, singularité de Van Hove, structure fine) n'est pas entièrement résolue et des travaux supplémentaires sont nécessaires.

## Résumé

La première partie (A) de ce chapitre était dédiée à l'étude du magnétisme des quasicristaux et phases approximantes d'AlMn et d'AlPdMn. Nous avons tout d'abord rappelé les résultats admis sur ce sujet avant le début de ce travail : présence d'un moment magnétique sur une faible fraction des atomes de Mn (quelques %), susceptibilité suivant une loi de type Curie-Weiss, transition magnétique verre de spins à basse température, similarité des comportements magnétiques pour les alliages d'AlMn et d'AlPdMn.

Nous avons tenté de poursuivre ces travaux en nous intéressant à l'origine de ces atomes magnétiques et en essayant en particulier d'établir quels sont les sites qui favorisent l'apparition du magnétisme. Ce lien entre structure atomique et magnétisme n'était possible que dans une phase cristalline. Nous avons donc cherché une phase approximante présentant des propriétés magnétiques voisines de celles des quasicristaux. La phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn, l'une des seules phases magnétiques parmi les approximants des quasicristaux d'AlMn, a paru une excellente candidate pour cette étude. Sa structure est connue et peut être décrite par des arrangements d'unités icosaédriques, les atomes de Mn étant presque tous au centre de ces unités. Seul un site de Mn, noté Mn(1), n'est pas entouré de 12 atomes formant un icosaèdre mais a une coordinence moins élevée. Enfin une substitution isomorphe Mn/Cr est possible dans cette phase

Avant de nous lancer dans les mesures d'aimantation, nous avons voulu vérifier que ces atomes de Mn magnétiques en si faible proportion, n'étaient pas associés à des défauts structuraux dans cette phase, ni dans les quasicristaux. Nous avons dans ce but effectué des expériences de RMN sur les noyaux de <sup>27</sup>Al et de <sup>55</sup>Mn. Ces mesures ont montré qu'il existe des atomes de Mn non magnétiques (observation d'une raie de résonance du Mn) et également des atomes de Mn présentant un moment magnétique répartis d'une manière homogène dans la structure (produisant un élargissement des raies de résonance du Al et du Mn quand la température diminue).

Les mesures d'aimantation en fonction de la température et du rapport Cr/Mn, c'est-à-dire, sachant que le Cr est non magnétique, en fonction du nombre d'atomes magnétiques, ont montré le comportement d'alliages dilués de ces phases. Les variations en température de la susceptibilité ont été interprétées dans le cadre de la théorie de Kondo. L'analyse quantitative de ces résultats dans la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn a enfin permis d'évaluer le nombre d'atomes magnétiques. Celui-ci s'est trouvé correspondre au nombre de Mn occupant les sites Mn(1) indiquant que ce site a de bonnes chances d'être responsable du magnétisme de cette phase.

Ces résultats ont finalement été confrontés avec succès à l'étude théorique du magnétisme des quasicristaux et phases approximantes d'AlMn menée par G. Trambly et D. Mayou. Ces travaux ont en effet établi que le pseudogap dans la DOS au niveau de Fermi ou encore les corrélations de paires Mn/Mn à moyenne distance bloquent l'apparition d'un moment magnétique sur la majorité des atomes de Mn dans ces phases, sauf éventuellement pour un petit nombre d'entre eux tel le site Mn(1) de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn.

La seconde partie de ce chapitre avait pour point de départ l'analyse des variations de la susceptibilité des phases quasicristallines d'AlPdMn à plus haute température. Nous avons observé une augmentation de la susceptibilité avec la température, de 300 K à la fusion de l'alliage. Ce comportement peut être

attribué à la présence d'un pseudogap dans DOS au niveau de Fermi. Ces variations de  $\chi$  sont en effet observées dans tous les quasicristaux présentant une forte réduction de la DOS à  $E_F$ . Si l'interprétation de ces anomalies de la susceptibilité est exacte, des variations en température inhabituelles du taux de relaxation de l'aimantation nucléaire mesuré en RMN étaient attendues. Nous avons donc mesuré la relaxation de  $^{27}\text{Al}$  dans deux échantillons d'AlPdRe et d'AlCuFe (la présence de moments localisés dans l'échantillon d'AlPdMn gênant notre étude) et effectivement observé des déviations importantes à la loi de Korringa d'ordinaire vérifiée dans les métaux. Ces déviations ont à nouveau pu être interprétées comme des signatures de la présence d'un pseudogap dans la DOS à  $E_F$ . De plus, elles ont permis d'évaluer la courbure de ce pseudogap et donné des valeurs en accord avec les mesures de susceptibilité. Cette courbure serait plutôt compatible avec la présence d'une structure fine (vallées étroites "paraboliques") dans la DOS prédite par les calculs de structure de bandes. Cependant, il semble que certains résultats de la littérature concernant des mesures de RMN ou de spectroscopie tunnel suggèrent plutôt la présence d'une singularité de la DOS à  $E_F$ . Des études complémentaires sont envisagées pour trancher cette question en particulier en testant la nature de la relaxation nucléaire à basse température.

# **IV. Étude des liquides d'AlPdMn, AlMn et AlMnCr, précurseurs de phases quasicristallines**

*A. Présentation de l'étude des liquides*

*B. Analyse du magnétisme*

*C. Analyse de la structure*

*D. Bilan sur le magnétisme; lien avec l'ordre local?*

## A. Présentation de l'étude des liquides

Ce chapitre est dédié à l'étude des liquides d'AlPdMn et d'AlMn(Cr) (présentant une substitution Mn/Cr éventuelle) donnant des phases quasicristallines et approximantes en cristallisation primaire. Dans la section présente, après une description des différents échantillons étudiés, l'environnement expérimental des mesures de diffusion de neutrons est présenté ainsi que la manière dont sont corrigés les spectres obtenus. Dans la partie suivante, l'observation des tendances générales de ces spectres pour les différents échantillons permet de dégager la problématique du chapitre. Ainsi, le signal à petit vecteur de diffusion semble la signature d'un comportement magnétique inattendu alors que le facteur de structure à moyen et grand vecteur de diffusion fournit des renseignements sur la nature de l'ordre local dans le liquide et sur l'évolution en température de la structure des liquides.

### 1. Présentation des échantillons

Comme nous venons de le rappeler, l'un des objectifs de ce travail est d'étudier l'ordre local des liquides avec l'idée sous-jacente que les liquides précurseurs de phases quasicristallines sont de bons candidats pour posséder un ordre icosaédrique marqué. La composition des échantillons a donc été choisie sur la nappe liquidus du diagramme de phase de façon à ce qu'ils donnent principalement de la phase icosaédrique ou approximante en cristallisation primaire. Les échantillons ont été élaborés par H. Klein et M. Audier au LTPCM (Grenoble). Les alliages, obtenus par fusion des éléments purs en lévitation dans un four à induction à creuset de cuivre sous atmosphère contrôlée d'argon, ont été coulés dans une lingotière en cuivre refroidie [Klein 1997]. Les échantillons polycristallins résultants se présentent sous la forme de barreaux de 8 ou 9 mm de diamètre et d'environ 50 mm de haut.

Une caractéristique de la solidification des phases icosaédriques et approximantes des systèmes AlPdMn et AlMn(Cr) est que la composition du solide résultant diffère de celle du liquide dont il est issu. La fusion est non-congruente et s'étend sur plusieurs centaines de degrés. Elle débute à une température que nous noterons  $T_E$  car elle correspond dans notre cas à la fusion d'un eutectique riche en Al et elle se termine à une température  $T_L$ . Entre ces deux températures, l'échantillon est un mélange de phases solide et liquide. Les échantillons solides sont donc constitués de différentes phases. L'identification de ces phases a été réalisée par H. Klein et M. Audier par des méthodes d'analyse thermique différentielle et en diffraction X ou électronique. Les caractéristiques des alliages étudiés dans les systèmes AlPdMn et AlMn(Cr) sont détaillées ci-dessous.

#### AlPdMn

Nous avons étudié 5 échantillons du système AlPdMn avec des concentrations en Mn différentes. La composition des échantillons (cf. tableau IV.1) a été déterminée d'après le diagramme de phase [Audier 1993, Klein 1997] (cf. figure IV.1). Ainsi, le produit de cristallisation

primaire des deux échantillons les plus concentrés en Mn est la phase icosaédrique Al(68 à 69.5)Pd(20.3 à 23.2)Mn(8 à 10.2). Les trois autres échantillons forment la phase approximante  $\xi'$  Al(73 à 74)Pd(21.6 à 23)Mn(4 à 4.4) en cristallisation primaire. Tous ces échantillons contiennent également de la phase approximante R (Al<sub>78.6</sub>Pd<sub>5.7</sub>Mn<sub>15.6</sub>) et un eutectique (Al/ $\xi'$ /R) riche en Al. Un échantillon binaire AlPd, dont le rapport Al/Pd est similaire à celui des alliages ternaires, a également été étudié. Il contient surtout de la phase orthorhombique Al<sub>3</sub>Pd pratiquement isomorphe à la phase  $\xi'$ -AlPdMn [Matsuo 1994].

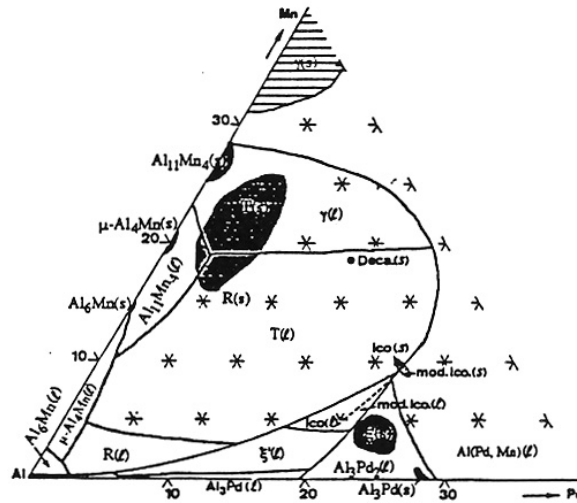


Figure IV.1 : projection liquidus du système AlPdMn [Klein 1997].

*l* et *s* indiquent les états liquides et solides. Deca et Ico sont les phases quasicristallines, R, T,  $\xi'$  des phases approximantes

Des mesures d'aimantation ont été menées sur tous ces échantillons de 300 K à 1300 K. La plupart d'entre eux ont aussi été étudiés en diffusion de neutrons ce qui est mentionné dans le tableau récapitulatif IV.1. Pour mémoire, la température de fusion de ces alliages, c'est-à-dire la température de fusion de l'eutectique associé, est de  $T_E = 890 \pm 5$  K pour les AlPdMn et  $T_E = 888$  K pour Al<sub>81</sub>Pd<sub>19</sub>.

échantillons	spectromètres utilisés, gamme de température	$T_L$ (K)	phases solides associées
Al <sub>81</sub> Pd <sub>19</sub>	7C2, [823, 1373K]	1050	o-Al <sub>3</sub> Pd, eutectique
Al <sub>79.1</sub> Pd <sub>19.2</sub> Mn <sub>1.7</sub>		1125	$\xi'$ , R, eutectique
Al <sub>76.5</sub> Pd <sub>20</sub> Mn <sub>3.5</sub>	7C2, [600, 1273K]	1118	$\xi'$ , R, eutectique
Al <sub>79.8</sub> Pd <sub>16.6</sub> Mn <sub>3.6</sub>		1096	$\xi'$ , R, eutectique
Al <sub>77</sub> Pd <sub>18</sub> Mn <sub>5</sub>	7C2, [300, 1273K]	1122	10% icosaédrique, 60% $\xi'$ , R, eutectique
Al <sub>72.1</sub> Pd <sub>20.7</sub> Mn <sub>7.2</sub>	7C2, [673, 1773K] D4B, [1123, 1923K] D7, 300 K et 1170 K	1160	60 % icosaédrique, $\xi'$ , R, eutectique

Tableau IV.1 : caractéristiques des échantillons d'AlPdMn et d'AlPd

L'intérêt de ce système, qui peut paraître compliqué car il concerne des alliages ternaires, réside dans le fait qu'il donne des phases icosédriques parfaites du point de vue structural et stables. On s'attend donc à ce que l'ordre icosédrique soit particulièrement marqué dans les liquides précurseurs de ces phases. Les échantillons étudiés et le type d'expériences de diffusion de neutrons réalisées sont indiqués dans le tableau ci-dessous. Les caractéristiques des spectromètres seront détaillées dans la suite de ce chapitre.

### $Al_{12}Mn$

Nous avons également étudié par des mesures d'aimantation et de diffusion neutronique (spectromètres 7C2 et D7) un liquide d' $Al_{92.3}Mn_{7.7}$  dans les gammes de températures respectives [300, 1300 K] et [893, 1683 K]. La composition de cet alliage correspond à celle de la phase cubique  $Al_{12}Mn$  qui se forme à une température inférieure à 773 K par une réaction en phase solide entre la phase  $Al_6Mn$  et une solution solide  $Al(Mn)$ . Cependant, le produit de cristallisation primaire du liquide à cette composition n'est pas la phase  $Al_{12}Mn$  mais la phase approximante  $\mu$ - $Al_4Mn$ . L'intérêt de cette phase est qu'elle a une concentration en Mn voisine de celle de l'échantillon d'AlPdMn le plus concentré en Mn ce qui devrait permettre de comparer les deux systèmes et en particulier d'évaluer l'influence du Pd sur les propriétés magnétiques. De plus, la composition de cet alliage est compatible avec un modèle structural très simple dans l'hypothèse où le liquide est composé d'agrégats icosédriques similaires à ceux existant dans la phase solide correspondante. En effet, sa stoechiométrie permet de placer tous les atomes de Mn au centre d'icosaèdres d'Al. Ce modèle sera testé par des simulations du facteur de structure exposées à la section C

### $Al_{88.5}(Mn_xCr_{1-x})_{11.5}$

Enfin, nous avons commencé à analyser les résultats de mesures d'aimantation [300, 1300 K] et de mesures en diffusion neutronique (à une température de 1343 K supérieure à  $T_L$ ) de 5 échantillons du système  $Al_{88.5}(Mn_xCr_{1-x})_{11.5}$ . Ces échantillons ont la même concentration totale en atomes de transition (Mn et Cr) égale à 11.5 %. En revanche, le rapport Cr/Mn varie d'un échantillon à l'autre : x vaut 1, 0.754, 0.494, 0.246, et 0 pour les différents échantillons dont les températures de liquidus sont respectivement  $T_L=1169, 1253, 1278, 1288, 1295$  K. La cristallisation primaire de ces échantillons donne lieu à environ 80% de phase  $\mu$ - $Al_4(Mn_xCr_{1-x})$  et le reste est composé de phases  $Al_6Mn$ ,  $Al_7Cr$  et d'un eutectique. Les propriétés magnétiques et la structure en arrangement d'agrégats icosédriques des alliages  $\mu$ - $Al_4(Mn_xCr_{1-x})$  ont fait l'objet de la section A du chapitre III. A ce stade, nous avons souligné la propriété de substitution isomorphique Cr/Mn de cet alliage. Cette propriété, si elle reste vérifiée dans l'état liquide, est extrêmement intéressante pour l'étude de la structure des liquides. En effet, sachant que les longueurs de diffusion du Mn et du Cr sont quasiment opposées (cf. tableau IV.2), il devrait exister un bon contraste entre les facteurs de structure des différents échantillons permettant d'extraire les fonctions de distribution de paires partielles. Cette méthode d'analyse de la structure des liquides a déjà été appliquée à des liquides d' $Al_{80}Mn_{20}$  où le Mn était substitué par un mélange



équiatomique FeCr [Maret 1989, 1991]. Enfin, nous avons trouvé que le Cr est moins magnétique que le Mn dans ces liquides ce qui permet d'étudier l'évolution du magnétisme en fonction du rapport Cr/Mn.

## 2. Environnement expérimental des expériences de diffusion neutronique et traitement des spectres

Ce chapitre est basé en majeure partie sur l'analyse des sections efficaces différentielles obtenues lors d'expériences de diffusion neutronique. Le formalisme adapté à ces techniques a été introduit dans la section B du chapitre II. Dans cette partie, nous allons exposer plus en détails l'aspect expérimental de ce travail c'est-à-dire la description des spectromètres et les outils nécessaires pour corriger les spectres mesurés.

### *Spectromètres*

Nous avons effectué une série d'expériences sur les spectromètres 7C2 au Laboratoire Léon Brillouin (CE-Saclay) et D4B à l'Institut Laue Langevin (Grenoble). Ces deux spectromètres utilisent une source chaude de neutrons (thermalisés par un bloc de graphite, à 1100 °C au LLB et à 1700 °C à l'ILL). Le faisceau est collimaté puis une longueur d'onde est sélectionnée par un monochromateur. Dans les deux cas, nous avons utilisé un monochromateur Cu(111) qui ne diffracte que les neutrons ayant une longueur d'onde d'environ 0.7 Å. Le faisceau de neutrons monochromatiques est alors diffusé par l'échantillon. Les neutrons sont ensuite détectés dans le plan horizontal contenant le faisceau incident (cf. figure IV.2).

Dans le cas du spectromètre 7C2, les neutrons sont collectés par un multidétecteur au trifluorure de bore BF<sub>3</sub>, enrichi en <sup>10</sup>B, sous 1 atm. Le domaine angulaire utilisable est de 128 ° (640 cellules avec un pas de 0.2 °) et la gamme de vecteur de diffusion  $Q$  accessible est [0.5, 16 Å<sup>-1</sup>]. Notons que la détermination de la longueur d'onde et de l'origine angulaire du multidétecteur est donnée par l'analyse des positions des pics de Bragg d'un spectre de référence de poudre de Nickel. Le processus de détection se fait par capture des neutrons et réactions nucléaires produisant des particules ionisées, elles-mêmes détectées par des électrodes verticales (compteur proportionnel). La loi d'efficacité du détecteur est de la forme :

$$\varepsilon(k') = 1 - \exp\{-\mu(k')L\}$$

avec L la profondeur de détection et  $\mu(k') = \frac{N_a T_0 P}{V_0 T P_0} \sigma_a(k) \frac{k}{k'}$

où  $N_a$  est le nombre d'Avogadro, ( $P_0, V_0, T_0$ ) sont les conditions normales du gaz parfait, (P,T) la pression de remplissage et la température du détecteur et  $\sigma_a$  la section efficace d'absorption.

Le spectromètre D4B est très semblable mis à part que la détection des neutrons est assurée par deux détecteurs mobiles de 64 cellules chacun remplis d'<sup>3</sup>He sous 14.5 bar pour le premier détecteur et 12.5 bar pour le second détecteur. La distance des deux détecteurs à l'échantillon est différente : 1.5 m pour le détecteur aux petits angles et 0.75 m pour celui aux grands angles, ce qui explique que la statistique soit meilleure sur la deuxième partie des spectres. Le domaine angulaire couvert par les deux détecteurs est de 1.45 à 140 °. La géométrie de nos expériences (présence du four) ne nous a cependant pas permis de faire des mesures à des angles supérieurs à

100 °, c'est-à-dire pour des vecteurs de diffusion supérieurs à  $13.7 \text{ \AA}^{-1}$ . Par contre, nous avons pu obtenir des renseignements à plus petits vecteurs de diffusion (à partir de  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ). Enfin, il y a environ 4 fois plus de flux à l'ILL qu'au LLB ce qui nous a permis d'obtenir une meilleure statistique.

*Environnement expérimental*

Dans toutes les expériences, les échantillons sous forme cylindrique, de hauteur environ 5 cm et de diamètre 0.9 cm, sont placés dans des porte-échantillons en saphir fermés par un bouchon également en saphir. Le choix de la nature du porte-échantillon a été imposé par la grande réactivité des alliages liquides AlPdMn et AlMn avec tout autre type de matériau. L'absence de réaction a été confirmée durant nos expériences par le fait que le saphir n'a jamais été attaqué.

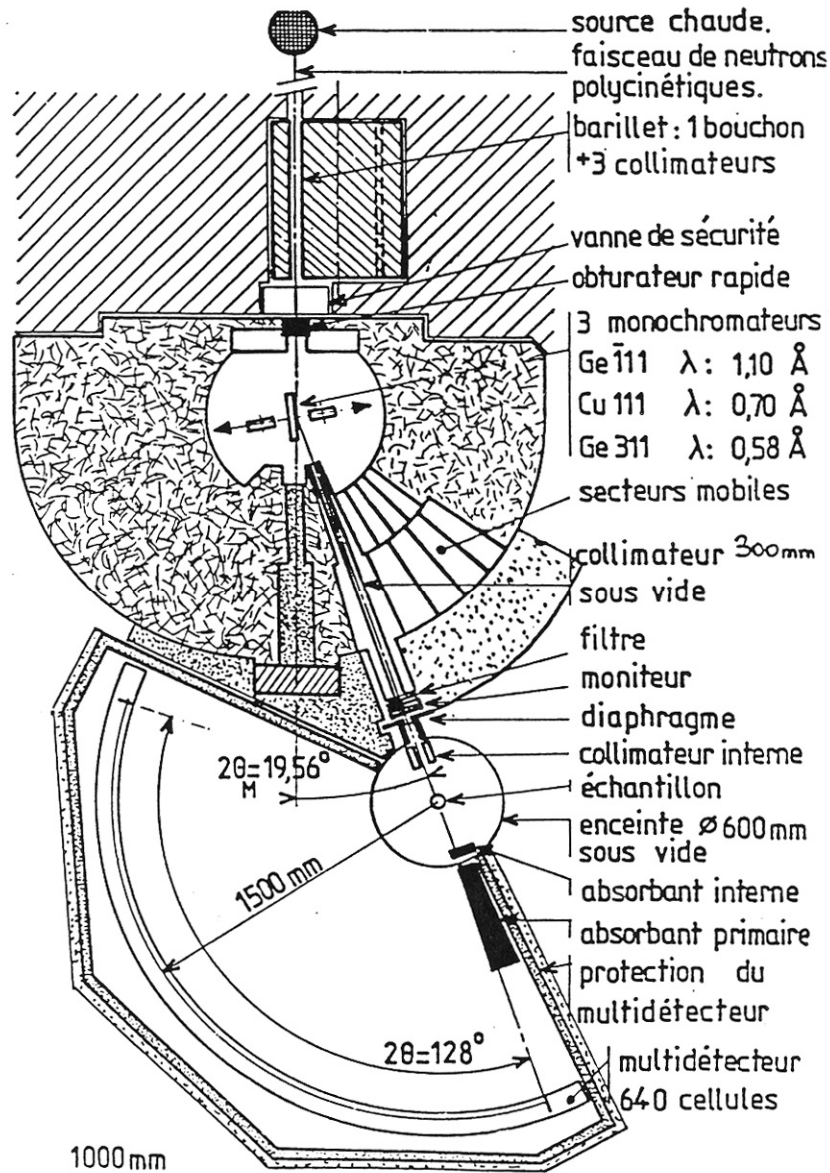


Figure IV.2 : Schéma du spectromètre 7C2 au LLB

Sur 7C2, l'ensemble échantillon et porte-échantillon était placé dans un four constitué par un resistor cylindrique en vanadium conçu et réalisé par J. P. Ambroise au LLB. Le choix du vanadium, en feuille de faible épaisseur, s'explique par le fait que cet élément diffuse d'une manière isotrope. Enfin, les expériences ont été menées dans une enceinte à vide à des pressions inférieures à  $10^{-5}$  mbar. Les mesures de température étaient effectuées à l'aide de thermocouples CrAl pour des températures inférieures à 1300 K et de thermocouples WRe pour les températures supérieures. L'emploi de ce four s'est révélé impossible au dessus de 1500 K à cause de l'évaporation du vanadium.

Sur D4B, un four spécialement conçu pour les très hautes températures [Blétry 1984] a été utilisé. Le résistor et les écrans sont constitués de feuilles de tungstène. Des ouvertures réalisées dans le résistor sur le passage du faisceau incident permettent de minimiser la contribution du four à soustraire des mesures. Les températures ont été mesurées avec un pyromètre optique à deux couleurs. Ce dispositif nous a permis d'atteindre des températures proches de 2000 K.

### Traitement des spectres

Avant la mesure proprement dite de l'échantillon, l'enceinte vide, le four vide puis le porte-échantillon vide dans le four doivent être mesurés. Le porte-échantillon en saphir doit être orienté par rapport au faisceau incident autour de son axe vertical afin de minimiser la présence de pics de Bragg du monocristal au niveau du détecteur. Une fois une orientation satisfaisante trouvée, il est alors mesuré aux différentes températures prévues pour l'échantillon. La diffusion de l'enceinte vide et du four sont quant à elles indépendantes de la température. Tous les spectres bruts sont corrigés de l'efficacité des cellules.

Pour obtenir la diffusion de l'échantillon, il faut soustraire la contribution de l'environnement de l'échantillon (enceinte vide, four vide, porte-échantillon vide) à l'intensité mesurée en présence de celui-ci. Cette opération n'est pas triviale car la diffusion de chaque élément dans le faisceau de neutrons est modifiée par la présence des autres éléments du montage expérimental. Ce problème a été théoriquement résolu pour un échantillon dans un porte-échantillon cylindrique par Paalman et Pings [1962]. Nous avons pu calculer de même l'intensité diffusée par un échantillon cylindrique en fonction des intensités diffusées par les différents éléments du montage progressivement mis en présence, c'est-à-dire dans notre cas par l'enceinte vide, le four vide, le saphir vide dans le four et l'échantillon dans le porte-échantillon, en tenant compte des absorptions respectives de tous ces éléments. Nous avons choisi une méthode plus simple pour corriger les spectres mesurés qui consiste à soustraire le spectre de saphir vide multiplié par un coefficient  $a$  constant et indépendant de la température et le spectre du four multiplié par  $1-a$  (i.e. la totalité du four est soustraite). Ce coefficient  $a$  est choisi de façon à ce que les singularités issues de la diffusion du saphir ne soient plus visibles. En moyenne, ce coefficient valait entre 0.92 et 0.95 pour les différents échantillons. C'est une approximation car les calculs de Paalman et Pings donnent des coefficients légèrement dépendants du vecteur de diffusion  $Q$ . Nous avons néanmoins vérifié que notre méthode de correction et la correction de Paalman et Pings donnaient à peu près les mêmes résultats moyennant la prise en compte de la section efficace totale (absorption plus diffusion) dans le calcul de la transmission des différents éléments. En tout état de cause, le petit écart trouvé entre les deux corrections ne perturbe pas

l'évaluation du magnétisme à petit vecteur de diffusion ni l'exploitation des courbes pour l'étude de l'ordre local.

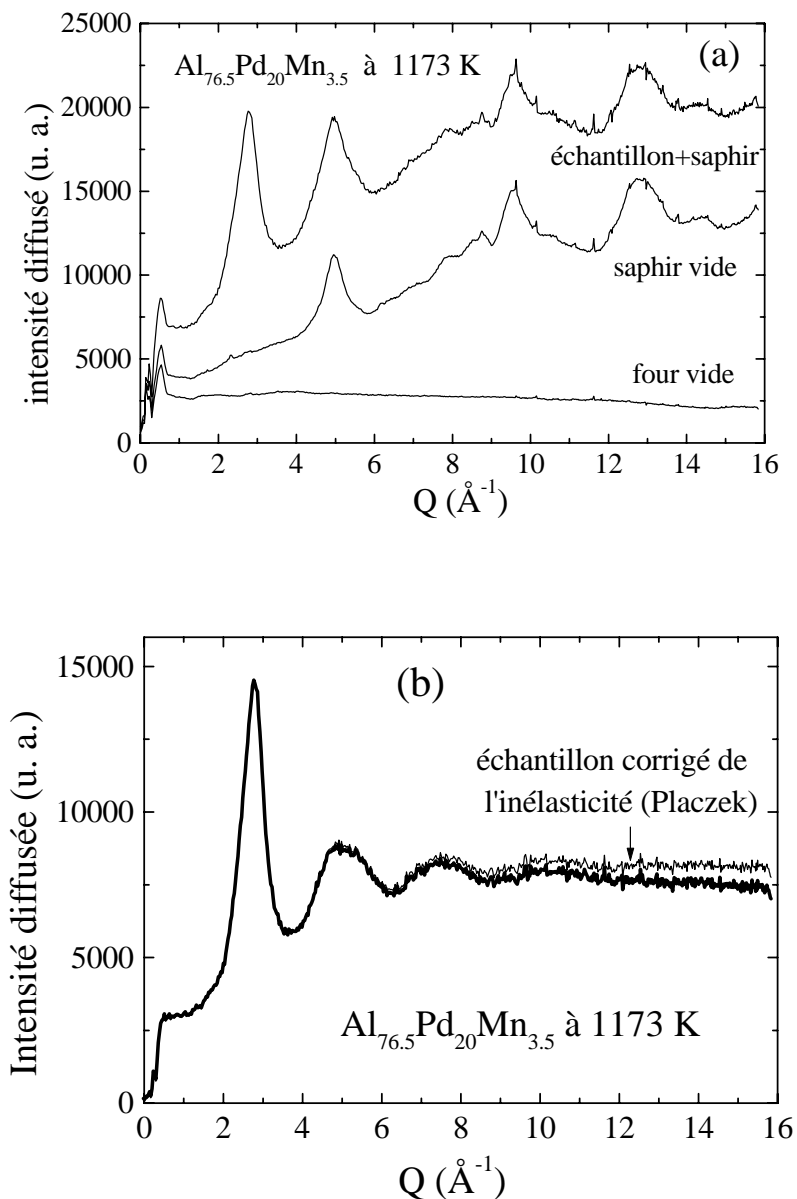


Figure IV.3 : (a) Sections efficaces différentielles du four vide, du porte-échantillon vide dans le four et de l'échantillon dans le porte échantillon.

(b) Résultat de la soustraction de la diffusion de l'environnement de l'échantillon : section efficace différentielle de l'échantillon seul (en gras). Effet de la correction de Placzek (en trait fin)

La difficulté de ces mesures est liée à la nature monocristalline du porte-échantillon et au fait que, même hors zone de pics de Bragg, il diffuse à peu près autant que l'échantillon (cf. figure IV.3.a). De plus, si le saphir bouge un peu au cours de l'expérience, ou lors de l'introduction de l'échantillon, des pics de Bragg peuvent apparaître et fausser la mesure. En pratique, il est quasiment impossible de trouver une zone où aucune contamination par les réflexions de Bragg n'est détectée à cause de la faible résolution. Pour tester la validité de la soustraction du saphir, un

échantillon ( $\text{Al}_{81}\text{Pd}_{19}$ ) a été mesuré sur 7C2 dans un porte-échantillon en vanadium et dans un porte-échantillon en saphir de 300 K jusque 723 K. Un bon accord a été obtenu entre les deux séries de mesures.

Une fois la diffusion de l'échantillon extraite du spectre mesuré, les spectres expérimentaux ont été corrigés du terme de diffusion inélastique, puis de la diffusion multiple.

La première de ces opérations consiste à corriger les spectres mesurés des écarts à l'approximation statique provoqués par les transferts d'énergie entre les neutrons incidents et les noyaux-cibles. Ces écarts ont été calculés par Yarnell et al. [1973] en s'inspirant de la méthode de Placzek [1952] et en prenant en compte la variation de l'efficacité du détecteur avec l'énergie des neutrons. Dans le formalisme de Van Hove utilisé par les auteurs (cf. section II.B), la section efficace différentielle cohérente se déduit du facteur de structure dynamique  $S(\vec{k}, \omega)$  par intégration de cette dernière quantité sur l'énergie :

$$\left( \frac{d\sigma_{coh}}{d\Omega} \right)_{eff} = b_c^2 \int_{-\omega_{Max}}^{\omega_{max}} \varepsilon(\vec{k}') \left( \frac{k'}{k} \right) S(\vec{Q}, \omega) d\omega$$

où  $\varepsilon(\vec{k}')$  est l'efficacité du détecteur.

$\hbar\omega_{Max}$  est l'énergie donnée par le système diffusant aux neutrons. Elle est de l'ordre de  $k_B T$ . La correction de Placzek tient compte du fait que l'intégration est limitée par l'énergie des neutrons incidents  $\hbar\omega_{max} = \hbar^2 k^2 / 2m$ , que l'efficacité du détecteur dépend de l'énergie, et que les mesures sont réalisées à angle  $2\theta$  constant et non pas à vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  constant. La méthode consiste à développer  $S(\vec{k}, \omega)$  en série de Taylor au second ordre autour de  $Q = 2k \sin \theta$  (vecteur de diffusion sans transfert d'énergie).

En tenant compte de l'effet de recul des noyaux, on obtient :

$$\left( \frac{\partial \sigma_{coh}}{\partial \Omega} \right)_{eff} = \varepsilon_0 b_c^2 \left( S(\vec{Q}) + A - 4B \sin^2 \theta \right)$$

avec  $A = \frac{m}{2M} \frac{k_B T}{\varepsilon_0}$ ,  $B = \frac{m}{M} \left( C_1 - C_3 \frac{k_B T^2}{\varepsilon_0} \right)$  où les coefficients  $C_1$  et  $C_3$  dépendent uniquement

de  $k$  et des dérivées  $\varepsilon_n = \left( \frac{\partial^n \varepsilon}{\partial k^n} \right)_k$  de l'efficacité du détecteur.

Un calcul similaire donne l'expression de la section efficace différentielle incohérente :

$$\left( \frac{\partial \sigma_{inc}}{\partial \Omega} \right)_{eff} = \varepsilon_0 b_{inc}^2 (1 + A - 4B \sin^2 \theta)$$

En pratique, cette correction, qui ne dépend que de la température, de la masse atomique des noyaux et de l'efficacité du détecteur, a pour effet de redresser à l'horizontale la pente des spectres mesurés à grands vecteurs de diffusion (cf. figure IV.3.b).

Lors du traitement des spectres expérimentaux, il faut également tenir compte de l'effet de la diffusion multiple. Cette correction peut être faite analytiquement en suivant le calcul de Blech et Averbach [1965]. Ces auteurs ont montré que dans le cas d'échantillons cylindriques, la section

efficace correspondant à des processus de diffusion multiple,  $\sigma_m$ , s'écrit en fonction de la section efficace de diffusion totale,  $\sigma_s$ , résultant des neutrons ayant été diffusés une seule fois par l'échantillon:

$$\sigma_m = \sigma_s \left( \frac{\sigma_s}{\sigma_t} \delta \right) / \left( 1 - \frac{\sigma_s}{\sigma_t} \delta \right)$$

Dans l'expression ci-dessus,  $\sigma_t$  est la section efficace totale c'est-à-dire la somme de  $\sigma_s$  et de  $\sigma_a$  la section efficace d'absorption.  $\delta$  est un terme complexe, calculé numériquement [Blech 1965], qui prend en compte la géométrie de l'échantillon et son coefficient de transmission.

Schématiquement, le phénomène de diffusion multiple peut avoir deux effets opposés sur la section efficace mesurée. Il peut, d'une part, réduire ce signal car certains neutrons qui ont été diffusés une première fois par l'échantillon dans la direction du détecteur sont rediffusés en dehors et ne seront pas détectés. D'autre part, il peut y avoir augmentation du signal mesuré par l'effet des neutrons qui, diffusés une première fois en dehors de la direction du détecteur, peuvent être rediffusés dans l'angle solide du détecteur. Dans le cas de nos expériences, les échantillons, de forme cylindrique, ont une hauteur beaucoup plus grande que leur diamètre et, de ce fait, beaucoup plus de neutrons sont concernés par le deuxième processus que par le premier. En conséquence, le phénomène de diffusion multiple rajoute simplement du signal dans l'espace couvert par le multidétecteur. La correction consiste donc simplement à soustraire à l'intensité mesurée,  $I$ , la fraction de signal due aux phénomènes de diffusion multiple :

$$I_{cor}(Q) = I(Q) - \frac{\sigma_m}{\sigma_m + \sigma_s} \langle I(Q \rightarrow \infty) \rangle = I(Q) - \frac{\sigma_s}{\sigma_t} \delta \langle I(Q \rightarrow \infty) \rangle$$

avec  $I_{cor}(Q)$  l'intensité diffusée corrigée de la diffusion multiple et  $\langle I(Q \rightarrow \infty) \rangle$  la valeur asymptotique à grand vecteur de diffusion des spectres expérimentaux. L'amplitude de la correction i.e. le terme  $\frac{\sigma_s}{\sigma_t} \delta$  vaut entre 4 et 6% de la valeur asymptotique pour les échantillons étudiés

La dernière étape du traitement des spectres consiste à exprimer les intensités en barns. Nous avons calculé un coefficient de normalisation en mesurant un barreau de vanadium de même géométrie et ayant le même pouvoir diffusant que l'échantillon. En appliquant ce coefficient de normalisation à la valeur asymptotique à grand Q des spectres expérimentaux corrigés, nous avons effectivement retrouvé à quelques % près la valeur théorique de la section efficace de diffusion totale égale à  $\sigma_s = 4\pi \langle b^2 \rangle + \sigma_i$  où  $\sigma_i$  est le terme d'incohérent intrinsèque (cf. section B.1 du chapitre II). Ce résultat a entériné les corrections précédentes. Aussi, dans la suite, nous avons simplement ramené l'asymptote des spectres à cette valeur théorique en barns.

	Al	Pd	Mn	Cr
$\bar{b}$ ( $10^{-12}$ cm)	0.3449	0.591	-0.373	0.3635
$\sigma_i$ (barn)	0.0085	0.093	0.402	1.8
$\sigma_a$ (barn) à $\lambda=0.7\text{\AA}$	0.09	2.68	5.17	1.2

Tableau IV.2 : longueurs de diffusion et sections efficaces incohérentes intrinsèques pour les différents éléments concernés dans cette étude [Sears 1984]. Il est à noter que la section efficace incohérente du Pd n'est pas connue avec précision.

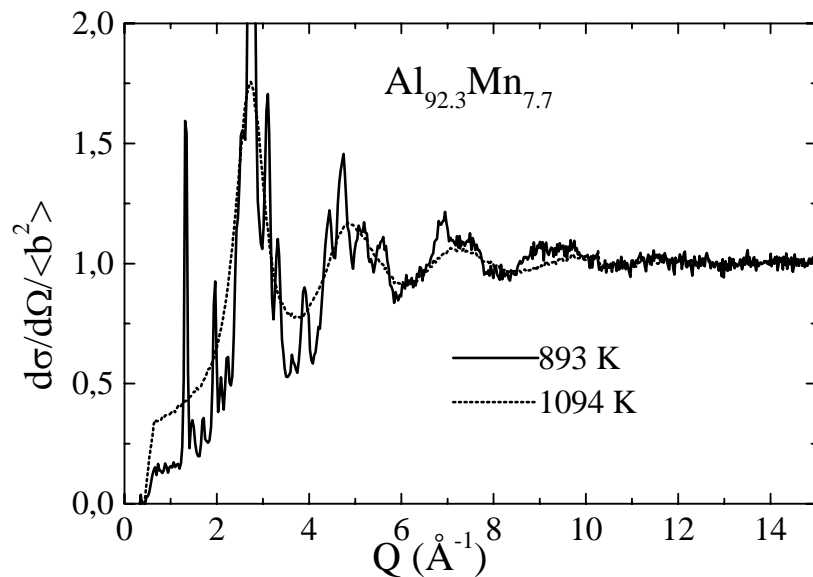
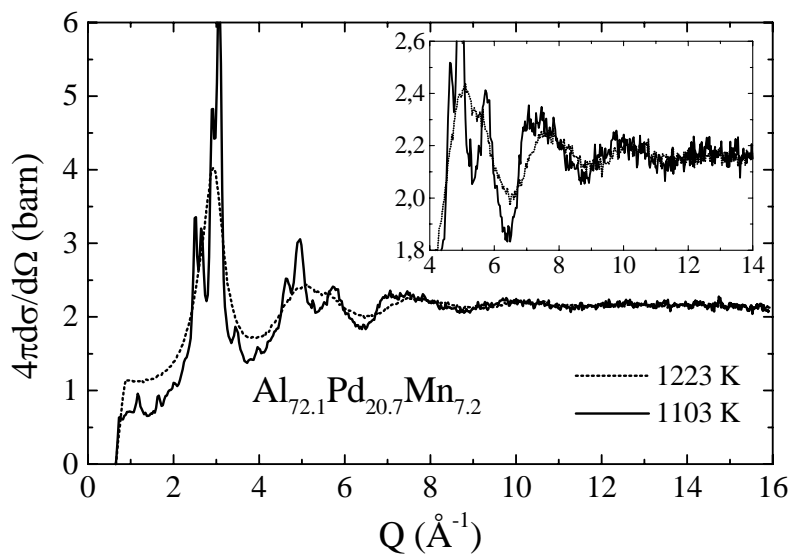
### 3. Description générale des sections efficaces différentielles

Les spectres mesurés dans l'état liquide et solide sont présentés sur les figures IV.4 pour les échantillons  $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$  et  $\text{Al}_{92.3}\text{Mn}_{7.7}$ . La plus basse température pour  $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$  correspond en fait à un état mixte solide-liquide qui contient de l'eutectique fondu et de la phase icosaédrique encore solide. La haute température a été choisie une centaine de degrés au dessus de la température de liquidus. Pour  $\text{Al}_{92.3}\text{Mn}_{7.7}$ , les deux températures correspondent à l'échantillon encore complètement solide puis dans l'état liquide.

D'une manière générale, le passage de l'état solide à l'état liquide se traduit sur le facteur de structure par la disparition des pics de Bragg et l'apparition d'oscillations larges et amorties. Sur les figures ci-après, il est frappant de noter la similitude entre les spectres dans l'état solide et dans l'état liquide. En effet, les groupes de pics de Bragg intenses du solide correspondent précisément à des oscillations du facteur de structure du liquide. La similitude est valable jusqu'aux plus grandes valeurs du vecteur de diffusion  $Q$  (cf. insert figure IV.4). Ces observations sont également valables pour les autres échantillons étudiés. Ceci peut être le signe de la présence dans l'état liquide d'un ordre local identique à celui des phases solides icosaédriques et approximantes. On peut remarquer également la forte augmentation du signal à petit vecteur de diffusion lorsque l'échantillon passe de l'état solide à l'état liquide. Nous montrerons dans la section suivante que ceci est la conséquence d'une diffusion paramagnétique qui a lieu dans les liquides d'AlPdMn et d'AlMn.

Sur la figure suivante (IV.5), les spectres des trois échantillons d'AlPdMn à 1223 K dans l'état liquide, juste au-dessus de la température de liquidus ont été superposés. Le spectre de l'échantillon  $\text{Al}_{77}\text{Pd}_{18}\text{Mn}_5$  a été tronqué aux grandes valeurs de  $Q$  ( $>12 \text{\AA}^{-1}$ ) où des pics de Bragg du porte-échantillon en saphir l'ont rendu inexploitable. Les spectres des trois échantillons sont indiscernables pour un vecteur de diffusion supérieur à  $6.5 \text{\AA}^{-1}$  (cf. insert de la figure). A petits  $Q$ , avant le premier pic du facteur de structure, le signal au contraire varie fortement avec la concentration en Mn ce qui est une autre conséquence du comportement magnétique des liquides d'AlPdMn. Enfin, dans le domaine de  $Q$  intermédiaire (3 et  $6.5 \text{\AA}^{-1}$ ) les facteurs de structure des différents échantillons ne se distinguent que par un creusement des minima des oscillations quand

la teneur en Mn diminue. Ceci pourrait éventuellement être attribué au magnétisme mais nous verrons dans la section suivante que le facteur de forme magnétique mesuré en neutrons polarisés semble trop étroit pour une telle explication. Les changements de compositions et/ou des variations de l'ordre à courte portée dans ces liquides pourraient également expliquer les variations des facteurs de structure observées dans la zone intermédiaire de  $Q$ . Enfin, une caractéristique remarquable des spectres des trois échantillons est la forme élargie et dissymétrique de la seconde oscillation du facteur de structure qui pourrait s'expliquer par la présence d'un épaulement sur le côté droit. On peut se demander si cet épaulement est la signature d'un ordre à moyenne distance particulier.



Figures IV.4 : comparaison des spectres mesurés dans l'état liquide et solide pour les échantillons  $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$  et  $\text{Al}_{92.3}\text{Mn}_{7.7}$



Les observations précédentes sont également valables pour le spectre de l'échantillon d'Al<sub>81</sub>Pd<sub>19</sub> que nous n'avons pas ajouté à la figure IV.5 pour plus de lisibilité mais qui sera présenté dans la suite (figure IV.29, section C.3.b).

L'évolution des spectres avec la composition est beaucoup plus nette quand on fait varier le rapport Mn/Cr dans le système AlMnCr (figure IV.6). Ceci résulte du fait que le Cr et le Mn ont des longueurs de diffusion opposées. On peut donc espérer à partir de combinaisons de trois de ces spectres extraire les facteurs de structure partiels et obtenir de la sorte des informations sur les fonctions de corrélations de paires partielles. Sur la figure ci-dessous, bien que les courbes soient décalées les unes par rapport aux autres, on observe une augmentation du signal à petits Q lorsqu'on passe de Al<sub>88</sub>Cr<sub>12</sub> à Al<sub>88</sub>Mn<sub>12</sub>, ce qui est à nouveau à mettre sur le compte d'un signal paramagnétique dans ces liquides avec les atomes de Mn plus magnétiques que les atomes de Cr. Enfin, l'épaule de la seconde oscillation, déjà observé sur les spectres d'AlPdMn, est nettement visible sur les échantillons d'Al<sub>88.5</sub>(Mn<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>)<sub>11.5</sub> à forte teneur en Cr.

Les mesures à haute température dans le liquide Al<sub>72.1</sub>Pd<sub>20.7</sub>Mn<sub>7.2</sub> permettent une étude qualitative de l'évolution des spectres en température (cf. figure IV.7). L'intensité du premier pic diminue sous l'effet de l'agitation thermique et se déplace légèrement vers les petits vecteurs de diffusion, conséquence logique de la dilatation du liquide avec l'augmentation de la température. Ce qui est moins habituel est le fait que les oscillations à grand Q varient au contraire très peu, tant en amplitude qu'en position, ce qui semble aller à l'encontre d'une dilatation homogène de l'échantillon (cf. section C). D'autre part, on voit clairement une modification de la forme du second pic, avec la disparition de l'épaule quand la température augmente, ce qui suggère une évolution de la structure du liquide. Par ailleurs, la forte augmentation du signal à petit vecteur de diffusion qui se produit lors de la fusion de l'échantillon (à 1123 K, la phase icosédrique est encore solide) est suivie d'une augmentation continue dans l'état liquide (au dessus de T<sub>L</sub>) quand la température augmente (insert de la figure IV.7). Ce comportement sera discuté au paragraphe suivant dans le cadre de l'étude du magnétisme.

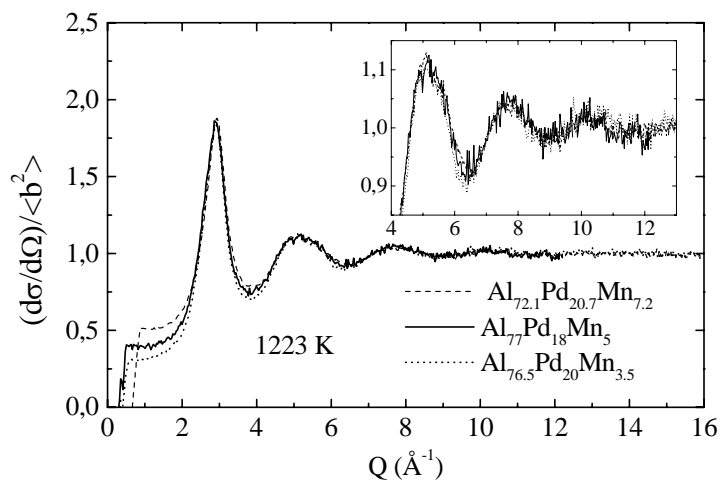


Figure IV.5 : comparaison des spectres mesurés pour les différents échantillons d'AlPdMn

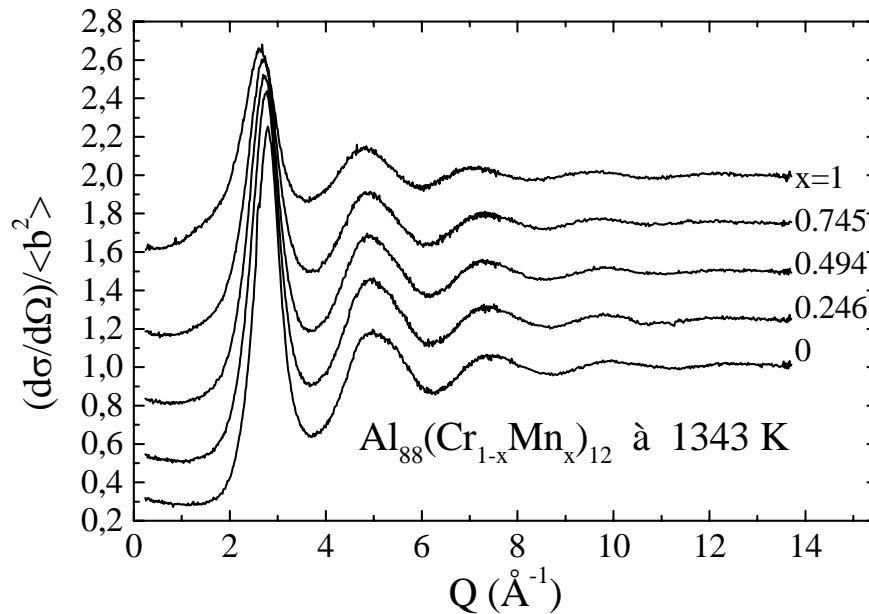


Figure IV.6 : comparaison des spectres mesurés pour les échantillons d'AlMnCr. Les courbes ont été décalées de 0.25 barn. L'échelle est associée à l'échantillon  $x=0$

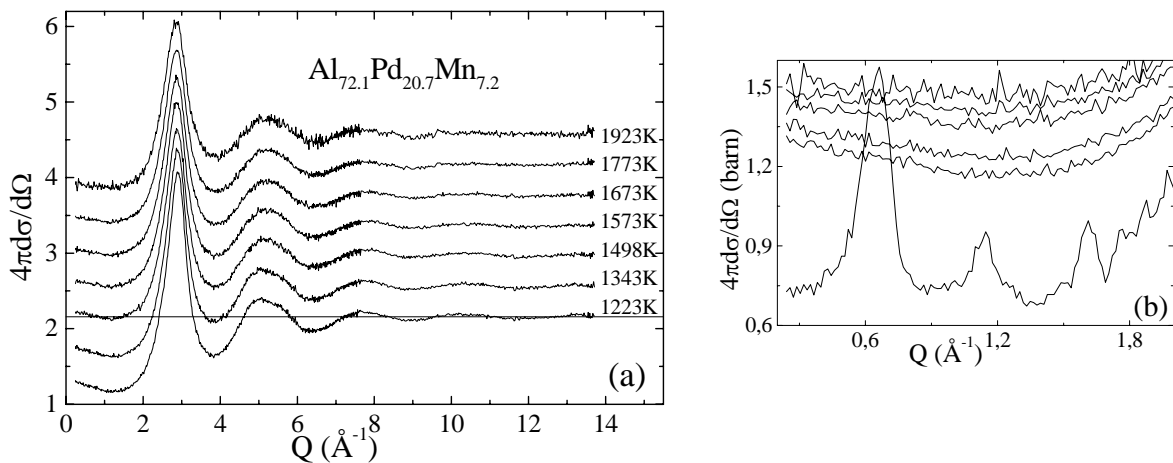


Figure IV.7 : (a) Évolution des spectres du liquide  $Al_{72.1}Pd_{20.7}Mn_{7.2}$  en fonction de la température.

Les courbes ont été décalées de 0.35 barns pour plus de clarté.

(b) Augmentation du signal à petits  $Q$  pour des températures de 1123, 1223, 1343, 1573, 1773 et 1923 K correspondant aux valeurs croissantes de  $4\pi d\sigma/d\Omega$  (courbes non décalées)

En conclusion, les renseignements que peut apporter l'étude des spectres obtenus en diffusion de neutrons sont de deux types : l'analyse de l'évolution des oscillations des spectres à moyen et grand vecteur de diffusion renseigne sur la structure des liquides et un signal à petit vecteur de diffusion des spectres peut être la signature de propriétés magnétiques. Ces deux aspects seront détaillés dans les sections suivantes. La confirmation de l'apparition du

magnétisme dans les liquides d'AlPdMn et d'AlMnCr et l'analyse de ce magnétisme seront développées dans la section B. La section C sera dédiée à l'étude de l'ordre local et de son évolution avec la température dans ces mêmes liquides. Enfin, la dernière partie de ce chapitre, la section D, sera consacrée à l'interprétation de ces résultats et nous mettrons entre autres l'accent sur les liens possibles entre les propriétés magnétiques et la structure des liquides d'AlPdMn et d'AlMnCr.

## B. Analyse du magnétisme

### 1. Diffusion neutronique paramagnétique

L'analyse des spectres mesurés en diffusion neutronique à la section précédente a montré que le signal à petit vecteur de diffusion croît à la fusion, et avec la température dans le liquide. Ce signal augmente de plus avec la concentration en Mn ce qui nous a amené à lui attribuer une origine magnétique. Dans ce qui suit, nous allons tenter de vérifier cette hypothèse.

Les deux figures suivantes sont une illustration de ce comportement. Sur la figure IV.8, l'évolution de la section efficace à petit vecteur de diffusion est tracée en fonction de la température pour les trois échantillons d'AlPdMn que nous avons étudiés par diffusion neutronique (mesures sur le spectromètre 7C2) :  $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$ ,  $\text{Al}_{77}\text{Pd}_{18}\text{Mn}_5$  et  $\text{Al}_{76.5}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{3.5}$ . A la fusion, la section efficace différentielle à petit Q augmente considérablement jusqu'à  $T_L$ . Dans le liquide, au-dessus de  $T_L$ , elle continue d'augmenter mais avec une pente plus faible. De plus, la valeur du signal à petit Q dans le liquide est d'autant plus faible que la concentration en Mn est faible. La figure IV.9 représente la section efficace différentielle à  $Q=0.2 \text{ \AA}^{-1}$  de l'échantillon  $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$  mesurée sur le spectromètre D4B de 1123 K jusqu'à 1923 K. Cette figure montre à nouveau que le signal augmente dans le liquide avec la température, et ce jusqu'à des très hautes températures. Des résultats tout à fait semblables sont obtenus pour l'échantillon d' $\text{Al}_{92.3}\text{Mn}_{7.7}$ . La section efficace différentielle des échantillons d' $\text{Al}_{88.5}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_{11.5}$  n'a été mesurée qu'à une seule température dans le liquide. Les résultats correspondants seront présentés ultérieurement (voir figure IV.20).

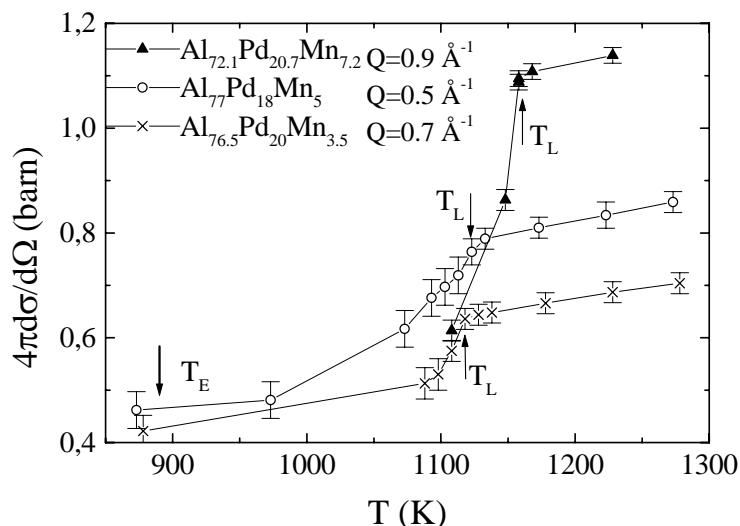


Figure IV.8 : évolution en température de la section efficace différentielle pour les différents échantillons d'AlPdMn en fonction de la température : mesures sur le spectromètre 7C2

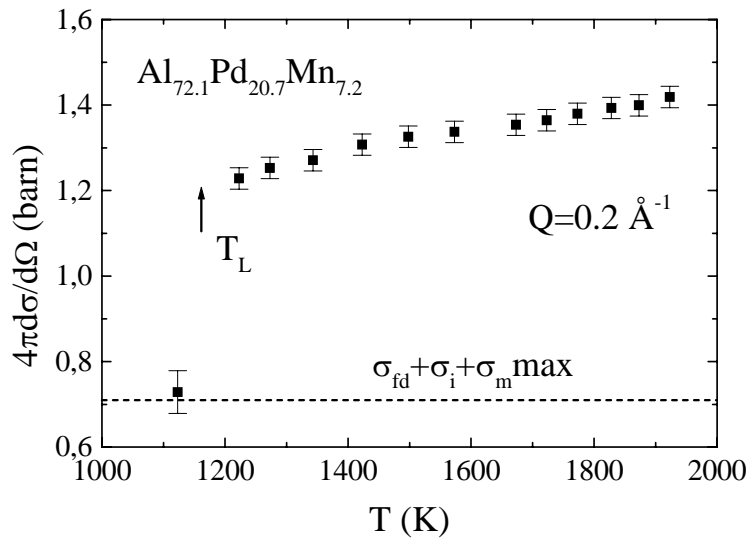


Figure IV.9 : évolution de la section efficace différentielle à  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  jusqu'à  $1923 \text{ K}$ , mesurée sur le spectromètre D4B

Pour expliquer ce comportement, nous allons tout d'abord détailler les processus susceptibles de contribuer à la diffusion à petit  $Q$ . Notons tout d'abord que le premier pic de diffusion cohérente apparaît à des valeurs du vecteur de diffusion très éloignées de l'origine. La section efficace différentielle à  $Q=0$ , que nous noterons  $\sigma_0$  s'écrit alors :

$$4\pi \frac{d\sigma}{d\omega}(Q=0) = \sigma_0 = \sigma_i + \sigma_m + \sigma_{fd} \quad (\text{IV.1})$$

La première contribution à  $\sigma_0$  est la diffusion incohérente intrinsèque (de spin et isotopique). Elle est facile à évaluer car elle nécessite uniquement la connaissance des  $\sigma_i$  pour chaque élément de l'alliage (cf. équation II.28), qui sont répertoriés dans les tables (tableau IV.2). Les deux autres processus qui peuvent contribuer à  $\sigma_0$  sont un terme dû aux fluctuations de densité  $\sigma_{fd}$  et une contribution provenant du mélange d'éléments chimiques différents  $\sigma_m$ . L'expression de ces deux termes en fonction de quantités thermodynamiques est évaluée dans le formalisme de Bathia-Thornton pour le cas d'un alliage binaire à partir des formules II.31 à II.33 (chapitre II, section B.1) :

$$4\pi \langle b^2 \rangle S(Q=0) = \sigma_{fd} + \sigma_m = 4\pi \langle b \rangle^2 \rho k_B T \kappa_T + 4\pi (\langle b \rangle \delta - \Delta b)^2 c_A c_B S_{CC}(Q=0) \quad (\text{IV.2})$$

Les différentes quantités intervenant dans cette expression ont été définies dans le chapitre II. Pour évaluer le premier terme  $\sigma_{fd}$  de (IV.2), il faut donc connaître la densité  $\rho$  et la compressibilité isotherme  $\kappa_T$  de l'alliage. L'expression de  $\sigma_m$ , deuxième terme de (IV.2), se simplifie dans le cas où l'alliage est totalement désordonné (pas d'ordre chimique ni de

ségrégation) et avec deux espèces chimiques de même rayon atomique. Dans ce cas, on a  $\delta = 0$ ,  $S_{CC} = (c_A c_B)^{-1}$  et  $4\pi(\Delta b)^2 = 4\pi(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)$ , c'est-à-dire exactement l'incohérent de mélange total défini par l'expression II.27 du chapitre II. Quand ces conditions limites ne sont pas vérifiées, la connaissance de l'énergie de Gibbs  $G$  (entrant dans l'expression de  $S_{CC}(0)$ ) et du facteur de dilatation  $\delta$  sont nécessaires pour déterminer la valeur de  $\sigma_m$  avec précision.

Considérons à présent un cas précis, celui par exemple de l'alliage  $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$  qui est celui que nous avons le plus étudié et dont la diffusion à petit  $Q$  est la plus grande parmi les échantillons d'AlPdMn. Il s'agit d'un alliage ternaire mais l'expression (IV.2) est transposable pour un alliage composé de plus de deux espèces chimiques.

Le terme d'incohérent intrinsèque est égal à 0.054 barns. Le terme de fluctuations de densité est en général proche de 2% de la section efficace de diffusion cohérente  $4\pi\langle b \rangle^2$  dans les liquides métalliques au point de fusion (1.4% pour l'Al [Ascarelli 1968]). Une mesure de vitesse du son dans l'alliage AlMn liquide avec 10% de Mn [Stremousov 1977] nous a permis d'évaluer cette quantité plus précisément. La compressibilité isotherme s'exprime en effet en fonction de  $\gamma = C_p / C_v$  où  $C_p$  et  $C_v$  sont les chaleurs spécifiques respectivement à pression constante et volume constant,  $v_s$  la vitesse du son et  $\rho_0$  la densité massique de l'échantillon :

$$\kappa_T = \gamma / (\rho_0 v_s^2)$$

En prenant  $v_s = 4400 \text{ m.s}^{-1}$  à 1223 K,  $\gamma = 1.15$  [Kleppa 1950],  $\rho_0 = 0.055 \text{ at}/\text{\AA}^3$  [Handbook 1991], on obtient  $\sigma_{fd} = 0.015 * 4\pi\langle b \rangle^2 = 0.0223$  barns. Nous négligerons l'évolution de ce terme avec la température. Le terme  $\sigma_m$  est plus difficile à calculer car il existe peu de renseignements dans la littérature sur les propriétés thermodynamiques dans l'état liquide des alliages d'AlPdMn. Nous nous sommes donc contentés d'évaluer la quantité  $\sigma_m$  dans le cas idéal totalement désordonné évoqué ci-dessus :

$$\sigma_m = 4\pi(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) = 0.624 \text{ barns.}$$

En sommant ces différentes contributions, on obtient finalement une valeur de :

$$4\pi \frac{d\sigma}{d\Omega}(Q=0) = 0.7 \text{ barns}$$

ce qui est proche de la valeur obtenue par M. Maret et al. (0.629 barns) pour un alliage d' $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{19}\text{Mn}_{10}$  après une analyse plus raffinée [Maret 1993 a].

A cette même température, la section efficace à  $Q=0.2 \text{ \AA}^{-1}$ , est égale à  $1.2 \pm 0.06$  barns ce qui est largement supérieur à 0.7 barns. Notre propos est illustré sur la figure IV.9 où la ligne horizontale pointillée indique la somme maximale des contributions non magnétiques. Dans le solide (non représenté sur la figure), la section efficace totale est inférieure à cette valeur. On en déduit que l'incohérent de mélange n'a pas sa valeur maximale dans le solide. Par contre, l'augmentation du signal à la fusion est certainement liée à l'apparition de magnétisme puisque la section efficace différentielle à  $T_L$  est supérieure au maximum possible de la somme des contributions non-magnétiques. Notons que des mesures d'aimantation sur ces alliages, exposées dans la section suivante, montrent que les solides sont non magnétiques, donc il n'y a pas de

diffusion paramagnétique dans le solide. Il n'est cependant pas exclu qu'une partie de l'augmentation à la fusion soit due à une augmentation de l'incohérent de mélange. En effet, ce terme représentatif du désordre chimique varie certainement lors du passage de l'alliage solide ordonné à l'état liquide. Signalons qu'une valeur anormalement grande du signal à petit vecteur de diffusion avait déjà été observée et attribuée à une diffusion paramagnétique par M. Maret dans des liquides d'AlMn et AlPdMn [Maret 1989, 1993]. Ces auteurs n'avaient cependant pas cherché à analyser cette contribution.

Le cas de l'alliage  $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$  est généralisable aux autres échantillons d'AlPdMn et aux échantillons d'Al(MnCr). L'analyse détaillée de la diffusion à petit Q pour l'ensemble des liquides que nous avons étudiés sera effectuée dans la section B.3 lorsque nous voudrons comparer quantitativement les mesures de susceptibilité et de diffusion neutronique.

Nous venons d'établir la présence d'une valeur importante de la section efficace à petit vecteur de diffusion dont l'explication la plus plausible est l'apparition de magnétisme dans les liquides d'AlPdMn et d'Al(MnCr). Pour confirmer cette interprétation, des mesures d'aimantation sur ces mêmes alliages ont été menées. Les résultats principaux de cette étude sont présentés dans la section suivante.

## 2. Mesures de susceptibilité magnétique.

### a) Dépendance en température de la susceptibilité magnétique

Les mesures d'aimantation ont été faites par D. Boursier au LMGP (Grenoble) dans une balance de Faraday équipée d'un four haute température. Dans cette technique, on mesure la force magnétique s'exerçant sur l'échantillon placé dans un gradient de champ magnétique auquel se superpose un champ magnétique constant (10 kG dans notre cas) destiné à aimanter l'échantillon. L'aimantation des différents échantillons a été mesurée à des températures variant de 300 K à 1300 K, par pas de 25 K toutes les 35 minutes. Les échantillons, de masse de l'ordre de 0.1 g, sous forme de lingots ou en poudre ont été placés dans un porte-échantillon en saphir, lui-même scellé sous vide dans une ampoule de quartz. Un porte-échantillon en saphir a été choisi, comme pour les expériences de diffusion de neutrons, car les échantillons liquides d'AlPdMn ou d'Al(MnCr) ne réagissent pas avec ce matériau. Des mesures ont été faites pour des températures croissantes puis décroissantes. Le signal obtenu, dans l'état solide, lors de la première montée en température diffère de celui mesuré à la descente en température suivante. Par contre si le cycle est répété une seconde fois, les courbes correspondant à la montée et à la descente en température sont alors identiques. Les échantillons solides, qui ne sont pas monophasés, subissent donc probablement des transformations de phase lors du premier chauffage. C'est pourquoi, nous avons toujours négligé cette première mesure. Dans le liquide par contre, il y a toujours réversibilité des mesures ce qui indique que les alliages sont alors en équilibre thermodynamique. Nous avons mesuré les contributions du porte-échantillon vide et de l'ampoule de quartz. Ces contributions étant indépendantes de la température, une constante a donc été soustraite au signal total. Cependant, comme le signal de l'échantillon est beaucoup plus petit que celui de son environnement, cette soustraction peut induire des erreurs. Nous avons

donc systématiquement mesuré la susceptibilité magnétique des échantillons précédemment étudiés en balance de Faraday avec un magnétomètre à SQUID à 300 K. Cette mesure supplémentaire nous a permis d'évaluer l'erreur ( $\leq 6.10^{-6}$  emu/mole) et de la corriger en décalant les courbes obtenues en balance de Faraday de la différence des deux mesures à 300 K. Ceci n'est valable bien entendu que s'il n'y a pas eu dérive du zéro de la balance en cours d'expérience.

Nous avons mesuré l'évolution en température, de l'état solide à environ 1300 K, de la susceptibilité magnétique des 5 alliages d'AlPdMn, du binaire  $Al_{81}Pd_{19}$  ainsi que des alliages d' $Al_{88.5}(Mn_xCr_{1-x})_{11.5}$  présentés dans la section IV.A.1. La susceptibilité de différents alliages d'AlMn avec des concentrations en Mn de 3.49%, 7.7%, 11.5% et 20% (comprenant l'échantillon non substitué de la série des Al(MnCr)) a également été mesurée.

Rappelons que les échantillons solides ne sont pas monophasés et contiennent plusieurs phases icosédriques et/ou cristallines ainsi que détaillé dans la section A.1. Le magnétisme de ces phases solides a été étudié dans la section III.A de la thèse où nous avons établi qu'elles sont dans l'ensemble peu ou pas magnétiques (1.6 à 1.9% des atomes de Mn sont magnétiques dans la phase  $\mu$ - $Al_4Mn$  d'après la section III.A.5). La susceptibilité des échantillons utilisés pour l'étude des liquides est effectivement peu dépendante de la température en dessous de 300 K.

Dans le cas des échantillons d'AlPdMn, la susceptibilité magnétique est très faible ou négative à 300 K mais augmente clairement à plus haute température en suivant une loi quadratique en température jusqu'à la température de fusion de l'eutectique  $T_E$ . Cette évolution de la susceptibilité, que nous avons étudiée dans la partie B du chapitre III, peut être attribuée à la présence d'un pseudogap au niveau de Fermi dans la densité d'états électroniques. L'amplitude de ce terme diminue progressivement avec la concentration en Mn, de  $17 \cdot 10^{-2}$  emu/mole.K<sup>2</sup> dans l'échantillon avec 7.2% de Mn, jusqu'à être nulle pour l'échantillon avec 1.7% de Mn (cf. inserts des figures IV.10 a et b). Ceci s'accorde avec la diminution de la quantité de phase icosédrique présente dans les échantillons quand la teneur en Mn décroît.

A  $T_E$ , dans tous les échantillons d'AlPdMn, d'AlMn et d'AlMnCr, un changement de régime se produit avec une augmentation beaucoup plus rapide de la susceptibilité qui se prolonge en s'accélégrant jusqu'à  $T_L$ . A  $T_L$ , une nouvelle rupture de pente intervient dans la susceptibilité et l'augmentation se poursuit d'une manière monotone mais avec une plus faible pente jusqu'à la plus haute température de mesure à 1300 K. Ce comportement est présenté sur les figures IV.10a et b pour les échantillons d'AlPdMn et sur la figure IV.11 pour ceux d'AlMnCr. Un résultat identique est observé pour des alliages d'AlMn de concentration en Mn variable. Ainsi, il semble que dans tous ces alliages, l'état solide soit peu ou pas magnétique et le liquide soit beaucoup plus magnétique, l'augmentation de la susceptibilité lors de la fusion étant compatible avec l'évolution de la fraction de liquide.

On peut enfin remarquer que l'allure des courbes de susceptibilité présentées ci-dessous rappelle fortement celle de la section efficace différentielle à petit Q mesurée en diffusion neutronique et présentée à la section précédente (figures IV.8 et IV.9). Cette constatation plaide en faveur d'une même cause pour ces deux phénomènes.



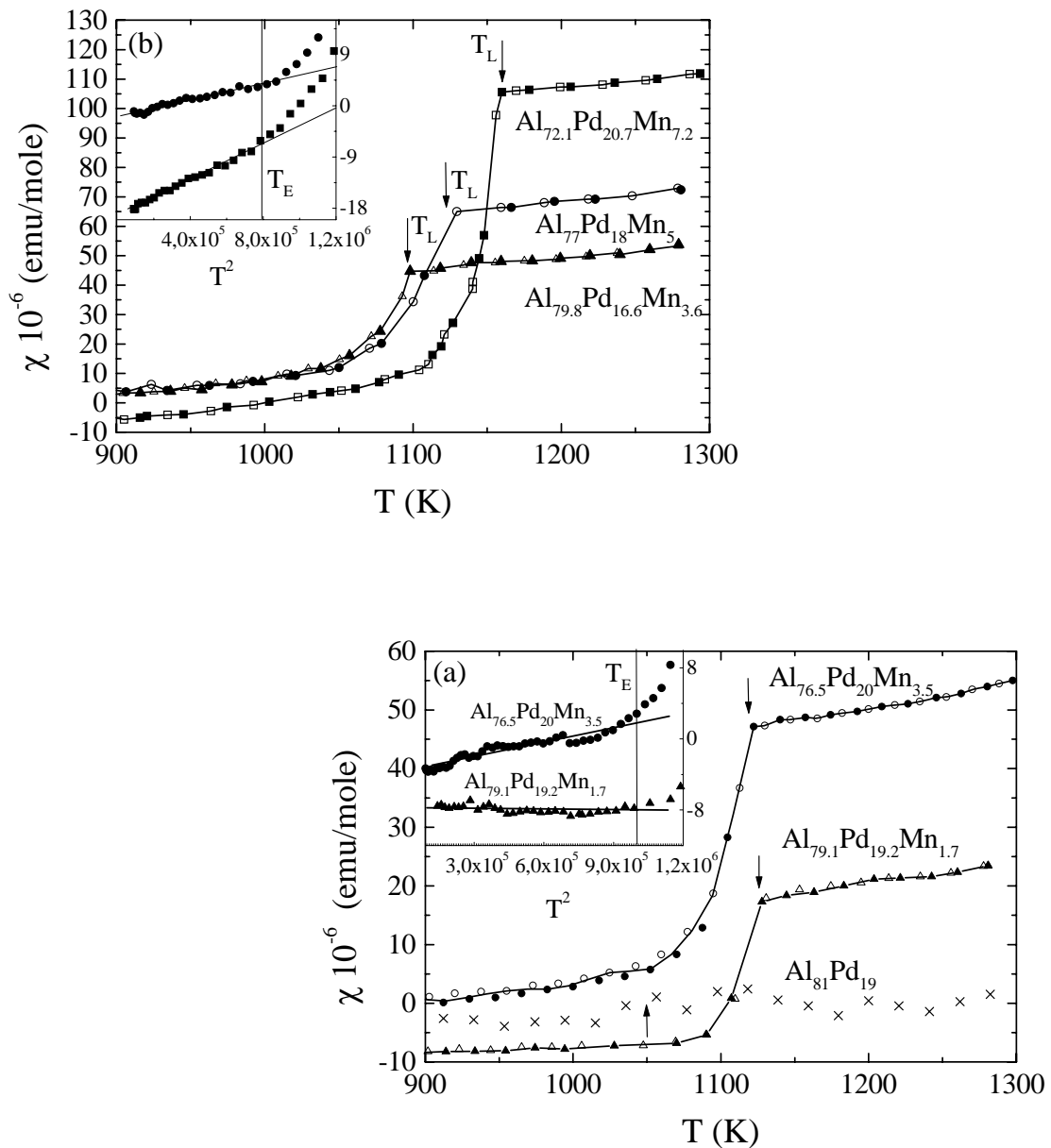


Figure IV.10 : susceptibilité magnétique des échantillons d'AlPdMn en fonction de la température (croissante : symbole creux et décroissante : symboles pleins). Les lignes sont des guides pour les yeux. Les flèches indiquent  $T_L$ ;  $T_E=890$  K est hors de la figure. En inserts, la susceptibilité à température décroissante est tracée en fonction de  $T^2$  de 300 K à  $T_E$  avec les mêmes symboles.

Les droites sont des ajustements linéaires

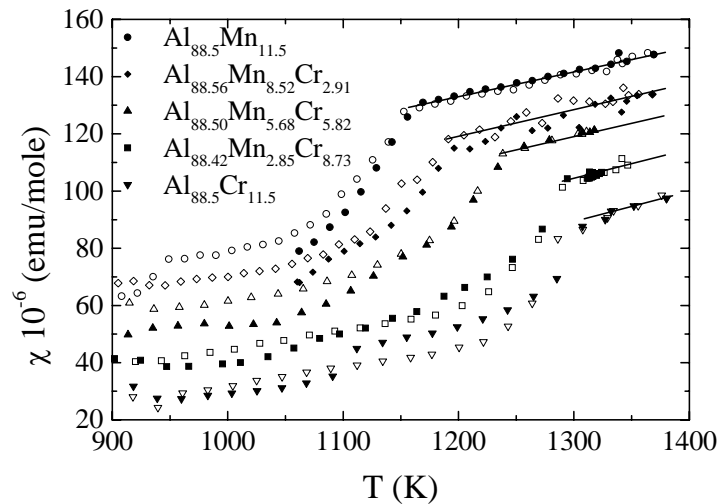


Figure IV.11 : susceptibilité magnétique en fonction de la température des échantillons d'AlMnCr. Les lignes continues tracées dans le liquide sont des guides pour les yeux

*b) Analyse de la susceptibilité dans l'état liquide*

Mise à part l'augmentation de  $\chi$  avec la température, d'autres informations peuvent être déduites de l'analyse de la susceptibilité des liquides d'AlPdMn et d'Al(MnCr). La figure IV.9 montre que la susceptibilité des liquides d'AlPdMn croît avec la concentration en Mn. Si la susceptibilité magnétique est tracée, à température donnée, en fonction de la concentration  $c$  en Mn, on trouve une dépendance linéaire (cf. figure IV.12.a) :  $\chi = A(T) + B(T) * c$ . Le coefficient  $A(T)$  est très petit et dépend très peu de la température ( $-0.2 \cdot 10^{-6}$  emu/mole à 1180 K). Ce terme est tout à fait en accord avec la susceptibilité du binaire Al<sub>81</sub>Pd<sub>19</sub> à la même température. Le coefficient  $B(T)$  (égal à  $1360 \cdot 10^{-6}$  emu/mole à 1180 K) augmente au contraire avec la température. Une dépendance linéaire similaire de  $\chi$  avec  $c$ , qui est présentée sur la figure IV.11.a, est obtenue pour la série des alliages d'AlMn. Il existait dans la littérature des données sur les alliages liquides AlMn avec des concentrations de 1% [Terzieff 1993] et de 2.9% [Flynn 1967]. Ces points sont tracés sur la figure IV.12.a. La susceptibilité de l'échantillon avec 1% de Mn avait été mesurée à des températures inférieures à 1020 K, nous avons donc extrapolé cette courbe  $\chi(T)$  linéairement pour obtenir la valeur à 1180 K sur la figure. La valeur de  $A(T)$  vaut à peu près la valeur de l'Al pur soit  $14.58 \cdot 10^{-6}$  emu/mole [Flynn 1967] et  $B(T)$  vaut  $984 \cdot 10^{-6}$  emu/mole à 1180 K. En ce qui concerne les liquides d'AlCr, on peut comparer nos données de susceptibilité pour l'échantillon d'Al<sub>88.5</sub>Cr<sub>11.5</sub> à celles de Flynn et al. [1967] sur des liquides à d'autres compositions. Là encore la susceptibilité varie à peu près linéairement avec la concentration en Cr mais avec une valeur de  $B(T)$  qui vaut environ 2/3 de celle des alliages d'AlMn correspondants. La dépendance linéaire de la susceptibilité des alliages d'AlMnCr en fonction de  $c$ , qui est tracée sur la figure IV.12.b, est alors une conséquence logique des résultats précédents, moyennant le fait que la substitution Cr/Mn conserve son caractère isomorphe dans le liquide. Il est à noter

enfin que les alliages les plus concentrés semblent s'écarter légèrement de la dépendance linéaire de la susceptibilité avec la concentration en atomes de transition. Ainsi, la susceptibilité est supérieure à la valeur attendue d'après la loi linéaire pour l'échantillon d'AlPdMn avec 7.2% de Mn et pour les échantillons d'Al<sub>88.5</sub>Mn<sub>11.5</sub> et Al<sub>88.5</sub>Cr<sub>11.5</sub>.

Une conséquence de ces expériences est de souligner le rôle négligeable des atomes de Pd dans le comportement magnétique des liquides d'AlPdMn. Ainsi, les deux alliages avec respectivement 3.5 et 3.6% de Mn ont des susceptibilités très voisines en dépit de leur concentration nettement différente en Pd. En outre, comme nous l'avons déjà dit, la susceptibilité de l'alliage Al<sub>81</sub>Pd<sub>19</sub> est négligeable dans le liquide, en accord avec la valeur du terme  $A(T)$ , et n'évolue pas avec la température. Cette mesure avait justement pour objectif d'évaluer le magnétisme du terme de matrice car cet alliage a à peu près la même composition en AlPd que les échantillons d'AlPdMn et donne en cristallisation primaire une phase cristalline isomorphe de l'approximant  $\xi'$  (cf. section A.1). Enfin, le signe le plus évident que le Pd n'est pas l'élément "déclencheur" du magnétisme dans ces alliages est la similarité des résultats obtenus sur la série des AlMn. Il faut néanmoins souligner si l'on soustrait le terme de matrice dans les deux cas, la susceptibilité des AlPdMn est plus grande que celle des AlMn.

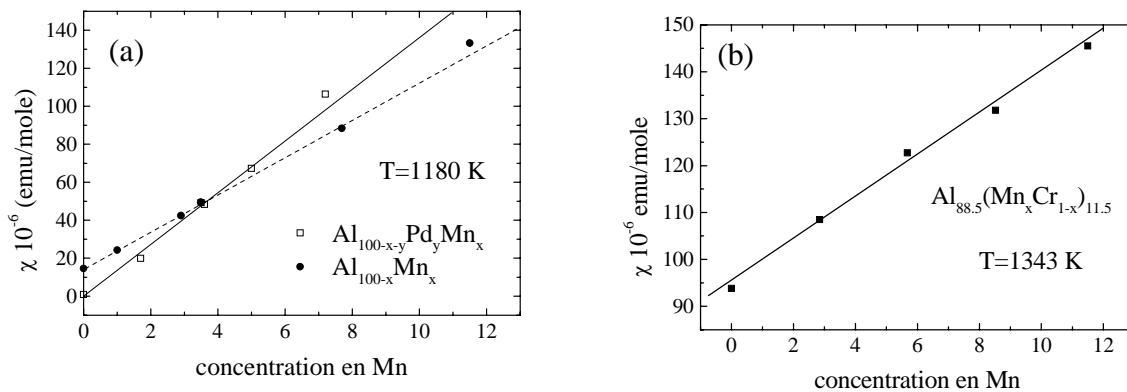


Figure IV.12 : dépendance de  $\chi$  avec la concentration en Mn pour les liquides AlMn et AlPdMn (a) et pour les liquides d'Al<sub>88.5</sub>(Mn<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>)<sub>11.5</sub> (b).

Les droites soulignent la linéarité de la dépendance en concentration

On peut enfin remarquer que, non seulement la susceptibilité des liquides d'AlPdMn et d'AlMn est proportionnelle à la concentration en Mn, mais que c'est également le cas de la dépendance en température de cette susceptibilité. Sur la figure IV.13, on voit que la dépendance en température de la susceptibilité par atome de Mn, est à peu près indépendante de la concentration en Mn et qu'elle est à peu près linéaire. Ces dépendances linéaires de  $\chi(T)$  avec la concentration en Mn et ce jusqu'aux plus faibles concentrations rappellent fortement un comportement d'alliage dilué où les atomes de transition magnétiques sont en impureté dans une matrice non magnétique. Cette analyse est d'ailleurs renforcée par le fait que l'ordonnée à l'origine  $A(T)$  de la dépendance linéaire de  $\chi(c)$  soit égale à la susceptibilité du terme de matrice pour les échantillons d'AlMn comme pour ceux d'AlPdMn.

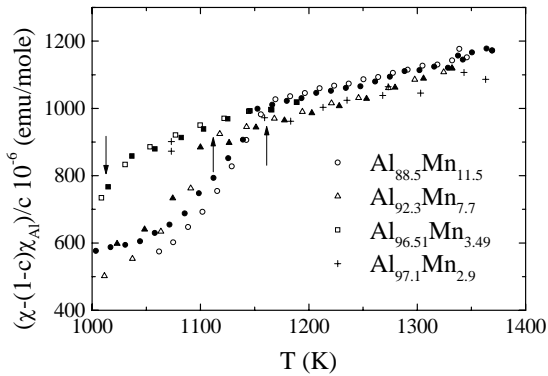


Figure IV.13 : superposition des courbes  $\chi$  divisées par la concentration en Mn. La mesure de l'alliage  $\text{Al}_{97.1}\text{Mn}_{2.9}$  est tirée de l'article [Flynn 1967]

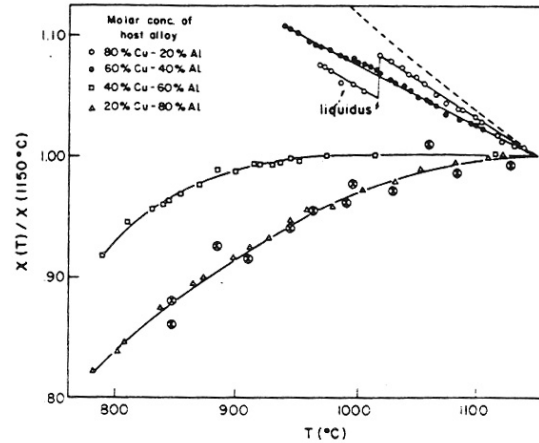


Figure IV.14 :  $\chi(T)$  pour des liquides d'AlCu avec du Mn en impureté en fonction du rapport Al/Cu [Gruber 1971].

c) Interprétation

On peut à présent s'interroger sur l'origine de ce magnétisme. Notons tout d'abord que des travaux antérieurs ont effectivement expliqué les propriétés électroniques et magnétiques d'alliages dilués dans l'état liquide à partir du concept d'état lié virtuel des théories de Friedel-Anderson (cf. chapitre III, section A.1). Rien ne s'oppose en effet à ce que ces théories introduites pour décrire une impureté d'atome de transition dans une matrice métallique soient également valables dans l'état liquide où l'hypothèse d'électrons libres est une bonne approximation. Les propriétés magnétiques de nombreux liquides ont été interprétées en fonction du critère d'apparition du magnétisme d'Anderson. Ainsi, le CuMn liquide se trouve du côté magnétique de la transition magnétique-non magnétique et sa susceptibilité obéit à une loi de Curie [Gardner 1967]. A l'inverse, des impuretés de Ni ou de Co dans une matrice de Sn sont non magnétiques au sens d'Anderson et leur susceptibilité dépend peu de la température, voir augmente avec celle-ci sous l'effet de l'expansion thermique [Tamaki 1968].

Cependant, des problèmes d'interprétation ont été rencontrés pour expliquer le comportement magnétique des atomes de Mn dilués dans de l'Al dans l'état liquide. Dans la chapitre III, section A de ce manuscrit, nous avons souligné le fait que le Mn en impureté dans l'Al dans l'état solide est à la limite de la transition magnétique-non magnétique et que sa nature magnétique est mal comprise. Cette problématique se retrouve dans le cas des liquides. Le fait que la susceptibilité des liquides d'AlMn soit importante et croisse avec la température ne s'accorde pas, à première vue, avec une loi de type Curie-Weiss à laquelle obéissent des impuretés magnétiques. Certains auteurs [Flynn, 1967] en ont donc déduit que les Mn sont du côté non magnétique de la transition d'Anderson. Dans ce cas, la susceptibilité des électrons d correspond à une susceptibilité de Pauli, amplifiée par l'interaction coulombienne lorsque l'atome de transition est proche de la transition magnétique - non magnétique, et s'écrit  $\chi = 2\mu_B^2 n_d(E_F) / (1 - U n_d(E_F))$ . Le facteur d'amplification a dû être évalué à plus de 10 par

les précédents auteurs pour expliquer la forte valeur de la susceptibilité des AlMn liquides. L'augmentation de la susceptibilité avec la température a quant à elle été attribuée à l'expansion thermique. Pour d'autres auteurs [Terzieff 1993] les atomes de Mn dans les liquides d'AlMn sont bien magnétiques mais leur spin est compensé par les interactions avec les spins des électrons de conduction dans le cadre de la théorie Kondo. Cette interprétation nécessite une température de Kondo  $T_K$  très élevée (>2000 K) et qui diminue quand la température augmente pour expliquer l'augmentation de la susceptibilité avec la température.

La singularité du comportement du Mn dans l'Al est souligné par la comparaison avec le comportement magnétique du Mn dilué dans n'importe quelle autre type de matrice. Pour tout autre alliage liquide contenant du Mn en impureté, celui-ci est clairement magnétique et la susceptibilité de l'alliage décroît avec la température selon une loi de type Curie ou Curie-Weiss. Cette différence de comportement est particulièrement bien illustrée par la figure IV.14 où  $\chi(T)$  est tracée pour différents alliages liquides d'AlCu, de rapport Al/Cu variable, avec du Mn en impureté. La pente  $d\chi/dT$ , négative dans CuMn liquide devient progressivement positive lorsque l'on ajoute de l'Al. La valeur même de la susceptibilité des AlMn liquides est différente de celle des autres alliages contenant du Mn en impureté. Ainsi, sur la figure IV.15 sont tracées les valeurs de  $\chi_i$  pour différents liquides à 1373 K,  $\chi_i$  étant la susceptibilité par impureté de Mn définie par  $\chi = (1 - c)\chi_h + c\chi_i$  avec  $\chi_h$  la susceptibilité de la matrice. Les différentes mesures constituent un nuage de points qui évolue d'une manière monotone en fonction de la valence de la matrice. Il est frappant de constater que la susceptibilité de l'AlMn liquide s'écarte fortement de cette variation continue.

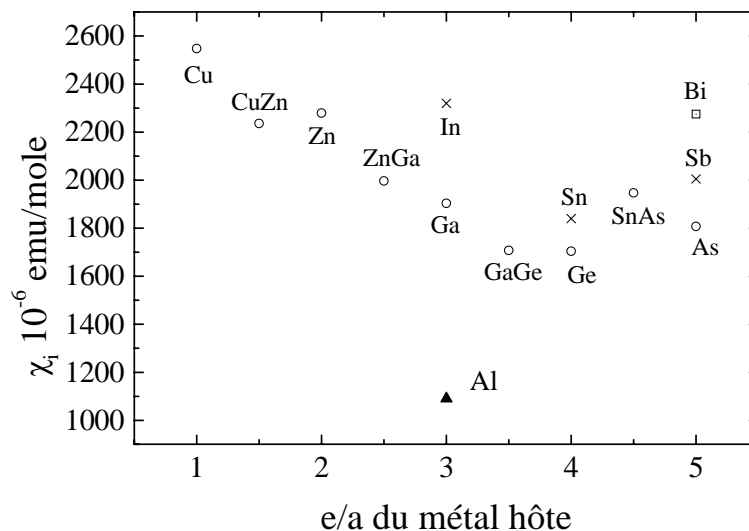


Figure IV.15 : variation de  $\chi_i$  à 1100 °C pour des liquides contenant du Mn en impureté en fonction de différentes matrices : In, Bi [Tamaki 1967], Sn [Tamaki p.1602 1968], Sb [Tamaki p.379 1968], Cu, CuZn, Zn, ZnGa, Ga, GaGe, Ge, GeAs [Peters 1972] et Al [Flynn 1967]

d) Nécessité d'une comparaison quantitative neutrons/susceptibilité

Ainsi, les mesures de susceptibilité ont montré que l'élément responsable du comportement magnétique des liquides d'AlMn, d'AlMnCr et d'AlPdMn était l'atome de transition (Mn ou Cr). De plus la linéarité de la susceptibilité avec la concentration en atomes de transition semble indiquer que les théories de Friedel-Anderson décrivant des impuretés isolées dans des matrices métalliques sont un bon point de départ pour l'analyse de ce magnétisme, malgré les légères déviations à cette linéarité observées pour les alliages les plus riches en atomes de transition. Par ailleurs, la brusque augmentation de  $\chi$  entre  $T_E$  et  $T_L$ , suggère que l'apparition du magnétisme est bien liée à la fusion de l'alliage. Une forte augmentation de la susceptibilité à la fusion et avec la température dans le liquide a également été observée pour les phases quasicristallines d'Al<sub>70</sub>Ni<sub>15</sub>Co<sub>15</sub> et d'Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Co<sub>15</sub> [Lück 1993]. Ces auteurs ont expliqué ce comportement par une augmentation de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi à la fusion, et dans l'état liquide lorsque la température augmente. Ceci est rendu plausible du fait de la présence d'une forte diminution de la densité d'états électroniques dans les solides quasicristallins (pseudogap au niveau de Fermi, cf. section A.3 du chapitre I). Celle-ci est certainement modifiée lors du passage à l'état liquide et se rapproche probablement d'une densité d'états d'électrons libres. Il est à noter qu'une variation de la susceptibilité de Pauli à la fusion est effectivement observée dans les métaux et alliages mais que l'amplitude de cet effet est bien plus faible que dans les cas qui nous préoccupent. Par ailleurs, les résultats de nos mesures de diffusion neutronique exposées dans la section précédente apportent des éléments d'informations supplémentaires au problème de la nature du magnétisme dans ces liquides. Ces expériences ont en effet permis de mettre en évidence une diffusion paramagnétique, signalée par l'augmentation de la section efficace à petit vecteur de diffusion. Ceci est la signature de la présence de moments magnétiques localisés et serait donc plutôt en faveur d'une interprétation des courbes de susceptibilité basée sur l'apparition de moments magnétiques sur les atomes de transition (Mn et dans une moindre mesure Cr) dans le liquide. Finalement, seule une comparaison quantitative des données obtenues en diffusion neutronique et en mesures d'aimantation pourrait nous permettre d'évaluer la part jouée dans l'augmentation de la susceptibilité à la fusion par l'augmentation de la susceptibilité de Pauli d'une part et par l'apparition de moments magnétiques localisés sur les atomes de Mn d'autre part.

Dans l'hypothèse où l'augmentation de la susceptibilité est essentiellement due à l'apparition de moments localisés sur les atomes de transition dans les liquides d'AlMn(Cr) et d'AlPdMn, nous nous proposons d'utiliser une loi de Curie pour rendre compte de la susceptibilité magnétique dans le liquide. Il faut néanmoins prendre garde au fait que c'est en apparence contradiction avec l'augmentation en fonction de la température de la susceptibilité. Le problème pourrait être contourné en imaginant par exemple que la valeur du spin des atomes de transition augmente avec la température, ou bien que tous les atomes de transition ne sont pas magnétiques et que le nombre des atomes magnétiques augmente avec la température. Nous reviendrons sur les différentes explications envisageables de ce problème lors de l'interprétation des résultats (section D). Les expressions de la susceptibilité magnétique d'une part et de la section efficace de

diffusion paramagnétique d'autre part, qui vont être utilisées dans la partie IV.B.4 pour mener à bien cette comparaison, sont rappelées ci-dessous:

- Loi de Curie :  $\chi = \frac{C}{T} = c^* g^2 \mu_B^2 N_a \frac{S(S+1)}{3k_B T}$  (IV.3)

- Diffusion paramagnétique  $4\pi \frac{\partial \sigma_p}{\partial \Omega}(Q) = \frac{8\pi}{3} c^* \gamma^2 r_0^2 \left( \frac{1}{2} g F(Q) \right)^2 S(S+1)$  (IV.4)

avec  $C$  la constante de Curie,  $c^*$  la concentration d'atomes magnétiques de spin  $S$ ,  $F(Q)$  le facteur de forme magnétique (égal à 1 à  $Q=0$ ) et les autres quantités étant définies dans la section II.B.2. Nous avons choisi l'usage de  $c^*$  dans IV.4 pour prendre en compte l'éventualité que tous les atomes de transition puissent ne pas être magnétiques. Ces formules ne sont valables en réalité que pour des atomes magnétiques isolés c'est-à-dire sans interaction et ne constituent donc qu'une première approche du problème.

Il est clair à partir de ces deux formules qu'il nous manque une valeur du facteur de forme magnétique pour pouvoir extraire la quantité  $c^* S(S+1)$  de la section efficace de diffusion paramagnétique. D'autre part, la manière dont nous avons estimée la section efficace paramagnétique à petit vecteur de diffusion dans la section B.1 est peu précise car nous ne connaissons pas exactement la contribution nucléaire de la section efficace totale. Ces deux quantités, facteur de forme magnétique et section efficace différentielle nucléaire à petit  $Q$ , sont accessibles en théorie via une mesure en neutrons polarisés. Nous avons effectué dans ce but une telle expérience dont les résultats font l'objet de la section suivante.

### 3. Neutrons polarisés

#### a) Dispositif expérimental et traitement des données

Nous avons effectué des mesures en neutrons polarisés sur le spectromètre D7 à l'I.L.L. (Grenoble). Ce spectromètre a été conçu pour pouvoir polariser des neutrons puis analyser leur polarisation suivant la méthode de différence XYZ décrite au paragraphe II.B.2.

Les neutrons proviennent d'une source froide. Ils sont sélectionnés en énergie par un triple monochromateur en graphite. Nous avons travaillé avec une longueur d'onde de 4.8 Å. Le choix d'une grande longueur d'onde est un compromis entre le fait que le facteur de forme magnétique tend vers 0 aux grands vecteurs de diffusion et que la réflectivité des supermiroirs est en  $\lambda^3$ . Les neutrons sont ensuite collimatés et polarisés par un polariseur supermiroir (ne laissant passer que les neutrons de spin vertical "up"). Ils peuvent alors subir une inversion de leur polarisation sous l'action d'un flipper. Centré sur l'échantillon, se trouve ensuite un rotateur de spin qui est constitué de 3 bobines de Helmholtz permettant de choisir alternativement la polarisation vectorielle du faisceau de neutrons dans trois directions perpendiculaires de l'espace. Le champ magnétique appliqué est insuffisant pour changer l'aimantation de l'échantillon. A 150 cm de l'échantillon se trouvent une série de détecteurs à  $^3\text{He}$  sous une pression de 2 atm qui couvrent un domaine angulaire de 2 à 165 ° de part et d'autre du faisceau incident. Nous avons travaillé dans un domaine de vecteurs de diffusion  $[0.2, 2.5 \text{ \AA}^{-1}]$ . Les détecteurs sont munis d'un analyseur

supermiroir permettant une analyse de la polarisation des neutrons diffusés. Le conditionnement de l'échantillon est le même que pour les mesures en neutrons non polarisés et a été décrit dans la section IV.A.2 (échantillon cylindrique dans un porte-échantillon en saphir, dans un four cylindrique sous vide). Cependant, la technologie du four utilisé a été adaptée à une mesure en neutrons polarisés car il est fait d'un double enroulement de résistances chauffantes parcourues par des courants opposés. Ce double enroulement est disposé en haut et en bas de l'échantillon pour éviter de créer des champs magnétiques qui auraient pour effet de dépolariiser les neutrons.

Pour mener à bien le traitement des spectres, la diffusion d'un barreau de vanadium est tout d'abord mesurée. Le spectre obtenu permet de déterminer l'efficacité des cellules et de normaliser les spectres des échantillons en barns. Il est à noter que cette méthode est moins précise que celle utilisée lors des mesures sur D4B ou 7C2 pour lesquelles l'intensité à grand Q sert de référence pour normaliser les intensités diffusées en barns. Par ailleurs, le processus de polarisation et d'analyse de polarisation est imparfait ce qui est mis en évidence par la mesure d'un échantillon de quartz. En effet, ce matériau diffuse entièrement sans inversion de polarisation (processus non spin-flip) et ne devrait donc donner aucun signal de diffusion avec inversion de la polarisation (processus spin-flip) ce qui n'est pas le cas. Ces écarts sont dus au bruit de fond, aux imperfections des polariseurs, flippers et analyseurs de polarisation et aux neutrons dépolariisés sur le trajet. Ces écarts sont évalués par le rapport de flipping  $R$ . Cette quantité est le rapport, corrigé du bruit de fond, des comptages spin-flip sur les comptages non spin-flip du quartz.  $R$  est idéalement infini et expérimentalement compris entre 20 et 50. Ce rapport a donc été mesuré avec un échantillon de quartz afin de corriger les spectres expérimentaux comme suit:

$$I^{nsf} = I_{mes}^{nsf} + \frac{1}{R-1} (I_{mes}^{nsf} + I_{mes}^{sf})$$

$$I^{sf} = I_{mes}^{sf} - \frac{1}{R-1} (I_{mes}^{nsf} + I_{mes}^{sf})$$

Les exposants  $sf$  et  $nsf$  correspondent respectivement aux processus spin-flip et non spin-flip. Après cette opération, les contributions du saphir et du four sont soustraites comme dans la section précédente. Cette correction est moins délicate que dans le cas des spectres mesurés sur 7C2 ou D4B car dans cette gamme de vecteur de diffusion, le saphir ne présente pas de pics de Bragg. La dernière étape de correction des spectres utilise un programme basé sur la méthode de Monte-Carlo pour corriger les spectres de la diffusion multiple et de l'auto-absorption.

### b) Résultats

Deux échantillons,  $Al_{72.1}Pd_{20.7}Mn_{7.2}$  et  $Al_{92.3}Mn_{7.7}$ , ont été mesurés sur D7 dans l'état solide à 300 K et juste au-dessus de la température de liquidus à 1070 K environ. L'analyse de polarisation suivant trois directions perpendiculaires permet, comme décrit précédemment (équations II.42 à II.44 de la partie II.B.2), d'isoler les trois différentes contributions de l'intensité diffusée par l'échantillon à savoir la contribution paramagnétique, la contribution d'incohérent de spin nucléaire et la contribution nucléaire non spin-flip. Cette dernière comprend la diffusion cohérente, l'incohérent intrinsèque isotopique, l'incohérent de mélange chimique et le terme de fluctuations de densité. Le terme d'incohérent de spin nucléaire est négligeable. Avant d'analyser les deux autres contributions, on peut remarquer la mauvaise statistique des spectres présentés



sur la figure IV.17. Ceci est lié au fait que le processus de polarisation des neutrons plus l'analyse directionnelle de leur polarisation réduit considérablement le nombre de neutrons détectés. En outre, des accidents sont observés sur les courbes des figures IV.16 et IV.17 qui ne semblent pas entièrement compris dans les barres d'erreur statistiques. Une explication possible de ce phénomène est que les seuils de détection en énergie des détecteurs du spectromètre n'étaient probablement pas optimisés lors de nos mesures provoquant la détection d'un signal parasite dû au rayonnement gamma.

*Contribution nucléaire non spin-flip*

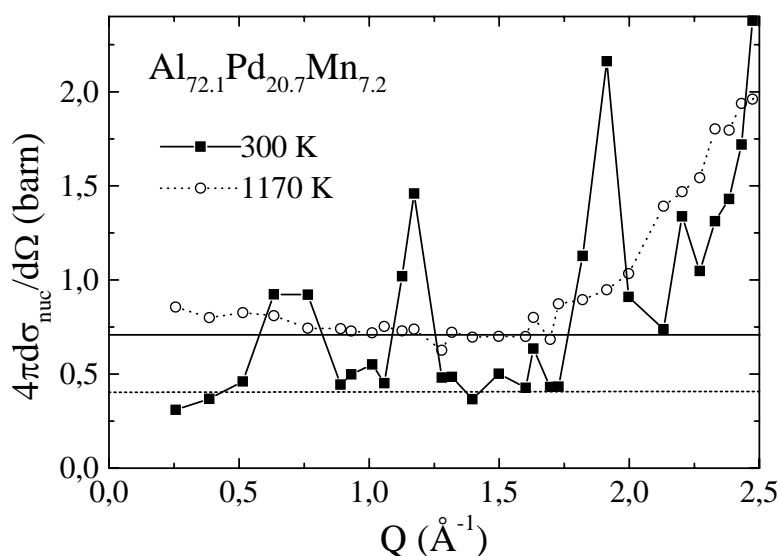


Figure IV.16 : section efficace nucléaire non spin-flip dans le solide et le liquide. Les lignes horizontales indiquent approximativement les niveaux de diffusion incohérente dans le liquide (trait plein) et dans le solide (trait pointillé). L'erreur statistique est contenue dans la taille des points

La diffusion nucléaire aux deux températures de mesure pour l'échantillon  $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$  est présentée sur la figure IV.17. Dans le liquide, l'augmentation du signal à grand  $Q$  correspond au début de la première oscillation du facteur de structure. Cette contribution cohérente devient négligeable pour des valeurs de  $Q$  inférieures à  $1.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Sous  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$ , on semble observer également une remontée du signal vers les petits angles. Ce signal, qui est supérieur d'au plus 0.15 barns par rapport au minimum de la section efficace autour de  $1.4 \text{ \AA}^{-1}$ , pourrait être dû à des fluctuations de densité provoquées par la présence résiduelle, dans le liquide, d'agrégats d'atomes de pouvoir diffusant différent de celui du reste du liquide. Entre  $0.9$  et  $1.6 \text{ \AA}^{-1}$ , le signal est minimum et est à peu près constant. Il vaut  $0.68 \pm 0.05$  barns et doit être égal à la somme de l'incohérent intrinsèque isotopique, du terme de fluctuations de densité et du terme dû au désordre chimique. Ces différents termes, mis à part le terme d'incohérent intrinsèque isotopique, ont été calculés dans la section IV.B.1. Celui-ci est dû uniquement aux atomes de Pd car l'incohérent isotopique du Mn et de l'Al est nul. Comme les données des tables concernant la

séparation entre incohérent intrinsèque de spin et isotopique sont peu précises pour le Pd, nous avons utilisé la valeur totale de 0.093 barns de l'incohérent du Pd. Ceci nous donne une borne maximale de 0.02 barns pour l'incohérent intrinsèque isotopique de cet échantillon, ce qui est très faible. La somme des trois contributions nucléaires est alors égal à 0.67 barns ce qui est compatible avec la valeur mesurée. Sur le spectre de l'échantillon solide, on voit nettement que le signal diffus entre les pics de Bragg ( $0.4 \pm 0.1$  barns environ.) est deux fois moins grand que le minimum de la section efficace différentielle du liquide. Notons que le terme d'incohérent de mélange est beaucoup plus important que les deux autres qui valent 0.0423 barns réunis. Ces derniers varient en outre peu en température. C'est donc essentiellement l'évolution de l'incohérent de mélange qui est sondée lors du passage du solide au liquide. Ainsi, l'incohérent de mélange n'est pas entièrement développé dans le solide, il augmente à la fusion et atteint dans le liquide une valeur voisine de la valeur de 0.624 barns correspondant à un désordre maximum. Ceci confirme l'estimation de la valeur de  $\sigma_m$  faite à la section IV.B.1.

Pour l'échantillon d' $\text{Al}_{92.3}\text{Mn}_{7.7}$ , l'incohérent de mélange est trouvé nul dans le solide. Il augmente à la fusion mais n'est pas entièrement développé dans le liquide puisqu'il vaut environ 0.23 barns contre une valeur théorique de l'incohérent de mélange maximum de 0.459 barns. D'autre part, contrairement à l'échantillon d' $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$ , on n'observe pas de signal à petit vecteur de diffusion.

### Contribution magnétique

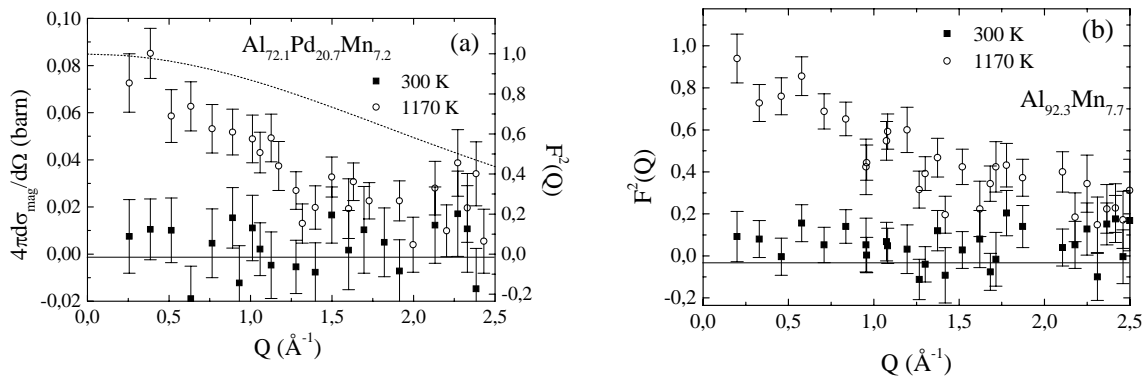


Figure IV.17 : diffusion paramagnétique dans le solide et le liquide pour les échantillons d' $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$  (a) et  $\text{Al}_{92.3}\text{Mn}_{7.7}$  (b). La ligne pointillée sur la figure (a) est le carré du facteur de forme théorique d'un ion  $\text{Mn}^{2+}$  (cf. section IV.B.4 pour des détails sur la normalisation)

Les figures suivantes (IV.17) présentent la contribution magnétique pour  $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$  et  $\text{Al}_{92.3}\text{Mn}_{7.7}$ . Il est rassurant de constater que l'on trouve un signal nul dans le solide et un signal magnétique dans le liquide pour les deux échantillons ce qui est en accord avec les résultats obtenus par mesures d'aimantation et de diffusion neutronique avec des neutrons non-polarisés. Dans le cas simple d'un système paramagnétique de spins sans interaction, l'expression de la section efficace paramagnétique est donnée par la formule (IV.4) et ne dépend que de la concentration en atomes magnétiques, du spin de ces atomes et du carré du facteur de forme magnétique. Une fois normalisé à 1 pour  $Q=0$ , le signal mesuré est donc simplement égal au

carré du facteur de forme  $F(Q)$ . Malheureusement, la mauvaise statistique de nos mesures rend cette opération difficile. En effet, la taille des barres d'erreur ne permet pas d'extrapoler précisément le signal vers  $Q$  nul. Les normalisations présentées sur les figures IV.17.a pour  $Al_{72.1}Pd_{20.7}Mn_{7.2}$  (échelle de droite) et IV.17.b pour  $Al_{92.3}Mn_{7.7}$ , seront commentées à la section suivante IV.B.4.

*Problème de la faiblesse de la diffusion magnétique mesurée sur le spectromètre D7*

Un aspect déroutant de ces expériences est la faiblesse du signal de diffusion magnétique mesuré en neutrons polarisés pour les deux échantillons dans l'état liquide. En effet, on remarque que la valeur en barns de la diffusion paramagnétique mesurée sur D7 pour l'échantillon d' $Al_{72.1}Pd_{20.7}Mn_{7.2}$  (échelle de gauche sur la figure IV.17.a), environ égale à 0.075 barns à  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ , est très inférieure à celle estimée à partir des mesures sur le spectromètre 7C2 par exemple (environ 0.4 barns =  $1.1 - \sigma_i - \sigma_{fd} - \sigma_m$ , d'après la figure IV.8) au même vecteur de diffusion. Apparemment, seul 20% du signal magnétique est détecté sur D7. Ce résultat peut s'expliquer par la nature inélastique du signal magnétique et par les fenêtres d'intégration en énergie différentes des spectromètres D7 d'une part et 7C2 et D4B d'autre part.

Ainsi, si l'on tient compte de la dynamique de chaque spin, en partant de l'équation II.40 de la section B.2 du chapitre II, on peut écrire la section efficace différentielle magnétique comme suit (voir l'article de Murani [1981]):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \propto \frac{k'}{k} |F(Q)|^2 \left[ \frac{\omega}{1 - \exp\{-\omega / k_B T\}} \right] \frac{\chi(Q)}{g^2 \mu_B^2} f(Q, \omega) \quad (IV.5)$$

avec  $\chi(Q)$  la susceptibilité statique et  $f(Q, \omega)$  décrivant la dynamique des spins.

$$\left( \int f(Q, \omega) d\omega = 1 \right)$$

En l'absence d'interaction entre les spins,

$$\chi(Q) = g^2 \mu_B^2 \frac{S(S+1)}{3k_B T}$$

$\chi(Q)$  et  $f(Q, \omega)$  sont indépendants de  $Q$  et on retrouve le cas simple de l'équation IV.4 en intégrant sur l'énergie  $\omega$ .

Lorsque l'atome magnétique interagit avec les électrons de conduction par l'Hamiltonien d'échange  $-\vec{J}\vec{S}\cdot\vec{s}$  introduit au chapitre III (section A.1), le terme  $f(Q, \omega)$  prend alors la forme d'une lorentzienne [Murani 1981] :

$$f(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{\Delta^2 + \omega^2} \quad \text{où } \Delta = \hbar / \tau = \pi k_B T J^2 n(E_F)^2 \quad (IV.6)$$

avec  $n(E_F)$  la densité d'états électroniques au niveau de Fermi par direction de spin. Le signal magnétique peut donc avoir une extension en énergie dont la largeur augmente en outre linéairement avec la température. Ceci a été observé pour le CuMn [Murani 1978]. Dans le cas de cet alliage avec 7.3% de Mn, la largeur  $\Delta$  du signal inélastique mesurée à 300 K est d'environ 4 meV. On peut donc s'attendre à une largeur de 16 meV à 1100 K.

Or, la fenêtre d'intégration en énergie du spectromètre D7 ne permet pas de mesurer la totalité d'un tel signal. En effet, pour les transferts d'énergie positifs (perte d'énergie des neutrons durant le processus de diffusion), l'énergie des neutrons diffusés ne peut être plus grande que l'énergie des neutrons incidents  $E_i=3.5$  meV. Du côté des transferts d'énergie négatifs, les neutrons peuvent acquérir, par interaction avec l'échantillon, une énergie de l'ordre de  $k_B T + E_i \approx 100$  meV à 1100 K. Cependant, une autre limitation provient de l'efficacité des analyseurs  $A(\omega)$  qui devient très faible pour des énergies supérieures à 10 meV. Sur la figure IV.18, la fenêtre en énergie de D7 est superposée au signal inélastique attendu par CuMn avec 7.3% de Mn à 1100 K. On voit clairement qu'une grande partie du signal magnétique est hors de cette fenêtre en énergie et que les neutrons correspondant ne seront pas détectés. En revanche, sur les spectromètres 7C2 et D4, l'énergie des neutrons incidents est d'environ 170 meV et il n'y a pas de perte de signal résultant de la présence d'analyseurs. On peut donc s'attendre à intégrer en énergie la totalité du signal.

En résumé, la proportion de signal magnétique mesuré est donnée par :

$$\int_{-(k_B T + E_i)}^{E_i} \frac{k'}{k} \left[ \frac{\omega}{1 - \exp\{-\omega / k_B T\}} \right] \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{\Delta^2 + \omega^2} A(\omega) d\omega \quad (\text{IV.7})$$

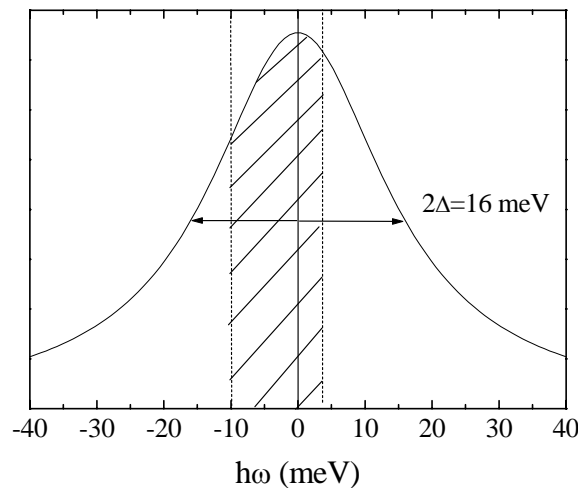


Figure IV.18 : Représentation schématique de l'intégration en énergie du signal inélastique magnétique sur D7. La courbe  $f(\omega) \propto \Delta / (\Delta^2 + \omega^2)$  représente le signal magnétique inélastique attendu pour un échantillon de CuMn<sub>7.3</sub> à 1100 K en fonction de l'énergie à Q fixé. La partie hachurée entre -10 meV et 3.5 meV correspond à la fenêtre en énergie de D7

Nous avons testé cette hypothèse en mesurant sur D7 la diffusion magnétique d'un échantillon connu de CuMn avec 10% de Mn. Nous avons effectivement observé une diminution importante du signal entre la température ambiante et 1170 K. Par rapport à la valeur attendue pour un spin de 2.2, seul 30% du signal magnétique était effectivement mesuré. D'après la relation (IV.7), il nous a alors été possible d'estimer grossièrement la largeur de ce signal magnétique inélastique à  $\Delta = 15$  meV, en accord avec les données de la littérature. La même procédure appliquée à nos échantillons nous a fournit une largeur de 20 meV à 1170 K.

Néanmoins, une expérience récente de diffusion inélastique que nous avons effectuée sur IN6 (ILL, Grenoble) a mis en évidence un signal magnétique inélastique plus étroit (largeur d'environ de 6 meV) que l'estimation que nous en avons faite. Ce dernier résultat montre que notre interprétation de la perte d'intensité de la diffusion magnétique mesurée sur D7 est qualitativement correcte mais que les analyses quantitatives sont à affiner.

#### 4. Comparaison quantitative des expériences de diffusion de neutrons et de mesures d'aimantation

##### a) *Résultats de la comparaison*

Ces expériences de neutrons polarisés avaient pour objectif de déterminer la section efficace différentielle nucléaire et le facteur de forme magnétique dans le liquide. Ces deux quantités sont en effet nécessaires pour extraire la section efficace différentielle paramagnétique, puis la quantité  $cS(S+1)$  du signal à petit vecteur de diffusion mesuré en diffusion neutronique (équation IV.2). La valeur de  $cS(S+1)$  ainsi estimée pourrait alors être comparée à celle obtenue à partir de  $\chi T$  (équation IV.1). Malheureusement, l'imprécision des mesures sur D7 ne nous a pas permis d'obtenir une mesure fiable du facteur de forme magnétique. Nous avons donc procédé différemment. Nous avons effectivement extrait la section efficace de diffusion paramagnétique des sections efficaces mesurées en neutrons non polarisés à partir de la valeur de la contribution nucléaire mesurée sur D7 pour les échantillons d' $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$  et d' $\text{Al}_{92.3}\text{Mn}_{7.7}$  et de valeurs calculées pour les autres échantillons. Nous avons alors vérifié que les deux types de mesures (aimantation et diffusion neutronique) produisent à peu près les mêmes valeurs de  $cS(S+1)$  moyennant un facteur d'échelle qui est donc le carré du facteur de forme magnétique. Cette analyse est présentée dans la suite pour tous les échantillons étudiés, répertoriés dans le tableau ci-dessous.

	$4\pi\langle b^2 \rangle$ (barns)	$4\pi\langle b \rangle^2$ (barns)	$\sigma_i$ (barns)	$\sigma_m$ (barns)	$F^2(Q)$
$\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$	2.112	1.488	0.054	0.624	$0.71 \pm 0.05$
$\text{Al}_{77}\text{Pd}_{18}\text{Mn}_5$	2.0285	1.569	0.043	0.460	$0.76 \pm 0.05$
$\text{Al}_{76.5}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{3.5}$	2.083	1.711	0.039	0.372	$0.83 \pm 0.05$
$\text{Al}_{92.3}\text{Mn}_{7.7}$	1.514	1.054	0.038	0.230	$0.73 \pm 0.05$
$\text{Al}_{88.5}\text{Mn}_{11.5}$	1.524	0.864	0.0535	0.201	$0.6 \pm 0.05$
$\text{Al}_{88.5}\text{Mn}_{8.77}\text{Cr}_{2.83}$	1.522	1.016	0.0949	0.083	$0.6 \pm 0.05$
$\text{Al}_{88.5}\text{Mn}_{5.68}\text{Cr}_{5.82}$	1.519	1.1705	0.1367	0.017	$0.6 \pm 0.05$
$\text{Al}_{88.5}\text{Mn}_{2.83}\text{Cr}_{8.67}$	1.517	1.336	0.325	0.007	$0.6 \pm 0.05$
$\text{Al}_{88.5}\text{Cr}_{11.5}$	1.514	1.513	0.2181	0.033	$0.6 \pm 0.05$

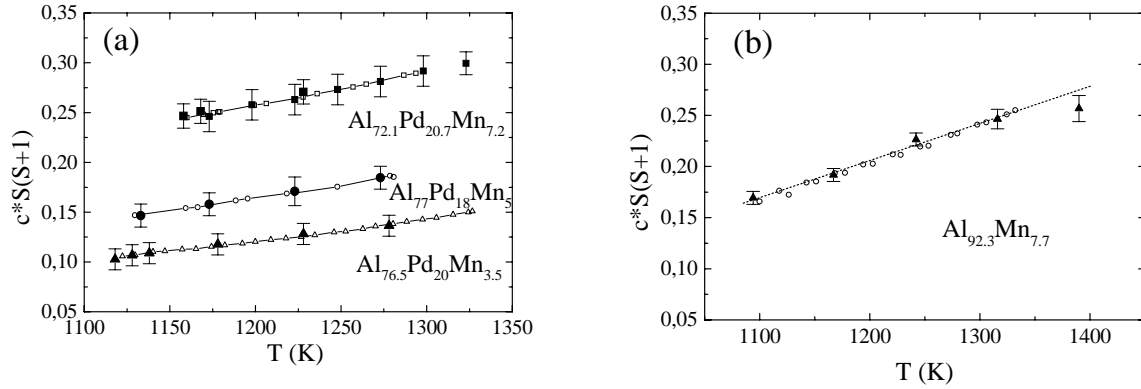
Tableau IV.3 : contributions à la section efficace différentielle à vecteur de diffusion nul et carré du facteur de forme magnétique pour l'ensemble des liquides étudiés. Le terme  $\sigma_i$  est égal à l'incohérent intrinsèque isotopique et de spin pour les échantillons d' $\text{AlPdMn}$  et d' $\text{Al}_{92.3}\text{Mn}_{7.7}$  et est donné par l'équation IV.7 pour les échantillons d' $\text{Al}_{88.5}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_{11.5}$ .

Dans la section B.1, nous avons présenté les différents processus de diffusion nucléaire contribuant à la section efficace différentielle à petit vecteur de diffusion (cf. équation IV.1). L'évaluation du terme d'incohérent intrinsèque (de spin et isotopique)  $\sigma_i$  ne pose pas de problème et les valeurs obtenues pour les différents échantillons sont consignées dans le tableau IV.3. Nous avons montré en première partie, que le terme de fluctuations de spins peut être estimé à 1.5% de  $4\pi\langle b \rangle^2$  pour un alliage d'AlMn avec 10% de Mn au dessus de la température de fusion. Nous conserverons cette même valeur pour tous les échantillons. Il reste à déterminer le terme  $\sigma_m$ .

Prenons tout d'abord le cas des échantillons d'AlPdMn. Les expériences effectuées avec des neutrons polarisés ont permis de mesurer ce terme dans le cas de l'échantillon d'Al<sub>72.1</sub>Pd<sub>20.7</sub>Mn<sub>7.2</sub>. Il a été trouvé égal à la valeur maximale de l'incohérent de mélange  $4\pi(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) = 0.624$  barns. Nous avons alors supposé qu'il en était de même pour les deux autres échantillons Al<sub>77</sub>Pd<sub>18</sub>Mn<sub>5</sub> et Al<sub>76.5</sub>Pd<sub>20</sub>Mn<sub>3.5</sub>, ce qui a permis d'obtenir des valeurs de  $\sigma_m$  respectivement de 0.460 et 0.372 barns. Nous avons également utilisé la valeur de  $\sigma_m$  mesurée sur D7 pour l'échantillon d'Al<sub>92.3</sub>Mn<sub>7.7</sub>. Elle vaut 0.23 barn ce qui est inférieur à la valeur maximale de l'incohérent de mélange de cet alliage (0.459 barn).

Cette analyse nous a permis de calculer la section efficace de diffusion paramagnétique et d'en déduire la quantité  $F^2(Q)c * S(S+1)$ . La superposition des valeurs de  $c * S(S+1)$  issues des mesures de susceptibilité magnétique et de diffusion de neutrons à  $Q=0.7 \text{ \AA}^{-1}$  est présentée sur la figure IV.19.a pour les trois échantillons d'AlPdMn et sur la figure IV.19.b pour l'échantillon d'Al<sub>92.3</sub>Mn<sub>7.7</sub>. On observe un bon accord entre les deux types de mesures à toute température ce qui valide l'analyse proposée et implique que le facteur de forme magnétique est indépendant de la température. Le facteur d'homothétie est alors égal à  $F^2(Q=0.7 \text{ \AA}^{-1})$  et vaut respectivement  $0.71 \pm 0.05$ ,  $0.76 \pm 0.05$  et  $0.83 \pm 0.05$  pour les échantillons Al<sub>72.1</sub>Pd<sub>20.7</sub>Mn<sub>7.2</sub>, Al<sub>77</sub>Pd<sub>18</sub>Mn<sub>5</sub> et Al<sub>76.5</sub>Pd<sub>20</sub>Mn<sub>3.5</sub> et  $F^2(Q=0.7 \text{ \AA}^{-1}) = 0.73 \pm 0.05$  pour l'échantillon d'Al<sub>92.3</sub>Mn<sub>7.7</sub>.

Il est à noter cependant que l'incertitude de  $\pm 0.05$  sur la valeur du facteur de forme magnétique ne représente que l'erreur statistique évaluée au cours d'une expérience donnée. En réalité, elle est largement sous-estimée si l'on tient compte des variations observées lorsqu'on effectue plusieurs expériences sur un même échantillon. Nous avons effectué, par exemple, trois expériences sur l'échantillon d'Al<sub>72.1</sub>Pd<sub>20.7</sub>Mn<sub>7.2</sub> dont deux sur le spectromètre 7C2 et une sur D4B. Les valeurs de  $F^2(Q)$  extraites suivant la procédure exposée ci-dessus varient plutôt de  $\pm 0.1$  si l'on prend en compte l'ensemble des résultats. Ceci situe la limite des informations que l'on peut tirer de ces expériences. L'erreur pourrait provenir d'une mauvaise soustraction de l'environnement de l'échantillon ou de légères variations de la concentration en Mn.



Figures IV.19: comparaison des valeurs de  $c * S(S + 1)$  déduites des mesures de diffusion neutronique et de susceptibilité sur les échantillons d'AlPdMn (a) et sur l'échantillon d'AlMn (b). Les symboles pleins sont calculés à partir de la section efficace mesurée à  $0.7 \text{ \AA}^{-1}$ . Les lignes et symboles vides sont calculés à partir de  $\chi T$

Considérons à présent le cas des liquides d' $\text{Al}_{88.5}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_{11.5}$ . Nous avons mesuré leur susceptibilité magnétique (cf. figure IV.11) et leur section efficace différentielle sur les spectromètres 7C2 et D4B. Contrairement au cas des échantillons d'AlPdMn, la section efficace différentielle des d' $\text{Al}_{88.5}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_{11.5}$  a été mesurée à une seule température dans le liquide. La section efficace différentielle à petit vecteur de diffusion est présentée sur la figure IV.20 pour les différents échantillons. Elle augmente bien avec la concentration en Mn comme la susceptibilité. On peut donc tenter la même analyse que pour les échantillons précédents. Cependant, comme nous n'avons pas effectué une mesure de diffusion avec des neutrons polarisés dans ce cas, nous n'avons pas de moyen direct d'accéder à la valeur de  $\sigma_m$ . Néanmoins, comme le Cr remplace le Mn d'une manière isomorphe dans ces alliages, on peut considérer qu'on est en présence d'alliages binaires Al-atome de transition, l'atome de transition moyen ayant une longueur de diffusion cohérente égale à  $\langle b_T \rangle = x\bar{b}_{Mn} + (1-x)\bar{b}_{Cr}$ . De ce fait, on peut utiliser la formule théorique due à Bathia-Thornton :

$$4\pi\langle b^2 \rangle S(Q=0) = 4\pi d\sigma / d\Omega(Q=0) - \sigma_i \text{ pour un alliage binaire (donnée par l'équation IV.2).}$$

Dans ce cas, il y a une contribution supplémentaire à la diffusion incohérente due au mélange Cr/Mn:

$$\sigma_i = \sum_p c_p \sigma_i^p + 4\pi \left( \langle b_T^2 \rangle - \langle b_T \rangle^2 \right) \quad (\text{IV.8})$$

$$\text{avec } \langle b_T^2 \rangle = x\bar{b}_{Mn}^2 + (1-x)\bar{b}_{Cr}^2$$

Nous avons utilisé les valeurs de  $S_{CC}(0)=0.5$  et de  $\delta=-0.6$ , évaluées par Maret et al. [1989] pour l'analyse de la diffusion à  $Q=0$  d'un liquide d' $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ . Ceci nous a fourni une valeur de  $\sigma_m$  environ égale à 35% de l'incohérent de mélange maximum Al-atome de transition de ces alliages. Les valeurs exactes de  $\sigma_i$  calculées suivant (IV.8) et de  $\sigma_m$  sont reportées dans le tableau IV.3. Il est maintenant possible d'extraire la contribution magnétique de la section efficace différentielle et de calculer  $c * F^2(Q)S(S + 1)$  à petit  $Q$ . En toute rigueur, cette dernière notation est abusive.

En effet, dans le cas des alliages  $\text{Al}_{88.5}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_{11.5}$ , il y a deux types d'atomes magnétiques (Mn et Cr) avec des spins différents. On devrait donc modifier les formules IV.3 et IV.4 pour en tenir compte. Si on suppose que les facteurs de forme magnétiques du Cr et du Mn sont identiques, la quantité  $c * S(S + 1)$  doit être remplacée dans ces deux équations par  $c_{\text{Mn}}^* S_{\text{Mn}}(S_{\text{Mn}} + 1) + c_{\text{Cr}}^* S_{\text{Cr}}(S_{\text{Cr}} + 1)$ . Par abus de langage, nous continuerons à employer la notation  $c * S(S + 1)$  dans la comparaison neutron-susceptibilité. Le résultat de la comparaison entre ces valeurs évaluées à  $Q=0.7 \text{ \AA}^{-1}$  et celles de  $c * S(S + 1)$  déduites de  $\chi T$  est présenté sur la figure IV.21. Remarquons avant tout que les mesures effectuées sur les spectromètres 7C2 et D4B sont reproductibles à part pour l'échantillon  $\text{Al}_{88.5}\text{Cr}_{11.5}$ . Les valeurs de  $c * F^2(Q)S(S + 1)$  pour les échantillons d' $\text{Al}_{88.5}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_{11.5}$  présentent une progression linéaire avec la concentration en Mn, excepté pour l'échantillon d' $\text{Al}_{88.5}\text{Mn}_{11.5}$ . Elles sont en accord avec les mesures de  $c * S(S + 1)$  issu de  $\chi T$  moyennant un facteur d'échelle de 0.6 entre les deux types de mesures. Le problème pour l'échantillon d' $\text{Al}_{88.5}\text{Mn}_{11.5}$  peut être lié au fait que le premier pic cohérent du facteur de structure se déplace vers les petit Q pour les concentrations croissantes de Mn. En conséquence, ce que nous mesurons pour cet échantillon pourrait être la somme de ce terme nucléaire et de la contribution magnétique. La valeur de  $F^2(Q)$  à  $Q=0.7 \text{ \AA}^{-1}$ , qui vaut 0.6, est inférieure aux valeurs obtenues pour tous les autres échantillons d'AlMn et d'AlPdMn.

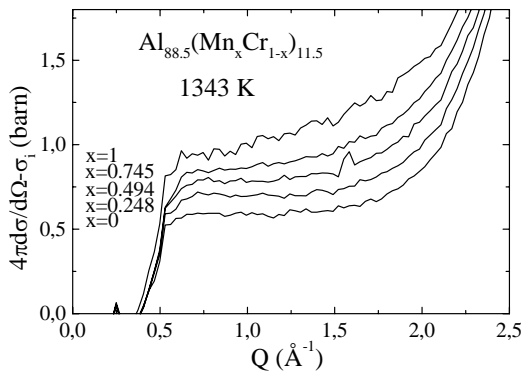


Figure IV.20 : augmentation avec la concentration en Mn de  $4\pi d\sigma / d\Omega$  (mesurée sur 7C2) corrigée de l'incohérent intrinsèque et de l'incohérent dû au mélange isomorphe Cr/Mn

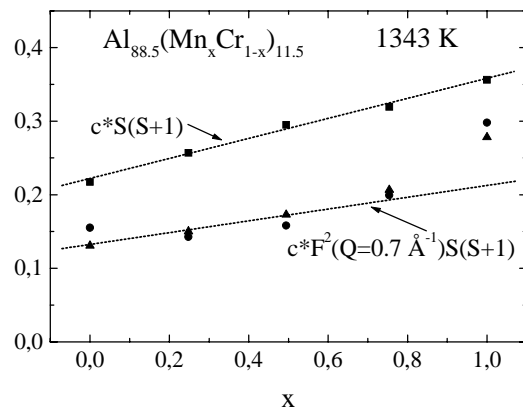


Figure IV.21 : comparaison à 1343 K des valeurs de  $c * S(S + 1)$  déduites de  $\chi T$  (carrés) et de  $c * F^2(Q)S(S + 1)$  calculés à partir des mesures de neutrons à  $Q=0.7 \text{ \AA}^{-1}$  (triangles : mesures sur 7C2 et croix : mesures sur D4B)



b) Discussion sur la dépendance de la diffusion paramagnétique avec le vecteur de diffusion

Si on fait l'hypothèse que l'évolution observée du facteur de forme magnétique avec la concentration en Mn est réelle, on peut pousser l'analyse des données un peu plus loin et comparer en particulier les facteurs de forme déduits de l'analyse précédente et mesurés directement sur D7

La valeur de  $F^2(Q=0.7 \text{ \AA}^{-1})=0.71\pm 0.5$  de l'échantillon d' $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$ , peut être utilisée pour obtenir une condition très grossière de normalisation à 1 à  $Q=0 \text{ \AA}^{-1}$  de la diffusion paramagnétique mesurée sur D7. Cette tentative de normalisation est présentée sur la figure IV.17.a (échelle de droite de la figure) mais elle est peu précise à cause des barres d'erreurs importantes. On voit clairement que, dans cette hypothèse, le facteur de forme mesuré est plus étroit que le facteur de forme théorique de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  (ligne pointillée sur la figure IV.21) [Watson 1961, Brown 1992]. Ceci pourrait être dû au fait que cet alliage est trop concentré en Mn pour être encore dans un régime dilué et qu'il existe en conséquence des corrélations magnétiques entre les atomes de Mn. Ces corrélations peuvent avoir un effet sur le facteur de forme magnétique lui-même mais aussi sur la susceptibilité statique  $\chi(Q)$  qui peut alors dépendre du vecteur de diffusion. Un dernier terme présent dans l'expression (IV.5) de la section efficace de diffusion paramagnétique peut alors aussi jouer un rôle sur la forme du signal mesuré sur D7. C'est le terme  $f(Q, \omega)$  dont l'expression a été donnée par l'équation IV.6 dans le cas où il n'y a pas d'interactions entre les moments. La nature inélastique du signal magnétique nous a déjà permis dans la section précédente d'expliquer la faiblesse de la contribution magnétique mesurée sur D7. Lors de cette analyse, nous avons négligé les dépendances éventuelles de la largeur  $\Delta$  du signal inélastique avec le vecteur de diffusion  $Q$ . Or, en présence de corrélations magnétiques,  $\Delta$  dépend de  $Q$  comme cela a déjà été observé dans des alliages de CuMn [1978] : pour un échantillon de CuMn avec 7.3% de Mn, la largeur du signal inélastique à 300 K varie effectivement de  $\Delta = 1.8$  pour  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  à  $\Delta = 5$  pour  $1.2 \text{ \AA}^{-1}$ . Il faut donc prendre garde au fait que, dans le cas de corrélations magnétiques, la contribution magnétique mesurée sur D7 n'est plus directement proportionnelle au carré du facteur de forme magnétique. Par commodité, nous continuerons néanmoins d'appeler facteur de forme magnétique la dépendance en  $Q$  de la diffusion paramagnétique.

Plusieurs observations vont dans le sens de l'existence de corrélations magnétiques pour les échantillons les plus concentrés en atomes de transition. Nous avons déjà souligné que le signal magnétique mesuré sur D7 dans le liquide pour l'échantillon d' $\text{Al}_{92.3}\text{Mn}_{7.7}$  est très semblable à celui de l'échantillon d' $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$ . Or, les deux échantillons ont à peu près la même concentration en Mn et s'il y a des corrélations magnétiques dans ces liquides, elles sont effectivement probablement de même intensité. La valeur du facteur de forme magnétique de l'échantillon d' $\text{Al}_{92.3}\text{Mn}_{7.7}$ ,  $F^2(Q=0.7 \text{ \AA}^{-1})=0.73\pm 0.5$ , déduite de l'analyse précédente est d'ailleurs très proche de celle de l'échantillon d' $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$ . Enfin, on peut se rappeler qu'à partir de 7% de Mn, des déviations de la susceptibilité à une loi linéaire en concentration sont observées. Par contre, on ne s'attend pas à ce que ces corrélations soient aussi intenses dans les échantillons

moins concentrés en Mn. Pour l'échantillon  $Al_{76.5}Pd_{20}Mn_{3.5}$ , la valeur du facteur de forme magnétique, déduite de la comparaison diffusion neutronique - susceptibilité, semble effectivement se rapprocher de celle de l'ion libre  $Mn^{2+}$ . L'échantillon d'AlPdMn avec une concentration intermédiaire en Mn de 5% a une valeur de facteur de forme magnétique se situant entre les deux précédentes. Enfin, dans le cas des échantillons d'Al(MnCr) contenant 11.5% d'atomes de Transition, on obtient une valeur de  $F^2(Q=0.7 \text{ \AA}^{-1})$  plus petite que pour les échantillons moins concentrés en atomes de transition. Toutefois, il faut souligner que cette analyse est à prendre avec précaution compte tenu des incertitudes. Néanmoins, si on admet l'étroitesse du facteur de forme magnétique et que celle-ci est due à l'existence de corrélations magnétiques entre atomes de Mn, alors l'évolution du facteur de forme magnétique avec la concentration en Mn indique bien que ces corrélations diminuent avec la teneur en Mn de l'alliage. Il semble malheureusement difficile de vérifier cette tendance car des expériences de diffusion avec des neutrons polarisés sur des échantillons avec une concentration en Mn inférieure à 7% donneront certainement des signaux trop petits.

Une dernière hypothèse peut être avancée pour expliquer l'apparente faible largeur en Q des facteurs de forme magnétiques mesurés par diffusion de neutrons polarisés. Jusqu'à présent, nous avons considéré des moments magnétiques localisés sur des atomes de transition. Cependant, dans le cadre des théories de Friedel-Anderson, les électrons d qui sont dans un état lié virtuel interagissent fortement avec les électrons de conduction. Ceci favorise la délocalisation partielle des électrons d ce qui entraînerait naturellement une diminution de la largeur du facteur de forme magnétique. Rappelons en effet que celui-ci est la transformée de Fourier spatiale de la densité des électrons d. En conséquence, plus celle-ci est étendue, plus le facteur de forme magnétique sera étroit.

### c) Conclusion

En conclusion, revenons sur les résultats de la comparaison quantitative des mesures de susceptibilité et de diffusion paramagnétique de neutrons. L'accord raisonnable entre ces valeurs rend plausible le modèle de Curie utilisé pour décrire la susceptibilité magnétique. De plus, les deux types de mesures donnent la même valeur de  $c * S(S + 1)$  à température donnée. C'est donc cette quantité qui varie anormalement avec la température alors que le facteur de forme magnétique est indépendant de la température. Avant de poursuivre, il faut noter quelques limitations de l'analyse présentée ci-dessus.

Dans le cas où une fraction des atomes de transition n'est pas magnétique ( $c^* < c$ ), il faut prendre garde au fait que ces atomes non-magnétiques, qui sont dans un état lié virtuel, contribuent à la susceptibilité mesurée par un terme de Pauli (d'autant plus qu'ils sont proches de la transition magnétique-non magnétique). Un tel terme est également proportionnel à la concentration en Mn et ne peut donc être dissocié de la contribution de Curie. Dans cette hypothèse, le facteur de forme magnétique serait sous-estimé car la diffusion neutronique ne permet de mesurer que la contribution des atomes possédant un moment magnétique localisé et n'est donc pas sensible au paramagnétisme de Pauli. Les valeurs de  $c * S(S + 1)$  déduites de l'analyse précédente doivent donc être considérées comme les valeurs maximales compatibles

avec un modèle de Curie. Une autre cause d'erreur peut intervenir si, comme dans de nombreux alliages liquides [Peters 1972], la susceptibilité suit en réalité une loi de Curie-Weiss,  $\chi = C / (T + \theta)$ . Mais dans ce cas, avec  $\theta = 300$  K par exemple, les valeurs de  $c^* S(S + 1)$  fournies par les mesures de susceptibilité seront encore plus grandes. Ceci donnerait des facteurs de forme magnétiques plus petits ce qui n'est pas très raisonnable. Revenons donc à l'hypothèse la plus simple où un modèle de Curie rend compte de la totalité de la susceptibilité.

On peut à présent discuter des implications de ce modèle en négligeant les éventuelles corrélations magnétiques suggérées dans la section précédente. On ne tient pas compte dans ce cas des légères déviations de la dépendance linéaire de la susceptibilité magnétique avec la concentration en atomes de transition observées pour les échantillons les plus concentrés en atomes de transition. La dépendance linéaire de  $\chi$  avec  $c$  suggère, qu'à température donnée, la valeur du spin est indépendante de la concentration en atomes de transition. Si  $c^*$  est inférieur à  $c$ , cette observation impose de plus que le rapport  $c^*/c$  est le même dans tous les échantillons à température donnée. Par ailleurs, on voit clairement que dans la gamme de température où la comparaison des données de susceptibilité et de diffusion neutronique a pu être faite [1100, 1325 K], la valeur de  $c^* S(S + 1)$  est très inférieure à celle qui serait obtenue si tous les atomes de Mn avaient un spin de 5/2 (dans ce cas  $c^* = c$  et  $cS(S + 1) = 0.63$ ). Pour l'échantillon d'Al<sub>72.1</sub>Pd<sub>20.7</sub>Mn<sub>7.2</sub>, le plus magnétique, on a plutôt  $c^* S(S + 1) = 0.245$  à 1160 K et 0.295 à 1300 K ce qui correspond à des spins de 1.44 et 1.61 respectivement si  $c^* = c$ . On peut faire une dernière remarque sur l'évolution du magnétisme avec la température. Entre 1100 et 1300 K, l'évolution de la susceptibilité comme de la diffusion paramagnétique est grossièrement linéaire avec la température. Il semble néanmoins qu'aux températures plus élevées, la pente de la section efficace paramagnétique décroisse avec la température. C'est visible sur la figure IV.19.b pour l'échantillon d'Al<sub>92.3</sub>Mn<sub>7.7</sub> avec un début de saturation à partir de 1400 K. Malgré ce début de saturation, le signal magnétique augmente encore nettement avec la température jusqu'aux plus hautes températures atteintes. Ainsi pour l'échantillon d'Al<sub>72.1</sub>Pd<sub>20.7</sub>Mn<sub>7.2</sub>, la pente de la courbe  $c^* S(S + 1)$  varie de  $3.36 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  juste au dessus de  $T_L$  à  $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  à 1923 K.

Si on adopte le modèle précédent, il reste cependant à comprendre pourquoi le magnétisme c'est-à-dire la valeur de  $c^* S(S + 1)$  augmente avec la température dans les alliages liquides d'AlPdMn, d'AlMn et d'AlMnCr, ce qui est un comportement tout à fait inhabituel et en apparence contradiction avec l'hypothèse d'une loi de Curie. On peut de plus s'interroger sur le mécanisme d'apparition du magnétisme dans ces alliages entre la phase solide et l'état liquide. Il est peu probable que cela résulte uniquement de la dilatation à la fusion. Ce changement de la nature magnétique des atomes de Mn ou de Cr doit plutôt résulter des modifications dans la structure atomique et électronique au cours de la fusion. D'où l'intérêt que peut présenter l'étude de la structure des liquides d'AlPdMn ou AlMn(Cr) et de son évolution avec la température. Cette étude est l'objet de la section suivante. Nous reviendrons ensuite, dans la dernière partie de ce chapitre, aux deux questions soulevées ci-dessus et nous essaierons d'y répondre plus particulièrement en étudiant la possibilité d'un lien entre l'évolution de la structure de ces alliages à la fusion et dans le liquide et leur propriétés magnétiques.

## C. Analyse de la structure

### 1. Introduction

L'idée selon laquelle les liquides surfondus ou les amorphes métalliques peuvent présenter un ordre local icosaédrique n'est pas nouvelle et repose sur la constatation que dans ces matériaux où n'existe pas d'ordre à grande distance, l'icosaèdre centré est la manière la plus compacte de lier 13 atomes. En accord avec une idée de Frank énoncée en 1952, Steinhardt et al. [1983] ont montré, grâce à une étude de l'ordre orientationnel des liaisons entre atomes dans des modèles de liquides surfondus, que l'ordre icosaédrique est prédominant dans ces systèmes.

Pour ce qui est des amorphes métalliques, de nombreux modèles ont été proposés pour tenter de décrire les facteurs de structures expérimentaux et en particulier pour rendre compte de l'épaulement du second pic fréquemment observé. Citons tout d'abord Sadoc et al. [1973] qui ont calculé le facteur de structure d'un empilement dense de sphères dures identiques suivant des règles de construction particulières générant un ordre local icosaédrique. Ils ont ainsi correctement reproduit l'épaulement du second pic du facteur de structure et l'ont attribué à la présence d'ordre local icosaédrique. Il est intéressant de noter que cet épaulement subsiste quel que soit le nombre de sphères empilées (de 13 à 1000).

Après la découverte de quasicristaux, Sachdev et Nelson [1985] ont montré, dans le cadre de la théorie de Landau et en partant d'un réseau icosaédrique construit sur la surface d'une sphère à 4 dimensions, que la symétrie icosaédrique induit des maxima à des positions caractéristiques dans le facteur de structure de verres métalliques biatomiques. Ces positions  $Q_A$ ,  $Q_B$ ,  $Q_C$ , correspondent au premier pic du facteur de structure, au second pic et à un épaulement du second pic du côté des grands vecteurs de diffusion. En outre, dans les spectres de diffraction de quasicristaux possédant un ordre icosaédrique à longue distance, quatre pics intenses des phases icosaédriques sont aisément identifiables comme correspondant aux trois pics précédemment cités pour les verres métalliques. Ces 4 pics de Bragg, que l'on notera  $Q_0$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$  et  $Q_3$ , correspondent respectivement aux indices  $(2/3, 0/0, 1/2)$ ,  $(2/4, 0/0, 0/0/)$ ,  $(4/6, 0/0, 0/0)$  et  $(4/6, 0/0, 2/4)$  dans le schéma d'indexation de Cahn et al. [1986] des phases icosaédriques. Ces positions obéissent aux relations suivantes :  $Q_1=1.052Q_0$ ,  $Q_2=1.701Q_0$ ,  $Q_3=2.0Q_0$ , avec  $Q_0=2.995*2\pi/a_{6D}$  où  $a_{6D}$  est le paramètre à 6 dimensions de la phase icosaédrique.

Des travaux expérimentaux ont également été menés pour étudier l'ordre local dans les liquides de même composition que des phases quasicristallines. En effet, l'ordre icosaédrique est prépondérant dans ces alliages et on peut s'attendre en conséquence à une grande quantité d'ordre local icosaédrique dans les liquides correspondants. Dans ce cadre, M. Maret et al. ont étudié l'ordre local des liquides d' $Al_{80}Mn_{20}$  [Maret 1989] de même composition qu'une phase quasicristalline décagonale métastable, d' $Al_{60}Mn_{40}$  [Maret 1991] dans le même système mais sans phase icosaédrique associée, d' $Al_{71}Pd_{19}Mn_{10}$  [Maret (a) 1993] correspondant à une phase quasicristalline stable et parfaite et enfin d' $Al_{80}Ni_{20}$  [Maret 1990] dans un système où aucune

phase icosaédrique n'a été identifiée. Dans ces différents systèmes, mis à part pour l'AlPdMn, les fonctions de distribution de paires partielles ont pu être obtenues soit par substitution isomorphique d'un élément par un autre (substitution du Mn par le mélange équiatomique FeCr dans les échantillons d'AlMn) soit par substitution isotopique (deux isotopes du nickel pour l'alliage d'Al<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>). Maret et al. ont tout d'abord vérifié que les critères de Sachdev et Nelson étaient bien vérifiés dans ces différents liquides. Puis, ils ont essayé d'obtenir des résultats plus quantitatifs en déterminant les positions atomiques par des calculs de dynamique moléculaire à partir des potentiels de paires tirés des fonctions de distribution de paires partielles expérimentales et par la méthode de RMC (Reverse Monte Carlo). La nature de l'environnement local autour de ces positions atomiques a été évaluée par l'analyse des polyèdres de Voronoï correspondants (construits à partir des plans bissecteurs des segments de droite joignant un atome à ses voisins) [Maret 1992, 1993 (b) et 1994]. Les tendances dominantes résultant de cette étude sont l'existence d'un fort ordre géométrique dans les échantillons d'AlMn (sur environ 10 Å) et d'un ordre topologique moins marqué dans Al<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>. L'ordre chimique dans les échantillons d'AlMn semble par contre environ deux fois moins étendu. Il y a des signes d'ordre icosaédrique dans les liquides d'AlMn en particulier pour les échantillons d'Al<sub>80</sub>Mn<sub>20</sub> et d'Al<sub>71</sub>Pd<sub>19</sub>Mn<sub>10</sub> qui sont associés à des phases quasicristallines. En revanche, si des icosaèdres ont pu être mis en évidence dans l'échantillon d'Al<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>, c'est en quantité au moins dix fois inférieure que pour Al<sub>80</sub>Mn<sub>20</sub>. Quantitativement, environ 22 % des atomes ont été trouvés appartenant à des environnements icosaédriques pour l'échantillon d'Al<sub>80</sub>Mn<sub>20</sub>.

La nouveauté de notre approche réside d'une part dans notre connaissance du diagramme de phase. Ceci nous a amené à choisir la composition des échantillons de cette étude de sorte que leur premier produit de cristallisation soit une phase icosaédrique ou approximante (cf. section A.1). Rappelons que la fusion étant non congruente, la phase solide a une composition différente de celle du liquide. D'autre part, l'étude de l'ordre local des liquides d'AlMn et d'AlPdMn a été guidée par la description de la structure des phases solides en termes d'agrégats icosaédriques. Ce travail est également motivé par la possibilité d'un lien entre l'évolution de l'ordre local et les propriétés magnétiques étonnantes de ces liquides (cf. section B. de ce chapitre).

## 2. Comparaison liquide-solide

Nous avons donc tout d'abord essayé d'appliquer la théorie de Sachdev et Nelson en exploitant la comparaison solide-liquide, ce qui n'avait pas été fait par Maret et al. Sur la figure IV.22 sont superposées les sections efficaces différentielles de l'échantillon Al<sub>72,1</sub>Pd<sub>20,7</sub>Mn<sub>7,2</sub> dans l'état liquide juste au dessus de T<sub>L</sub> et à une température intermédiaire entre les états solide et liquide où l'eutectique riche en Al est complètement fondu alors que la phase icosaédrique est encore solide. Quatre pics de Bragg de la phase icosaédrique, parmi les plus intenses, sont indiqués par les lignes verticales sur la figure IV.23 et leur positions obéissent bien aux relations établies par Sachdev et Nelson. Le premier maximum du liquide est bien centré sur la moyenne des deux premiers pics Q<sub>0</sub> et Q<sub>1</sub> et le second pic et son épaulement correspondent bien à Q<sub>2</sub> et Q<sub>3</sub> respectivement. Ainsi, la théorie de Sachdev et Nelson est très bien vérifiée par nos échantillons et semble donc montrer que le liquide conserve un ordre icosaédrique à courte

portée, conséquence de l'ordre icosaédrique à grande portée du solide. Les facteurs de structure des deux autres liquides d'AlPdMn étudiés en diffraction de neutrons sont extrêmement semblables et peuvent donc être analysés de la même manière, bien que ces échantillons forment essentiellement de la phase approximante  $\xi'$  en cristallisation primaire et donc que l'identification des pics  $Q_0$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$  et  $Q_3$  dans le facteur de structure du solide ne soit pas exacte. Cette analyse permet donc de faire un lien entre l'ordre local dans le liquide et le solide.

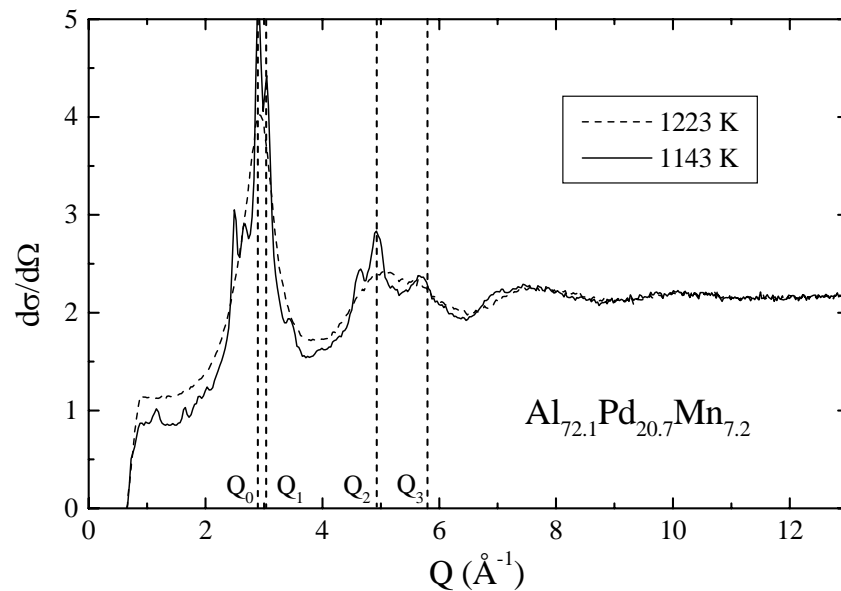


Figure IV.22 : facteur de structure du liquide et de la phase icosaédrique solide. Les droites verticales indiquent les positions des pics caractéristiques de l'ordre icosaédrique selon la théorie de Sachdev et Nelson

Nous avons poursuivi cette comparaison de la structure des liquides et des solides correspondant sur le système AlMnCr. Pour cela, nous avons mesuré la section efficace différentielle de 5 liquides d' $\text{Al}_{88.5}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_{11.5}$  de rapport MnCr variable. A partir de différentes combinaisons de trois de ces facteurs de structure, il est possible d'extraire les facteurs de structure partiels puis, par transformée de Fourier, les fonctions de distribution de paires partielles. Ceci n'est valable que si la substitution Mn/Cr est isomorphe. Les facteurs de structure partiels que nous avons obtenus dans une analyse préliminaire semblent en première approximation conforter cette hypothèse puisqu'ils sont à peu près identiques quelle que soit la combinaison de trois échantillons utilisée pour les calculs. Il est à noter que, à cause de la faible concentration en atome de transition, l'erreur statistique est très importante sur les facteurs de structures partiels  $S_{CC}$  (concentration-concentration dans le formalisme de Bathia-Thornton) et  $S_{TT}$  (atome de transition - atome de transition dans le formalisme de Faber-Ziman) qui sont de ce fait inexploitable. Ces résultats préliminaires sont très similaires aux résultats qu'ont obtenus Maret et al. sur les échantillons d' $\text{Al}_{80}(\text{Mn}_x(\text{CrFe})_{1-x})_{20}$ . L'intérêt de notre étude réside dans le fait que nous avons également mesuré les facteurs de structure des phases solides obtenues par la cristallisation primaire des liquides précédents. Ce sont des échantillons de phase  $\mu\text{-Al}_4(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})$  avec des rapports Mn/Cr variables, ceux-là mêmes dont les propriétés magnétiques ont été

étudiées dans le chapitre III. La structure de ces échantillons est connue et a été présentée au chapitre III section A.3. Nous espérons donc poursuivre cette étude en analysant finement les fonctions de distribution de paires partielles des phases solides à partir de la structure de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn et d'utiliser ces informations lors de la comparaison des fonctions de distribution de paires partielles des solides et des liquides correspondants.

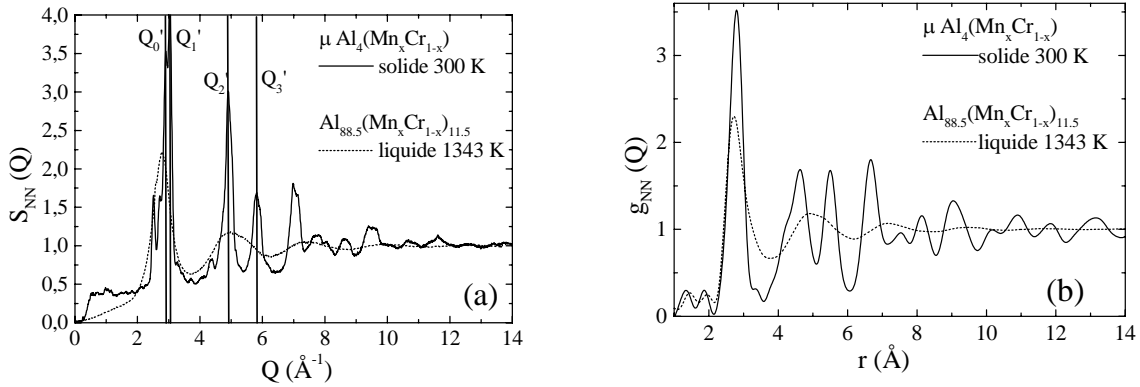


Figure IV.23 : Ordre géométrique dans le solide et le liquide. (a) facteurs de structures partiels  $S_{NN}$  et (b) fonction de distribution de paires partielles représentant  $g_{NN}$  définie dans le formalisme de Bathia-Thornton. Les droites verticales sur la figure (a) représentent les positions des pics caractéristiques de l'ordre local icosaédrique [Sachdev 1986]

Un exemple de cette comparaison est présentée sur les figures IV.23 a et b respectivement pour les facteurs de structure  $S_{NN}$  et les fonctions de distribution de paires partielles  $g_{NN}$ , rendant compte de l'ordre géométrique dans le formalisme de Bathia-Thornton. On voit dès à présent la similitude entre les solides et les liquides et ce malgré la différence importante de composition (11.5% d'atomes de transition dans les liquides et 19.5% dans les solides). L'analyse des positions des pics de Bragg d'après la théorie de Sachdev et Nelson est présentée sur la figure IV.23.a. Il faut néanmoins prendre garde au fait que, dans ce cas, la phase solide,  $\mu$ -Al<sub>80</sub>(Mn<sub>x</sub>(CrFe)<sub>1-x</sub>)<sub>20</sub>, n'est pas une phase icosaédrique. Les positions  $Q_0'$ ,  $Q_1'$ ,  $Q_2'$  et  $Q_3'$  repérées par les lignes verticales ne sont donc pas exactement identiques à celles de la théorie. Elles sont cependant très proches du fait que la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>(MnCr) est une phase approximante de la phase décagonale AlMn et vérifient les relations de Sachdev et Nelson. En admettant que cette procédure reste valable dans le cas d'approximants, on voit bien à nouveau le bon accord de ces valeurs de  $Q$  avec les positions de la première oscillation du facteur de structure  $S_{NN}$  du liquide, de la seconde oscillation et de son épaulement, conformément à la théorie de Sachdev et Nelson. Sur la figure IV.23 b, sont tracées les fonctions de distribution de paires correspondantes  $g_{NN}$  obtenues par transformée de Fourier de  $S_{NN}(Q)$ :

$$g_{NN}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int [S_{NN}(Q) - 1] Q \sin(Qr) dQ$$

où  $\rho$  est la densité atomique.

On peut également remarquer que l'ordre géométrique est important dans le liquide. Ceci peut être chiffré à partir de la largeur à mi-hauteur  $\Delta$  du premier pic du facteur de structure  $S_{NN}$  :

l'étendue de l'ordre géométrique dans ces liquides est d'environ  $2\pi/\Delta \approx 8 \text{ \AA}$ . Cette longueur de corrélation est sans doute sous-estimée à cause de la résolution expérimentale. L'exploitation de ces résultats est loin d'être achevée et il reste encore beaucoup d'analyses à faire pour extraire toutes les informations physiques de ce travail.

### 3. Simulation du facteur de structure à grand vecteur de diffusion

Suite aux travaux qui avaient déjà été menés sur les liquides d'AlMn et d'AlPdMn, nous avons choisi de tenter une nouvelle approche pour étudier l'ordre local dans ces liquides. En effet, la bonne connaissance que nous avons des phases solides par rapport aux études antérieures et plus particulièrement leur description précise en termes d'agrégats icosaédriques nous a conduit à adopter un nouveau point de vue. Nous sommes partis de l'hypothèse que les liquides formant des phases icosaédriques ou approximantes en cristallisation primaire présentent un ordre à courte distance du même type que celui des phases solides. Nous avons donc essayé de reproduire la partie à grand vecteur de diffusion des facteurs de structure obtenus par diffraction de neutrons à partir de modèles de liquides contenant des agrégats.

#### a) Principes des simulations

Ce type de simulation a été initialement utilisé pour décrire des solides ou liquides moléculaires tels que les cristaux de C60 ou le soufre liquide [Leclercq 1993, Descôtes 1994]. Il est bien évident que simuler un facteur de structure expérimental d'un liquide ternaire sur la gamme complète de vecteur de diffusion est une tâche extrêmement difficile. Il est cependant possible de simuler la partie du facteur de structure à grand vecteur de diffusion, qui reflète essentiellement la contribution des atomes les plus proches, si le liquide en question remplit certaines conditions. Il doit être constitué d'agrégats c'est-à-dire d'entités dont les atomes sont plus rigidement liés ensemble qu'avec les autres atomes du liquide. En effet, on peut toujours écrire le facteur de structure du liquide comme la somme des contributions des paires d'atomes pondérées par un facteur de type Debye-Waller provenant de l'agitation thermique. Ce facteur est d'autant plus petit à grand vecteur de diffusion que les atomes de la paire considérée sont faiblement liés entre eux, comme c'est le cas pour les paires d'atomes éloignées ou les paires d'atomes inter-agrégats. Ainsi, dans ce modèle, la contribution principale du facteur de structure à grand Q provient des paires d'atomes à l'intérieur d'un même agrégat. Nous allons décrire ici le formalisme découlant de ce type d'hypothèse puis nous allons l'utiliser pour tenter de décrire les facteurs de structure des liquides d'AlMn(Cr) et d'AlPdMn. Nous discuterons ultérieurement de sa validité (cf. section 4).

Plus précisément, la section efficace différentielle d'une assemblée d'atomes, après intégration sur l'énergie dans le cadre de l'approximation statique (cf. chapitre II section B) s'écrit :



$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega}_{coh} + \frac{d\sigma}{d\Omega}_{inc} \propto \sum_{jj'} \bar{b}_j \bar{b}_{j'} \left\langle \exp\left\{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_{j'})\right\} \right\rangle + N \frac{\sigma_i}{4\pi} \quad (IV.9)$$

avec  $N$  le nombre total d'atome dans l'alliage

La première étape consiste à séparer les contributions inter et intra-agrégats. Pour cela, on exprime les positions atomiques  $\vec{R}_j$  en fonction de la position  $\vec{R}_m$  du centre de masse de l'agrégat  $m$ , soit  $\vec{R}_i = \vec{R}_m + \vec{r}_{mi}$  et avec  $N_a$  le nombre d'atomes dans l'agrégat. Alors, en identifiant les contributions intra-agrégat avec  $m = m'$  et inter-agrégat pour  $m \neq m'$ , la section efficace différentielle cohérente s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}_{coh} &\propto \sum_m \sum_{j(m)} \sum_{j'(m)} \bar{b}_j \bar{b}_{j'} \left\langle \exp\left\{i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_{mj} - \vec{r}_{mj'})\right\} \right\rangle \\ &+ \sum_{m \neq m'} \left\langle \exp\left\{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_{m'})\right\} \right\rangle \sum_{j(m)} \sum_{j'(m')} \bar{b}_j \bar{b}_{j'} \left\langle \exp\left\{i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_{mj} - \vec{r}_{m'j'})\right\} \right\rangle \end{aligned} \quad (IV.10)$$

On sépare ensuite les fluctuations thermiques des positions atomiques autour de leur valeur moyenne en mouvement translationnel du centre de masse de l'agrégat et en vibrations internes à l'agrégat. En définissant comme dans la section B.1.c du chapitre II, le facteur de Debye-Waller associé au mouvement du centre de masse de l'agrégat par  $\exp\{-2W\}$  avec  $W = \frac{1}{3} Q^2 \langle \delta R_m^2 \rangle$ , le second terme de (IV.10) devient :

$$\sum_{m \neq m'} \exp\left\{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_{m'})\right\} \exp\{-2W\} \sum_{j(m)} \sum_{j'(m')} \bar{b}_j \bar{b}_{j'} \left\langle \exp\left\{i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_{mj} - \vec{r}_{m'j'})\right\} \right\rangle \quad (IV.11)$$

Pour des agrégats quasi-sphériques ou orientés de manière aléatoire, on peut également réécrire, en effectuant la moyenne sur toutes les orientations, le premier terme de (IV.10)

$$\sum_m \left( \sum_{i,j(i \neq j)}^{N_a} \bar{b}_i \bar{b}_j \frac{\sin(Q \langle r_{ij} \rangle)}{Q \langle r_{ij} \rangle} \exp(-2w_{ij}) + \sum_i^{N_a} \bar{b}_i^2 \right) \quad (IV.12)$$

avec  $\langle r_{ij} \rangle$  la valeur moyenne de la distance entre les atomes  $i$  et  $j$  de l'agrégat  $m$ . L'effet des vibrations internes de l'agrégat est représenté par le facteur  $\exp(-2w_{ij})$ . Ce facteur, analogue au facteur de Debye-Waller, prend en compte les variations de la distance entre les atomes  $i$  et  $j$  de l'agrégat  $m$  autour de sa valeur moyenne sous l'effet des fluctuations thermiques.

La simplification finale de l'expression (IV.10) résulte de l'hypothèse que les atomes à l'intérieur des agrégats sont plus fortement liés que les atomes inter-agrégats. Dans ce cas, le facteur  $\exp\{-2W\}$  est beaucoup plus petit à grand vecteur de diffusion que le facteur de Debye-Waller associé aux fluctuations de distances intra-agrégat  $\exp(-2w_{ij})$ . On ne retient donc que la contribution intra-moléculaire et finalement, la section efficace différentielle totale à grand vecteur de diffusion s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto N \frac{\sigma_i}{4\pi} + N_m \sum_i^{N_a} \bar{b}_i^2 + \sum_m \left( \sum_{i,j(i \neq j)}^{N_a} \bar{b}_i \bar{b}_j \frac{\sin(Q \langle r_{ij} \rangle)}{Q \langle r_{ij} \rangle} \exp(-2w_{ij}) \right) \quad (IV.13)$$

où  $N_m$  est le nombre d'agrégats.

Nous avons considéré jusqu'à présent que  $N = N_m N_a$ , c'est-à-dire que tous les atomes du système sont inclus dans les agrégats. On peut prendre en compte le fait qu'une fraction des atomes peut se trouver hors des agrégats en faisant l'hypothèse supplémentaire que les atomes hors des agrégats sont faiblement couplés entre eux et avec les atomes à l'intérieur des agrégats. Ceci signifie que la contribution au facteur de structure total à grand vecteur de diffusion des atomes à l'extérieur des agrégats va présenter des oscillations beaucoup moins marquées que celles issues des atomes intra-agrégats. Pour calculer le facteur de structure à grand  $Q$  dans ce cas de figure, nous avons négligé les oscillations du facteur de structure dues aux atomes hors des agrégats c'est-à-dire que nous avons considéré que la contribution des ces paires d'atomes était indépendante de  $Q$  à grand  $Q$ . Il est à noter cependant que les simulations sont alors d'autant plus réalistes que le plus grand nombre possible d'atomes est dans les agrégats. Finalement, en prenant en outre en compte le fait que la composition chimique des agrégats peut différer de la composition globale du système, le facteur de structure s'écrit à grand  $Q$  :

$$s(Q) = \frac{1}{\langle b^2 \rangle} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{coh} = 1 + \frac{N_m}{N \langle b^2 \rangle} \sum_{i,j(i \neq j)}^{N_a} \bar{b}_i \bar{b}_j \frac{\sin(Q \langle r_{ij} \rangle)}{Q \langle r_{ij} \rangle} \exp(-2w_{ij}) \quad (IV.14)$$

avec  $\langle b^2 \rangle$  la moyenne des longueurs de diffusion cohérentes de tous les atomes du système.

Les deux paramètres ajustables du modèle sont, d'une part, les distances moyennes des paires d'atomes de l'agrégat et d'autre part, les fluctuations de ces distances  $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle$  entrant dans l'expression du facteur de Debye-Waller qui s'écrit dans l'approximation harmonique  $2W_{ij} = \frac{1}{3} Q^2 \langle \delta r_{ij}^2 \rangle$ . Dans le cas d'un icosaèdre, il y a 4 distances distinctes que l'on notera  $\langle r_0 \rangle$ ,  $\langle r_1 \rangle$ ,  $\langle r_2 \rangle$  et  $\langle r_3 \rangle$  (cf. figure IV.24.b). Ces distances sont cependant dépendantes les unes des autres et il suffit de spécifier par exemple la longueur de l'arête de l'icosaèdre  $\langle r_1 \rangle$  pour les déterminer toutes :  $\langle r_0 \rangle = 0.951 \langle r_1 \rangle$ ,  $\langle r_2 \rangle = 1.618 \langle r_1 \rangle$ ,  $\langle r_3 \rangle = 1.902 \langle r_1 \rangle$ . Les écarts quadratiques associés à ces distances moyennes seront notés  $\langle \delta r_0^2 \rangle$ ,  $\langle \delta r_1^2 \rangle$ ,  $\langle \delta r_2^2 \rangle$  et  $\langle \delta r_3^2 \rangle$ . Ils sont également interdépendants dans le cas d'agrégats rigides. Dans ce qui suit, nous avons comparé les facteurs de structure mesurés dans les liquides d'AlPdMn et d'AlMn(Cr) avec les facteurs de structure calculés grâce à la formule (IV.14). Les simulations sont d'autant plus susceptibles de renseigner sur l'ordre local chimique qu'il y a un grand contraste dans la diffusion par les différentes espèces chimiques en présence. C'est la cas pour l'atome de Mn ( $\bar{b} = -0.373$ ) par rapport aux atomes d'Al ( $\bar{b} = 0.3449$ ) et de Pd ( $\bar{b} = 0.591$ ). Par contre, il sera à priori plus difficile de distinguer les contributions respectives de l'Al et du Pd car leur longueur de diffusion est assez voisine. Nous avons affiné les paramètres de nos simulations afin de reproduire en priorité les oscillations résolues aux plus grand vecteurs de diffusion possible.

b) Liquides d'AlPdMn

Nous avons tout d'abord appliqué cette méthode aux liquides d'AlPdMn. Pour le choix des agrégats, nous nous sommes reportés à la phase approximante  $\xi'$  dont la structure a été entièrement résolue [Boudard 1996]. Comme cette phase est un approximant de grand ordre de la phase icosaédrique, les deux phases doivent avoir des environnements locaux très similaires. Dans l'approximant, il y a deux types de sites de Mn (cf. figure IV.25). Le premier site correspond à un atome de Mn entouré d'un icosaèdre de 12 Al. Les Mn du deuxième site sont entourés d'une couche désordonnée de Al (11 Al en moyenne), elle-même à l'intérieur d'un icosaèdre de Pd. Nous avons dans un premier temps essayé de reproduire le facteur de structure de l'échantillon  $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$  à partir d'un liquide contenant le premier type d'agrégats. Nous avons choisi pour commencer l'icosaèdre  $\text{Al}_{12}\text{Mn}$  par souci de simplicité. Par ailleurs, le choix de l'échantillon le plus concentré en Mn a été motivé par le fait que sa composition chimique permet de former le plus grand nombre possible de ces agrégats. Ainsi, tous les atomes d'Al sont utilisés pour entourer d'un icosaèdre 83.3% des atomes de Mn. Au total 78.1% des atomes sont inclus dans des icosaèdres. Le résultat est présenté sur la figure IV.24.a pour une longueur de l'arête de l'icosaèdre  $\langle r_1 \rangle = 2.565 \text{ \AA}$  et pour une valeur de  $0.06 \text{ \AA}^2$  pour l'écart quadratique  $\langle \delta r_1^2 \rangle$  associé. Pour des vecteurs de diffusion supérieurs à  $7 \text{ \AA}^{-1}$ , les oscillations du facteur de structure sont en excellent accord avec les trois oscillations du facteur de structure expérimental tant du point de vue de leur position que pour leur forme et intensité. Pour  $Q < 7 \text{ \AA}^{-1}$ , les oscillations calculées sont encore en phase mais leur intensité est réduite par rapport aux intensités mesurées.

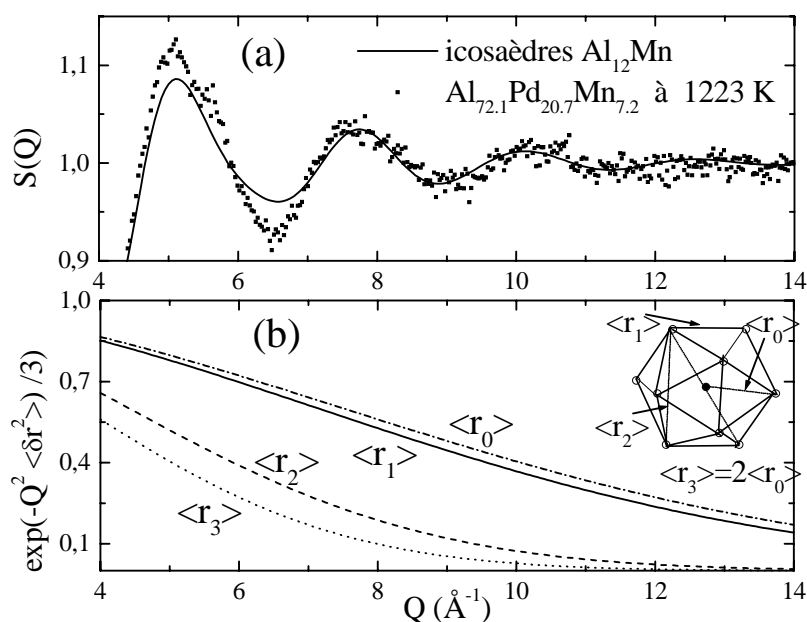


Figure IV.24 : (a) comparaison pour  $Q \geq 4.5 \text{ \AA}^{-1}$  du facteur de structure mesuré (points) et du facteur de structure simulé à partir d'un liquide d'icosaèdres  $\text{Al}_{12}\text{Mn}$ . 78.1% des atomes sont inclus dans les icosaèdres.

(b) Facteurs de Debye-Waller des quatre distances de paires de l'icosaèdre utilisé pour cette simulation.

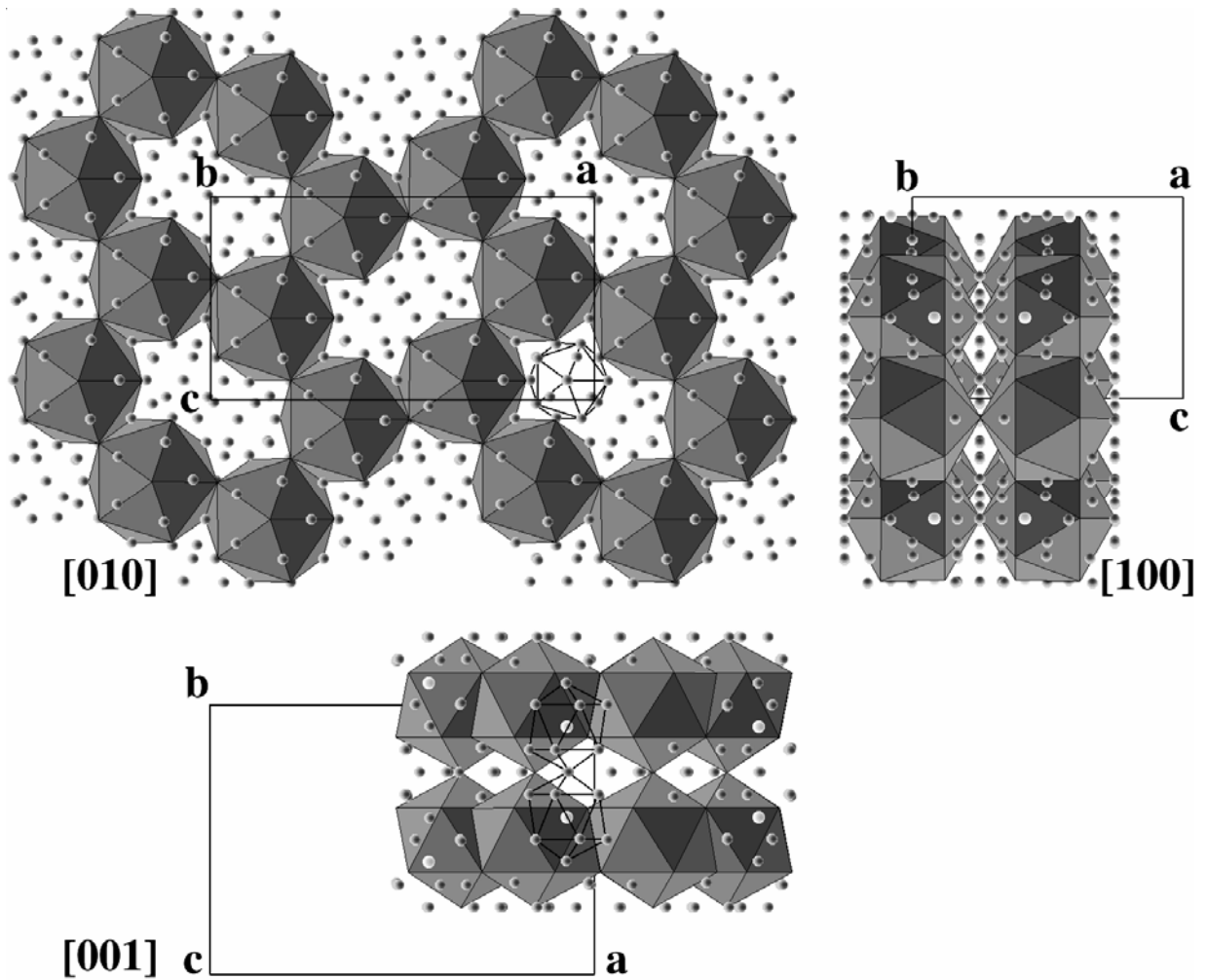


Figure IV.25 : environnements des atomes de Mn dans la phase  $\xi'$ -AlPdMn. Les gros agrégats grisés sont des icosaèdres de Pd entourant une couche désordonnée de Al centrée sur un atome de Mn. Les petits agrégats dans les interstices (atomes reliés par des traits noirs) sont des icosaèdres d'Al centrés sur des atomes de Mn (atomes plus clairs au centre)

Les facteurs de Debye-Waller,  $\exp(-Q^2 \langle \delta r^2 \rangle / 3)$ , utilisés pour cette simulation sont tracés sur la figure IV.24.b et on remarque que pour  $Q > 8 \text{ \AA}^{-1}$ , les deux plus courtes distances entre paires d'atomes de l'icosaèdre c'est-à-dire d'une part la distance entre l'atome central de Mn et un atome de Al quelconque sur l'icosaèdre  $\langle r_0 \rangle$  et d'autre part la longueur de l'arête de l'icosaèdre  $\langle r_1 \rangle$  (plus courte distance entre deux atomes d'Al) donnent la contribution majoritaire. Les facteurs de Debye-Waller utilisés ont été calculés selon l'hypothèse que les fluctuations thermiques autour de la distance moyenne entre paires d'atomes varient quadratiquement avec cette distance  $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle \propto r_{ij}^2$ . Ce choix est arbitraire et s'est simplement avéré le plus représentatif de nos données expérimentales. On peut cependant remarquer qu'un autre choix, par exemple une variation linéaire des fluctuations avec la distance entre paires d'atomes, telle qu'elle a déjà été déterminée par F. Leclercq et al. [1993] dans des poudres de Fullérenes, donne également un résultat acceptable dans la même gamme de Q [7, 14  $\text{\AA}^{-1}$ ] même si l'écart avec les valeurs expérimentales est plus important pour des plus petites valeurs de Q (figure IV.26).

Si l'on décroît le nombre d'atomes dans les agrégats, l'accord entre l'expérience et la simulation a tendance à se détériorer sur la gamme de Q intermédiaire mais à plus grand Q c'est-à-dire pour la partie la plus significative, l'accord reste bon même avec moins de 50 % d'atomes dans les agrégats (figure IV.27).

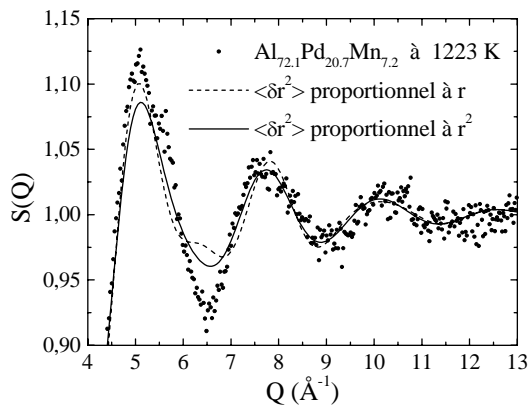


Figure IV.26 : simulation avec deux conditions différentes d'évolution du facteur de Debye-Waller  $\exp\{-Q^2 \langle \delta r^2 \rangle / 3\}$  avec la distance entre paires d'atomes

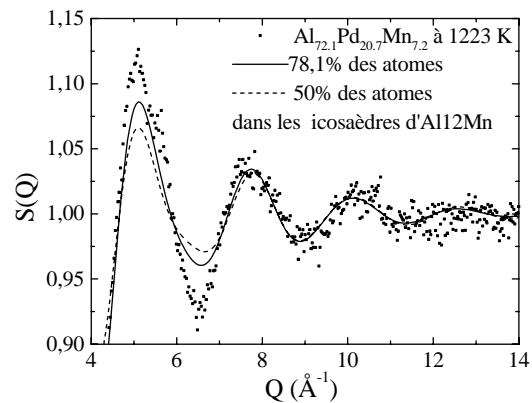


Figure IV.27 : influence de la proportion d'atomes compris dans les agrégats sur le facteur de structure simulé

La simulation présentée sur la figure IV.24 donne un résultat satisfaisant mais pose néanmoins le problème de la nature du liquide résiduel qui serait essentiellement constitué d'atomes de Pd. Nous avons tenté d'inclure les atomes de Pd de deux façons différentes dans les agrégats. La manière la plus simple est bien entendu d'entourer les atomes de Mn d'icosaèdres constitués d'un mélange d'atomes Pd-Al. Dans ce cas, 93,6% des atomes peuvent se retrouver dans les agrégats. La meilleure simulation a été réalisée avec une longueur de l'arête de l'icosaèdre  $\langle r_1 \rangle = 2.565 \text{ \AA}$  et pour l'écart quadratique associé  $\langle \delta r_1^2 \rangle$  égal à  $0.081 \text{ \AA}^2$ . L'autre solution consiste

à créer des agrégats plus grands c'est-à-dire entourés d'une couche supplémentaire. Cette option repose sur l'existence dans la phase  $\xi'$  du second site possible pour les atomes de Mn (cf. figure IV.25) mentionné précédemment (couche interne désordonnée de 11 atomes de Al en moyenne, icosaèdre externe de Pd). Notons en faveur de cette option que des icosaèdres de Pd ont également été identifiés dans les phases icosaédriques [Boudard 1996]. En imaginant une réorganisation des atomes dans le liquide, nous avons construit un agrégat constitué de deux icosaèdres concentriques centrés sur un atome de Mn, l'icosaèdre extérieur constitué de Pd et l'icosaèdre intérieur de Al. Les deux icosaèdres concentriques ont un axe d'ordre 5 en commun et sont décalés d'un angle de  $\pi/10$  par rapport à cet axe de rotation. Nous pouvons ainsi inclure 43,1% des atomes dans ce type d'agrégats et le reste des atomes de Mn et d'Al (55,7%) est de nouveau inclus dans les icosaèdres simples Al<sub>12</sub>Mn. Les paramètres de la simulation sont : arête de l'icosaèdre extérieur = 4.7 Å, arête de l'icosaèdre intérieur  $\langle r_1 \rangle = 2.565$  Å, et  $\langle \delta r_1^2 \rangle = 0.075$  Å<sup>2</sup>. Bien que cette dernière option soit suggérée par l'observation des phases solides et semble en conséquence plus séduisante, elle ne donne pas de meilleur résultat que la première solution (mélange des atomes de Pd et de Al sur un icosaèdre centré sur un Mn). Les deux simulations sont comparées au facteur de structure expérimental sur la même figure IV.28. Elles donnent effectivement des résultats identiques entre elles (et identiques au résultat du premier modèle de liquide contenant des icosaèdres Al<sub>12</sub>Mn de la figure IV.24.a) pour  $Q > 7$  Å<sup>-1</sup>.

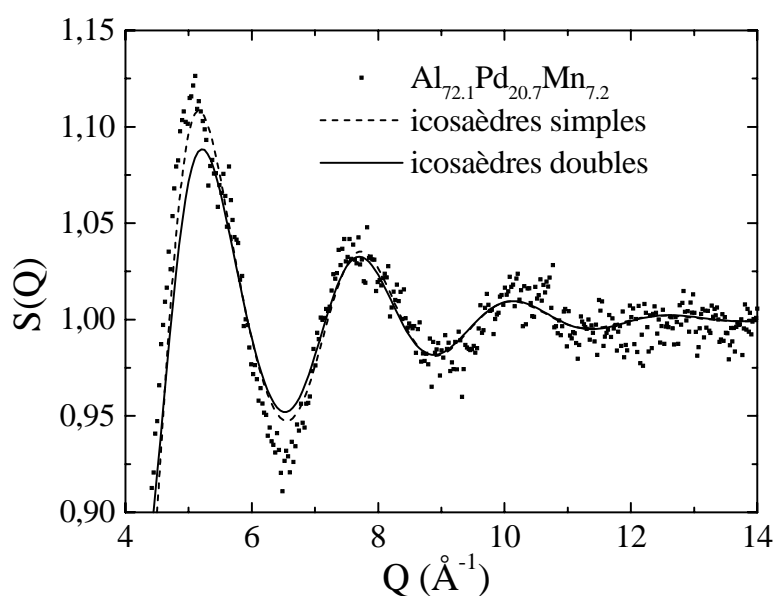


Figure IV.28 : comparaison entre une simulation basée sur des icosaèdres simples constitués d'un mélange Pd-Al centré sur des atomes de Mn et une simulation basée sur des icosaèdres de Pd et d'Al concentriques et centrés sur des Mn

Revenons à présent sur la similitude observée des facteurs de structure des différents échantillons d'AlPdMn pour des grandes valeurs de vecteur de diffusion (cf. section A.3 de ce chapitre). Ceci suggère une similitude des environnements locaux dans les différents liquides. Si

l'on considère que ces icosaèdres de Al ou de Al-Pd centrés sur des Mn sont la contribution essentielle au facteur de structure à grand vecteur de diffusion pour l'échantillon  $Al_{72.1}Pd_{20.7}Mn_{7.2}$ , on peut imaginer que pour les autres compositions, avec une concentration décroissante en Mn, les atomes de Mn sont progressivement remplacés par des atomes de Pd. Ce choix est à nouveau guidé par l'observation des agrégats icosaédriques présents dans les phases solides. Des icosaèdres centrés sur des atomes de Pd ont en effet été identifiés dans la phase  $Al_3Pd$  [Hiraga 1994, Matsuo 1994]. Bien que le résultat de la comparaison des facteurs de structure ainsi simulés et des facteurs de structure expérimentaux pour tous les échantillons d'AlPdMn et pour  $Al_{81}Pd_{19}$  semble satisfaisant, il faut noter que les distances des arêtes des icosaèdres utilisés pour rendre compte des facteurs de structure expérimentaux varient de 2.565 à 2.7 Å pour passer d'icosaèdres centrés sur des atomes de Mn à des icosaèdres centrés sur des atomes de Pd. En effet, le très grand contraste existant entre les longueurs de diffusion associées de ces deux espèces chimiques ( $\bar{b} = -0.373$  pour le Mn et 0.591 pour le Pd), a tendance à décaler les oscillations du facteur de structure des échantillons plus riches en Mn vers les petits vecteurs de diffusion. Nous avons de fait compensé cet effet en modifiant la taille des agrégats pour que les oscillations ne changent pas de position. Il semble cependant peu probable que les distances s'ajustent exactement pour que les oscillations des différents liquides restent à la même position.

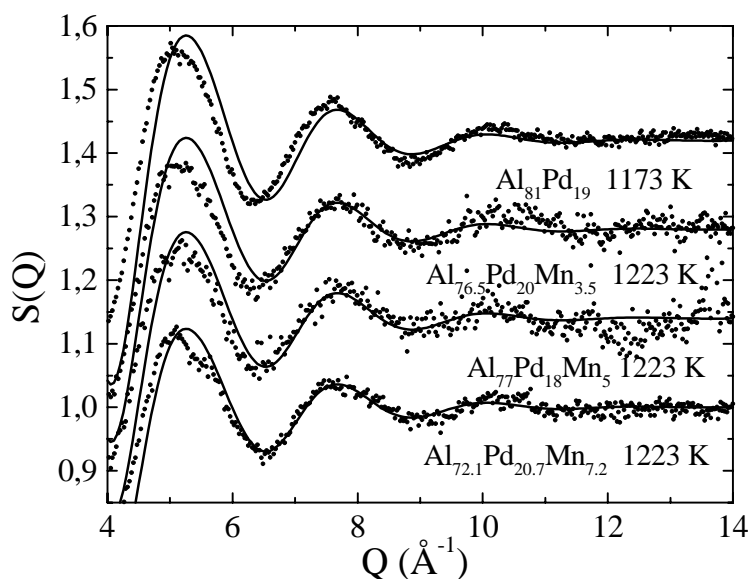


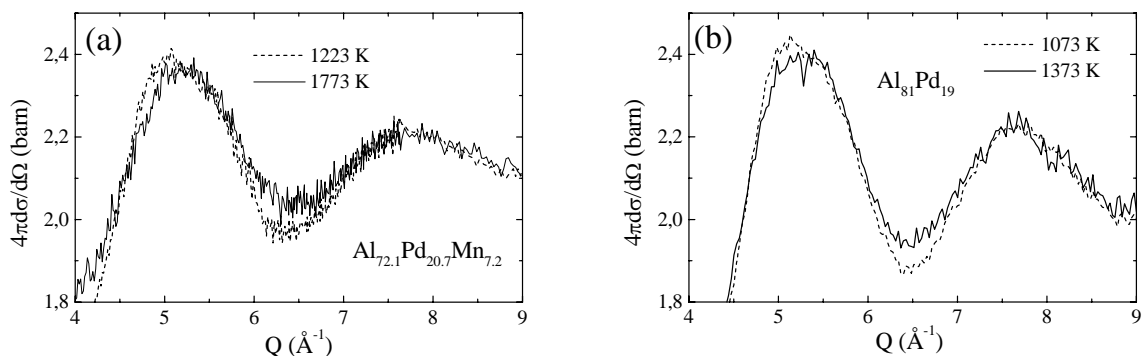
Figure IV.29 : comparaison des facteurs de structure mesurés (points) et calculés (lignes continues) à partir d'un liquide d'icosaèdres d'atomes moyens pour les différents échantillons d'AlPdMn et  $Al_{81}Pd_{19}$ . Les courbes ont été traduites par rapport à celle d' $Al_{72.1}Pd_{20.7}Mn_{7.2}$

Nous avons donc essayé de jouer plutôt sur l'existence d'un même ordre géométrique dans ces liquides. Les facteurs de structure expérimentaux ont donc été simulés à partir d'un liquide constitué d'icosaèdres d'atomes moyen : 13 atomes de longueur de diffusion identique reflétant la composition moyenne du liquide. Les résultats de ces calculs, présentés sur la fig. IV.29, ont cette fois-ci été obtenus sans variation de distances ( $\langle r_1 \rangle = 2.67 \text{ Å}$ ), ni de facteur de Debye-Waller

( $\langle \delta r_1^2 \rangle = 0.09 \text{ \AA}^2$ ). Il y a un bon accord entre les simulations et l'expérience sauf peut-être pour l'échantillon  $\text{Al}_{81}\text{Pd}_{19}$ . Pour les autres liquides, les simulations reproduisent bien les légères variations des facteurs de structure quand la concentration en Mn diminue à savoir le creusement des minima autour de 6 et 9  $\text{\AA}$ .

### c) Évolution avec la température

L'ensemble des résultats précédents semble indiquer que le modèle que nous utilisons pour décrire ces liquides d'AlPdMn à partir d'un liquide d'icosaèdres est pertinent même si il ne paraît pas très adapté pour donner une bonne image d'un ordre chimique au sein de ces icosaèdres. Par contre, il est très frappant de constater que la caractéristique la plus évidente de ces facteurs de structure de liquides, à savoir l'épaulement du second pic, n'est pas reproduite par ces simulations. Sadoc et al. [1973] ont montré que la diffraction par un icosaèdre monoatomique isolé donnait un épaulement sur le second pic du facteur de structure mais si on tient compte de l'élargissement dû à l'agitation thermique cet épaulement est complètement masqué. On doit donc envisager le fait que l'épaulement observé est en réalité dû à un ordre à plus grande distance dans les liquides faisant par exemple intervenir des agrégats icosaédriques contenant plus d'atomes ou des arrangements d'icosaèdres. Ceci est d'ailleurs en accord avec l'estimation de l'étendue d'environ 8  $\text{\AA}$  de l'ordre géométrique dans les échantillons d'AlMnCr obtenue à partir de la largeur du premier pic du facteur de structure partiel  $S_{NN}$ . Or, jusqu'à présent nous avons calculé l'intensité diffusée par des icosaèdres isolés d'environ 5  $\text{\AA}$  de diamètre. C'est d'ailleurs la partie intermédiaire des facteurs de structure, c'est-à-dire cet ordre à plus grande distance, qui est modifiée rapidement par l'augmentation de la température comme le montrent les figures IV.30 a et b, respectivement pour  $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$  et  $\text{Al}_{81}\text{Pd}_{19}$ , où sont tracées les deux oscillations à 5.2 et 7.8  $\text{\AA}^{-1}$  à une température proche de  $T_L$  et à plus haute température. Autant la deuxième oscillation semble inchangée, autant la première subit des modifications importantes : la disparition de l'épaulement sur la droite du premier pic et la diminution du minimum suivant à environ 6.5  $\text{\AA}^{-1}$  quand la température augmente.



Figures IV.30 : modification de la partie intermédiaire des facteurs de structure des liquides quand la température augmente

L'évaluation quantitative de l'évolution des spectres avec la température est cependant difficile car deux facteurs peuvent jouer simultanément dans le sens d'une diminution de



l'intensité des oscillations à grand vecteur de diffusion. Ces phénomènes sont d'une part la diminution possible du nombre d'agrégats dans le liquide et d'autre part l'augmentation du facteur de Debye-Waller avec l'augmentation de la température.

Nous avons néanmoins étudié les variations des oscillations à grand vecteur de diffusion par rapport à la dilatation estimée du liquide quand la température croît. D'après des mesures de la dilatation de l'aluminium liquide, le volume du liquide de Al augmente de 7.03% entre 1223 K et 1773 K par exemple, ce qui signifie une augmentation des distances entre atomes de 2.3% dans le cas d'une dilatation isotrope et homogène. Les conséquences d'une telle dilatation sur les facteurs de structure sont analysées sur les figures IV.31 et IV.32. Sur la première figure, le déplacement vers les petits vecteurs de diffusion du premier pic est clairement visible et correspond à une augmentation des distances inter-atomiques même si une partie de ce déplacement peut être due à la convolution du signal magnétique à petits Q croissant avec la température (voir section B) et du premier pic du facteur de structure du liquide. Par contre, sur la deuxième figure est tracée la partie du facteur de structure à plus grand Q, dans un domaine où nos simulations sont significatives. On voit que l'intensité des oscillations diminue un peu alors que leur position ne varie pas entre 1223 et 1773 K. Ceci semble montrer que le liquide ne se dilate pas d'une manière homogène. En particulier, si on reprend notre hypothèse de travail d'un liquide d'icosaèdres, la contribution principale au facteur de structure à grand vecteur de diffusion provient des distances intra-agrégats. Ces distances changeraient donc très peu avec la température.

Cette conclusion est confirmée par la comparaison des facteurs de structure expérimentaux et des facteurs de structure calculés à 1223 K (ligne continue) et à 1773 K (ligne pointillée) à partir de liquides d'icosaèdres d'Al<sub>12</sub>Mn, dont l'arête vaut 2.565 Å à 1223 K et 2.641 Å à 1773 K. Ces valeurs ont été obtenues en supposant que la dilatation des icosaèdres est la même que celle de l'ensemble du liquide que nous avons supposée être égale à la dilatation du Al liquide valant 7.03%. Nous avons conservé un nombre constant d'atomes (78.1%) dans les icosaèdres et avons attribué la diminution d'intensité des oscillations quand la température augmente à l'augmentation de l'agitation thermique (diminution du facteur de Debye-Waller). On observe bien que la simulation à haute température ne peut absolument pas rendre compte des données expérimentales (figure IV.32). On peut souligner que l'image d'un liquide contenant des agrégats d'atomes fortement liés entre eux est en accord avec une dilatation inhomogène du liquide. Il faut cependant prendre garde au fait qu'il a été signalé [North 1968] que les variations de la position des oscillations du facteur de structure des liquides métalliques sont inférieures à ce qui est attendu d'après les données de dilatation thermique. Cependant, l'estimation grossière de la dilatation volumique de l'échantillon, obtenue à partir de la variation du maximum de la première oscillation du facteur de structure mesuré, est encore supérieure à 4 % ce qui est incompatible avec l'évolution des oscillations à grand Q.

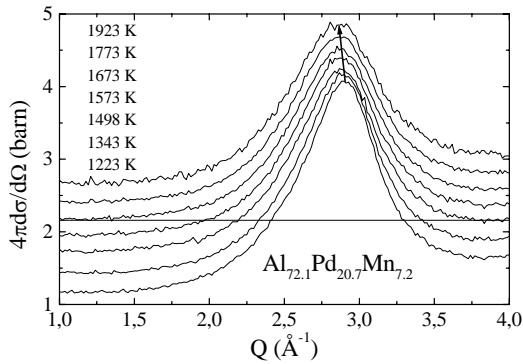


Figure IV.31 : déplacement de la position de la première oscillation du facteur de structure vers les petits  $Q$  sous l'effet de la dilatation du liquide quand  $T$  augmente

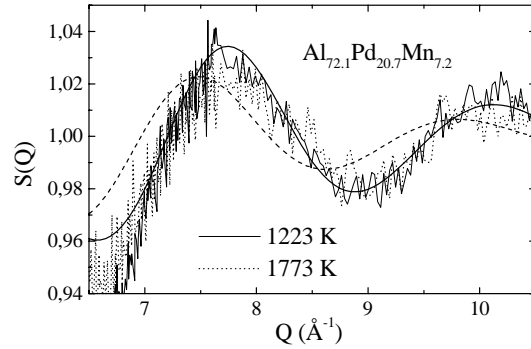


Figure IV.32 : comparaison des facteurs de structure expérimentaux à 1223 et 1773 K et calculés dans l'hypothèse d'une dilatation globale du liquide quand  $T$  augmente

d) Liquide d'AlMn

Nous avons poursuivi notre étude de l'ordre local en appliquant ce type de simulation à d'autres phases plus simples et tout d'abord, au liquide d' $\text{Al}_{12}\text{Mn}$  dont la stoechiométrie est compatible avec une proportion d'atomes inclus dans des icosaèdres d'Al centrés sur des atomes de Mn de 100 %. Rappelons que si la phase solide de même composition est effectivement constituée d'icosaèdres d' $\text{Al}_{12}\text{Mn}$  aux noeuds d'un réseau cubique centré, le produit de cristallisation primaire de ce liquide est la phase  $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$ . La structure de cette phase (figure III.8) présente un grand nombre d'icosaèdres centrés sur des Mn. Une grande partie de ces agrégats sont liés les uns aux autres, soit par une arête commune, soit en s'interpénétrant le long d'un axe d'ordre 5 de sorte qu'un sommet de l'un soit au centre du deuxième. Notons également que Maret et al. [1992] ont déduit de l'analyse des polyèdres de Voronoï que pour représenter l'ordre local icosaédrique dans les liquides d' $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$  il est nécessaire qu'en moyenne deux icosaèdres soient connectés. Il était donc intéressant de revenir sur la possibilité d'un ordre à moyenne distance dans cet alliage liquide. Nous avons donc essayé de tester la présence de différents types d'ordre local dans le liquide d' $\text{Al}_{92.3}\text{Mn}_{7.7}$  à partir d'agrégats isolés ou au contraire connectés.

Le facteur de structure pour cet échantillon a été largement perturbé par des pics de Bragg du porte-échantillon en saphir mais l'effet de chacun de ces pics très fins est resté localisé sur quelques cellules du multidétecteur ce qui a autorisé un "lissage" des données expérimentales. La simulation à partir de liquide d'icosaèdres simples d' $\text{Al}_{12}\text{Mn}$  (cf. figure IV.33) a été obtenue avec  $\langle r_1 \rangle = 2.72 \text{ \AA}$  et  $\langle \delta r_1^2 \rangle = 0.075 \text{ \AA}^2$ . L'accord est raisonnablement bon même si l'oscillation de la courbe expérimentale autour de  $9.5 \text{ \AA}^{-1}$  semble décalée vers les grands vecteurs de diffusion. Nous avons également calculé le facteur de structure d'un liquide constitué de groupes de deux icosaèdres imbriqués suivant un axe d'ordre 5. Le résultat n'est pas meilleur que celui obtenu à partir d'icosaèdres isolés. Enfin, nous avons testé l'hypothèse de l'existence dans le liquide de groupes de deux icosaèdres reliés par une arête. Le facteur de structure résultant semble dans ce cas en meilleur accord avec les données expérimentales qu'un liquide d'icosaèdres simples (cf.

figure IV.33). Sans être une preuve, ce résultat encourage à imaginer un ordre local plus complexe que des icosaèdres isolés dans les liquides d'AlMn et probablement également dans le liquide d'AlPdMn.

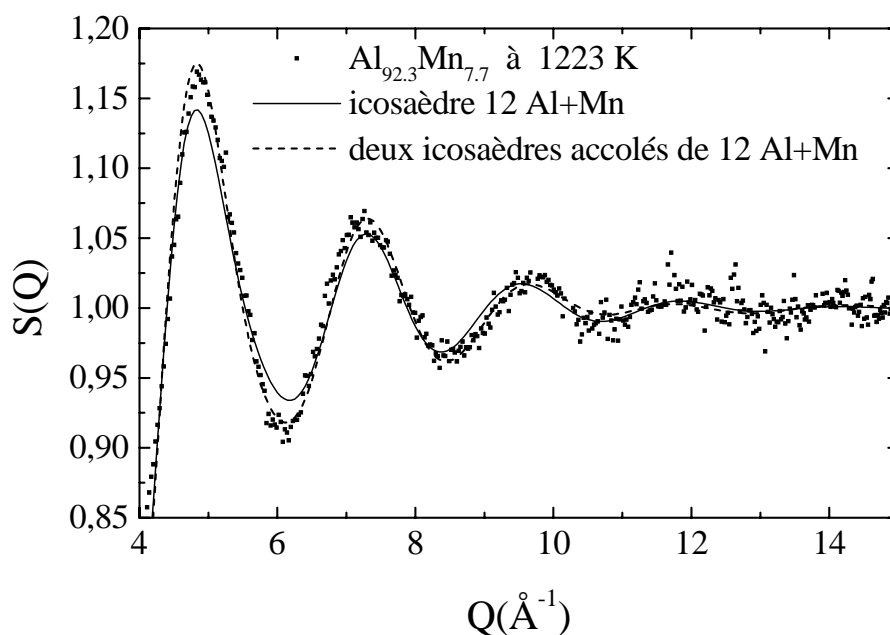


Figure IV.33 : facteur de structure mesuré et calculé à partir d'un liquide composé d'icosaèdres simples d'Al<sub>12</sub>Mn et de groupes de deux icosaèdres

e) Liquides d'Al(MnCr)

Nous avons également essayé de rendre compte des variations des facteurs de structure des échantillons d'Al<sub>88</sub>(Mn<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>)<sub>12</sub> en fonction de leur proportion relative en atomes de Mn et de Cr par des simulations basées sur la présence d'icosaèdres centrés sur les atomes de transition dans ces liquides. Dans ce modèle, sous-entendant une substitution isomorphe Mn/Cr, 67% des atomes de transition sont entourés d'icosaèdres constitués d'atomes de Al et du reste des atomes de transition. Par atome de transition, nous entendons un atome de transition moyen Cr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> avec une longueur de diffusion qui vaut  $x\bar{b}_{Mn} + (1-x)\bar{b}_{Cr}$  ( $x = 0, 0.246, 0.494, 0.745, 1$ ). En moyenne, moins d'un atome de transition se trouve sur l'icosaèdre en compagnie d'atomes d'Al. Contrairement aux modèles utilisés précédemment pour simuler les autres échantillons, il y a dans ce cas des atomes de transition premiers voisins. A nouveau ce choix de l'agrégat constitutif du liquide est suggéré par la structure de la phase solide  $\mu$ -Al<sub>4</sub>(Mn<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>) obtenue par cristallisation des liquides d'Al<sub>88</sub>(Mn<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>)<sub>12</sub>. Les résultats obtenus sont encourageants (cf. figure IV.34), d'autant plus que les paramètres des simulations utilisés pour rendre compte des différents facteurs de structure expérimentaux varient très peu. A savoir que la longueur de l'arête des icosaèdres varie entre 2.73 et 2.75 Å, ce qui rentre dans l'incertitude expérimentale, et que les fluctuations de longueur associées sont égales à  $0.074 \pm 0.001$  Å<sup>2</sup>. Ainsi, les variations nettes du facteur de structure avec x sont principalement une conséquence des variations de composition et en particulier du grand contraste entre les atomes de Mn ( $\bar{b} = -0.373$ ) et de Cr ( $\bar{b} = 0.3635$ ). Ces

simulations montrent que l'ordre local autour des atomes de transition est identique dans tous les liquides d' $\text{Al}_{88}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_{12}$ .

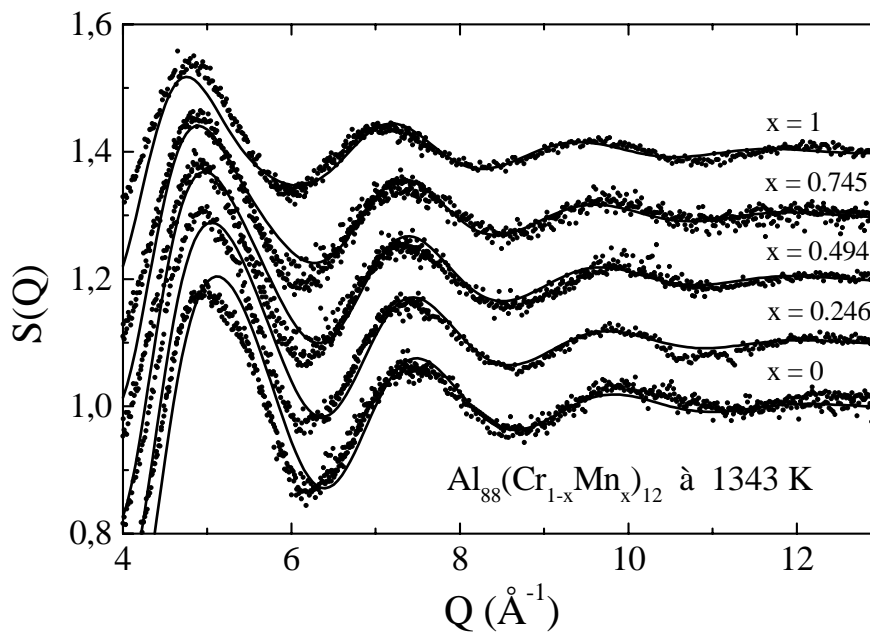


Figure IV.34 : comparaison des facteurs de structure mesurés et calculés à partir de liquides d'icosaèdres centrés sur des atomes de transition pour les différents échantillons d' $\text{Al}_{88}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_{12}$ . Les courbes ont été décalées à partir de celle d' $\text{Al}_{88,5}\text{Mn}_{11,5}$ .

On peut envisager d'étudier l'influence sur le facteur de structure de la présence dans le liquide d'agrégats plus gros, constitués de deux icosaèdres connectés ou plus, du type de ceux utilisés pour rendre compte du facteur de structure du liquide  $\text{Al}_{92,3}\text{Mn}_{7,7}$ . Ces calculs sont en cours.

Par ailleurs, il est intéressant à ce stade d'examiner les fonctions de distribution de paires partielles  $g_{AlAl}$  et  $g_{AlT}$  (T signifie atome de transition) déduites des facteurs de structure des liquides d' $\text{Al}_{88}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})_{12}$ , dans le formalisme de Faber-Ziman lors d'un traitement préliminaire. Celles-ci sont tracées sur la figure IV.35. On remarque d'une part que les corrélations entre atomes d'Al et atomes de transition sont plus marquées que les corrélations Al - Al (oscillations beaucoup moins intenses dans ce dernier cas). Ainsi, les oscillations de  $g_{AlT}$  sont bien définies jusqu'à 10 Å. On peut également estimer à partir de l'aire de la première oscillation des fonctions RDF,  $4\pi r^2 g_{AlT}(r)$  et  $4\pi r^2 g_{AlAl}(r)$ , les nombres d'atomes de Al respectivement premiers voisins des atomes de transition et premiers voisins des atomes de Al. On trouve 10.1 pour les premiers et 11.6 pour les seconds. Ces chiffres reflètent la moyenne sur tous les environnements présents simultanément dans le liquide. D'autre part, et en accord avec les résultats de Maret [1989] sur les alliages liquides d' $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ , la première distance Al-Mn est plus courte que la première distance Al-Al et inférieure à la somme des rayons atomiques du Al et du Mn (ou du Cr) égale à 2.73 Å. Ces résultats sont en faveur d'interactions chimiques entre atomes de transition et atomes de Al. De plus, Maret et al. ont également pu évaluer la fonction de distribution de paires  $g_{TT}$  à partir de liquides plus concentrés en atomes de transition que ceux que nous étudions.

L'analyse de ce terme leur a permis de montrer que la première distance atome - atome de transition est supérieure à la somme des rayons atomiques ce qui semble indiquer que ces atomes ne sont pas en contact direct. Tous ces résultats sont bien en faveur d'un liquide possédant un ordre local, Al - atome de transition, important du type de celui qui est à la base de nos simulations. Notre hypothèse d'un ordre local dans les liquides où les atomes de transition sont au centre d'icosaèdres composés principalement de Al est confortée en outre par le fait que les distances  $\langle r_0 \rangle = 2.615 \text{ \AA}$ , de l'atome de transition à un noeud de l'icosaèdre, et  $\langle r_1 \rangle = 2.74 \text{ \AA}$ , correspondant à l'arête de l'icosaèdre, sont en accord avec la position du premier pic des fonctions de corrélation de paires respectivement  $g_{AIT}$  et  $g_{AlAl}$ . Ces distances sont indiquées par des croix sur la figure IV.35.

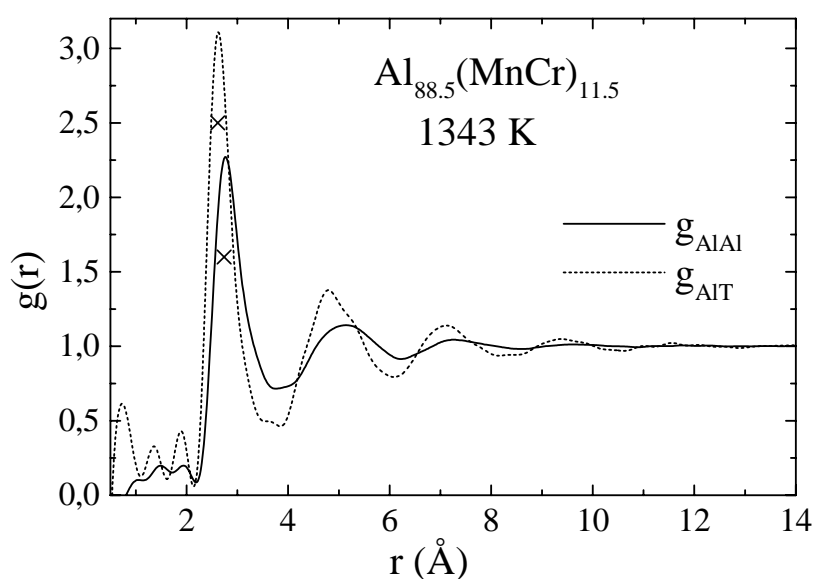


Figure IV.35 : fonctions de distribution de paires partielles  $g_{\text{AlAl}}$  et  $g_{\text{AIT}}$  d'après le formalisme de Faber-Ziman. Les croix indiquent les distances  $\langle r_0 \rangle$  et  $\langle r_1 \rangle$  utilisées dans les simulations

### f) Validité des simulations

L'ensemble de ces résultats nous amène à penser que les liquides d'AlPdMn et d'AlMn présentent encore un fort ordre local, voisin de celui des phases solides associées, et qui subsiste sous la forme d'icosaèdres rigides de 13 atomes jusqu'à des hautes températures. Un résultat de nos simulations semble cependant en désaccord avec les conclusions antérieures de M. Maret et al. Nous trouvons en effet qu'au moins 50% des atomes sont dans les agrégats dans AlPdMn (cf. figure IV.27), et des résultats similaires pour les autres liquides étudiés, alors que les estimations les plus optimistes de Maret et al. déduites de l'analyse des environnements locaux par l'étude des polyèdres de Voronoï, donne un chiffre de 22% des atomes appartenant à des icosaèdres pour l'échantillon d'Al<sub>80</sub>Mn<sub>20</sub>. Pour expliquer cette différence, on peut bien entendu invoquer la nature des échantillons étudiés mais Maret et al. ont trouvé le même genre de résultats avec un

échantillon d'AlPdMn précurseur de phase icosaoédrique, cela semble donc peu probable. Une autre explication peut résulter de la différence des deux méthodes employées. La détermination des polyèdres de Voronoï consiste à compter le nombre de côtés des sections des plans médians autour d'un atome donné et de remonter ainsi à l'environnement géométrique de l'atome. Par exemple, la phase icosaoédrique est caractérisée par un grand nombre de dodécaèdres (12 faces pentagonales). Notre méthode repose quant à elle sur la comparaison de la partie à grand vecteur de diffusion des facteurs de structure expérimentaux avec la simulation de l'intensité diffusée par un liquide d'agrégats. Le bruit des données expérimentales ainsi que l'amortissement des oscillations due à l'agitation thermique rendent imprécise cette comparaison. En réalité, nous assimilons sans doute à des icosaoédres parfaits des environnements locaux voisins de l'icosaoédre mais un peu déformés par l'agitation thermique et qui n'ont pas été identifiés comme icosaoédriques dans l'analyse des sites en polyèdres de Voronoï qui est une analyse purement géométrique et donc mal adaptée à un système dynamique.

Ceci est à rapprocher du fait que ces simulations de facteur de structure à grand vecteur de diffusion ne semblent pas permettre de trancher quant à la présence de différents types d'agrégats de géométrie différente. Sur la figure IV.36 sont tracées les intensités diffusées par trois différents types d'agrégats de 13 atomes (1 Mn au centre et un mélange de Al-Pd autour) : icosaoédrique ( $\langle r_1 \rangle = 2.565 \text{ \AA}$ ,  $\langle \delta r_1^2 \rangle = 0.081 \text{ \AA}^2$ ), cubique faces centrées ( $\langle r_1 \rangle = 2.62 \text{ \AA}$ ,  $\langle \delta r_1^2 \rangle = 0.06 \text{ \AA}^2$ ), ou hexagonal compact ( $\langle r_1 \rangle = 2.615 \text{ \AA}$ ,  $\langle \delta r_1^2 \rangle = 0.075 \text{ \AA}^2$ ). Pour  $Q > 9.5 \text{ \AA}^{-1}$ , les trois facteurs de structure simulés sont indiscernables. Le modèle fcc ne semble pas simuler correctement l'oscillation précédente autour de  $7.8 \text{ \AA}^{-1}$ , par contre, les deux autres modèles ne se distinguent que sur la deuxième oscillation du facteur de structure dans un domaine de vecteur de diffusion ( $Q < 6 \text{ \AA}^{-1}$ ) où l'on s'attend à ce que les contributions inter-agrégats deviennent importantes. Rappelons que la similarité des facteurs de structure mesurés à partir d'agrégats de géométrie différente est liée à l'agitation thermique et que, sans l'amortissement dû au facteur de Debye-Waller, ils seraient parfaitement distincts dans la gamme de  $Q$  qui nous intéresse [Sadoc 1973]. Dans le même ordre d'idée, si un atome d'Al est enlevé de l'icosaoédre, peu de modifications semblent en résulter sur le facteur de structure simulé.

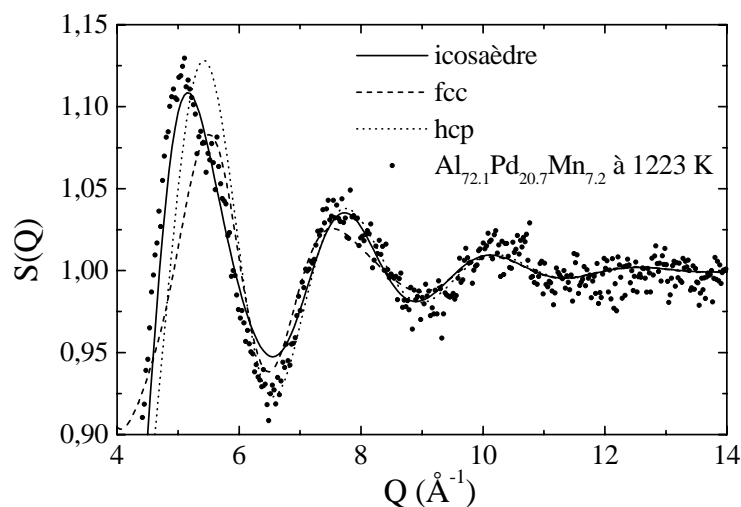


Figure IV.36 : facteurs de structure des liquides simulés à partir de différents types d'agrégats.  
Comparaison avec le facteur de structure mesuré

Les remarques précédentes posent en fait la question de la pertinence de nos simulations. Pour répondre à cette question, nous avons tout d'abord testé la ressemblance de nos données expérimentales avec le facteur de structure d'un liquide non structuré, c'est-à-dire que nous avons adopté le point de vue opposé à celui choisi jusqu'ici. Pour cela, nous avons utilisé un modèle de sphères dures basés sur les équations de Percus-Yevick [1958], adaptées par Ashcroft et Langreth [1967] aux fluides bi-atomiques. Dans le cas de notre échantillon d' $\text{Al}_{72.1}\text{Pd}_{20.7}\text{Mn}_{7.2}$ , nous avons considéré un liquide pseudo-binaire constitué d'atomes moyens Al-Pd et d'atomes de Mn. Les paramètres de la simulation, les diamètres atomiques (2.31 Å pour Al-Pd et 2.26 Å pour Mn) et le facteur de remplissage (0.413), ont été ajustés pour rendre compte du premier pic du facteur de structure expérimental. Il est à noter que les diamètres atomiques utilisés sont inférieurs à ceux que l'on peut définir dans les matériaux purs. Le résultat montré sur la figure IV.37 met clairement en évidence l'inadéquation de ce modèle pour rendre compte de nos données. Les oscillations simulées et mesurées ne sont en effet pas en phase. Il a été montré qu'un modèle de sphères dures n'est pas très exact à grand vecteur de diffusion pour des alliages métalliques. Néanmoins, les disparités entre ce modèle et l'expérience sont très importantes dans le cas de nos échantillons. Ce très mauvais accord est renforcé par le fait qu'il est possible de rendre compte du facteur de structure de certains alliages métalliques avec un modèle de sphères dures. C'est le cas par exemple de l'AlTi mesuré en rayons X [Klein thèse 1997, Waseda 1980].

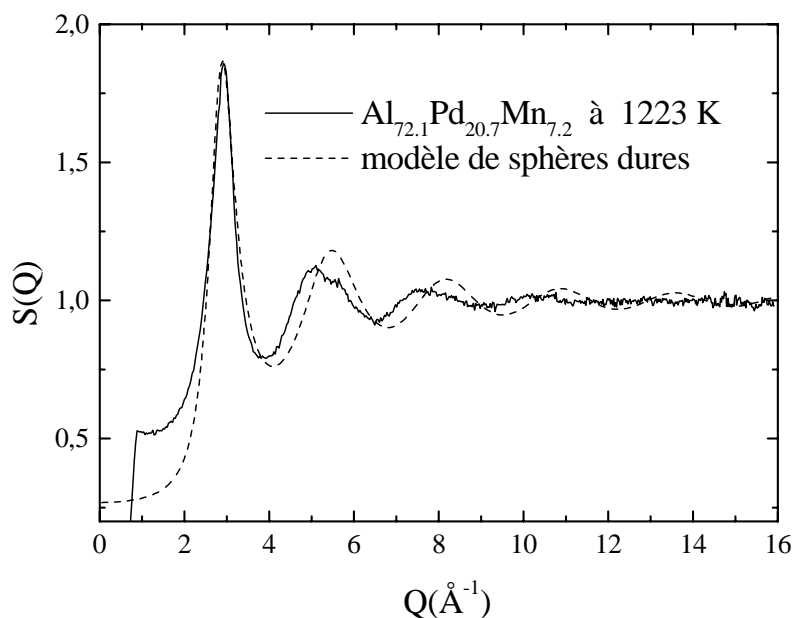
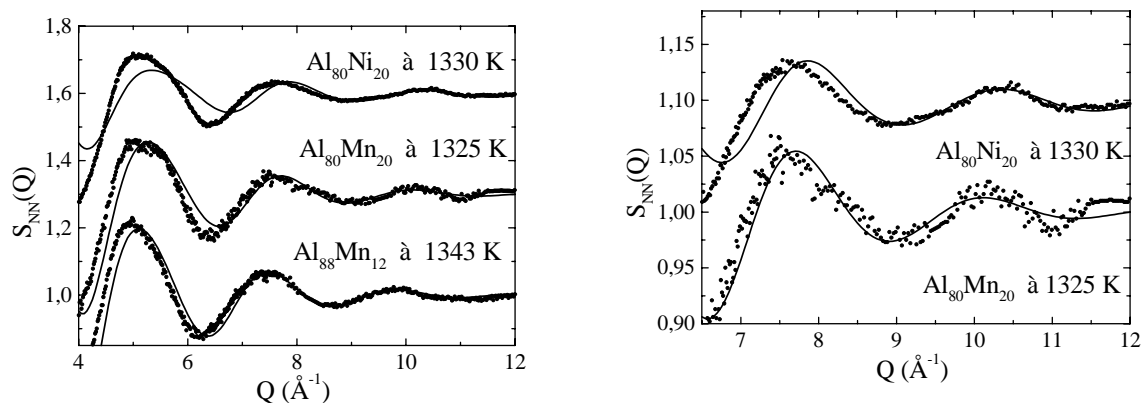


Figure IV.37 : facteur de structure mesuré et calculé dans un modèle de sphères dures

Nous avons aussi testé notre méthode d'analyse de l'ordre local sur un liquide ne présentant a priori pas d'ordre local icosaédrique. Nous avons pour ce faire utilisé les facteurs de structure du liquide d' $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$  mesurés par Maret et al [1990] et l'avons comparé à celui du liquide d' $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$  mesuré par ces mêmes auteurs [Maret 1989]. Le deuxième de ces liquides est à la

même composition qu'une phase décagonale alors qu'aucune phase quasicristalline n'existe dans le domaine de composition du premier alliage. Pour nous affranchir de la détermination de l'ordre chimique des agrégats sur lesquels sont basées les simulations, nous nous sommes concentrés sur le facteur de structure partiel géométrique  $S_{NN}$  obtenu avec le formalisme de Bathia et Thornton. Les facteurs de structure expérimentaux et les simulations correspondantes dans un modèle de liquides d'icosaèdres sont présentés sur la figure IV.38 pour les alliages liquides mesurés par Maret et al. ainsi que pour notre échantillon d' $Al_{88}Mn_{12}$ . Les paramètres de la simulation ont été choisis de sorte que la dernière oscillation résolue à plus grand  $Q$  des facteurs de structure mesurés soit bien reproduite par la courbe calculée. Pour les deux échantillons d' $AlMn$ , le facteur de structure calculé reproduit bien le facteur de structure mesuré pour des valeurs du vecteur de diffusion supérieures à  $7 \text{ \AA}^{-1}$  c'est-à-dire pour les deux dernières oscillations résolues. Par contre, pour l'échantillon d' $AlNi$ , l'écart entre la simulation et l'expérience est déjà nettement visible pour  $Q > 9 \text{ \AA}^{-1}$ . Nos conclusions rejoignent donc celles de Maret et al. qui n'avaient pas trouvé d'ordre icosédrique dans le liquide  $Al_{80}Ni_{20}$  et qui en avaient trouvé dans le liquide  $Al_{80}Mn_{20}$ .



Figures IV.38 : simulation des facteurs de structure partiels  $S_{NN}$  à partir de liquide d'icosaèdres pour les échantillons d' $Al_{88.5}(Mn_xCr_{1-x})_{11.5}$ , d' $Al_{80}(Mn_x(FeCr)_{1-x})_{20}$  [Maret 1989] et d' $Al_{80}Ni_{20}$  [Maret 1990]

Ainsi, nous venons d'établir que, si la méthode d'analyse que nous utilisons, à savoir la simulation des facteurs de structure expérimentaux à partir de liquides d'agrégats, ne peut donner des résultats avec le même degré de précision qu'une analyse de la structure par dynamique moléculaire, elle permet néanmoins d'obtenir des informations intéressantes sur l'ordre local en testant l'accord des données expérimentales avec différents modèles de liquides.

## 4. Conclusion

Cette partie était consacrée à l'étude de l'ordre local dans les liquides d' $AlMn(Cr)$  et d' $AlPdMn$  formant des phases icosédriques ou approximantes en cristallisation primaire. Nous avons mis en oeuvre une méthode d'investigation de l'ordre local reposant sur la comparaison à grand vecteur de diffusion des facteurs de structure expérimentaux avec des facteurs de structure calculés à partir de liquides contenant des agrégats d'atomes fortement liés (section B.3). Cette



méthode a été appliquée à différents liquides d'AlPdMn et d'Al(MnCr). Dans tous les cas, les facteurs de structure mesurés étaient bien décrits à grand Q par un liquide contenant un grand nombre d'agrégats icosaédriques.

Il nous a été difficile de déterminer un ordre chimique par cette méthode en particulier dans les alliages d'AlPdMn. Néanmoins, il est apparu que des modèles de liquides contenant des entités constituées d'un atome de transition au centre d'un icosaèdre, celui-ci étant formé en majorité d'atomes de Al permettaient de décrire d'une manière satisfaisante les facteurs de structure à grand Q des échantillons d'Al<sub>92,3</sub>Mn<sub>7,7</sub> et d'Al<sub>88,5</sub>(Mn<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>)<sub>11,5</sub>. La nature de l'ordre chimique a été confirmée par l'analyse des fonctions de distribution de paires partielles extraites des facteurs de structure mesurés dans des liquides d'Al<sub>88,5</sub>(Mn<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>)<sub>11,5</sub>. Par ailleurs, l'analyse des facteurs de structure partiels semble indiquer la présence d'un ordre géométrique s'étendant sur 8 Å environ. Nous nous sommes donc interrogés sur la possibilité d'un ordre local un peu plus étendu que celui de nos simulations basées sur la présence d'icosaèdres isolés d'environ de 5 Å diamètre. Des résultats préliminaires ont montré que la diffusion par des entités constituées de deux icosaèdres Al<sub>12</sub>Mn accolés semblait en meilleur accord avec le facteur de structure mesuré pour l'échantillon d'Al<sub>92,3</sub>Mn<sub>7,7</sub> que des icosaèdres isolés. L'existence d'un ordre "à moyenne distance" est donc tout à fait envisageable dans ces liquides en tout cas à des températures proches de T<sub>L</sub>.

L'origine de cette dernière remarque est l'observation d'une évolution du facteur de structure quand la température du liquide augmente, caractérisée, entre autres, par la disparition de l'épaulement sur le côté droit de la seconde oscillation du facteur de structure. Cet épaulement n'est pas bien simulé par les modèles de liquides d'agrégats et nous avons alors imaginé qu'il pouvait provenir d'un ordre local icosaédrique plus étendu, s'atténuant lorsque la température augmente. Nous avons en effet rappelé que cet épaulement est souvent attribué à la présence d'ordre local icosaédrique dans les amorphes ou liquides surfondus. Il faut cependant considérer cette assertion avec prudence. En effet, il a été prouvé que certains liquides ne possédant pas d'ordre local icosaédrique présentaient néanmoins une dissymétrie marquée de la seconde oscillation du facteur de structure. C'est le cas de l'alliage d'Al<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> étudié par Maret et al. [1990]. De plus, des modèles structuraux qui ne sont pas basés sur la présence d'un ordre local icosaédrique, par exemple le cas des réseaux polytétraédriques parfaits [Blétry 1980], permettent également d'expliquer la présence d'un tel épaulement. Notons toutefois que dans d'autres alliages liquides issus de phases solides présentant de l'ordre local icosaédrique, un tel épaulement a aussi été observé comme c'est le cas pour le liquide Mg<sub>72</sub>Zn<sub>28</sub> [Andonov 1987]. En définitive, nous n'affirmons pas que la présence d'un épaulement sur la seconde oscillation du facteur de structure des liquides est toujours synonyme d'ordre local icosaédrique mais, dans le cas de nos alliages qui forment des phases icosaédriques ou approximantes en cristallisation primaire, une telle hypothèse est tout à fait raisonnable. Ceci est d'ailleurs bien illustré par la théorie de Sachdev et Nelson qui permet de relier les pics de Bragg intenses de la phase solide icosaédrique aux oscillations des liquides associés.

D'autres renseignements ont pu être obtenus à partir de l'évolution du liquide en température. Ces liquides semblent en effet subir une dilatation inhomogène sous l'effet de l'augmentation de la température. Ce résultat est compatible avec la présence d'agrégats icosaédriques rigides au sein du liquide et est donc plutôt favorable au modèle que nous avons utilisé pour simuler les facteurs de structure mesurés. On peut néanmoins s'interroger sur la pertinence d'un modèle généralement utilisé pour analyser des liquides ou solides moléculaires,

lorsqu'il est appliqué au cas de liquides métalliques. Rappelons que les facteurs de structure statiques que nous étudions correspondent en quelque sorte à une "photo" du système. Ce modèle a donc un sens si des groupes de 13 atomes ou plus sont effectivement fortement liés les uns aux autres et ce au moins pendant le temps d'interaction des neutrons avec le liquide, soit  $10^{-12}$  s.

Enfin, on peut s'interroger sur la signification de l'information géométrique contenue dans ces modèle de liquides : nous avons présenté des simulations basées sur des liquides d'agrégats de type icosaédrique ce qui peut sembler injustifié car nous avons par ailleurs établi que la comparaison des facteurs de structure mesurés et calculés ne permet pas de trancher quant à la géométrie des agrégats. Néanmoins, nous nous sommes appuyés sur la similarité des facteurs de structure de ces liquides et des phases solides associées (section B.2). Nous avons en réalité choisi la solution la plus simple en considérant que les icosaèdres (groupes de 12 atomes entourant un atome de transition) présents en très grand nombre dans les phases solides et qui semblent des entités très stables sont également présents dans les liquides. Une autre manière d'envisager le problème est d'imaginer que, comme semblent le montrer les fortes corrélations de paires entre atomes de transition et atomes d'Al dans le liquide (section C.3.d), un atome de Mn préfère s'entourer du plus grand nombre possible d'Al. Or l'icosaèdre est la manière la plus régulière de lier 13 atomes entre eux, le choix d'icosaèdres d'Al centrés sur des atomes de Mn (ou des atomes de Cr) est donc cohérent.

## D. *Bilan sur le magnétisme; lien avec l'ordre local?*

Nous venons d'établir l'existence très probable d'un ordre local marqué de type icosaédrique dans les phases liquides d'AlPdMn et d'AlMn formant des phases quasicristallines en cristallisation primaire. Nous allons à présent revenir sur l'interprétation des résultats concernant le magnétisme de ces liquides (cf. section B) en nous interrogeant entre autres sur la possibilité d'un lien entre leurs propriétés magnétiques et leur évolution structurale en fonction de la température. Nous ne parlerons pas spécifiquement des liquides dans lesquels le Mn est substitué par du Cr, le comportement magnétique des deux atomes de transition dans une matrice d'Al étant qualitativement semblable (le Cr est moins magnétique que le Mn, cf. section B). Deux résultats principaux sont à retenir de l'étude du magnétisme de ces liquides. Tout d'abord, la différence frappante entre le comportement magnétique des quasicristaux ou phases approximantes d'AlMn et d'AlPdMn et des liquides correspondants. Les premiers sont en effet peu ou pas magnétiques alors que, dans les seconds, un grand nombre de moments magnétiques localisés est détecté par des mesures d'aimantation et de diffusion neutronique. L'autre phénomène étonnant est l'augmentation du produit  $c * S(S + 1)$  ( $c^*$  étant la concentration en atomes magnétiques et  $S$  le spin de ces atomes) avec la température dans l'état liquide ce qui semble en contradiction avec une loi de Curie ou Curie-Weiss. Un élément décisif dans l'interprétation de ce dernier problème est la proportionnalité de la susceptibilité magnétique avec la concentration  $c$  en atomes de Mn. tout du moins jusqu'à environ 7% de Mn. Nous avons enfin démontré dans la section B de ce chapitre que le comportement magnétique des liquides d'AlMn et d'AlPdMn est très similaire. Le rôle des atomes de Pd étant mineur, nous nous contenterons de parler de liquides d'AlMn dans la suite, les mêmes conclusions étant valables pour les liquides d'AlPdMn.

### 1. Origine de la différence entre les phases solides et liquides

Nous avons précédemment interprété l'augmentation brutale de la susceptibilité et de la section efficace différentielle à petit vecteur de diffusion lors de la fusion de quasicristaux ou de phases approximantes d'AlMn et d'AlPdMn par l'apparition de moments magnétiques sur tout ou une fraction importante des atomes de Mn dans l'état liquide. Pour comprendre ce changement de comportement spectaculaire entre le magnétisme des phases solides quasicristallines ou approximantes et des phases liquides, revenons tout d'abord sur l'analyse des propriétés magnétiques des quasicristaux et phases approximantes, qui a été présentée à la section B du chapitre III.

Dans les quasicristaux et phases cristallines voisines, une fraction très faible voire nulle des atomes de Mn ( $\approx 1.7\%$  dans la phase approximante  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn) présente un moment magnétique. Les travaux de Trambly et al. [1997 b] ont montré que la diffraction des électrons de conduction

par les plans de Bragg, provoquant un creusement de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi dans ces matériaux, modifie le critère d'apparition du magnétisme établi dans le cadre de la théorie de Friedel-Anderson. Un atome de Mn dans une matrice d'Al présentant un tel pseudogap au niveau de Fermi est alors non magnétique. Une autre manière de traiter le problème est de considérer plus particulièrement l'effet des interactions Mn-Mn, les atomes de Mn étant de fait les principaux responsables de la formation d'un pseudogap au niveau de Fermi dans les quasicristaux et phases approximantes d'AlMn et d'AlPdMn. Ces interactions de paires bloquent l'apparition du magnétisme sur les atomes de Mn qui sont alors situés à des positions respectives bien définies. Certains atomes de Mn peuvent toutefois être magnétiques s'ils se trouvent sur certains sites particuliers ne répondant pas aux critères de stabilisation énergétique du sous-réseau de Mn (site Mn(1) de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn par exemple).

L'apparition du magnétisme dans les liquides peut alors s'expliquer par une forte diminution du pseudogap au niveau de Fermi à la fusion résultant de l'atténuation des corrélations de paires Mn-Mn qui bloquaient l'apparition du magnétisme dans les solides quasicristallins ou cristallins voisins. Le magnétisme dans les liquides serait alors associé à la disparition d'un ordre à moyenne distance ( $<10 \text{ \AA}$ ). Le calcul fait par G. Trambly de l'énergie des Mn à partir des interactions de paires Mn-Mn, dans un modèle de liquide théorique d'Al<sub>86</sub>Mn<sub>14</sub> [Bratkovsky 1995], montrent que la différence d'énergie des atomes de Mn entre les cas magnétique et non magnétique est à peu près nulle et que ces interactions ne jouent donc plus un rôle prépondérant dans le liquide. Ainsi, les atomes de Mn dans le liquide peuvent devenir magnétiques.

Citons également les travaux récents d'autres auteurs qui se sont également intéressés à l'apparition du magnétisme à la fusion des quasicristaux. Bratkovsky et al. [Bratkovsky 1995, Smirnov 1996], ont trouvé, par des calculs de structure électronique, que tous les atomes de Mn ont un moment magnétique dans des liquides modèles de compositions Al<sub>86</sub>Mn<sub>14</sub>, Al<sub>80</sub>Mn<sub>20</sub> et Al<sub>60</sub>Mn<sub>40</sub>. Ils ont attribué ce phénomène à la disparition du pseudogap à la fusion. Hafner et al. [1998] ont effectué des calculs de densité électronique polarisée sur des modèles de phases approximantes et de liquides de composition voisine de Al<sub>86</sub>Mn<sub>14</sub>. Leur calcul a établi que, dans les solides, la majorité des atomes de Mn était non magnétique et que seuls certains sites correspondaient à des atomes de Mn magnétiques. D'après ces auteurs, la fusion de ces solides ne détruit pas complètement l'ordre local. Dans les liquides résultant, une fraction des atomes de Mn restent non magnétiques à cause de leur environnement à courte distance. Dans ce modèle, tous les atomes de Mn ne sont pas magnétiques dans le liquide.

Qualitativement, l'ensemble de ces travaux est en faveur de l'apparition de moments magnétiques sur des atomes de Mn dans les liquides d'AlMn issus de la fusion de phases quasicristallines ou approximantes. Des divergences quantitatives subsistent néanmoins entre ces différents calculs, tant pour la valeur du moment magnétique ( $2.8\mu_B$  [Smirnov 1996] contre  $0.08\mu_B$  en moyenne [Hafner 1998] et  $2.97\mu_B$  obtenu dans nos expériences, avec  $c^* = c$ , sur l'Al<sub>92.3</sub>Mn<sub>7.7</sub> liquide à 1100 K) que pour la proportion des atomes de Mn magnétiques dans le liquide. Les divergences des résultats de ces différents calculs entre eux et avec nos résultats expérimentaux sont probablement en partie dues au modèle de liquide utilisé. D'après les résultats présentés à la section C, les liquides d'AlMn issus de phases quasicristallines possèdent en effet un ordre local icosaédrique très prononcé qui n'est probablement pas bien pris en

compte par les modèles de liquides utilisés pour les calculs cités ci-dessus. Pour obtenir des informations significatives sur le magnétisme dans les liquides, il sera donc nécessaire de faire des calculs de structure électronique sur des liquides réalistes obtenus par exemple à partir des fonction de distribution de paires partielles mesurées.

## 2. Analyse de l'évolution du magnétisme dans les liquides avec la température

Comment peut-on expliquer l'augmentation de la quantité  $c * S(S + 1)$  dans le liquide avec la température? Cette question est bien entendu liée à la nature du magnétisme dans ces liquides, ce qui renvoie au comportement atypique des alliages liquides d'AlMn. En effet, rappelons que les valeurs de la susceptibilité mesurée dans des liquides AlMn sont plus importantes que celles des liquides d'alliages dilués du côté non-magnétique de la transition magnétique-non magnétique. Mais, ces valeurs sont en même temps plus faibles que celles correspondant aux liquides contenant du Mn en impureté dans n'importe quelle autre matrice, qui sont franchement magnétiques. Par ailleurs, nous avons montré par des mesures de diffusion neutronique l'existence de moments magnétiques dans les liquides d'AlMn. Deux interprétations conciliant la présence de moments magnétiques et les faibles valeurs de susceptibilité sont envisageables : soit tous les atomes de Mn sont magnétiques et dans ce cas la valeur du spin de ces atomes est réduite et doit augmenter quand la température augmente, soit seule une fraction des atomes de Mn est magnétique et dans ce cas, c'est cette fraction qui augmente avec la température. Quantitativement, les mesures de susceptibilité et de section efficace différentielles paramagnétiques ont montré dans la section B de ce chapitre que la valeur de  $c * S(S + 1)$  est très inférieure à celle qui serait obtenue si tous les atomes de Mn avaient un spin de 5/2. Les deux hypothèses énoncées ci-dessus donnent alors les résultats suivants pour l'échantillon d'Al<sub>72.1</sub>Pd<sub>20.7</sub>Mn<sub>7.2</sub> à 1160 K pour lequel  $c * S(S + 1) = 0.245$ , ce qui correspond à un spin de 1.44 si tous les atomes de Mn sont magnétiques et à une fraction d'atomes de Mn magnétiques de  $c * /c = 39\%$  pour un spin maximum de 5/2. Rappelons que la proportionnalité trouvée entre la susceptibilité et la concentration totale en atomes de Mn impose, dans l'hypothèse d'un magnétisme inhomogène, que  $c * /c$  est indépendant de  $c$

### a) Tous les atomes de Mn ont un moment magnétique dans les liquides d'AlMn

Dans le premier cas où tous les atomes de Mn sont magnétiques, une explication envisageable de l'augmentation du moment magnétique de ces atomes avec la température fait intervenir la dilatation thermique. L'éloignement des atomes peut en effet entraîner une diminution de l'hybridation sp-d, c'est-à-dire une diminution de la largeur de l'état lié virtuel et donc une augmentation du moment magnétique associé. Trambly a calculé [b 1997] l'influence de la dilatation thermique sur un cristal d'Al<sub>12</sub>Mn (cf. figure I.11 du chapitre I) constitué d'un réseau cubique centré d'icosaèdres d'Al entourant des atomes de Mn. A partir d'une certaine dilatation thermique, c'est-à-dire sur la figure IV.39 d'une certaine valeur du paramètre de maille ( $\approx 7.9 \text{ \AA}$ ),

les atomes de Mn du cristal, qui pour des valeurs du paramètre de maille plus petites sont non magnétiques, deviennent magnétiques. La valeur de leur moment magnétique augmente alors continûment avec l'augmentation du paramètre de maille. Notons que la dilatation peut induire une transition non magnétique - magnétique [Guenzburger 1991], mais dans notre cas, la coïncidence du critère d'apparition du magnétisme en fonction de la dilatation et de la fusion semble peu probable. L'apparition du magnétisme est plutôt associée aux changements de la structure électronique et atomique provoqués lors de la fusion de l'alliage. Par contre, une fois que le critère d'apparition du magnétisme est satisfait, la dilatation thermique explique probablement en partie du moins l'augmentation du magnétisme dans le liquide. Un résultat de la section C précédente peut sembler néanmoins en désaccord avec cette interprétation. En effet, nous avons montré que les liquides d'AlPdMn et d'AlMn subissent une dilatation inhomogène dans l'état liquide, les agrégats présents dans le liquide semblant se dilater beaucoup moins que le reste du liquide. Même dans ce cas, la dilatation thermique peut entraîner une augmentation du spin des atomes de Mn. Ceci est démontré sur la figure IV.39 où est également tracée l'évolution du moment des Mn avec l'augmentation du paramètre de maille du cristal  $Al_{12}Mn$  dans un cas où le réseau est dilaté et les agrégats d' $Al_{12}Mn$  aux noeuds de ce réseau sont maintenus à volume constant. Il faudrait faire des mesures de dilatation thermique et des calculs sur des modèles de liquides réalistes pour pouvoir réellement chiffrer la contribution de la dilatation thermique à l'augmentation du magnétisme et s'assurer qu'elle peut annuler et même inverser la dépendance en température négative de la susceptibilité magnétique décrite par une loi de Curie-Weiss.

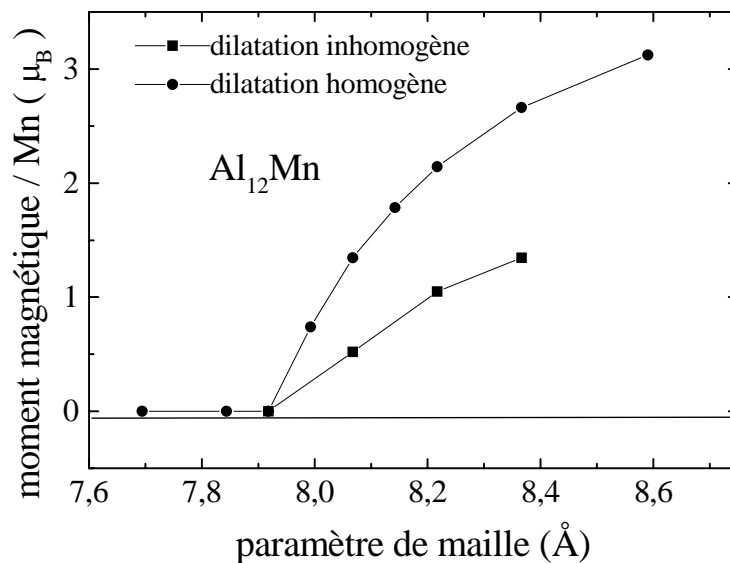


Figure IV.39 : Effet de la dilatation thermique sur le magnétisme de la phase  $Al_{12}Mn$  : réseau b.c.c. d'icosaèdre de Al centrés sur des Mn [Trambly b 1997].  
paramètre de maille de la phase solide :  $a=7.4 \text{ \AA}$

On peut remarquer que Bratkovski et al. [1996], qui ont calculé que tous les atomes de Mn sont magnétiques dans les liquides d'AlMn, ont fourni une interprétation un peu différente de l'augmentation du magnétisme avec la température. Ils ont repris une idée énoncée par Terzieff et al. [1993]. Ces derniers auteurs avaient en effet émis l'hypothèse que les atomes de Mn dans une

matrice de Al dans l'état liquide sont dans un état Kondo avec une température de Kondo très élevée ( $> 1000$  K). L'augmentation du spin des atomes de Mn avec la température correspond alors à une diminution de la température de Kondo qui entraîne une diminution de l'écrantage du spin de l'impureté par les électrons de conduction.

*b) Une fraction seulement des atomes de Mn est magnétique*

Le deuxième scénario qui peut être invoqué pour expliquer l'augmentation de la susceptibilité magnétique et de la diffusion paramagnétique avec la température repose sur l'existence d'un magnétisme inhomogène dans les liquides d'AlMn. Cette interprétation est séduisante puisqu'il faut alors imaginer que la fraction d'atomes de Mn magnétiques augmente avec la température à cause des modifications structurales du liquide. Nous avons en effet établi dans la section C précédente que ces liquides présentent un ordre local important et que leur structure évolue avec la température. Nous avons analysé l'ordre local des liquides d'AlMn et d'AlPdMn par la confrontation à grand vecteur de diffusion des facteurs de structure mesurés en diffusion neutronique et calculés. De bons résultats ont été obtenus à partir de modèles de liquides contenant des agrégats rigides, proches de l'icosaèdre, principalement constitués de Al centrés sur des atomes de Mn. Ces résultats sont en accord avec les fonctions de corrélation de paires partielles extraites des facteurs de structure d'échantillons d'AlMn substitué par du Cr. Nous avons également pu établir que l'ordre local de ces liquides est proche de celui des solides correspondant. La structure des liquides semble évoluer quand la température augmente.

A partir de ces résultats, notre idée initiale était que l'environnement icosaédrique des atomes de Mn dans les liquides empêchent ceux-ci de devenir magnétiques. Les Mn dans les phases quasicristallines sont en effet pour la plupart dans de tels environnements et majoritairement non magnétiques. Dans cette hypothèse, une partie des atomes de Mn, ceux qui ont un environnement icosaédrique, seraient non magnétiques alors que les autres atomes de Mn auraient un moment magnétique. Une augmentation du nombre d'atomes magnétiques supposerait alors la destruction des agrégats icosaédriques au fur et à mesure de l'augmentation de la température. Cette interprétation soulève toutefois des critiques. En effet, le Mn dans un environnement icosaédrique d'Al n'est pas forcément non magnétique lorsqu'il est isolé. Son état magnétique dépend plus de sa distance aux premiers voisins Mn que de la géométrie de son environnement. C'est ce que montre la figure IV.39 et des calculs électroniques sur de tels agrégats [Gong 1994]. De fait, d'après les travaux de Trambly et al. [1997 b], ce n'est pas l'ordre icosaédrique mais les interactions à moyenne portée entre atomes de Mn qui empêchent le magnétisme de se développer dans les phases solides d'AlMn. On peut alors imaginer que cet ordre à moyenne portée entre atomes de Mn est en partie préservé dans le liquide juste au dessus de la température de fusion et qu'il est progressivement détruit lorsque la température augmente (disparition de l'épaule sur la deuxième oscillation du facteur de structure quand la température augmente dans le liquide, cf. figure IV.7.a de la section A).

Il reste que ce scénario explique mal la dépendance linéaire de la susceptibilité avec la concentration en Mn. Il faudrait en effet que la proportion d'environnements des Mn défavorables au magnétisme soit proportionnelle à la quantité de Mn. Or, si il est raisonnable de

penser qu'il y a un ordre local résiduel dans les liquides d'AlMn et d'AlPdMn, précurseurs de phases icosaédriques, c'est discutable dans le cas d'un alliage d'AlMn avec 1% de Mn.

c) Perspectives

Les deux interprétations du magnétisme que nous avons évoquées précédemment reposent sur une image statique des liquides d'AlMn où le moment des atomes de Mn est considéré comme fixe à température donnée. Il est nécessaire en fait de prendre en compte la dynamique du système pour interpréter son comportement magnétique. Par exemple, dans le cas où l'environnement des atomes de Mn a une influence sur leurs propriétés magnétiques, il faut imaginer que ces environnements évoluent dans le temps, se détruisant et se reformant successivement autour d'un même atome de Mn. Le moment de cet atome prend alors alternativement différentes valeurs à partir de zéro.

D'autres interprétations sont aussi envisageables, en particulier l'effet des fluctuations thermiques. Rappelons que le comportement magnétique contrasté du Mn en impureté dans une matrice de Al vient de ce qu'il est proche de la transition magnétique - non magnétique. Dans le cas où le Mn est proche de cette transition comme c'est apparemment le cas dans les liquides d'AlMn, l'influence des fluctuations thermiques sur la valeur du moment peut donc être importante. En effet, dans le cas présent, l'énergie thermique  $k_B T$  est de l'ordre de l'énergie d'apparition d'un moment magnétique qui vaut typiquement 0.05 eV pour un moment de  $2\mu_B$  en l'absence de champ magnétique. D'après D. Mayou [communication privée], ceci doit entraîner des fluctuations importantes de la valeur des moments magnétiques dans le liquide et l'on s'attend à une augmentation du moment magnétique moyen avec la température.

En conclusion, c'est néanmoins probablement vers des modèles où la distribution des valeurs des moments magnétiques est largement fluctuante à cause de la dynamique des liquides ou de l'influence des fluctuations thermiques que l'on doit se tourner à présent pour interpréter l'évolution du magnétisme dans les liquides d'AlMn et d'AlPdMn. Il semble également indispensable d'effectuer les calculs futurs de structure électronique et magnétique sur des modèles de liquides réalistes, c'est-à-dire prenant en compte les caractéristiques de l'ordre local que nous avons mis en évidence dans ces liquides.



## Résumé

*Pour clore ce chapitre sur les propriétés magnétiques et la structure des liquides, rappelons les différents résultats que nous avons obtenus.*

*Après une présentation des échantillons et une description de l'environnement expérimental des expériences de diffusion neutronique, nous avons dans un premier temps (section A) défini les deux thèmes de cette étude. Nous avons en effet montré que l'étude des sections efficaces différentielles des liquides d'AlPdMn ou d'AlMn(Cr) apporte des informations sur les propriétés magnétiques (section efficace différentielle à petit vecteur de diffusion) et la structure de ces liquides (facteur de structure).*

*L'analyse des propriétés magnétiques des liquides d'AlMn(Cr) et d'AlPdMn a fait l'objet de la section B. Nous avons établi que l'augmentation brutale de la section efficace à petit vecteur de diffusion lors de la fusion de l'alliage puis avec une pente plus petite dans le liquide avec la température, sont en fait les signatures d'une diffusion paramagnétique. Dans la suite, ont été exposés les résultats des mesures de susceptibilité magnétique effectuées sur les mêmes liquides afin de confirmer la présence de magnétisme dans les liquides et d'en comprendre la nature. L'ensemble de ces expériences a permis d'établir la présence de moments magnétiques sur des atomes de transition (Mn ou Cr) dans ces liquides. De plus, la susceptibilité de ces liquides semble augmenter linéairement avec la concentration en atomes de transition, suggérant un comportement d'alliages dilués sauf pour les échantillons les plus concentrés en atomes de transition. La compréhension du comportement magnétique atypique des liquides contenant du Mn (ou du Cr) dans une matrice de Al (augmentation de la susceptibilité avec la température) nécessite une comparaison quantitative des résultats de neutrons et de susceptibilité. Des expériences de diffusion avec des neutrons polarisés ont permis de séparer les contributions nucléaires et magnétiques d'une part et de mesurer le facteur de forme magnétique d'autre part qui sont des éléments nécessaires à cette comparaison. La comparaison des quantités  $c * S(S + 1)$  ( $c *$  étant la concentration en atomes magnétiques) calculées à partir des mesures en diffusion neutronique et de susceptibilité d'après un modèle de Curie fournit des résultats compatibles. Pour finir, les différentes implications de cette comparaison sur la nature du magnétisme ont été discutées.*

*La section C était dédiée à l'étude de la structure des alliages liquides d'AlPdMn et d'AlMn(Cr). La similarité entre les facteurs de structure des liquides et des solides associés a tout d'abord été mise en évidence, suggérant la présence d'un ordre local identique. Nous avons ensuite appliqué une méthode de simulation des facteurs de structure des liquides à grand vecteur de diffusion reposant sur la présence d'agrégats d'atomes fortement liés dans ces liquides. Divers enseignements ont été tirés de cette étude : existence d'un ordre local icosaédrique prononcé dans les liquides et éventuellement d'un ordre à moyenne distance; dilatation inhomogène des liquides en accord avec le modèle utilisé de liquides contenant des agrégats rigides. L'analyse des fonctions de distribution de paires partielles extraites des facteurs de structure mesurés pour différents échantillons d'Al(MnCr) a en outre fourni des informations sur le type d'ordre chimique des agrégats : atome de transition préférentiellement entouré d'Al. Finalement la validité de la méthode a été discutée.*

*Dans la dernière section de ce chapitre (section D), nous avons tenté de comprendre l'origine du comportement magnétique inhabituel des alliages d'AlMn et d'AlPdMn liquides. La question de la*

*différence entre les propriétés magnétiques des solides quasicristallins et des liquides correspondant a tout d'abord été discutée en termes de modifications de DOS au niveau de Fermi ou des interactions de paires Mn/Mn à la fusion. Nous nous sommes ensuite interrogés sur l'augmentation étonnante (en apparence contradiction avec un modèle de Curie) du magnétisme avec la température dans le liquide. Deux interprétations ont été présentées reposant sur un magnétisme homogène (tous les atomes de transition sont magnétiques et leur spin augmente avec la température sous l'effet de la dilatation thermique) ou inhomogène (une fraction des atomes de Mn est magnétique et cette fraction augmente avec la température). La dernière hypothèse implique l'existence d'un lien entre les propriétés magnétiques et l'ordre local dans les liquides d'AlMn et d'AlPdMn.*

## V. Conclusion générale

Différents thèmes ont été abordés dans cette thèse tels l'étude des propriétés magnétiques ou électroniques des phases quasicristallines ou approximantes et les propriétés d'ordre local et de magnétisme dans les phases liquides associées. Nous allons rappeler les résultats principaux de cette étude.

L'étude présentée en première partie nous a fourni une image consistante des propriétés magnétiques des phases quasicristallines et cristallines d'AlMn et d'AlPdMn. Une propriété étonnante de ce magnétisme est que seule une faible fraction des atomes de Mn présente un moment magnétique, la majorité des atomes de Mn étant au contraire non magnétique. Notre analyse de l'origine de ces propriétés magnétiques est issue de l'étude d'une phase cristalline approximante des quasicristaux d'AlMn : la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn. Nous avons pu généraliser les résultats de cette étude aux quasicristaux d'AlMn et d'AlPdMn grâce à la similarité des propriétés magnétiques observées. Nous avons d'abord pu établir le caractère intrinsèque de ce magnétisme puis, par une analyse quantitative dans le cadre de la théorie de Kondo (prenant en compte le couplage des moments magnétiques des atomes de Mn avec les spins des électrons de conduction), nous avons estimé la fraction d'atomes de Mn magnétiques dans la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn [Simonet, 1998 a]. Cette estimation a permis d'identifier le site cristallographique correspondant aux atomes de Mn responsables du magnétisme dans cette phase. Ce site a une plus faible coordinence que tous les autres sites de Mn dans la phase qui sont dans des environnements icosaédriques. Des arguments théoriques ont montré que ces sites cristallographiques ne remplissent pas certaines conditions de minimalisation de l'énergie défavorables à l'apparition du magnétisme. Il serait souhaitable et nécessaire de compléter cette étude par des mesures de résistivité et de chaleur spécifique de la phase  $\mu$ -Al<sub>4</sub>Mn permettant de préciser sans ambiguïté le caractère Kondo des atomes de Mn magnétiques dans cette phase.

Un autre aspect de notre étude des phases quasicristallines concerne la nature de la densité d'états électroniques (DOS) au niveau de Fermi. L'idée de départ était que l'on peut sonder la forme de la DOS en étudiant l'évolution, quand on fait varier la température, de certaines quantités calculées à partir d'intégrales sur la DOS. De telles quantités sont par exemple la susceptibilité magnétique et le temps de relaxation spin-réseau mesuré en RMN. Nous avons effectivement observé une augmentation de la susceptibilité avec la température et des déviations à la loi de Korringa du taux de relaxation de l'aimantation nucléaire des quasicristaux AlCuFe et AlPdRe. Ces deux propriétés ont pu être interprétées par l'existence d'un pseudogap et ont de plus fourni une estimation similaire des caractéristiques de ce pseudogap dans le cas où celui-ci peut être décrit par un puits parabolique. Cette dernière hypothèse est cependant discutable puisque, si les mesures de RMN, de susceptibilité ou de spectroscopie tunnel confirment toutes la présence d'un pseudogap plus étroit qu'un pseudogap de Hume-Rothery, sa forme est controversée. L'existence d'une singularité en  $E_F$  a aussi été proposée. Un objectif à poursuivre

est bien entendu de comprendre la forme de ce gap ce qui fournira des indications sur l'origine physique de celui-ci (structure fine, gap de corrélation, singularité de Van Hove). Mais pour cela, il sera nécessaire en premier lieu de déterminer la nature de la relaxation en fonction de la température. Il se pourrait en effet qu'elle soit dominée par les électrons de conduction à haute température mais qu'à basse température, une relaxation d'origine quadrupolaire, due à la présence d'états tunnel, soit le processus dominant. On peut pour cela comparer la relaxation des deux isotopes du Cu dans un quasicristal d'AlCuFe (en fort champ magnétique pour séparer les signaux de ces deux isotopes) sur toute la gamme de température. On peut également penser à étudier la résonance du noyau  $^{57}\text{Fe}$  qui a un spin  $\frac{1}{2}$  et n'est donc pas soumis aux effets quadrupolaires, dans un échantillon d'AlCuFe complètement substitué en  $^{57}\text{Fe}$ . A plus long terme, nous voulons poursuivre ce travail en effectuant une étude systématique des dépendances en température de la susceptibilité et du temps de relaxation spin-réseau des phases quasicristallines et approximantes, pour ensuite comparer ces résultats entre eux et les confronter à ceux obtenus en spectroscopie tunnel. Il est en particulier intéressant d'étudier l'évolution des propriétés électroniques avec l'ordre de l'approximant (taille de la maille) pour évaluer les influences respectivement de l'ordre local et de la quasipériodicité sur ces propriétés. Cette dernière technique sonde en effet directement les variations de la forme du pseudogap en fonction de l'énergie et permet de mesurer le pseudogap sur une plage beaucoup plus grande (collaboration avec Delahaye J., Schaub T., Berger C., LEPES, Grenoble).

Le dernier volet de ce travail concernait l'étude de la structure et du magnétisme des liquides d'AlPdMn et d'AlMn formant des phases quasicristallines ou approximantes en cristallisation primaire [Simonet, 1998 b]. Nous avons entrepris l'étude de l'ordre local dans les liquides précurseurs de phases quasicristallines principalement en cherchant à simuler à grand vecteur de diffusion les facteurs de structure des liquides mesurés en diffusion neutronique d'après un modèle de liquide dans lequel sont présents des agrégats icosaédriques rigides. Ces simulations sont en faveur de la présence d'un ordre icosaédrique à courte et moyenne portée dans les liquides, proche de celui des phases solides. De plus, nous avons pu démontrer que la structure de ces liquides évolue quand la température augmente et qu'ils semblent subir une dilatation inhomogène.

Les expériences de diffusion de neutrons ont également révélé un signal paramagnétique important dans les liquides d'AlPdMn et d'AlMn. L'analyse des mesures de diffusion neutronique et de susceptibilité magnétique a permis d'établir que, dans ces liquides, tous ou une fraction importante des atomes de Mn sont magnétiques, ce qui s'exprime par une brusque augmentation du signal magnétique à la fusion suivie d'une augmentation plus lente dans le liquide avec l'augmentation de la température. Nous avons pu expliquer qualitativement le changement de nature magnétique des atomes de Mn dans les quasicristaux et les liquides associés par des arguments théoriques tels que la réduction du pseudogap au niveau de Fermi ou la diminution de l'intensité des interactions de paires Mn-Mn dans le liquide. L'autre résultat étonnant de cette étude (car il va à l'encontre d'un modèle de Curie) est l'augmentation du produit  $\chi T$ , et de la section efficace différentielle paramagnétique, avec la température. Ce comportement semble plus difficile à interpréter. Deux explications peuvent être avancées reposant sur le fait que tous les atomes de Mn sont magnétiques dans le liquide et que, dans ce cas, leur spin augmente avec la température ou bien que le magnétisme est inhomogène. Cette dernière interprétation suppose la

coexistence de deux types d'atomes de Mn, possédant ou non un moment magnétique dans le liquide. Pour pouvoir trancher entre ces deux possibilités, une idée serait de faire des expériences de RMN dans les liquides. De telles expériences, qui sont malheureusement très difficiles à réaliser pour des raisons techniques, pourraient améliorer notre compréhension de la nature magnétique des atomes de Mn et éventuellement nous permettre d'établir si le magnétisme est ou non inhomogène. Notons également que dans le cas d'un magnétisme inhomogène, l'augmentation du magnétisme avec la température implique que la proportion d'atomes de Mn magnétiques augmente avec la température. Comme cette variation du nombre d'atomes de Mn magnétiques est probablement liée à des modifications structurales des liquides, il est intéressant d'étudier plus précisément l'environnement local des atomes de transition. Seules des informations indirectes sur l'ordre chimique sont accessibles à partir de la méthode de simulation que nous avons utilisée. L'analyse d'expériences que nous avons effectuées par diffusion de neutrons sur des liquides d' $\text{Al}_{88.5}(\text{MnCr})_{11.5}$ , dans lesquels il y a possibilité de substitution isomorphique Mn/Cr, est en cours. L'analyse des facteurs de structure de ces échantillons permet en effet d'extraire les fonctions de distribution de paires partielles. Par ailleurs, un projet de mesures d'EXAFS au seuil K du Mn dans des liquides d'AlMn a pour objectif de mesurer la coordinence et les distances aux voisins des atomes de Mn dans un liquide d'AlMn. Cette expérience devrait donc nous fournir des informations intéressantes sur les environnements locaux des atomes de Mn. A plus long terme, on peut envisager de poursuivre l'étude du magnétisme et de l'ordre local dans d'autres liquides tels les AlCuCo, également précurseurs de phases quasicristallines (décagonales) et dans lesquels Lück et al [1993] ont observé des propriétés magnétiques similaires à celles des AlMn. En outre, Hollad-Moritz et al. [1998] se sont intéressés aux propriétés de surfusion de ces alliages et ont pris en compte l'influence de l'ordre local icosaédrique dans ces liquides pour interpréter leurs résultats. Enfin, il serait intéressant d'approfondir notre connaissance de l'aspect dynamique de ces liquides, qui a très certainement un effet sur le magnétisme. On peut dans ce cadre envisager de mesurer les modes de vibrations internes des agrégats par des expériences de diffusion inélastique de neutrons.

## Annexe : conséquences des variations de DOS au niveau de Fermi

L'objectif de cette annexe est de calculer à température non nulle différentes quantités macroscopiques :  $B = \sum_{\vec{k}} B(\vec{k}) f_{\vec{k}} \rightarrow \int B(\varepsilon) n(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$  avec la distribution de Fermi-Dirac :

$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}$  où  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  et  $\mu$  est le potentiel chimique, et la densité d'états électroniques par unité de volume et pour les deux directions de spin  $n(\varepsilon)$ . Nous utiliserons pour ce faire le développement de Sommerfeld et l'expression du potentiel chimique à température non nulle.

L'expansion de Sommerfeld [Ashcroft 1976 p. 760] consiste à calculer  $\int_{-\infty}^{+\infty} H(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$  avec  $H(\varepsilon)$

n'importe quelle quantité ne variant pas trop brutalement sur une plage de température de l'ordre de  $k_B T$  autour de l'énergie de Fermi  $E_F$ , en prenant en compte les variations de la fonction de Fermi-Dirac sur la même plage de température. Le calcul repose alors sur un développement de cette quantité en série de Taylor autour de  $\varepsilon = \mu$  qui est valable lorsque  $H(\varepsilon) \rightarrow 0$  quand  $\varepsilon \rightarrow -\infty$  et ne diverge pas plus rapidement qu'une loi de puissance quand  $\varepsilon \rightarrow +\infty$ .

On obtient :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{-\infty}^{\mu} H(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left( \frac{dH(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \left( \frac{d^3 H(\varepsilon)}{d\varepsilon^3} \right)_{\varepsilon=\mu} + O\left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^6$$

Dans l'équation précédente, il faut prendre garde au fait que  $\mu$  dépend également de la température. Les déviations de  $\mu$  par rapport à l'énergie de Fermi  $E_F$  s'écrivent [Ashcroft 1976 p. 46] :

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{n'(E_F)}{n(E_F)} + O(k_B T)^4$$

### 1. Calcul de la susceptibilité paramagnétique de Pauli :

$\chi_p = M / H = -\frac{\gamma_e \hbar}{2} (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})$  où  $\gamma_e \hbar = g \mu_B$  et  $n_{\uparrow}$  et  $n_{\downarrow}$  sont respectivement le nombre d'électrons avec un spin  $+1/2$  et avec un spin  $-1/2$ .

$$\begin{aligned} M &= -\frac{\gamma_e \hbar}{2} \sum_{\vec{k}} \left( f(\vec{k}, \uparrow) - f(\vec{k}, \downarrow) \right) = +\frac{\gamma_e \hbar}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\varepsilon) \left( f(\varepsilon - \mu_B H) - f(\varepsilon + \mu_B H) \right) d\varepsilon \\ &= -\frac{\gamma_e \hbar}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) \left[ n\left( \varepsilon - \frac{\gamma_e \hbar}{2} H \right) - n\left( \varepsilon + \frac{\gamma_e \hbar}{2} H \right) \right] d\varepsilon = +\frac{1}{4} (\gamma_e \hbar)^2 H \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon) n'(\varepsilon) d\varepsilon \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Or, } \int_{-\infty}^{+\infty} n'(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon &= \int_{-\infty}^{\mu} n'(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 n''(\mu) \\ &= \int_{-\infty}^{E_F} n'(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{n'(E_F)}{n(E_F)} n'(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 n''(E_F) \end{aligned}$$

Finalement, la susceptibilité de Pauli s'écrit :

$$\chi_p = \frac{(\gamma_e \hbar)^2}{4} n(E_F) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[ \frac{n''(E_F)}{ng(E_F)} - \left( \frac{n'(E_F)}{n(E_F)} \right)^2 \right] \right\} \quad (\text{A.1})$$

Les termes suivants sont en  $T^4$ .

## 2. Calcul du déplacement de Knight

Le point de départ de ce calcul est le terme de contact de l'Hamiltonien hyperfin (cf. chapitre. II A 2 a) :

$$V = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar \vec{I} \cdot \vec{s} \delta(\vec{r})$$

$$\langle H_{loc} \rangle = - \sum_{\vec{k}s} \frac{8\pi}{3} \gamma_e \hbar \langle \vec{k}s | \vec{s} \delta(\vec{r}) | \vec{k}s \rangle f(\vec{k}, s) = - \frac{8\pi}{3} \gamma_e \hbar \sum_{\vec{k}} \frac{1}{2} \left( f(\vec{k}, \uparrow) - f(\vec{k}, \downarrow) \right) |u_{\vec{k}}(0)|^2$$

avec  $|\vec{k}s\rangle = |s\rangle u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  (fonction de Bloch pour les électrons de conduction).

$$\begin{aligned} \langle H_{loc} \rangle &= \frac{8\pi}{3} \left\langle |u_{\vec{k}}(0)|^2 \right\rangle_{E_F} H \chi_p \\ &= \frac{2\pi}{3} \gamma_e^2 \hbar^2 \left\langle |u_{\vec{k}}(0)|^2 \right\rangle_{E_F} H n(E_F) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[ \frac{n''(E_F)}{n(E_F)} - \left( \frac{n'(E_F)}{n(E_F)} \right)^2 \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

$\left\langle |u_{\vec{k}}(0)|^2 \right\rangle_{E_F}$  est la densité de probabilité de la fonction d'onde électronique au site nucléaire

moyennée sur la surface de Fermi.

On retrouve bien l'expression (section II A 2 a) du déplacement de Knight à température nulle lorsqu'on néglige le terme en  $T^2$ .

## 3. Calcul du temps de relaxation magnétique

Pour obtenir l'expression du temps de relaxation dans le cas où le mécanisme dominant provient de l'interaction des spins nucléaires avec les électrons de conduction, on calcule les probabilités de transition entre niveaux Zeeman à partir de la règle d'or de Fermi :

$$W_{m\vec{k}s, m'\vec{k}'s'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle m\vec{k}s | V | m'\vec{k}'s' \rangle \right|^2 \delta(E_m + E_{\vec{k}s} - E_{m'} + E_{\vec{k}'s'})$$

avec  $|\vec{k}s\rangle = |m\rangle |s\rangle u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  et comme potentiel d'interaction  $V$ , le terme de contact de l'Hamiltonien hyperfin :

$$V = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \vec{I} \cdot \vec{s} \delta(\vec{r}) = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \left( I_z s_z + \frac{1}{2} (I_+ s_- + I_- s_+) \right) \delta(\vec{r})$$

Pour  $m \neq m'$ , on obtient

$$W_{m\bar{k}s, m'\bar{k}'s'} = 2 \frac{64}{9} \pi^3 \gamma_e^2 \gamma_n^2 \hbar^3 |u_{\bar{k}}(0)|^2 |u_{\bar{k}'}(0)|^2 \left| \langle m | I_+ | m' \rangle \langle s | s_- | s' \rangle + \langle m | I_- | m' \rangle \langle s | s_+ | s' \rangle \right|^2 \delta(E_{m\bar{k}s} - E_{m'\bar{k}'s'})$$

et en sommant sur tous les états  $\bar{k}, s$ ,

$$W_{m,m'} = \sum_{\bar{k}s, \bar{k}'s'} W_{m\bar{k}s, m'\bar{k}'s'} f(\bar{k}, s) (1 - f(\bar{k}'s'))$$

$$= \frac{8}{9} \pi^3 \gamma_e^2 \gamma_n^2 \hbar^3 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle |u_{\bar{k}}(0)|^2 \right\rangle_{E_F}^2 n(\varepsilon) n(\varepsilon') f(\varepsilon) (1 - f(\varepsilon')) \delta(\varepsilon - \varepsilon') d\varepsilon d\varepsilon'$$

$$\text{avec } \int_{-\infty}^{+\infty} n^2(\varepsilon) f(\varepsilon) (1 - f(\varepsilon)) d\varepsilon = 2k_B T \int_{-\infty}^{+\infty} n(\varepsilon) n'(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

$$= 2k_B T \int_{-\infty}^{E_F} n(\varepsilon) n'(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{n'(E_F)}{n(E_F)} 2k_B T n(E_F) n'(E_F)$$

$$+ \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 2k_B T \left[ n'(E_F)^2 + n(E_F) n''(E_F) \right]$$

$$= k_B T n^2(E_F) + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^3 n(E_F) n''(E_F)$$

$$\text{Finalement, } \frac{1}{T_1} = 2W_{m,m'}$$

$$= \frac{16}{9} \pi^3 \gamma_e^2 \gamma_n^2 \hbar^3 \left\langle |u_{\bar{k}}(0)|^2 \right\rangle_{E_F}^2 k_B T n^2(E_F) \left[ 1 + \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \frac{n''(E_F)}{n(E_F)} \right] \quad (\text{A.3})$$

A nouveau, on retrouve l'expression du chapitre II, section A 2 c, pour le temps de relaxation à température nulle en ne prenant que le premier terme à l'intérieur du crochet.

Remarque : la relation de Korringa  $T_1 T K^2 = \left( \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 \frac{\hbar}{4\pi k_B}$  n'est plus vérifiée

Enfin, d'autres quantités telles que la chaleur spécifique présentent également des termes d'ordre supérieur en température.



## Références bibliographiques

- A**bragam A., "The Principles of Nuclear Magnetism", clarendon Press, Oxford (1961)
- Akiyama H., Hashimoto T., Shibuya T. et al., *J. Phys. Soc. Japan* **62**, 639 (1993)
- Alloul H., Bernier P., "Le magnétisme dans les alliages dilués", *Ann. Phys.*, **8**, 169 (1973)
- Alloul H., Bernier P., Launois H. et al., *J. Phys. Soc. Japan* **30**, 101 (1971)
- Alloul H., Darville J., Bernier P., *J. Phys. F : Metal Phys.* **4**, 2050 (1974)
- Anderson P. W., *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961)
- Andonov P., Chieux P., *J. Non-Cryst. Sol.* **93**, 331 (1987)
- Andrew E. R., Tunstall D. P., *Proceedings Phys. Soc.* **78**, 1 (1961)
- Aoki R., Ohtsuka T., *J. Phys. Soc. Japan* **26**, 651 (1969)
- Ascarelli P., *Phys. Rev.* **173**, 271 (1968)
- Ashcroft N. W., Langreth D. C., *Phys. Rev.* **156**, 685 (1967)
- Ashcroft N. W., Mermin N. D., *Solid state Physics*, Saunders College Publishing (1976)
- Audier M., Durand-Charre M., de Boissieu M., *Phil. Mag.* **B 68**, 607 (1993)
- Audier M., Guyot P., *Phil. Mag. B* **53**, L43 (1986)
- B**ancel P. A., Heiney P. A., *Phys. Rev. B* **33**, 7917 (1986)
- Bathia A. B., Thornton D. E., *Phys. Rev. B* **2**, 3004 (1970)
- Belin E., Dankházi, Sadoc A. et al., *Europhys. Lett.* **26**, 677 (1994)
- Bellissent R., de Boissieu M., Coddens G., "Lectures on Quasicrystal", chap. 8, Les éditions de physique, les Ulis (1994)
- Bellissent R., Hippert F., Monod P. et al., *Phys. Rev. B* **36**, 5540 (1987)
- Berger C., "Lectures on Quasicrystal", chap. 10, Les éditions de physique, les Ulis (1994)
- Berger C., Gignoux C., Wagner T. et al., à paraître, *Proc. International conference RQ9*, ed. (1996)
- Berger C., Lasjaunias J. C., Tholence J. L. et al., *Phys. Rev. B* **37**, 6525 (1988)
- Berger C., Pavuna D., Cyrot-Lackmann F., *J. Phys. Colloq. France* **47**, C3-489 (1986)
- Berger C., Préjean J.J., *Phys. Rev. Lett.* **15**, 1769 (1990)
- Biggs B. D., Li Y., Poon S. J., *Phys. Rev. B* **43**, 8747 (1991)
- Blech I. A., Averbach B. L., *Phys. Rev.* **137**, A1113 (1965)
- Blétry J., *Z. Naturforsch.* **31 a**, 960 (1976)
- Blétry J., *Revue Phys. Appl.* **15**, 1019 (19810)
- Blétry J., Tavernière P., Senillou C. et al., *Revue Phys. Appl.* **19**, 725 (1984)
- Boudard M., de Boissieu M., Janot C. et al., *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 10194 (1992)
- Boudard M., Klein H., de Boissieu M. et al., *Phil. Mag. A* **74**, 939 (1996)
- Brand R., Hippert F., à paraître (1998)
- Bratkovsky A. M., Smirnov A. V., Nguyen Mahn D. et al., *Phys. Rev. B* **52**, 3056 (1995)
- Brink-Shoemaker C., Kesler D. A., Shoemaker D. P., *Acta Cryst. B* **45**, 13 (1989)
- Bresson L., "Lectures on Quasicrystal", chap. 13, Les éditions de physique, les Ulis (1994)
- Brouet V., thèse non publiée : "Etude par Résonance Magnétique Nucléaire des composés de Fullerènes  $A_1C_{60}$  ( $A=K, Rb, Cs$ )", Université de Paris-Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay (1996)
- Brown P. J., "International Tables for Crystallography", Vol. C, ed. A. J. C. Wilson, Kluwer Academic publisher, Dordrecht (1992)
- C**ahn J. W., Schechtman, Gratias D., *J. Mat. Res.* **1**, 13 (1986)
- Carter G. C., Bennet L. H., Kahan D. J., "Metallic Shifts in NMR", *Progress in Materials Science* **20**, Pergamon (1977)
- Charrier B., Ouladdiaf B., Schmitt D., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4637 (1997)
- Chernikov M. A., Bernasconi A., Beeli C. et al., *Phys. Rev. B* **48**, 3058 (1993)
- Chernikov A., Bianchi A., Felder E. et al., *Europh. Lett.* **73**, 2220 (1996)

Cohen M. H and Reif F., *Solid State Physics*, Vol.5, 321 (1957)  
Cooper J. R., Miljak M., *J. Phys. F : Metal Phys.* **6**, 2151 (1976)  
Cooper M., Robinson K., *Acta Cryst.* **20**, 614 (1966)  
Cytrot-Lackmann F., *Solid State Com.* **103**, 123 (1997)

**D**avidov D. N., Mayou D., Berger C. et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3173 (1996)

de Boissieu M., thèse non publiée, "*Structure atomique des alliages quasicristallins AlMnSi et AlLiCu*", Institut National de Lorraine (1989)

Descôtes L., thèse non publiée, "*Etude par diffusion de neutrons de l'ordre local du soufre liquide autour de la transition de polymérisation*", Université de Paris-Sud, Orsay (1994)

Deutz J., Dederichs P. H., Zeller R., *J. Phys. F : Metal Phys.* **11**, 1787 (1981)

Dubois J. M., Janot C., *Europhys. Lett.* **5**, 235 (1988)

Duneau M., Katz A., *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2688 (1985)

**E**lser V., *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1730 (1985)

Elser V., *Acta Cryst.* **A42**, 36 (1986)

**F**aber T. E., Ziman J. M., *Philos. Mag.* **11**, 153 (1965)

Fischer K. H., Hertz J. A., "*Spin Glasses*", Cambridge University Press, Cambridge, (1993)

Flynn C. P., Rigney D. A., Gardner J. A., *Phil. Mag.* **15**, 1255 (1967)

Frank F. C., *Proc. R. Soc. London Ser. A* **215**, 43 (1952)

Friedel J., *Adv. in Phys.* **2**, 446 (1954)

Friedel J., Dénoyer F., *C.R. Acad. Sci. Ser II*, 305 (1987)

Fukushima E., Roeder S. B. W., "*Experimental Pulse NMR. A nuts and bolts Approach*", Addison-Wesley Publishing Company (1981)

**G**ardner J. A., Flynn C. P., *Phil. Mag.* **15**, 1233 (1967)

Gavilano J. L., Ambrosini B., Vonlanthen P. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3058 (1997)

Gignoux C., thèse non publiée : "*Etude des propriétés électroniques de l'alliage quasicristallin AlPdRe*", Université Joseph Fourier - Grenoble I (1996)

Gignoux C., Berger C., Fourcaudot G. et al., *Europhys. Lett.* **39**, 171 (1997)

Gong X. G., Kumar V., *Phys. Rev. B* **50**, 17701 (1994)

Gordon M. I., Hoch M. J. R., *J. Phys. C : Solid State Phys.* **11**, 783 (1978)

Gozlan A., Berger C., Fourcaudot G. et al., *Phys. Rev. B* **44**, 575 (1991)

Gruber O. F., Gardner J. A., *Phys. Rev. B* **4**, 3994 (1971)

Guenzburger D., Ellis D. E., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3832 (1991)

Guyot P., Audier M., *Philos. Mag. B* **52**, L15 (1985)

**H**afner J., Krajci M., *Phys. Rev. B* **57**, 2849 (1998)

Hahn E. L., *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950)

Handbook of Chemistry and Physics, CRC PRESS, Inc., Boca Raton, Florida (1981)

Hauser J. J., Chen H. S., Waszczak J. V. *Phys. Rev. B* **33**, 3577 (1986 a)

Hauser J. J., Chen H. S., Espinosa G. P., Waszczak J. V. *Phys. Rev. B* **34**, 4674 (1986 b)

Hewson A. C., "*The Kondo problem of heavy fermions*", Cambridge University Press, Cambridge (1993)

Hill E. A., Chang T. C., Wu Y. et al., *Phys. Rev. B*, **49**, 8615 (1994)

Hippert F., Audier M., Klein H. et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 54 (1996)

Hippert F., Kandel L., Calvayrac Y. et al., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2086 (1992)

Hippert F., Monod P., Bellissent R., *J. Phys. (colloq. C8) suppl.* **12**, 235 (1988)

Hiraga K., Abe E., Matsuo Y., *Phil. Mag. Lett.* **70**, 163 (1994)

Holland-Moritz D., Schroers J., Herlach D. M. et al., *Acta Mater.* **46**, No 5, 1601 (1998)  
Homes C. C., Timusk T., Wu X. et al., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2694 (1991)  
Honda Y., Edagawa K., Yoshioka A. et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 4929 (1994)  
Hoshino T., Zeller R., Dederichs P. H. et al., *Europhys. Lett.* **24**, 495 (1993)  
Hume-Rothery W., Raynor G. V., "*The Structure of Metals and Alloys*", Inst. of Metals, London (1954)

**J**anot C., "*Quasicrystals, A primer*", Clarendon press, Oxford (1992)  
Janot C., de Boissieu M., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1674 (1994)  
Janot C., Pannetier J., De Boissieu M. et al., *Europhys. Lett.* **3**, 995 (1987)

**K**andel L., thèse non publiée : "*Etudes des propriétés magnétiques et électroniques des phases quasicristallines Al-Mn et Al-Cu-Fe*", Université de Paris-Sud (1992)  
Kandel L., Hippert F., *J. of Mag. and Mag. Mater.* **104-107**, 2033 (1992)  
Kasuya T., *Theor Phys.* **16**, 45 (1956)  
Katz A., Gratias D., "*Lectures on Quasicrystals*", chap. 3, ed. F. Hippert, D. Gratias, Les éditions de Physique, Les Ulis (1994)  
Klein H., thèse non publiée : "*Ordre local dans les phases quasicristallines, approximantes et liquides Al-Pd-Mn*", Institut National Polytechnique de Grenoble, (1997)  
Klein T., Berger C., Mayou D., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2907 (1991)  
Klein T., Symko O. G., Davydov D; N. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3656 (1995)  
Kleppa O. J., *J. of Chem. Phys.* **18**, 1331 (1950)  
Kobayashi A., Matsuo S., Ishimasa T. et al., *J. Phys. : Condens. Matter* **9**, 3205 (1997)  
Kondo J., *Prog. Theoret. Physics* **32**, 37 (1964)  
Krajčí M., Windisch M., Hafner J. et al., *Phys. Rev. B* **51**, 17355 (1995)  
Kreiner G., Franzen H. F., *J. Alloys Compd.* **202**, L21 (1993)

**L**anco P., Klein T., Berger C. et al., *Europhys. Lett.* **18**, 227 (1992)  
Lanco P., thèse non publiée : "*Etude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage quasicristallin d'AlPdMn*", Université Joseph Fourier - Grenoble I (1993)  
Lanfolt-Börnstein, vol. 6 II-9, Springer Verlag (1962)  
Lasjaunas J.C., Sulpice A., Keller N. et al., *Phys. Rev. B* **52**, 886 (1995)  
Leclercq F., Damay P., Foukani M. et al., *Phys. Rev. B* **48**, 2748 (1993)  
Lin C. R., Lin S. T., et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 1509 (1997)  
Lindqvist P., Berger C., Klein T. et al., *Phys. Rev. B* **48**, 630 (1993)  
Lovesey S. W., "*Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*", Clarendon Press, Oxford (1984)  
Lück R., Kek S., *J. of Non-Cryst. Solids* **153&154**, 329 (1993)  
Luo Z., Zhang S., Tang Y. et al., *Scr. Metall.* **28**, 1513 (1993)

**M**cdowell A. F., *J. Magnetic Resonance A* **113**, 242 (1995)  
McHenry M. E., Vvedensky D. D., Eberhart M. E. et al. *Phys. Rev. B* **37**, 10887 (1988)  
Maret M., Chieux P., Dubois J. M. et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 2801 (1991)  
Maret M., Dubois J. M., Chieux P., *J. Non-Cryst. Sol.* **156-158**, 918 (1993 a)  
Maret M., Lançon F., Billard L., *Physica B* **180&181**, 854 (1992)  
Maret M., Lançon F., Billard L., *J. Phys. I France* **3**, 1873 (1993 b)  
Maret M., Lançon F., Billard L., *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 5791 (1994)  
Maret M., Pasturel A., Senillou C. et al., *J. Phys. France* **50**, 295 (1989)  
Maret M., Pomme T., Pasturel A., *Phys. Rev. B* **42**, 1598 (1990)  
Marshall W., Lowde R. D., *Rept. Progr. Phys.* **31**, 705 (1968)  
Matsuo Y., Hiraga K., *Phil. Mag. Lett.* **70**, 155 (1994)  
Matsuo S., Ishimasa T., Nakano H. et al., *J. Phys. F: Met. Phys.*, **18**, L175 (1988)

Matsuo S., Nakano H., Ishimasa T. et al., *J. Phys. Cond. Matt.*, **1**, 6893 (1989)  
Matsuo S., Nakano H., Ishimasa T. et al., *J. Phys. Soc. Japan* **62**, 4044 (1993)  
Mayou D., Berger C., Cyrot-Lackmann F. et al., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3915 (1993)  
Murani A. P., *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1406 (1978)  
Murani A. P., *J. of Mag. and Mag. Mater.* **25**, 68 (1981)

**N**arath A., *Phys. Rev.* **162**, 320 (1967)

Niemens R. M., Puska M., *J. Phys. F : Metal Phys.* **10**, L123 (1980)  
North D. M., Enderby J. E., Egelstaff P. A., *J. Phys. (Proc. Phys. Soc.) ser.* **2**, 1075 (1968)

**O**hashi W., Spaepen F., *Nature* **330**, 555 (1987)

Omari R., thèse non publiée, "Magnétisme des phases quasicristallines métastables T-*AlMn* et stables *AlCuFe*, *AlPdMn*",  
Université Joseph Fourier, Grenoble I (1994)

**P**aalman H. H., Pings C. J., *J. of Appl. Physics* **33**, 2635 (1962)

Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases **2**, éditeurs Villard et Calvert (1986)  
Penrose R., *Bull. Inst. Math. Appl.* **10**, 266 (1974)  
Percus J. K., Yevick G. J., *Phys. Rev.* **110**, 1 (1958)  
Peters J. J., Flynn C. P., *Phys. Rev. B* **6**, 3343 (1972)  
Pierce F. S., Bancel P. A., Biggs B. D. et al., *Phys. Rev. B* **47**, 5670 (1993)  
Pierce F. S., Guo Q., Poon S. J., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2220, 737 (1994)  
Placzek G., *Phys. Rev.* **86**, 377 (1952)  
Préjean J.J., Lasjaunas J.C., Sulpice A. et al., *Proceed. ICQ5 Avignon* (1995)

**R**obinson K., *Acta Cryst.* **5**, 397 (1952)

Ruderman M. A., Kittel C., *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954)

**S**achdev S., Nelson D. R., *Phys. Rev. B* **32**, 4592 (1985)

Sadoc J. F., Dixmier J., Guinier A., *J. of Non-Cryst. Solids* **12**, 46 (1973)  
Saintfort P., Dubost B., *J. Phys. (colloq.)* **47**, C3-321 (1986)  
Saito K., Matsuo S., Ishimasa T., *J. Phys. soc. Jap.*, **62**, 604 (1993)  
Saito K., Matsuo S., Nakano H. et al., *J. Phys. Soc. Jap.*, **63**, 1940 (1994)  
Schärpf O., Capellman H., *Phys. Stat. Sol. (a)* **135**, 359 (1993)  
Schechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J. W., *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984)  
Schenk T., Klein H., Audier M. et al., *Phil. Mag. Lett.* **76**, 189 (1997)  
Schenk T., Durand-Charre M., Audier M., soumis à *J. Alloys and Compounds* (1998)  
Schlottmann P., Sacramento P. D., *Adv. in Phys.* **42**, 641 (1993)  
Schrieffer J. R., Wolff P. A., *Phys. Rev.* **149**, 491 (1966)  
Sears V. F., *Atomic Energy of Canada Limited Report No. AECL-8490* (non publié), Chalk River, (1984)  
Shastri A., Borsari F., Torgeson D. R. et al., *Phys. Rev. B* **50**, 15651 (1994)  
Shinohara T., Tsai A. P., Masumoto T., *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 3043 (1992)  
Shyu Wei-Mei, Das T. P., Gaspari G. D., *Phys. Rev.* **152**, 270 (1966)  
Simonet V., Hippert F., Audier M., à paraître dans *Phys. Rev. B Rapid Com.*, (1998 a)  
Simonet V., Hippert F., Klein H. et al., *Phys. Rev. B*, **58**, 6273 (1998 b)  
Sire C., "Lectures on Quasicrystal", chap. 11, Les éditions de physique, les Ulis (1994)  
Slichter C. P., "Principles of Magnetic Resonance", Springer Verlag (1978)  
Smirnov A. V., Bratkovsky A. M., *Phys. Rev. B* **53**, 8515 (1996)  
Squires G L., "Introduction to the theory of thermal neutron scattering", Cambridge University Press (1978)  
Stadnik Z. M., Purdie D., Garnier M. et al., *Phys. Rev. B*, **55**, 10938 (1997)

Steinhard P. J., Nelson D. R., Roncetti M., *Phys. Rev. B* **28**, 784 (1983)  
Steiner P., Höchst H., Steffen W. et al., *Z. Physik B-Condensed Matter* **38**, 191 (1980)  
Stremousov V. I., Tekuchev V. V., *Russian J. of Physical Chem.* **51**, 206 (1977)  
Szeftel J., Alloul H., *J. Non-Cryst. Solids* **29**, 253 (1978)

**T**amaki S., *J. of Phys. Soc. Japan* **25**, 379 (1968)

Tamaki S., *J. of Phys. Soc. Japan* **25**, 1602 (1968)  
Tamaki S., Takeuchi S., *J. of Phys. Soc. Japan* **22**, 1042 (1967)  
Tamura N., *Phil. Mag. A* **76**, 337 (1997)  
Tang X. P., Hill E. A., Wonnell S. K. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1070 (1997)  
Terzieff P., Auchet J., Bretonnet J. L., *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 1777 (1993)  
Trambly de Laissardière G., Mayou D., Nguyen Manh D., *Europhys.Lett.* **21**, 25 (1993)  
Trambly de Laissardière G., Fujiwara T., *Phys. Rev. B* **50**, 5999 (1994)  
Trambly de Laissardière G.(a), Mayou D., *Phys. Rev. B* **55**, 2890 (1997)  
Trambly de Laissardière G.(b), Mayou D., Summer School "Quasikristalle", Chemnitz (1997)  
Tsai A. P., Inoue A., Masumoto T., *Jpn. J. Appl. phys.* **26**, L1505 (1987)  
Tsai A. P., Inoue A., Masumoto T., *Jpn. J. Appl. phys.* **27**, L1587 (1988)  
Tsai A. P., Inoue A., Yokoyama Y. et al., *Mater. Trans. JIM* **31**, 98 (1990)  
Tsai A. P., Niiikura A., Inoue A. et al., *Philos. Mag. Lett.* **70**, 169 (1994)

**V**an Hove, *Phys. Rev.* **95**, 249 (1954)

Van Kranendonk J., *Physica* **20**, 781 (1954)  
Vernier N., Bellessa G., Perrin B. et al., *Europhys. Lett.* **22**, 187 (1993)  
Volkov P., Poon S. J., *Phys. Rev. B* **52**, 12685 (1995)

**W**alstedt R. E., Walker L. R., *Phys. Rev. B* **9**, 4857 (1974)

Walsted R. E., Warren W. W., *Phys. Rev. Lett.* **31**, 365 (1973)  
Wang C. R., Lin S. T., Chen Y. C. *J.Phys.: Condens. Matt.* **6**, 10747 (1994)  
Warren W. W., Chen H. S., Espinosa G. P., *Phys. Rev. B* **34**, 4902 (1986)  
Waseda Y., "*The structure of Non-Crystalline Matter*", McGraw-Hill, p. 299 (1980)  
Watson R. E., Freeman A. J., *Acta Cryst.* **14**, 27 (1961)  
Wollgarten M., Urban K., "*Lectures on Quasicrystal*", chap. 12, Les éditions de physique, les Ulis (1994)  
Wu X., Kycia S. W., Olson C. G. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4540 (1995)

**Y**ang S. L., Lan K. L., Wang L. F. et al., *Phys. Rev. B* **44**, 10508 (1991)

Yarnell J. L., Katz M. J., Wenzel R. G. et al., *Phys. Rev. A* **7**, 2130 (1973)  
Yasukoa H., Soyama A., Kimura K. et al. *J. Phys. Soc. Japan* **55**, 1058 (1986)  
Yokoyama Y., Inoue A., Masumoto T., *Mater. Science and Eng.* **A181-A182**, 134 (1994)  
Yosida K., *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957)

**Z**hou J., Carlsson A. E., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3748 (1993)