



HAL
open science

Structures atomiques des phases icosaédriques de type F et dislocations

Jean-Tristan Beauchesne

► **To cite this version:**

Jean-Tristan Beauchesne. Structures atomiques des phases icosaédriques de type F et dislocations. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT : . tel-00274636

HAL Id: tel-00274636

<https://theses.hal.science/tel-00274636>

Submitted on 20 Apr 2008

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.

N° d'ordre : 8998

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

par

Jean-Tristan BEAUCHESNE

Structures atomiques des phases icosaédriques de
type F et dislocations

Soutenue le 28 mars 2008 devant la commission d'examen :

Daniel CAILLARD	Examineur
Denis GRATIAS	Directeur de thèse
Françoise HIPPERT	Examinatrice
Pavel KALOUGUINE	Rapporteur
Patrick OCHIN	Invité
Richard PORTIER	Président
Guy TRAMBLY DE LAISSARDIERE	Rapporteur

Cette thèse a été effectuée à l'ONERA Châtillon, au sein du Laboratoire d'Etude des Microstructures (LEM) unité mixte CNRS-ONERA. J'exprime toute ma reconnaissance à l'ONERA pour son financement durant ces trois années de thèse.

Je remercie Denis Gratias et François Ducastelle en leurs qualités respectives de directeur et directeur adjoint du laboratoire pour m'y avoir accueilli et permis de mener à bien ce travail de thèse. Je remercie aussi le CNRS et l'ONERA pour les moyens matériels et techniques mis à ma disposition pendant cette thèse.

Je souhaite adresser mes remerciements à Denis Gratias et à Daniel Caillard respectivement mes directeurs de thèse ONERA et CNRS qui m'ont encadré durant ces trois années de thèse.

Denis Gratias m'a initié à l'univers fascinant des quasicristaux. Je lui dois également mon apprentissage du C++ et du LaTeX.

J'ai également bénéficié de l'immense compétence en microscopie électronique de Daniel Caillard. Ses nombreux conseils m'ont été d'une aide précieuse lors de l'analyse des différents clichés de diffraction.

Je tiens ensuite à remercier nos collaborateurs sans qui rien n'aurait été possible :

Merci à Marianne Quiquandon pour sa disponibilité et son amicale collaboration.

Merci à Patrick Ochin Ingénieur de recherche au CECM (Vitry) pour m'avoir encadré pour tout ce qui concerne les synthèses des échantillons. Je lui dois également une initiation à la métallurgie qui fut très passionnante.

Merci à Claire Sanchez pour sa disponibilité et son aide pour les Rayons X.

Merci à Jacques Crestou du CEMES pour sa bonne humeur et son aide et initiation à la préparation des échantillons pour MET.

Merci à Frédéric Momprou pour son aide en microscopie électronique.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Pavel Kalouguine et Guy Trambly de Laissardièrre en acceptant d'être rapporteurs de ce travail de thèse. Je leur suis également très reconnaissant pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour les discussions constructives et fécondes que nous avons eues.

Merci à Richard Portier d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Françoise Hippert qui a bien voulu accepter de juger ce travail de thèse.

Merci à Michel Héritier ainsi qu'à l'ensemble du personnel de l'école doctorale de physique de la région parisienne, pour leurs aides.

Merci à K. Boukheddaden ainsi qu'à toute l'équipe pédagogique (Armelle, Emmanuel et Alain) de physique du PCEM de Versailles pour m'avoir accueilli et permis d'acquérir ma première expérience en tant qu'enseignant de physique.

Merci à Ladislav, Xavier, Benoît, Bernard ainsi qu'à l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur participation à la réalisation de ce travail, pour leurs conseils ou tout simplement pour leurs sympathies.

Je remercie pour leurs sympathies Christophe, Romain, Marie-Faith, Céline, Roland ainsi que l'ensemble des autres thésards et post-docs du LEM que j'ai côtoyé durant cette thèse.

Enfin je remercie l'ensemble de ma famille et de mes amis pour le soutien qu'ils m'ont apporté durant ces 3 années de thèse.

Table des matières

Introduction générale	v
1 Les Quasicristaux	1
1.1 Historique	1
1.2 Les structures quasipériodiques	3
1.3 Méthode de coupe et projection	5
1.4 Les quasicristaux icosaédriques	10
1.5 Diagramme de diffraction	13
1.6 Structures atomiques des phases icosaédriques	16
1.7 Défauts des structures	21
1.7.1 Les phasons	22
1.7.2 Propriétés géométriques des dislocations dans les quasicristaux	24
1.7.3 Mouvement des dislocations	28
1.8 Types de quasicristaux	29
2 Structure atomique des quasicristaux	33
2.1 Introduction	33
2.2 Le modèle chimique de <i>i</i> -AlPdMn et <i>i</i> -AlCuFe	35
2.2.1 Genèse du modèle KG	35
2.2.2 Les amas atomiques du modèle KG	43
2.2.3 Amas de type Bergman	43
2.2.4 Amas de type Mackay	47
2.3 Modèle générique des phases icosaédriques de type F	48
2.4 Répartition des atomes dans l'espace	54
2.5 Les apports et perspectives de ce nouveau modèle	64
3 Synthèses et structures de nouvelles phases quasicristallines	69
3.1 Introduction	69
3.2 Protocole expérimental	71
3.2.1 Synthèses des échantillons	71
3.2.2 Caractérisation des échantillons	75

Table des matières

3.2.3	Etalonnage des techniques utilisées	75
3.3	Synthèse et structure de l'alliage $\text{Al}_{66.08}\text{Cu}_{21.35}\text{Mn}_{12.57}$	77
3.4	Synthèse et structure de l'alliage $\text{Al}_{66.08}\text{Cu}_{21.35}\text{Mn}_{8.29}\text{Fe}_{4.28}$	78
3.4.1	Modèle structural qualitatif de <i>i</i> -AlCuMnFe	91
3.4.2	Discussion	94
3.5	Synthèse et structure de l'alliage $\text{Al}_{70.36}\text{Pd}_{21.35}\text{Fe}_{8.29}$	95
3.5.1	Modèle atomique suggéré pour <i>i</i> -AlPdFe	97
3.5.2	Discussion	100
3.6	Conclusion	102
4	Modélisation atomiques des dislocations dans les phases ico-	
	saédriques	105
4.1	Introduction	105
4.2	Dislocations quasicristallines	106
4.2.1	Processus de Volterra	106
4.2.2	Le vecteur de Burgers \vec{B}	106
4.2.3	Ligne de dislocation	107
4.2.4	Champs de déplacement induits	109
4.3	Visualisation des dislocations	110
4.3.1	Le champ de phonons	111
4.3.2	Le champ de phasons	115
4.3.3	Champs de phasons et phonons d'une dislocation parfaite	121
4.3.4	Rôles respectifs des champs de phasons et de phonons	123
4.4	Mouvement d'une dislocation	128
4.5	Conclusion	132
5	Conclusions et perspectives	133
A	Rappels de géométrie des phases icosaoédriques	145
A.1	Projecteurs	146
A.2	Invariant de réseau : la quasidilatation	149
A.3	Projections de directions et plans rationnels	149
A.4	Indexation des phases icosaoédriques	150
A.5	Indexation et déphasage	154
A.5.1	Calculs des déphasages	155

Introduction générale

Depuis leur découverte en 1982 par Shechtman *et al.*[1], les quasicristaux ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique tant pour leurs structures atomiques étonnantes que pour leurs propriétés physiques originales. Ainsi leurs propriétés électriques et thermiques, communes à l'ensemble de ces alliages, sont tout à fait surprenantes au vue de leurs compositions chimiques essentiellement métalliques.

L'une de ces propriétés est la plasticité : les alliages quasicristallins, comme un grand nombre de composés intermétalliques, sont fragiles à basse température mais présentent un large régime plastique à haute température.

Ceci est essentiellement dû aux mouvements de défauts linéiques similaires aux dislocations ordinaires, mais ayant des comportements atypiques – signature de la structure particulière des quasicristaux – dont l'étude est à l'origine du présent travail, *Structures atomiques des phases icosaédriques de type F et dislocations*, qui fait suite à celui de Frédéric Mompiau à qui l'on doit une analyse exhaustive des dislocations dans l'alliage *i*-AlPdMn dans son travail de thèse.

L'objectif ici est de fournir une première ébauche de la structure atomique de ces défauts dans le contexte de l'élasticité linéaire, aux alentours immédiats de la ligne de dislocation, exclusion faite de la ligne elle-même.

Il faut à cette fin disposer d'un modèle atomique idéal qui soit à la fois précis, simple et conforme à l'idée que les sauts atomiques entre deux sites proches, appelés *phasons*, et qui sont une part importante des dislocations, sont correctement pris en compte par le modèle. Or, dès le début, de nombreux travaux ont été effectués pour tenter de construire une description cohérente de la structure atomique des quasicristaux icosaédriques qui nous intéressent ici.

Cependant, la plupart des modèles existants actuellement souffrent de li-

Introduction générale

mitations intrinsèques qui les rendent inadaptés pour décrire correctement les dislocations.

Les modèles utilisant des surfaces atomiques sphériques, bien que très efficaces pour rendre compte des spectres de diffraction des rayons X, électrons ou neutrons, engendrent des atomes dont près de 20% sont en des positions à des distances les unes des autres physiquement trop courtes et qui, en outre, fluctuent dans l'espace de façon quasi-aléatoire sur de très grandes distances lors d'oscillations de la coupe dans l'espace perpendiculaire, ce qui les rend totalement inadaptés à la description de la dynamique des phasons.

D'autres modèles, au contraire très sophistiqués, issus des processus d'affinement de données de diffraction utilisent quant à eux plusieurs centaines de paramètres ajustables dont de nombreux taux d'occupation partiels. Très performant pour simuler la diffraction, ils deviennent alors sensiblement illisibles et très difficiles à analyser pour pouvoir extraire et comprendre les propriétés structurales locales simples liées à la présence de dislocations.

Entre ces deux extrêmes, nous avons choisi le modèle proposé par André Katz et Denis Gratias (KG) qui, sans prétendre donner une description parfaite des structures icosaédriques, ne possède aucun des défauts notés précédemment : il est suffisamment simple pour conduire à des règles claires de sauts atomiques et il satisfait les règles de fermeture des surfaces atomiques à courte distance ce qui permet de conférer un sens physique à ces sauts.

Cependant, dans sa version initiale, le modèle KG ne propose aucune décoration chimique spécifique en fonction de l'alliage et doit donc être préalablement complété pour rendre compte de l'ordre chimique en particulier pour les alliages *i*-AlPdMn et *i*-AlCuFe. Une très large partie de cette thèse est consacrée à ce problème autour du modèle développé récemment par Marianne Quiquandon et Denis Gratias.

Concernant les dislocations elles-mêmes, de nombreuses observations ont été effectuées par le passé en particulier dans l'alliage *i*-AlPdMn. Ainsi Frédéric Mompiau a largement contribué pendant sa thèse à montrer le fait que les dislocations dans *i*-AlPdMn se déplacent essentiellement par montée. Quelques modèles géométriques simples ont été proposés tous basés sur des

pavages, et notre objectif ici est de simuler les structures des dislocations à l'échelle atomique dans des quasicristaux réels, au-delà des pavages, pour tenter de comprendre comment se traduisent les différents champs de déplacements dans les mouvements sur les positions atomiques des structures.

Le mémoire est articulé comme suit :

- un premier chapitre général est consacré à la cristallographie des quasicristaux et à leurs spécificités ;
- le deuxième chapitre développe plus particulièrement le modèle générique des structures icosaédriques de type F développé actuellement au laboratoire et qui propose une décoration chimique pour les structures *i*-AlPdMn et *i*-AlCuFe qui nous intéressent ici ;
- le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux de synthèse et caractérisation de nouveaux alliages basés sur les prédictions issues du précédent modèle et qui permettent de le conforter quant à sa pertinence physique ;
- le chapitre 4 aborde le problème central des simulations à l'échelle atomique de dislocations dans les quasicristaux de type F afin de mieux comprendre leurs propriétés géométriques ;
- une conclusion générale fait la synthèse des résultats essentiels obtenus à l'occasion de ce travail et discute quelques perspectives de recherche.

Introduction générale

1 Les Quasicristaux

Ce chapitre introductif présente les principales propriétés et défauts structuraux des quasicristaux.

Un rappel historique, de la découverte des quasicristaux aux premiers modèles, nous permet de situer le contexte de notre étude.

Une première partie consiste à introduire les structures quasipériodiques à l'aide des pavages 1D et 2D, ainsi que la méthode de coupe qui permet de construire des réseaux quasipériodiques à l'aide de réseaux périodiques de plus grandes dimensions.

Cette méthode de coupe nous permet dans la deuxième partie d'analyser les clichés de diffraction afin d'obtenir la structure de vrais quasicristaux.

Dans la troisième partie, nous présentons les différents types de défauts des structures quasipériodiques icosaédriques.

Finalement nous abordons en fin de chapitre quelques aspects de la métallurgie des quasicristaux que nous avons synthétisés dans le cadre de notre étude.

1.1 Historique

En 1982, D. Shechtman découvrit les quasicristaux dans des alliages à base d'aluminium rapidement solidifiés. En utilisant un microscope électronique à transmission (MET), Shechtman observa des clichés ponctués de taches de diffraction ponctuelles possédant la symétrie de l'icosaèdre (axes de symétrie 5, 3, 2). A l'époque, la seule chose connue qui pouvait engendrer ces symétries était les macles qui sont la superposition de cristaux de même nature possédant des orientations différentes qui auraient pu ainsi reconstituer la symétrie de l'icosaèdre. Cependant, aucun cliché d'image de fond noir ne permettait de séparer les individus de macles les

1 Les Quasicristaux

uns des autres. Sa découverte fut publiée en 1984 [1], avec comme coauteurs I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn.

L'article annonçait la découverte d'une structure possédant des symétries d'orientation sans symétrie de translation et très vite de nouvelles phases quasicristallines furent découvertes avec des symétries décagonale (ordre 10) [2], et, de façon plus anecdotique, dodécagonale (ordre 12) [3] et octogonale [4].

Cette découverte étonnante a été très controversée, car elle suggérait que le solide peut adopter une structure atomique parfaitement ordonnée donnant naissance à des clichés de diffraction ponctuels, mais non périodiques (car seules les symétries par rotation d'ordre 2, 3, 4 ou 6 sont compatibles avec la périodicité). Elle généralisait la notion de cristal qui était, à l'époque, défini comme un solide de structure atomique triplement périodique. En 1992, l'union internationale de cristallographie changea sa définition du cristal en adoptant une plus phénoménologique permettant d'inclure les phases incommensurables et les quasicristaux : *any solid having an essentially discrete diffraction diagram* [5].

Pendant ce temps, la recherche sur les quasicristaux connaissait une forte effervescence avec, dès 1985, la description de la structure atomique des quasicristaux en terme de cristallographie dans un espace périodique de dimension N supérieure à celle de l'espace physique.

Ce travail a été réalisé de manière concomitante par A. Katz et M. Duaneau [6], P. Kalugin, A. Kitayev et L. Levitov [7] et V. Elser [8].

La simulation des diagrammes de diffraction obtenus par la méthode dite de coupe et projection donnait des résultats probants. Depuis, d'importants développements théoriques et expérimentaux ont été proposés pour les quasicristaux icosaédriques de type F , parmi lesquels ceux de M. Quiquandon [9], A. Katz et D. Gratias [10, 11], M. Boudard [13], A. Yamamoto [15, 16], P. Kramer [17], V. Elser [18, 19], Z. Papadopoulos [20, 21].

De nombreuses caractéristiques liées à la structure atypique des quasicristaux ont stimulé jusqu'à aujourd'hui la communauté scientifique dans de nombreux domaines de la physique. Citons entre autre le caractère isolant thermique et électrique des quasicristaux, étonnant pour des alliages métalliques, ainsi que leur caractère plastique, fragile à basse température

et, au contraire, fortement ductile à haute température.

1.2 Les structures quasipériodiques

Historiquement, la première séquence quasipériodique connue est la chaîne de Fibonacci, datant du XIIIe siècle.

La chaîne de Fibonacci est la représentation géométrique de la suite du même nom dont chaque terme est la somme des deux précédents (1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55, ...). Le rapport de deux termes consécutifs tend vers le nombre d'or $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 = 1.61803398 \dots$.

Cette séquence quasipériodique 1D repose sur l'utilisation de deux segments, un long (L) et un court (C), dont le rapport nombre de segments C sur nombre de L tend vers $1/\tau$.

Sa construction s'effectue de manière itérative en respectant les règles de substitutions suivantes :

- chaque segment L est remplacé par un segment L plus C ,
- chaque segment C est remplacé par un segment L .

Partant par exemple de la séquence initiale L , on obtient :

$$L \rightarrow LC \rightarrow LCL \rightarrow LCLLC \dots$$

La séquence obtenue par cette méthode est non-périodique mais parfaitement ordonnée, la suite étant engendrée par un algorithme déterministe.

D'une façon générale, la description géométrique d'une structure *crystal-line* se résume à la définition d'un *réseau* auquel on associe un *motif*. Le réseau forme un pavage qui est l'assemblage de tuiles élémentaires, remplissant tout l'espace sans superposition ni espace libre entre elles. Pour des raisons géométriques, un pavage construit à partir d'un seul pavé prototype, la maille unitaire, est nécessairement périodique, et possède les symétries par rotation et translation du pavé élémentaire.

Les seuls pavés élémentaires $2D$, compatibles avec la symétrie par translation, sont le parallélogramme, le rectangle, le losange, le carré et l'hexagone, (le pentagone étant incompatible avec la symétrie par translation).

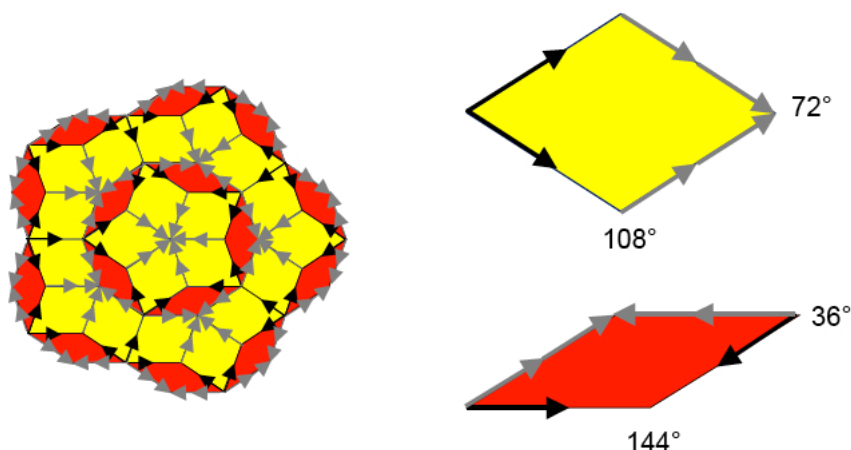


Fig. 1.1: Pavage quasipériodique constitué de deux losanges prototypes de tailles différentes, le petit possède un angle de 36° et le grand un angle de 72° . Les pavés sont disposés de telle sorte que leurs juxtapositions doivent conserver le sens des flèches. Ce pavage a été découvert par Penrose en 1974 [22].

Il en va de même pour les structures cristallines $3D$ qui sont composées de copies d'un seul pavé élémentaire et sont représentées par des réseaux périodiques possédant des symétries uniquement d'ordre 2, 3, 4 ou 6.

Cependant, il est possible de remplir l'espace à l'aide de pavés qui sont des copies de plus d'un pavé prototype. Ceci permet, en supprimant la symétrie par translation, de faire apparaître des symétries nouvelles. Le plus connu de ces pavages est le pavage de Penrose [22]. Il est parfaitement ordonné et possède une symétrie par rotation d'ordre 5 et aucune symétrie par translation. Il est composé de 2 losanges prototypes différents possédant des règles d'assemblages locales précises (figure 1.1).

La chaîne de Fibonacci $1D$ et le pavage de Penrose $2D$ sont des modèles imagés des rangées atomiques et des plans atomiques. Ils forment une illustration intuitive de ce qui se produit dans des structures atomiques quasicristallines $3D$ réelles qui peuvent posséder certaines de leurs propriétés. Pour exemple, la transformée de Fourier du pavage de Penrose donne une image très similaire à celles issues des clichés de diffraction des phases

quasicristallines icosaédriques orientées suivant l'axe 5 en microscopie électronique à haute résolution

Dans la suite de notre exposé, nous utiliserons la chaîne de Fibonacci et des pavages $2D$ pour illustrer certaines propriétés géométriques intéressantes des quasicristaux.

1.3 Méthode de coupe et projection

La chaîne de Fibonacci et le pavage de Penrose peuvent être engendrés par la méthode de coupe et projection qui permet de construire une vaste collection de structures quasipériodiques.

Elle consiste à collecter l'ensemble des points d'un hyperréseau périodique Λ d'un espace \mathbf{R}^n , compris dans une bande engendrée par une fenêtre de dimension $(n - d)$ définie dans un sous-espace \mathbf{E}_\perp translaturée le long de \mathbf{E}_\parallel . Le sous-espace \mathbf{E}_\perp est orthogonal au sous-espace \mathbf{E}_\parallel de dimension d , complémentaire de celui-ci dans \mathbf{R}^n .

La structure quasipériodique est contenue dans \mathbf{E}_\parallel , espace physique qui contient le quasicristal. Le sous-espace \mathbf{E}_\perp peut être considéré comme l'espace interne du quasicristal. On a la décomposition :

$$\mathbf{R}^n = \mathbf{E}_\parallel \oplus \mathbf{E}_\perp$$

La méthode de coupe permet de construire la chaîne de Fibonacci en coupant un réseau périodique de dimension $n = 2$ dans \mathbf{R}^2 de maille carrée, par une droite \mathbf{E}_\parallel de pente irrationnelle $1/\tau$ où τ est le nombre d'or ($2\tau = 1 + \sqrt{5}$). Nous effectuons la projection sur cette droite de l'ensemble des points dont les projections dans \mathbf{E}_\perp ; droite de pente $-\tau$ orthogonale à \mathbf{E}_\parallel sont contenues dans une fonction fenêtre ayant pour taille la projection de l'enveloppe convexe de la maille carrée sur \mathbf{E}_\perp . voir Figure 1.2.

Le pavage de Penrose généralisé est, lui obtenu, en coupant et projetant un réseau hypercubique de dimension 5 (\mathbf{R}^5) par un espace \mathbf{E}_\parallel de dimension 2 (voir Figure 1.3).

Une approche équivalente mais plus naturelle a été développée par Bak

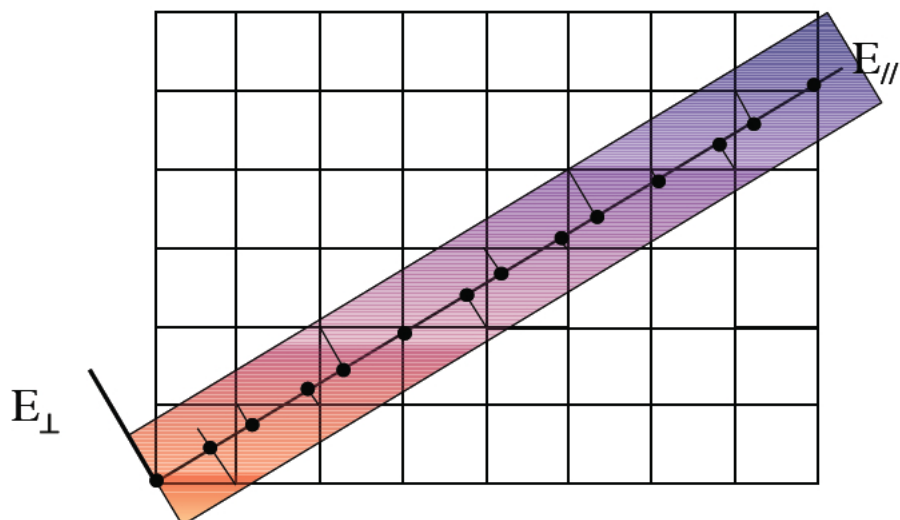


Fig. 1.2: *Algorithme de coupe et projection effectué sur un réseau périodique de dimension $n=2$ coupé de façon irrationnelle avec un rapport $1/\tau$. L'objet quasipériodique créé est la chaîne de Fibonacci.*

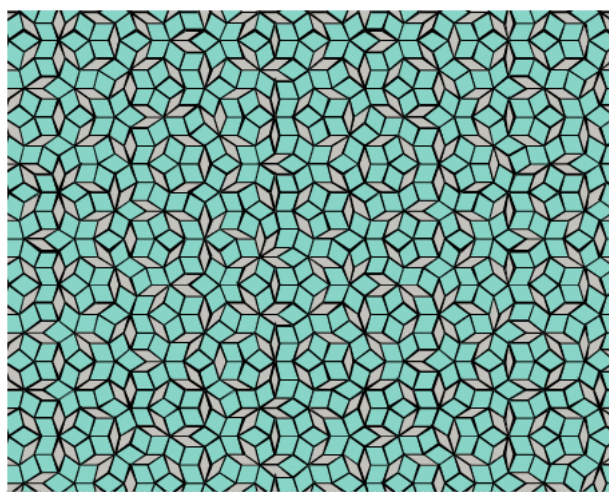


Fig. 1.3: *Image du pavage de Penrose généralisé, obtenue par la coupe irrationnelle puis, projection d'un réseau hypercubique de dimension 5 par un plan de dimension 2. Ce pavage ne possède pas exactement les mêmes règles d'assemblage que le Penrose classique qui provient de la coupe d'un hyperréseau à 4 dimensions mais non orthonormé.*

1.3 Méthode de coupe et projection

[23, 24] en continuité des travaux effectués sur les structures incommensurables par De Wolff [25] et Janner & Janssen [26]. Celle-ci consiste à effectuer une simple coupe dans \mathbf{R}^n où chaque maille élémentaire de l'hyperréseau porte les copies d'une ou plusieurs fonctions fenêtres que l'on appelle alors *surface atomique* et qu'on notera génériquement σ . C'est cet algorithme, dit méthode de coupe *simple* (ou méthode de coupe) que nous utiliserons dans toute la suite de notre étude.

La décoration du réseau quasipériodique s'effectue ainsi à l'instar des cristaux en associant un *motif* défini par une collection de surfaces atomiques, à l'hyperréseau périodique. Le motif le plus simple est constitué d'une seule surface atomique et la construction d'un réseau quasi périodique décoré s'obtient en effectuant la coupe par l'espace physique \mathbf{E}_{\parallel} de cette surface atomique σ parallèle à l'espace perpendiculaire \mathbf{E}_{\perp} copiée en tous les nœuds de l'hyperréseau. La surface atomique peut être morcelée en cellules, chacune pouvant représenter dans les quasicristaux réels, un élément chimique différent.

Dans le cas de la chaîne de Fibonacci, les surfaces atomiques σ sont des segments le long de \mathbf{E}_{\perp} . La figure 1.4 représente une chaîne de Fibonacci où des atomes rouges et bleus sont répartis de manière ordonnée quasipériodique.

Analytiquement la fonction densité ϱ représentant la structure dans l'espace physique et issue de l'algorithme de coupe est obtenue par la formule :

$$\boxed{\varrho = (\eta * \Lambda) \cdot \mu_{\parallel}} \quad (1.1)$$

où

- η est la mesure de la densité représentant les surfaces atomiques et prend une valeur égale à 1 sur une surface atomique σ et 0 partout ailleurs ;
- Λ représente l'ensemble des pics de Dirac définissant le réseau ;
- la fonction de coupe μ_{\parallel} prend pour valeur 1 sur \mathbf{E}_{\parallel} et zéro partout ailleurs : $\mu_{\parallel} = 1_{\parallel} \otimes \delta_{\perp}$.

L'explication de la formule (1.1) est la suivante :

- les surfaces atomiques sont placées en chaque nœud du réseau Λ , ce qui revient à convoluer η avec Λ ;
- la coupe par \mathbf{E}_{\parallel} consiste à multiplier le résultat par μ_{\parallel} ce qui revient à ne conserver que les points présents dans l'espace \mathbf{E}_{\parallel} , c'est à dire que

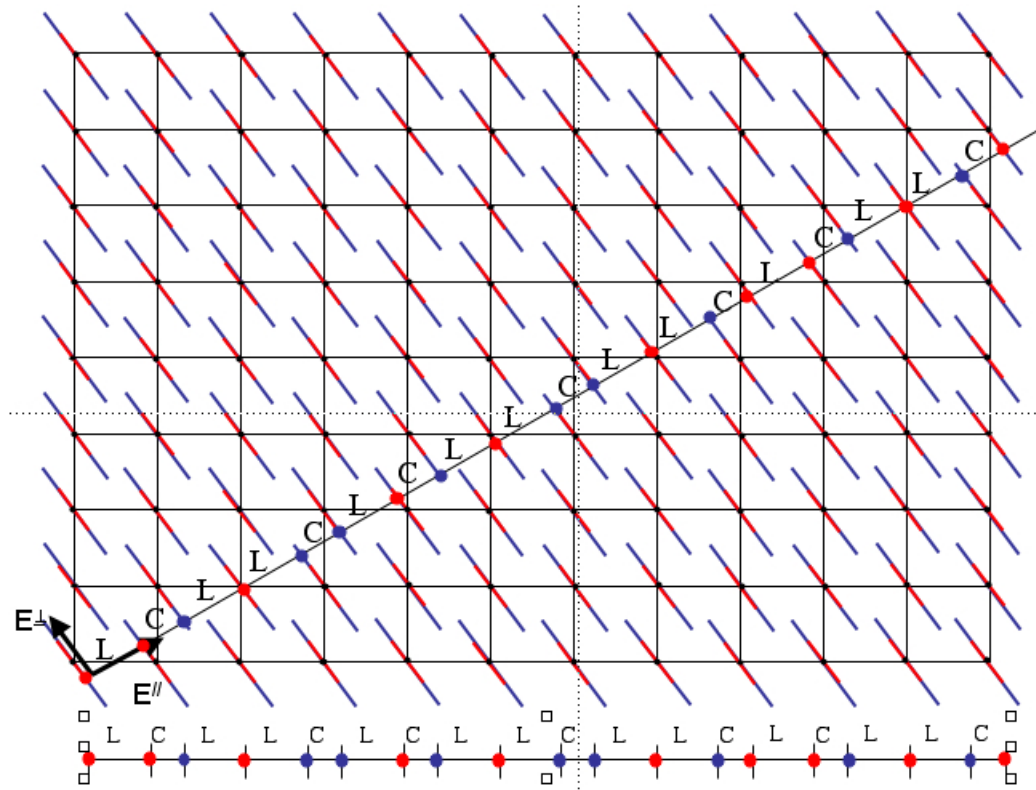


Fig. 1.4: Construction d'une chaîne de Fibonacci par la méthode dite de coupe. Le réseau quasipériodique à 1D (E_{\parallel}) est obtenu par la coupe d'un réseau carré à 2D (\mathbf{R}^2) décoré par des segments appelés surfaces atomiques σ . La pente de la coupe est irrationnelle et égale à $1/\tau$ ce qui provoque l'apparition de deux éléments L et C qui se succèdent conformément aux règles de substitution de la chaîne de Fibonacci. Les surfaces atomiques σ sont contenues dans E_{\perp} et possèdent ici deux couleurs correspondant à deux types d'atomes; lorsque la partie rouge est coupée par l'espace E_{\parallel} on place un atome rouge sur notre réseau quasipériodique à 1D. De même, on met un atome bleu lorsque la partie bleue est coupée.

1.3 Méthode de coupe et projection

les points coupés par \mathbf{E}_{\parallel} .

L'avantage de cette écriture formelle est la facilité avec laquelle on peut calculer la transformée de Fourier de la fonction densité :

$$\hat{\varrho} = (\hat{\eta} \cdot \hat{\Lambda}) * \hat{\mu}_{\parallel}$$

puisque, par définition, on a : $\hat{\Lambda} = \Lambda^*$ réseau réciproque et

$$\hat{\mu}_{\parallel} = \hat{1}_{\parallel} \otimes \hat{\delta}_{\perp} = \delta_{\parallel} * \otimes 1_{\perp} = \mu_{\perp}^*.$$

D'où finalement :

$$\boxed{\hat{\varrho} = (\hat{\eta} \cdot \Lambda^*) * \mu_{\perp}^*} \quad (1.2)$$

L'équation (1.2) montre que $\hat{\varrho}$, transformée de Fourier de ϱ , est un ensemble dénombrable de pics de Dirac localisés aux projections des nœuds du réseau réciproque Λ^* sur \mathbf{E}_{\parallel}^* , et dont l'amplitude est pondérée par la valeur de la transformée de Fourier $\hat{\eta}$ de la fonction caractéristique de la surface atomique.

Ainsi, le réseau réciproque étant orienté de manière irrationnelle par rapport à \mathbf{E}_{\parallel}^* , les nœuds du réseau réciproque Λ^* se projettent dans \mathbf{E}_{\parallel}^* en des positions toutes distinctes formant ainsi un ensemble dense dénombrable de points : les quasicristaux, contrairement aux cristaux ordinaires, possèdent *un spectre de diffraction de support dense dénombrable*.

L'aspect discret des clichés de diffraction provient d'un effet de coupure en intensité des pics : le spectre se réduit à un ensemble *discret* de pics dès lors que l'on ne conserve que les réflexions dont l'intensité est supérieure à une valeur seuil.

Comme nous allons le voir dans le cas de la chaîne de Fibonacci la plupart des pics de diffraction tendent vers une valeur nulle. Dans le cas de la chaîne de Fibonacci en effet, la fonction η est une fonction créneau d'extension ℓ , taille de la surface atomique dont la transformée de Fourier est une fonction sinus cardinal.

$$\hat{\eta} = \int_{-l/2}^{+l/2} e^{-2i\pi q_{\perp} \cdot r_{\perp}} dr_{\perp} = l \sin(\pi q_{\perp} l) / (\pi q_{\perp} l)$$

On constate ainsi que la transformée de Fourier de η d'enveloppe en $1/q_{\perp}$, tend vers 0 lorsque q_{\perp} croît. Ceci assure l'aspect discret du diagramme de

diffraction. Cette propriété est généralisable au spectre des quasicristaux réels.

1.4 Les quasicristaux icosaédriques

Les quasicristaux icosaédriques s'obtiennent en effectuant la coupe d'une structure portée par un hyperréseau cubique de dimension 6 et de paramètre de maille A_6 . Son réseau réciproque du réseau est lui-même un réseau hypercubique de paramètre $A_6^* = 1/A_6$. Il peut être indexé par les six vecteurs $e*_i$ $i = 1, 6$ de base du 6-cube, dont les projections dans \mathbf{E}_{\parallel} sont arithmétiquement indépendantes et se répartissent sur les sommets d'un icosaèdre (voir figure 1.6 qu'on peut inscrire dans un cube de demi-arête τ utilisé comme référentiel de \mathbf{E}_{\parallel}). Ces projections ont pour module $A_6/\sqrt{2}$.

Les 6 vecteurs de base normalisés en coordonnées internes de \mathbf{E}_{\parallel} sont donc :

$$\text{On obtient : } \begin{cases} \vec{q}_1^{\parallel} = \mathcal{K}(1, \tau, 0), & \vec{q}_2^{\parallel} = \mathcal{K}(\tau, 0, 1), & \vec{q}_3^{\parallel} = \mathcal{K}(0, 1, \tau), \\ \vec{q}_4^{\parallel} = \mathcal{K}(-1, \tau, 0), & \vec{q}_5^{\parallel} = \mathcal{K}(\tau, 0, -1), & \vec{q}_6^{\parallel} = \mathcal{K}(0, -1, \tau), \end{cases}$$

avec, pour constante de normalisation, $\mathcal{K} = 1/\sqrt{2(2 + \tau)}$

On procède de même pour l'espace perpendiculaire, l'espace perpendiculaire ayant les mêmes symétries que l'espace physique, il est lui aussi engendré par 6 vecteurs de base correspondant aux axes 5 d'un icosaèdre. Ces vecteurs sont arithmétiquement indépendants les uns des autres et des vecteurs de base de \mathbf{E}_{\parallel} . Pour cela il suffit d'effectuer la transformation ($1 \rightarrow -\tau$ et $\tau \rightarrow 1$) aux coordonnées des vecteurs de base de \mathbf{E}_{\parallel} ce qui donne :

$$\begin{cases} \vec{q}_1^{\perp} = \mathcal{K}(-\tau, 1, 0), & \vec{q}_2^{\perp} = \mathcal{K}(1, 0, -\tau), & \vec{q}_3^{\perp} = \mathcal{K}(0, -\tau, 1), \\ \vec{q}_4^{\perp} = \mathcal{K}(\tau, 1, 0), & \vec{q}_5^{\perp} = \mathcal{K}(1, 0, \tau), & \vec{q}_6^{\perp} = \mathcal{K}(0, \tau, 1), \end{cases}$$

Ainsi un vecteur d'onde générique $\vec{Q} = (n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6)$ appartenant à l'hyper réseau Λ^* (réciproque) de l'espace \mathbf{R}^6 , possède une composante \vec{Q}_{\parallel} et une composante \vec{Q}_{\perp} non nulle appartenant respectivement

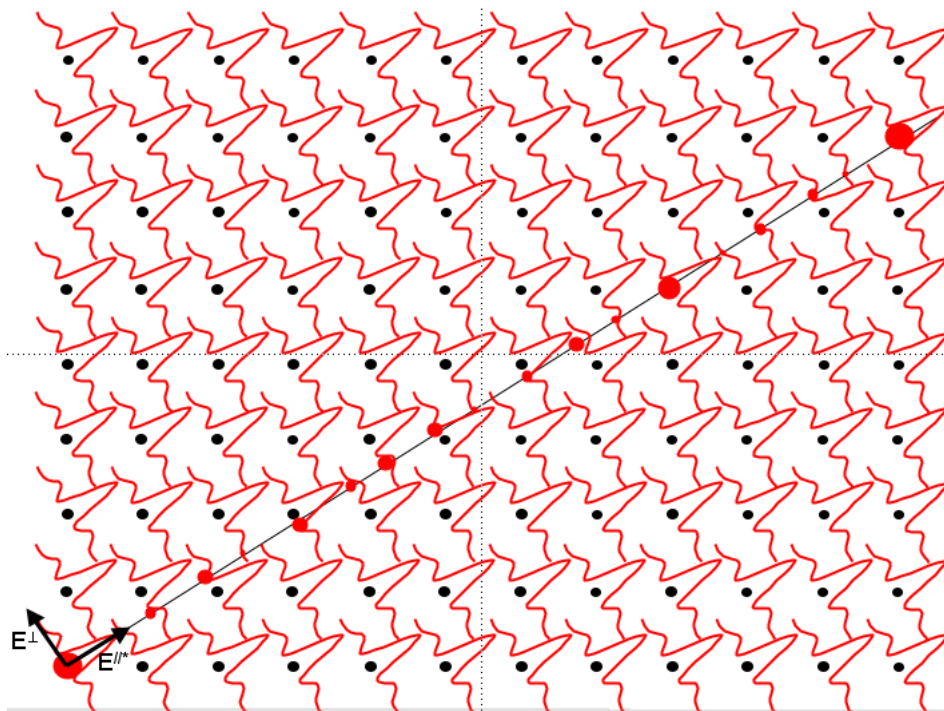


Fig. 1.5: Calcul de l'intensité diffractée par la méthode de coupe et projection. La transformée de Fourier de l'enveloppe de la surface atomique prototype est un sinus cardinal. Les taches de diffraction sont obtenues par la projection le long de \mathbf{E}_{\perp}^* des nœuds du réseau réciproque Λ^* dans \mathbf{E}_{\parallel}^* . L'intensité diffractée associée au nœud $q \in \Lambda^*$ localisé en q_{\parallel} est donnée par la valeur du sinus cardinal ayant pour argument q_{\perp} . Les seules réflexions directement observées sont celles d'intensité supérieure à une valeur seuil ϵ , c'est à dire à des oscillations locales près, celles associées à des nœuds contenus dans une bande d'épaisseur maximale égale à $\ell_{\perp} = 1/\epsilon$. Cet ensemble est discret.

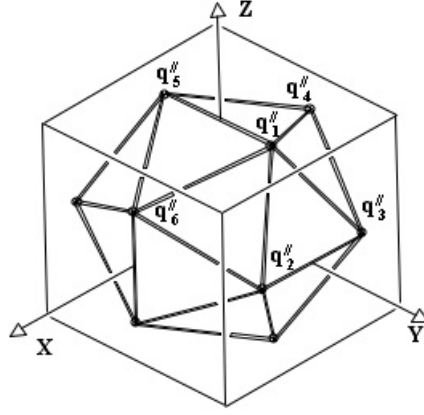


Fig. 1.6: Relation géométrique de base entre l'icosaèdre élémentaire et le cube.

aux sous-espaces \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} . Par exemple :

$$\begin{aligned}\vec{Q}_{\parallel} &= \sum_{j=1}^6 n_j \vec{q}_{\parallel j} \\ &= \mathcal{K}((n_1 - n_4) + (n_2 + n_5)\tau, (n_3 - n_6) + (n_1 + n_4)\tau, (n_2 - n_5) + (n_3 + n_6)\tau)\end{aligned}$$

soit, en posant :

$$\begin{cases} h = n_1 - n_4, & h' = n_2 + n_5 \\ k = n_3 - n_6, & k' = n_1 + n_4 \\ l = n_2 - n_5, & l' = n_3 + n_6 \end{cases}$$

on obtient l'expression :

$$\vec{Q}_{\parallel} = \mathcal{K}(h + h'\tau, k + k'\tau, l + l'\tau)$$

et par substitution, on obtient pour \vec{Q}_{\perp} :

$$\vec{Q}_{\perp} = \mathcal{K}(h' - h\tau, k' - k\tau, l' - l\tau)$$

En utilisant les notations proposées par Cahn *et al.*[12] (notations dites CSG), ceci nous donne respectivement :

$$\vec{Q}_{\parallel} = \langle h/h', k/k', l/l' \rangle; \quad \vec{Q}_{\perp} = \langle h'/-h, k'/-k, l'/-l \rangle$$

Initialement destinée à l'indexation des pics de diffraction, la notation CSG est aussi bien adaptée à l'espace direct. Elle a le mérite de clairement

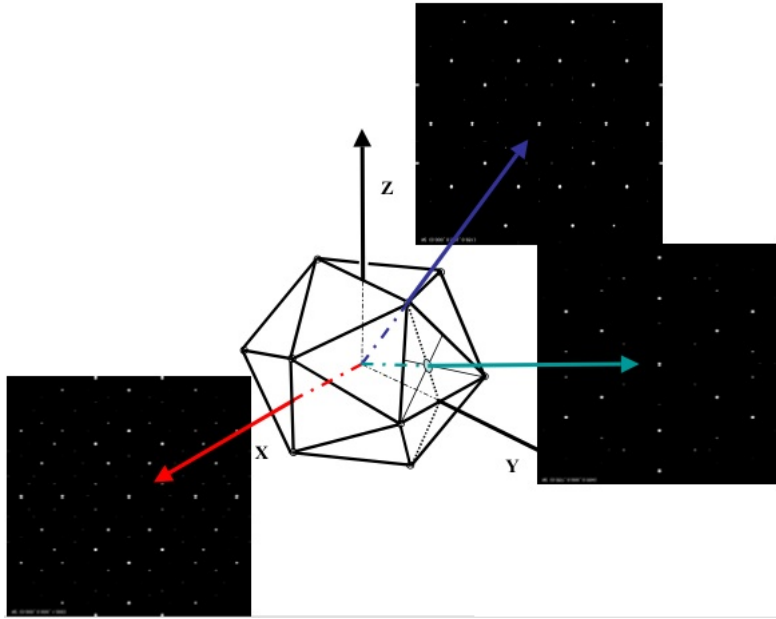


Fig. 1.7: Repérage des trois directions de hautes symétries 5, 3 et 2 de l'icosaèdre de base dans le référentiel réciproque \mathbf{E}_{\parallel}^* .

mettre en évidence le fait qu'il faille 6 coordonnées pour indexer un réseau icosaédrique (2 par axe, dû au facteur irrationnel τ).

On constate en outre combien il est simple de passer de \mathbf{E}_{\parallel} à \mathbf{E}_{\perp} en effectuant le simple changement d'indices $h_i \rightarrow h'_i$ et $h'_i \rightarrow -h_i$. Bien entendu, les règles standards d'additivité et de multiplication par un entier s'appliquent :

$$\langle h_1/h'_1, k_1/k'_1, l_1/l'_1 \rangle + \langle h_2/h'_2, k_2/k'_2, l_2/l'_2 \rangle = \\ \langle (h_1 + h_2)/(h'_1 + h'_2), (k_1 + k_2)/(k'_1 + k'_2), (l_1 + l_2)/(l'_1 + l'_2) \rangle$$

et

$$\lambda \langle h_1/h'_1, k_1/k'_1, l_1/l'_1 \rangle = \langle \lambda h_1/\lambda h'_1, \lambda k_1/\lambda k'_1, \lambda l_1/\lambda l'_1 \rangle$$

1.5 Diagramme de diffraction

L'indexation d'un cliché de diffraction (voir figure 1.7) est basée sur la mesure de la distance et la direction des taches au centre, caractérisées par leurs vecteurs d'onde \mathbf{Q} , dont les composantes peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} \left\| \vec{Q}_{\parallel} \right\|^2 &= \mathcal{K}^2 \sum_{i=1,3} (h_i + \tau h'_i)^2 \\ &= \mathcal{K}^2 \sum_{i=1,3} (h_i^2 + h_i'^2) + (2h_i h'_i + h_i'^2) \tau \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left\| \vec{Q}_{\perp} \right\|^2 &= \mathcal{K}^2 \sum_{i=1,3} (h'_i - \tau h_i)^2 \\ &= \mathcal{K}^2 \tau (\tau \sum_{i=1,3} (h_i^2 + h_i'^2) - \sum_{i=1,3} (2h_i h'_i + h_i'^2)) \end{aligned}$$

ce qui permet d'introduire les deux nombres entiers N et M définis par :

$$\boxed{N = \sum_{i=1,3} (h_i^2 + h_i'^2); \quad M = \sum_{i=1,3} (h_i'^2 + 2h_i h'_i)}$$

conduisant à :

$$\boxed{\left\| \vec{Q}_{\parallel} \right\|^2 = \mathcal{K}^2 (N + \tau M); \quad \left\| \vec{Q}_{\perp} \right\|^2 = \mathcal{K}^2 \tau (N\tau - M)} \quad (1.3)$$

$$\text{On obtient : } \begin{cases} \left\| \vec{Q}_{\parallel} \right\|^2 = \mathcal{K}^2 (N + \tau M) \\ \left\| \vec{Q}_{\perp} \right\|^2 = \mathcal{K}^2 \tau (N\tau - M) \end{cases} \quad \text{avec } \begin{cases} N = \sum_i (h_i^2 + h_i'^2) \\ M = \sum_i (h_i'^2 + 2h_i h'_i) \end{cases}$$

Cette notation a pour mérite d'être très pratique pour indexer les clichés de diffraction de poudre ou seule la distance du spot au centre de la diffraction est impliquée car le calcul des longueurs ne dépend que du couple d'entiers (N, M) .

Observant que plus la composante perpendiculaire est petite et plus l'intensité de la tache diffractée est importante, la relation 1.3 implique que plus le rapport M/N est proche de τ , plus l'intensité diffractée est importante. Les rapports idéaux sont ceux de la suite de Fibonacci $1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, 13/8, 21/13, 34/21, \dots$

A l'inverse les taches caractérisées par des rapports M/N loin de τ sont d'intensité négligeable ou sous le seuil de détection ce qui confère au dia-

gramme son caractère discret.

Par définition, N est positif ou nul. Le domaine de définition de M par rapport à N peut être obtenu en utilisant la relation 1.3 sachant que l'on a :

$$\left\| \vec{Q} \right\|^2 = \left\| \vec{Q}_{\parallel} \right\|^2 + \left\| \vec{Q}_{\perp} \right\|^2 = \mathcal{K}^2(2 + \tau)N/2$$

on peut écrire les inégalités suivantes :

$$\begin{aligned} (2 + \tau)N &\geq N + \tau M \geq 0 \\ (2 + \tau)N &\geq \tau(\tau N - M) \geq 0 \end{aligned}$$

Ainsi à N fixé l'entier M est borné entre $-N/\tau$ et $N\tau$.

Tous les couples (N, M) ne correspondent pas nécessairement à des taches du réseau réciproque. Celles-ci doivent en effet obéir à certaines contraintes entre les n_i et les h_i selon le type de réseau, P, F ou I ¹. Ces trois réseaux de Bravais avec les conditions qu'ils imposent sur le couple (N, M) sont répertoriés dans le tableau 1.1.

Ainsi, pour un réseau P :

$$\begin{cases} 2n_1 = h + k' & 2n_2 = l + h' & 2n_3 = k + l' \\ 2n_4 = k' - l & 2n_5 = h' - l & 2n_6 = l' - k \end{cases}$$

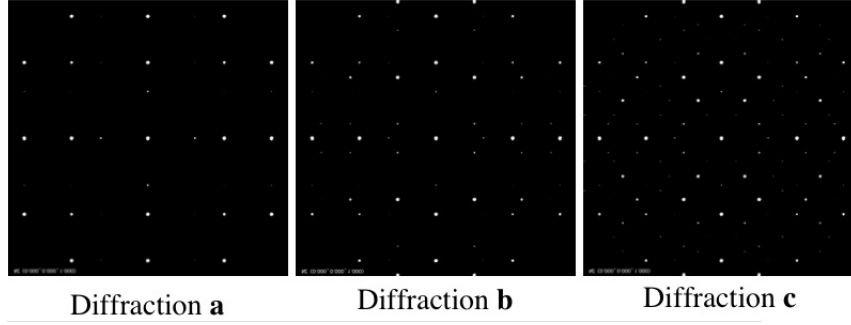
ce qui impose pour un réseau de Bravais primitif dans l'espace à $6D$, que les couples (h, k') , (l, h') et (k, l') soient de même parité. En conséquence N est nécessairement pair.

Λ	Définition	Λ^*	conditions
$I(A)$	$\mathbb{Z}^6 + 1/2(1, 1, 1, 1, 1, 1) \mathbb{Z}^6$	$F(2A^*)$	N pair, M pair
$P(A)$	\mathbb{Z}^6	$P(A^*)$	N pair
$F(2A)$	\mathbb{Z}^6 tels que $\sum_i n_i = 2p$	$I(A^*)$	Pas de conditions

Tab. 1.1: Les trois types de réseaux icosaédriques dans l'espace de dimension 6. Le paramètre de maille du réseau est indiqué entre parenthèses ; La séquence de groupe à sous-groupe naturelle est $I(A) \supset P(A) \supset F(2A)$ où chaque inclusion est d'indice 2.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, bien que le spectre de diffraction soit dense, la plupart des raies ont une intensité négligeable. Il

¹ Dans l'espace à $6D$, il y a trois réseaux de Bravais compatibles avec la symétrie icosaédrique.



est donc possible de donner une indexation des raies les plus intenses (figure 1.8) à laquelle s'ajoute les extinctions dues aux règles de parité des différentes structures P , I ou F .

1.6 Structures atomiques des phases icosaédriques

Historiquement, les premiers modèles 6D des phases icosaédriques utilisaient l'approximation sphérique, qui consiste à assimiler les surfaces atomiques à des sphères [13].

Cette approximation permet de calculer très simplement les diagrammes de diffraction puisqu'une sphère de rayon R dans \mathbf{E}_\perp a pour transformée de Fourier une fonction de Bessel $G(u)$ où $u = 2\pi qR$:

$$G(u) = 4\pi R^3 \left(\frac{\sin u}{u^3} - \frac{\cos u}{u^2} \right)$$

Ainsi, pour une structure contenant N_s sphères de rayon R_j centrées sur les positions r_j , le facteur de structure $F(Q)$ où Q appartient à l'hyperréseau Λ^* dans l'espace réciproque \mathbf{R}^6 est donné par :

$$F(Q) = \sum_{j=1}^{N_s} f_j(\vec{q}_\parallel) G(u_j) e^{2i\pi\vec{Q}\cdot\vec{r}_j}$$

avec $u_j = 2\pi|\vec{q}_\perp|R_j$ où $f_j(\vec{q}_\parallel)$ est le facteur de structure de l'espèce atomique j .

Bien que donnant de très bons résultats pour tout ce qui est du domaine de la diffraction, ce modèle a pour principal défaut de présenter des zones de recouvrement entre les surfaces atomiques, entraînant ainsi la généra-

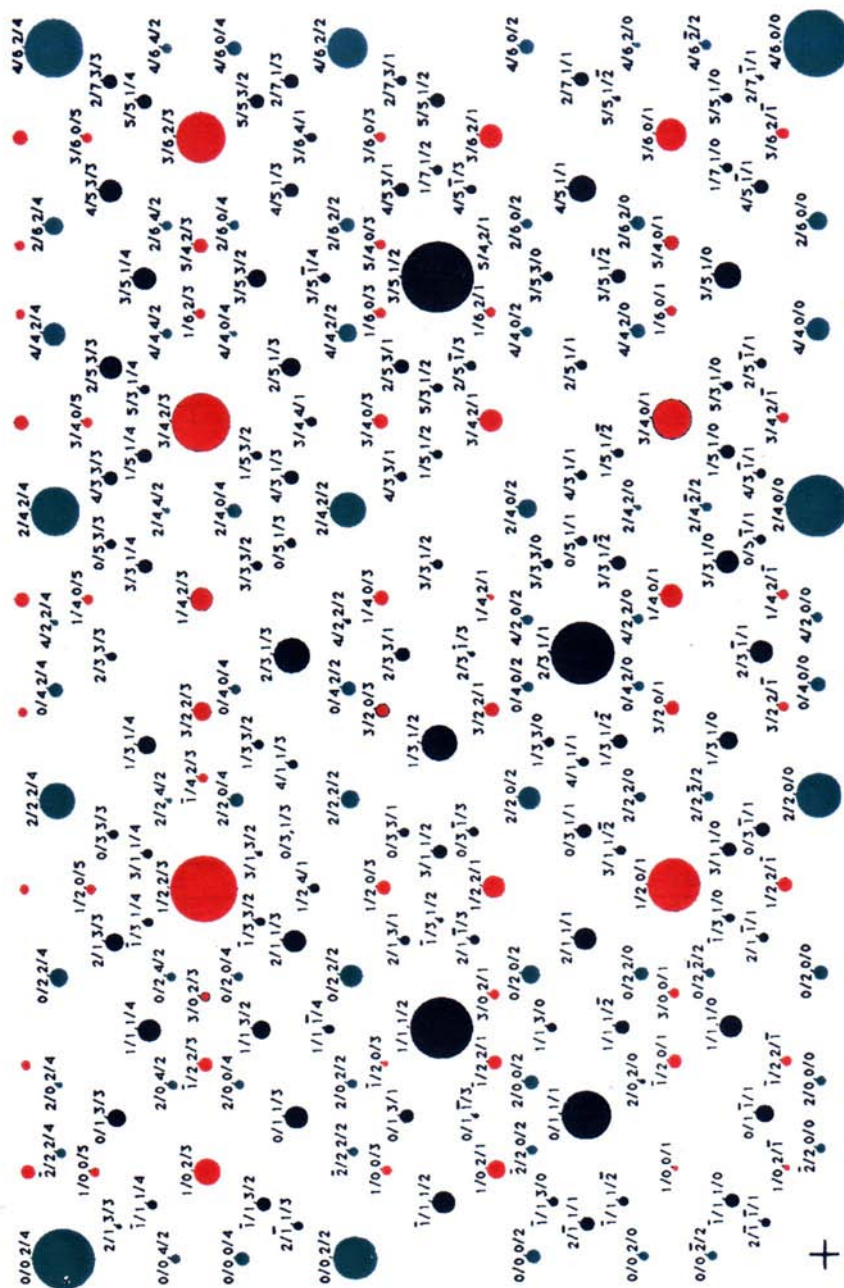


Fig. 1.8: Carte calculée d'un diagramme de diffraction des raies les plus intenses d'une structure icosaoédrique suivant un axe d'ordre 2. En vert sont représentés les spots communs aux trois types d'hyperréseaux $P(A)$, $I(A)$ et $F(2A)$; en rouge ceux communs aux structures de type P et F et en noir ceux spécifiques au réseau F et lui seul. J. Devaud-Rzepski et al. 1989.[14]

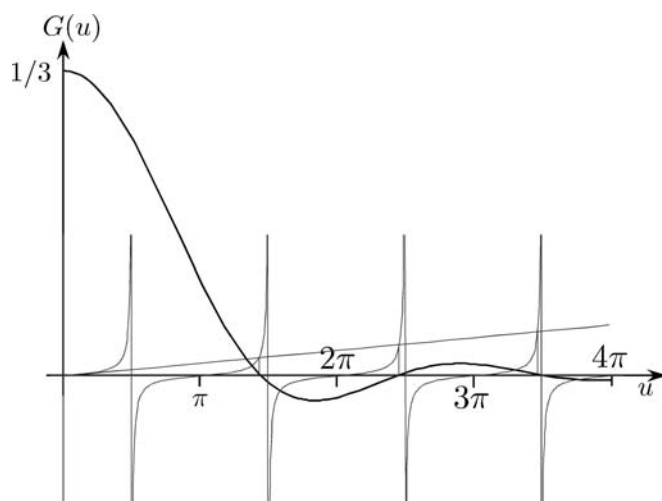


Fig. 1.9: *Fonction transformée de Fourier normalisée de la sphère. Les zéros de la fonction sont solutions du système $u = \text{tg } u$, représenté graphiquement de traits grisés fins. On en déduit que deux zéros consécutifs sont asymptotiquement distants de π .*

tion de très courtes distances entre atomes physiquement inacceptables. La solution la plus simple pour remédier à cela est l'utilisation de surfaces atomiques polyédriques [9, 10] qui peuvent elles être sans recouvrement à courtes distances tout en optimisant la densité comme le schématise la figure 1.10).

Il est intéressant de noter que la méconnaissance de la répartition exacte des atomes sur le \mathbb{Z} -module n'est pas très pénalisante pour l'analyse qualitative d'un cliché de diffraction. En effet, la transformée de Fourier d'un polyèdre convexe comme le triacontaèdre est assez proche de celle d'une sphère et il faut introduire des harmoniques de haut rang dans les transformées de Fourier inverses pour pouvoir différencier les deux formes. L'approximation de la sphère à cet égard peut être considérée comme une façon simple de concevoir des structures atomiques *moyennes*. En revanche, cette approximation est calamiteuse pour l'étude des phases qui sont eux, au contraire, caractérisés par les bords des surfaces atomiques et dépendent donc crucialement de leurs formes géométriques.

Le calcul de la transformée de Fourier d'un modèle à surfaces atomiques polyédriques est plus compliqué et plus gourmand en temps de calcul. La forme de la fonction $G_j(\vec{q}_\perp)$ est spécifique au polyèdre se trouvant à la po-

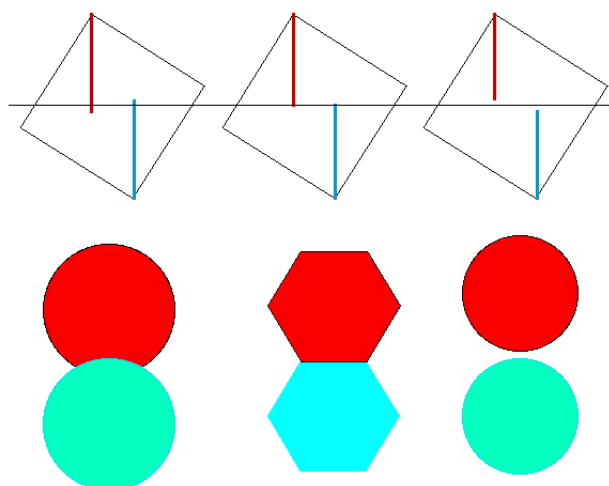


Fig. 1.10: *L'utilisation de surfaces atomiques polyédriques (au milieu) permet d'optimiser la densité atomique des modèles sans créer de trop courtes distances interatomiques (à gauche) ni perdre trop de densité (à droite). Elle permet en outre et surtout de simuler des sauts atomiques de phases à courtes distances physiquement acceptables (condition dite de fermeture des surfaces atomiques).*

sition r_j . Le calcul est effectué en décomposant le polyèdre en un ensemble de polyèdres convexes et en sommant leurs transformées de Fourier proprement déphasées les unes par rapport aux autres.

Les investigations structurales sur *i*-AlPdMn montrent que la structure atomique est bien décrite par un réseau hypercubique à faces centrées de paramètre $A_0 = 0.645 \text{ nm}$ et composée de 3 surfaces atomiques notées n , n' et bc parallèles à \mathbf{E}_\perp . Ces surfaces atomiques sont centrées respectivement sur les sites $n = (0, 0, 0, 0, 0, 0)$, $n' = (1, 0, 0, 0, 0, 0)$ et $bc = 1/2(\bar{1}, 1, 1, 1, 1, \bar{1})$. Un choix raisonnable de leurs formes géométriques s'accordant avec les données de diffractions sont trois triacontaèdres $T_n(a)$, $T_{n'}(b)$ et $T_{bc}(c)$ montrés figure 1.11, et dont l'un, n' , est tronqué selon les axes quinaires pour éviter les courtes distances interatomiques.

L'algorithme de coupe appliqué à ce modèle montre que 95% des atomes peuvent être regroupés sous forme de deux amas² de 50 et 33 atomes ap-

²Nous entendons ici sous ce terme, un ensemble d'atomes contigus formant un édifice compact de haute symétrie et que l'on rencontre avec une grande fréquence dans le solide.

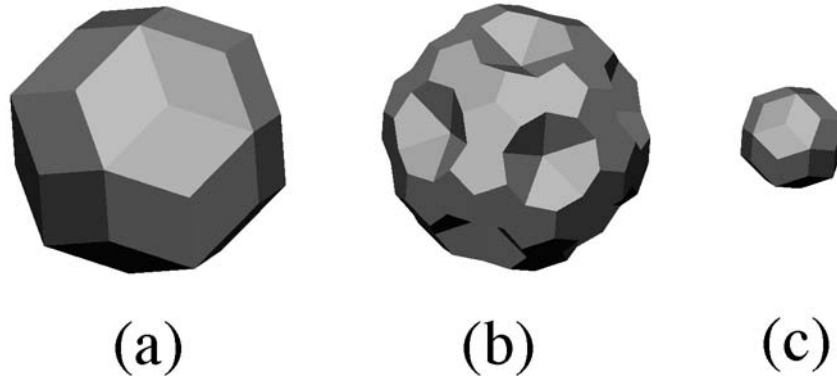


Fig. 1.11: Les trois surfaces atomiques du modèle *KG* dans l'espace perpendiculaire, un grand triacontaèdre situé en $n = (0, 0, 0, 0, 0, 0)$, le même triacontaèdre mais tronqué selon les axes 5 est situé en $n' = (1, 0, 0, 0, 0, 0)$ et un petit triacontaèdre, à l'échelle linéaire τ^2 fois plus petit que le premier, est situé en $bc = 1/2(\bar{1}, 1, 1, 1, 1, \bar{1})$.

pelés respectivement amas $B(B')$ en référence aux amas de Bergman [27] dont ils sont réminiscents et amas $M(M')$ en référence à ceux de Mackay [28] (figure 1.12).

Il est important de noter que ces amas B et M bien que constituant 95% de la structure ne sont pas les briques élémentaires des phases ico-saédriques comme le sont les cellules élémentaires des cristaux usuels. En effet, ces deux types d'amas s'enchevêtrent et se superposent, au sens où un même groupe d'atomes peut appartenir à plusieurs amas différents, de même qu'ils ne pavent pas l'espace. Dans le même registre, la vision selon laquelle les amas M et B seraient des entités énergétiquement stables est une hypothèse dont les fondements physiques ne seront pas discutés ici. Comme il a été montré par L. Barbier et D. Gratias [29, 30], et largement confirmé par la suite, les surfaces à l'équilibre observées en STM perpendiculaires aux directions quinaires montrent que les amas B comme M sont invariablement coupés par la surface terminale et ne doivent pas être considérés comme des édifices moléculaires ayant une stabilité en soi.

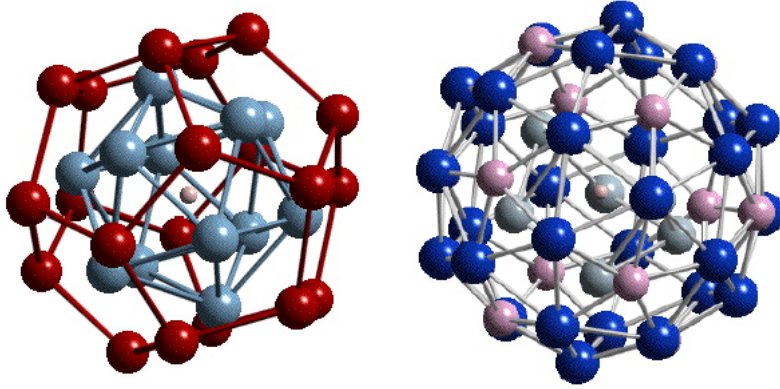


Fig. 1.12: a) Amas *B* semblable à celui découvert par Bergman dans la phase *T*-AlMgZn. Il est constitué de 33 atomes, (1 au centre, 12 sur un icosaèdre interne et 20 sur un dodécaèdre externe). b) Amas *M* semblable à celui découvert par Mackay dans la phase α -AlMnSi. Il est constitué de 50 atomes, (1 au centre, 7 sur les 20 sites d'un dodécaèdre interne, 12 sur un icosaèdre interne et 30 sur un icosidodécaèdre externe).

1.7 Défauts des structures

Comme les cristaux usuels, les structures quasipériodiques possèdent des défauts structuraux ponctuels, linéaires ou planaires. Ces défauts ont pour la plupart des caractéristiques analogues à celles qui sont observées dans les cristaux ordinaires. C'est le cas par exemple des défauts ponctuels comme les lacunes, les interstitiels et les substitutions atomiques, qui sont semblables à leurs homologues cristallins et contribuent à l'équilibre thermodynamique par leurs contributions entropiques.

En revanche les dislocations, qui sont par définition hors équilibre, présentent certaines propriétés spécifiques à la structure quasipériodique des quasicristaux.

En effet, le champ de déplacement \vec{U} d'un nœud de l'hyperréseau Λ , possède une composante non nulle dans chacun des deux sous-espaces, une composante \vec{u}_{\parallel} dans \mathbf{E}_{\parallel} et une composante \vec{u}_{\perp} dans \mathbf{E}_{\perp} . La composante \vec{u}_{\parallel} est la contribution élastique identique à celle existant dans les cristaux ordinaires, alors que \vec{u}_{\perp} est une composante du champ de déplacement spécifique aux quasicristaux. Cette composante engendre des défauts appelés *phasons* eu égard au fait qu'un déplacement (global) t_{\perp} de la coupe dans

l'espace perpendiculaire, engendre un *déphasage* $\delta\phi_q = 2\pi q_\perp \cdot t_\perp$ — d'où le mot *phason* — dans les coefficients de Fourier $\hat{\rho}_q$ de la fonction densité.

1.7.1 Les phasons

Déplacer un nœud du réseau suivant un champ \vec{u}_\perp ou déplacer la surface de coupe suivant le champ opposé $-\vec{u}_\perp$ conduit au même résultat ; d'où l'idée de concevoir les phasons comme des fluctuations locales de la coupe. Ainsi pour créer un champ de phasons dans la chaîne de Fibonacci, il suffit d'appliquer à la coupe une légère ondulation selon \mathbf{E}_\perp , par exemple sinusoïdale $\vec{u}_\perp = \beta_\perp \sin(2\pi x_\parallel/\lambda_\parallel)$ ainsi que le montre la figure 1.13.

Les fautes de phasons sont de deux types :

- des fautes géométriques qui déplacent une position atomique à une autre voisine, ces fautes affectent les atomes engendrés par les bords externes des surfaces atomiques ;
- des fautes par substitution chimique où un site occupé par un atome de type A devient occupé par un atome B ; ces fautes affectent les atomes engendrés par les bords des cellules chimiques internes.

Bien entendu, un phason peut être la combinaison des ces deux types avec un saut atomique accompagné d'une substitution chimique.

Certaines configurations locales sont plus aptes que d'autres à engendrer des phasons ceux-ci étant créés par les bords des surfaces atomiques. En effet, lorsque la coupe passe près du bord d'une surface atomique, il suffit d'une légère fluctuation dans \mathbf{E}_\perp pour intersecter de nouvelles surfaces atomiques et en quitter d'autres en modifiant ainsi les sites et/ou les espèces chimiques, en sorte que, dans une première approximation, on peut faire l'hypothèse que les phasons, contrairement aux phonons, sont peu ou pas sensibles aux champs de contraintes. Ces points seront discutés au chapitre 4 dans l'étude des dislocations.

Cependant, les phasons provoquent un désordre géométrique (et chimique) associé à une perturbation locale du quasi-réseau dû à des violations des règles locales d'assemblages en sorte que leur dynamique est conduite davantage par des forces à courte distance d'origine chimique que les contraintes élastiques à longues distances engendrées par les autres dislocations. Ainsi, l'inversion de deux pavés élémentaires différents qu'on nomme parfois *basculon*, dans une chaîne de Fibonacci, revient à inverser un segment long avec un segment court sans modification de l'enveloppe extérieure dont la taille reste la somme d'un segment long et d'un segment

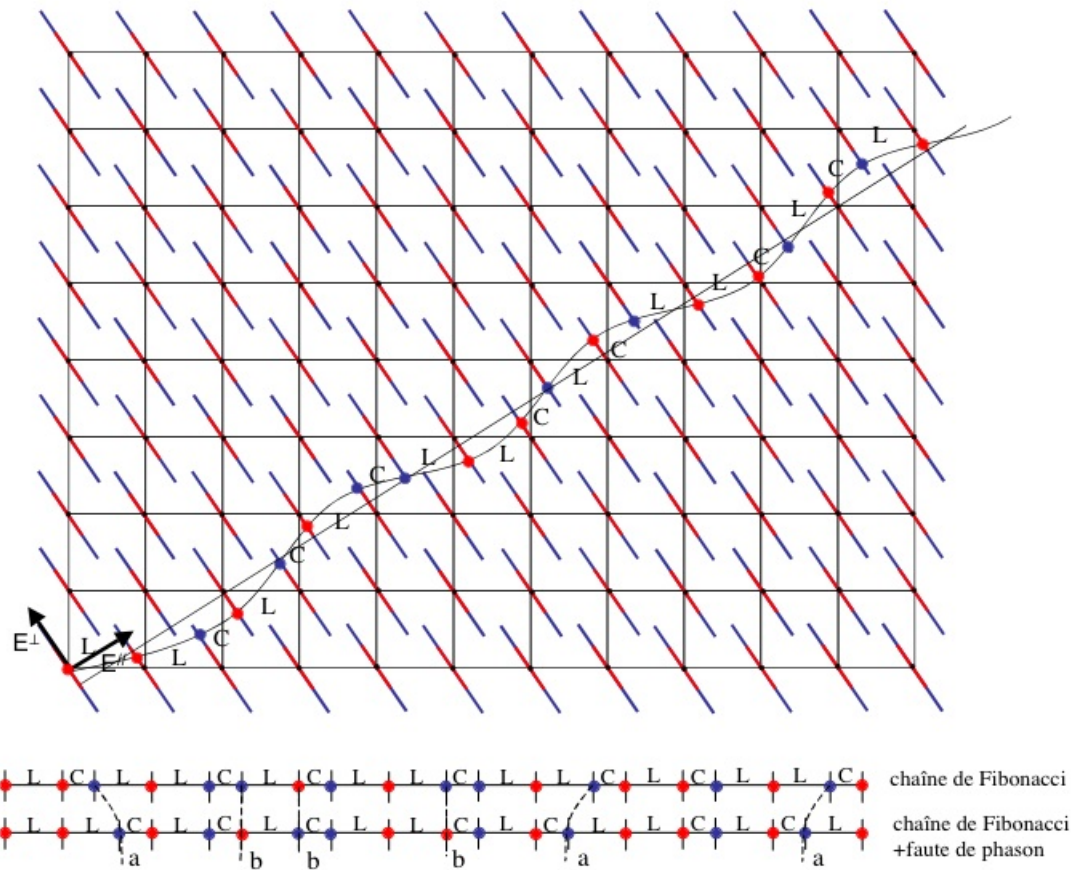


Fig. 1.13: On peut construire par la méthode de coupe une chaîne de Fibonacci comportant un grand nombre de fautes de phases. Pour cela, il suffit de créer des petites oscillations de la surface de coupe dont les amplitudes sont contenues dans \mathbf{E}_\perp . Ici, nous avons choisi une fonction sinusoïdale, cette opération a pour caractéristique : a) de créer des fautes géométriques en échangeant certains segments longs avec des segments courts et réciproquement ; b) de créer des fautes chimiques en échangeant des boules rouges avec des boules bleues.

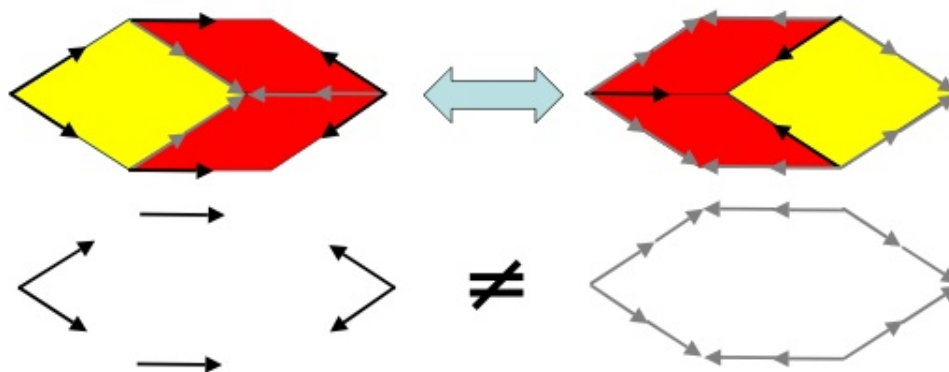


Fig. 1.14: Les deux configurations ci-dessus sont les configurations susceptibles de passer de l'une à l'autre, c'est la principale source de phasons du pavage de Penrose. On constate que chaque brique élémentaire reste inchangée dans son contour extérieur. Cependant, les règles d'assemblage de leur enveloppe ne sont pas les mêmes, ce qui a pour effet de créer une faute topologique (chimique) à courte distance.

court. Il en va de même des pavages à 2 et 3 dimensions illustrés ici, figure 1.14, par les fameux *basculons* du pavage de Penrose.

Les phasons thermiques sont dispersés de façon homogène dans le quasicristal engendrant un désordre global contribuant à l'équilibre thermodynamique. Ils peuvent être aussi concentrés dans une zone $2D$ d'épaisseur très étroite qui constitue alors un *mur de phasons*. C'est le cas des dislocations dans les quasicristaux qui lors de leurs déplacements traînent derrière elles un plan fauté observable au microscope électronique comme le montre la figure 1.15.

1.7.2 Propriétés géométriques des dislocations dans les quasicristaux

On peut construire une dislocation dans un quasicristal de la même façon que dans un cristal ordinaire en effectuant la construction de Volterra. Pour engendrer une dislocation dans un cristal ordinaire, il suffit de couper le long d'une surface S limitée par la ligne de dislocation, de déplacer les deux lèvres S' et S'' d'un vecteur de Burgers \vec{B} qui appartient au groupe d'invariance du milieu. Si besoin on évide ou remplit l'intérieur, on recolle

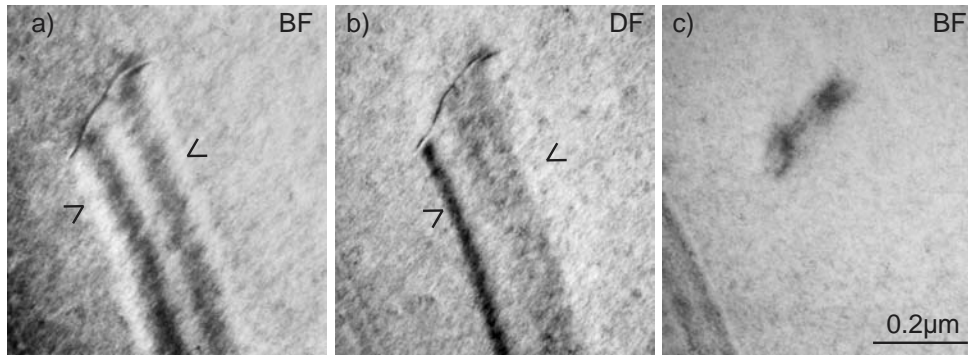


Fig. 1.15: Ces trois figures représentent des clichés de microscopie électronique d'une dislocation dans $i\text{-AlPdMn}$ qui traîne derrière elle un mur phasons. La faute de phasons apparaît ici en champ clair (a), en champ sombre (b) et hors contraste (c). Un mur de phasons se représente dans un pavage par une succession de fautes d'assemblage (cette planche est extraite des travaux de Frédéric Momprou dans son mémoire de thèse).

les deux lèvres puis on relâche les contraintes. Pour que la coupure disparaisse après relaxation, il faut que le vecteur de Burgers soit un vecteur quelconque si le milieu est un continuum homogène ou un vecteur du réseau si le milieu est un cristal. Dans le cas du quasicristal, le vecteur de Burgers est donc nécessairement un vecteur du grand réseau.

Il est possible cependant d'effectuer un processus de Volterra directement sur les pavages quasipériodiques. Reprenons pour cela le pavage de Penrose et effectuons le processus de Volterra en enlevant une séquence de tuiles dont les parallélogrammes ont deux cotés identiques (les fameux *worms*). On peut alors recoller parfaitement les deux lèvres de la coupure, et on crée ainsi une dislocation entourée uniquement d'un champ de contraintes élastiques \vec{u}_{\parallel} définissant un vecteur de Burgers \vec{b}_{\parallel} contenu dans l'espace physique. Or, bien que géométriquement les pavés se recollent parfaitement, le nouvel assemblage présente tout au long de la coupure initiale une série de violation des règles d'accolement des pavés élémentaires similaires aux défauts d'empilements qu'on rencontre dans les cristaux. La dislocation n'est pas parfaite et la faute étendue ainsi créée s'appelle un mur de phasons.

Pour obtenir une dislocation parfaite comme dans les cristaux ordinaires,

1 Les Quasicristaux

on va rajouter au vecteur de Burgers une composante dans l'espace perpendiculaire pour l'amener sur un nœud du grand réseau. Ainsi, pour une dislocation parfaite, le vecteur de Burgers $\vec{B} = \vec{b}_{\parallel} + \vec{b}_{\perp}$ doit nécessairement posséder une composante dans chacun des deux sous-espaces \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} .

On peut construire une dislocation parfaite en deux étapes :

1. on effectue le processus de Volterra dans l'espace physique conduisant à une dislocation imparfaite et à un mur de phasons ;
2. on procède à un réarrangement de la structure atomique, appelée repavage, qui a pour conséquence de disperser les fautes de phasons du mur dans toute la structure. Cette étape est correctement décrite par un déplacement des lèvres de coupures le long de \mathbf{E}_{\perp} .

Ces deux étapes sont représentées dans la figure 1.16 [31]. Le quasicristal est coupé le long de la ligne CS et les deux lèvres de la coupure ont été déplacées d'une quantité b_{\parallel} . On remarque clairement la discontinuité des motifs atomiques le long de la surface de coupe. Après le déplacement de \vec{b}_{\perp} , on relâche les contraintes de phonons (élastiques) et de phasons (ordre chimique et topologique) en sorte que le mur de phasons disparaît et la dislocation devient parfaite. La manière la plus simple pour une dislocation vis est de prendre après relaxation un champ de phasons et de phonons isotropes autour de la ligne :

$$\vec{u}_{\parallel} = \vec{b}_{\parallel}\theta/2\pi, \quad \vec{u}_{\perp} = \vec{b}_{\perp}\theta/2\pi$$

Ainsi le tenseur des déformations $e_{i,j}$ n'a de composantes non nulles que selon θ, z choix étant de z le long du vecteur de Burgers \vec{b}_{\parallel} :

$$e_{\theta,z} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{r}\right)\frac{\partial u_z}{\partial \theta} = \frac{b_{\parallel}}{4\pi r}$$

Ainsi le champ tensoriel de déformation décroît en $1/r$ ainsi, en théorie d'élasticité linéaire, que le tenseur des contraintes σ ; soit, dans le système de coordonnées r, θ, z et dans cet ordre :

$$e = \frac{b_{\parallel}}{4\pi r} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \frac{\mu b_{\parallel}}{2\pi r} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

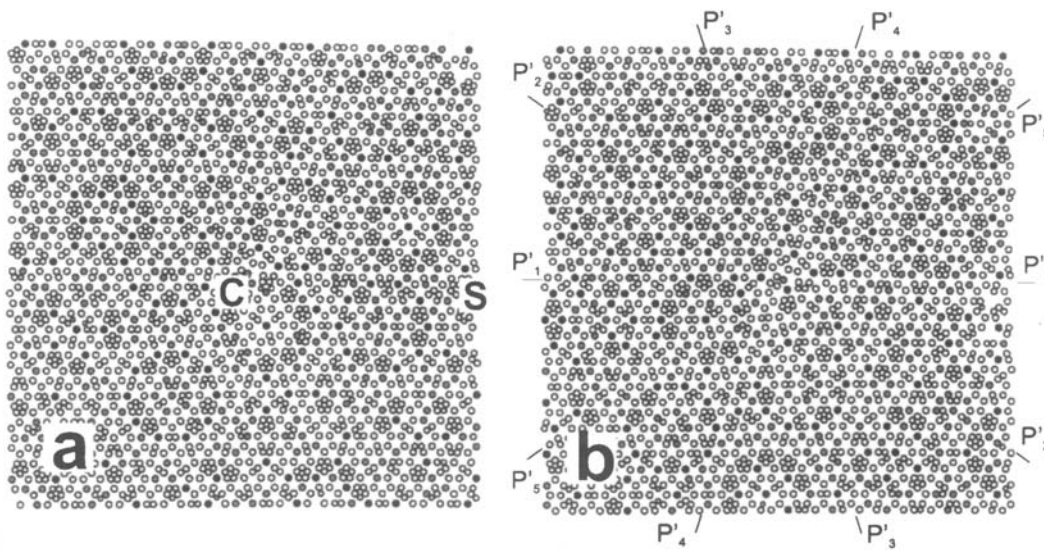


Fig. 1.16: Création en deux étapes d'une dislocation parfaite dans un quasicristal icosaédrique. Le processus de Volterra est d'abord effectué dans l'espace physique le long de CS (a) créant une faute de phases. Les lèvres de coupure sont déplacées le long de \mathbf{E}_\perp conduisant à une disparition de la faute donc à une dislocation parfaite (b). Cette simulation est issue de l'article [31].

1.7.3 Mouvement des dislocations

Les notions de glissement et de montée de dislocations sont directement transposables des cristaux aux quasicristaux.

Comme dans les cristaux ordinaires, le mouvement des dislocations dans les quasicristaux est dû à des forces issues des champs de contraintes. On définit la surface de glissement \mathcal{S} dans l'espace physique \mathbf{E}_{\parallel} comme la surface engendrée par la ligne de dislocation \vec{v}_{\parallel} dans l'espace physique et la composante \vec{b}_{\parallel} de son vecteur de Burgers \vec{B} :

$$\mathcal{S} = \vec{v}_{\parallel} \otimes \vec{b}_{\parallel}$$

Une dislocation *glisse* dans un quasicristal si son déplacement \vec{d} est dans \mathcal{S} . Au contraire, une dislocation avance par *montée pure* si son déplacement \vec{d} est perpendiculaire à \mathcal{S} . Le mouvement général d'une dislocation est une combinaison de ces deux modes.

L'analyse des propriétés géométriques des pavages [35] (voir par exemple figure 1.17) montre que la façon la plus naturelle de déplacer une dislocation est de procéder par annihilation/création de *worms* préservant ainsi les connexions des pavés entre eux de part et d'autre du *worm*. Ceci correspond à un processus de *montée*³. À l'inverse, si l'on effectue un glissement le long de la surface de coupe, on détruit le pavage en introduisant de nouveaux pavés n'appartenant pas aux pavés élémentaires.

Ainsi, le déplacement par montée agit sans destruction des pavés élémentaires alors que le glissement peut engendrer de profonds dommages sur le pavage lui-même. Ces raisons géométriques prèchent en faveur de la montée comme mouvement naturel des dislocations dans les quasicristaux icosaédriques. Plusieurs études [37, 38, 39], dont principalement celles de Daniel Caillard et Frédéric Mompou ont pu mettre en évidence expérimentalement le fait que les dislocations se déplacent en effet par montée comme l'illustre la figure 1.18, issue du travail de thèse de Frédéric Mompou, montrant une dislocation se déplaçant par montée. Le cliché (a) montre une dislocation se déplaçant dans un plan ternaire. Les contrastes et les extinctions de la ligne de dislocation obtenus en conditions bifaisceaux nous indiquent que le vecteur de Burgers est orienté selon la direction perpendi-

³outre la formation d'une faute de phase dans le plan de déplacement qu'on homogénéise ensuite par dispersion du mur de phases

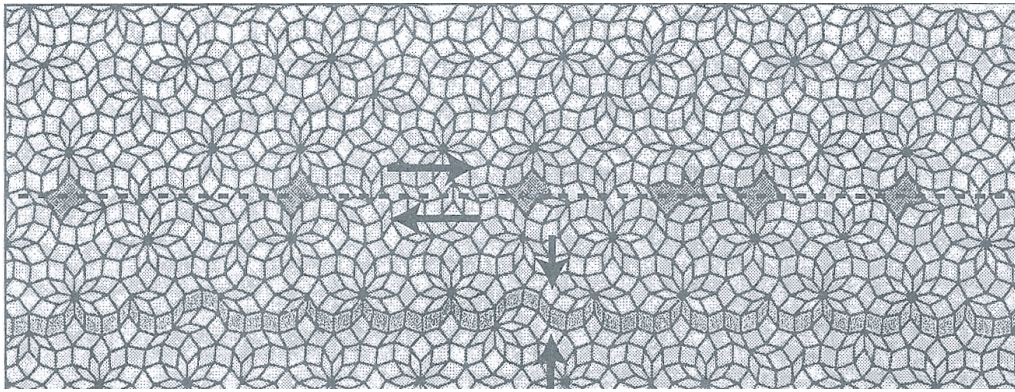


Fig. 1.17: *Processus de glissement (en haut) et processus de montée (en bas) dans un pavage de Penrose généralisé. La montée procède par annihilation/création de worms préservant les pavés élémentaires, alors que le glissement détruit ces pavés et introduit de nouveaux polygones.*

culaire au plan du mouvement. On peut donc conclure que cette dislocation se déplace par montée.

Sous l'effet d'une contrainte, à basse température, une dislocation parfaite se déplace en laissant derrière elle une faute de phase [40] : le vecteur de Burgers \vec{B} de la dislocation parfaite se décompose en une partie mobile rapide de vecteur \vec{b}_{\parallel} qui engendre derrière elle une faute de phase se terminant par une dislocation plus lente de vecteur de Burgers \vec{b}_{\perp} . À haute température, la faute de phase laissée dans le sillage de la dislocation s'estompe par dispersion des phases dans la structure par repavage et la dislocation récupère petit à petit sa composante \vec{b}_{\perp} . Finalement à haute température et à faible vitesse, cette dispersion est suffisamment rapide pour qu'on puisse considérer que la dislocation se déplace en restant parfaite.

1.8 Types de quasicristaux

Les premiers quasicristaux ont été obtenus par des techniques de trempe rapide d'alliage en fusion à base aluminium. D. Shechtman, mis en évidence la première phase quasicristalline dans un alliage d'Al-Mn, élaboré par la technique de *melt spinning*. La phase découverte était une phase primitive

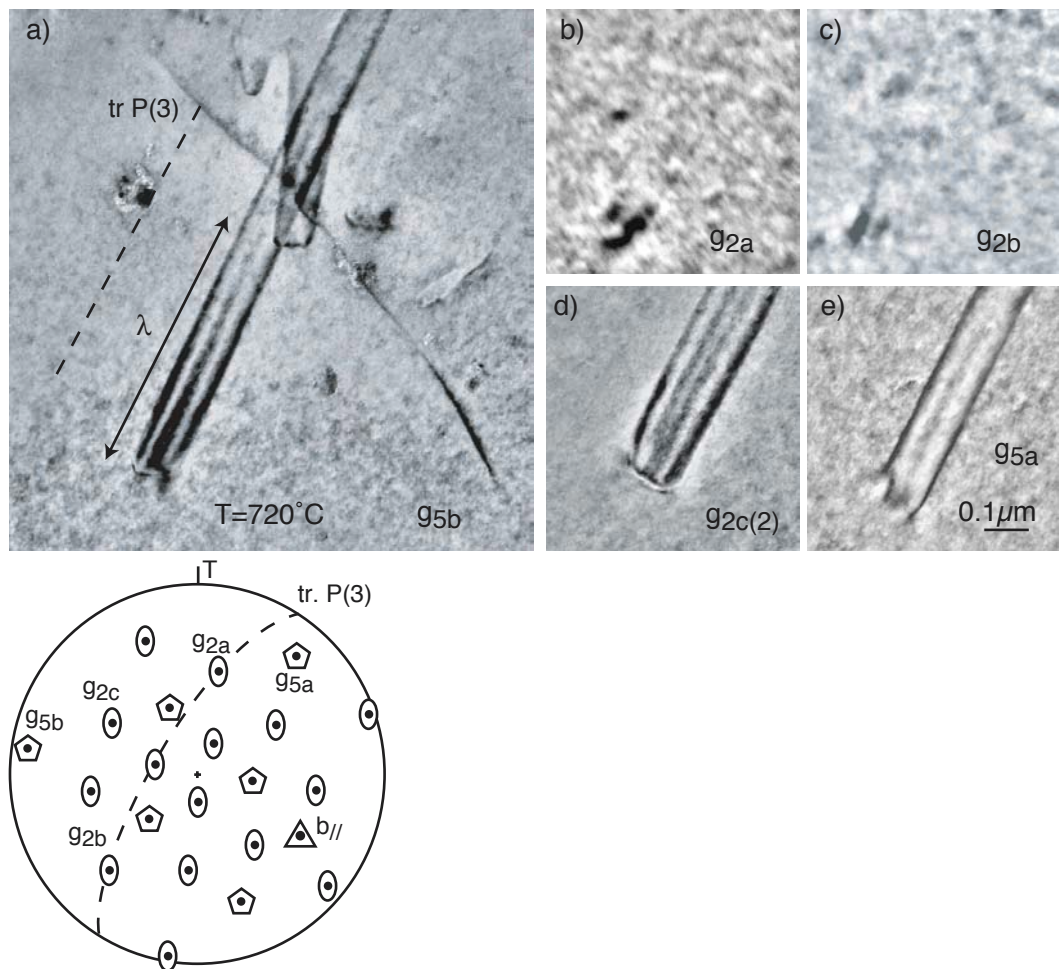


Fig. 1.18: Mise en évidence de la montée. La figure (a) montre une dislocation qui traîne derrière elle une faute de phases lors de son déplacement. Cette faute de phases est évanescence sur une longueur. Conditions de contraste correspondant (b-c) (Cette planche est extraite des travaux de Frédéric Momprou pendant sa thèse)

icosaédrique, puis suivirent les phases faces centrées icosaédriques⁴, décagonales⁵, et de façon très anecdotique, octogonales et dodécagonales (voir tableaux 1.2 et 1.3).

Structure	Symétrie	Quelques alliages
Icosaédrique (IQC) primitif (P) face centrées (F)	2, 3, 5	AlMn, AlLiCu, GaMgZn AlCuFe, AlCuRu, AlCuOs, AlPdMn, AlPdFe, AlPdRe, ZnMgRE* + un nouveau composé AlCuMnFe**
Décagonale (DQC)	2, 10	Voir Tab 1.3 + un nouveau composé AlCuMnFe**

Tab. 1.2: Structures de différents alliages quasicristallins. *RE : Terres rares (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), **AlCuFeMn : Nouveau quasicristal découvert pendant cette thèse : une phase icosaédrique métastable et une phase décagonale stable pour une composition proche de $Al_{66,08}Cu_{21,35}Mn_{8,29}Fe_{4,28}$. L'étude de ce composé est détaillée au chapitre 3

⁴Les alliages ayant une structure F nous intéressent plus particulièrement du fait du modèle générique développé au chapitre 2. De plus, un nouveau composé F-IQC a été obtenu proche de la composition $Al_{66,08}Cu_{21,35}Mn_{8,29}Fe_{4,28}$.

⁵A noter l'obtention d'un nouvel alliage décagonal obtenu proche de la composition $Al_{66,08}Cu_{21,35}Mn_{8,29}Fe_{4,28}$ après recuit.

1 Les Quasicristaux

Année de découverte	Composition	Périodicité le long de l'axe 10	Références
1988 [42]	d- $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$	4(8) Å	He, Zhang, Wu, Kuo (1988)
1989 [43]	d- $Al_{70}Ni_{15}Me_{15}$ ($Me = Co, Fe$)	4(8) Å	Tsai, Inoue, Masumoto (1989)
1989 [44]	d- $Al_{65}Cu_{15}Rh_{20}$	4(8,12) Å	Tsai, Inoue, Masumoto (1989)
1991 [45]	d- $Al_{70}Pd_{15}Mn_{15}$	12 Å	Beeli, Nissen, Robadey (1991)
1991 [46]	d- $Al_{75}Me_{10}Pd_{15}$ ($Me = Fe, Ru, Os$)	16 Å	Tsai, Inoue, Masumoto (1991)
1992 [47]	d- $Al_{72}Cu_{12}Cr_{16}$	37.8 Å	Okabe, Furihata, Morishita, Fujimori (1992)
1995 [48]	d- $Al_{70}Ni_{20}Rh_{10}$	4(8) Å	Tsai, Inoue, Masumoto (1995)
1997 [49]	d- $Ga_{33}Fe_{46}Cu_3Si_{18}$	12.5 Å	Ge, Kuo (1997)
	d- $Ga_{43}Co_{47}Cu_{10}$? Å	Ge, Kuo
	d- $Ga_{35}V_{47}Ni_6Si_{14}$? Å	Ge, Kuo
1997 [50]	d- $Al_{40}Mn_{25}Fe_{15}Ge_{20}$	12 Å	Yokoyama, Yamada, Fukaura, Sunada, Inoue, Note (1997)
1997 [51]	d- $Zn_{58}Mg_{40}Dy_2$	5.1 Å	Sato, Abe, Tsai (1997)
1997 [52]	d- $Al_{65}Cu_{20}Ir_{15}$	5.1 Å	Athanasiou (1997)
1998 [53]	d- $Zn_{58}Mg_{40}RE_2$ ($RE = Dy, Er, Ho,$ Lu, Tm, Y)	5.1 Å	Sato, Abe, Tsai (1998)
2000 [54]	d- $Al_{70}Ni_{20}Ru_{10}$	16.7 Å	Sun, Hiraga(2000)

Tab. 1.3: Table chronologique de la découverte des quasicristaux décagonaux stables. (*Z. Kristallogr.* (2004) 391-446 Walter Steurer)

2 Structure atomique des quasicristaux

Ce chapitre décrit un modèle atomique générique développé récemment au laboratoire [57].

Dans une première partie nous rappellerons le modèle géométrique simple proposé par A. Katz et D. Gratias [10, 11] il y a plusieurs années pour définir les positions des atomes indépendamment de leurs natures chimiques.

Dans la deuxième partie, nous développerons les aspects chimiques du modèle générique en décrivant les cellules issues de la décomposition des amas de type M .

Dans la troisième et dernière partie, nous étudierons la répartition atomique induite par ce modèle et les nouvelles compositions qu'il suggère.

2.1 Introduction

Comprendre les propriétés des défauts comme les dislocations dans les quasicristaux nécessite une bonne connaissance préalable des structures atomiques des matériaux eux-mêmes. C'est l'objet du présent chapitre qui expose un modèle fiable de structure atomique des phases icosaédriques de type F , i -AlPdMn et i -AlCuFe.

On se place dans le contexte — raisonnable au regard des expériences de diffraction — où les quasicristaux sont assimilables à des objets ordonnés à longues distances tant pour la position que la nature chimique des atomes. Le quasicristal réel est alors décrit à partir d'un modèle idéal déterministe, équivalent quasipériodique du cristal parfait de la cristallographie usuelle. Un défaut structural est ainsi un écart local à cette structure idéale parfaite.

2 Structure atomique des quasicristaux

Comme déjà mentionné dans le chapitre précédent, pour efficace qu'ils soient dans les calculs de diffraction, les modèles à base de surfaces atomiques sphériques sont inadaptés pour décrire les structures à l'échelle atomique des défauts en particulier des dislocations : ces modèles engendrent de nombreuses positions atomiques à courtes distances les unes des autres et créent des sauts de phases à grande distance d'apparence aléatoires.

Les modèles polyédraux très sophistiqués issus des processus d'affinement de données de diffraction utilisent quant à eux jusqu'à plusieurs centaines de paramètres ajustables avec, entre autres, de très nombreux taux d'occupations partiels. Cette intrinsèque complexité les rend très peu lisibles et mal adaptés à une description synthétique des propriétés structurales locales *simples* comme celles qui nous intéressent dans les dislocations.

Notre objectif est donc d'utiliser un modèle structural conjuguant simplicité et plausibilité, n'engendrant pas de courtes distances tout en conduisant à des spectres de diffraction en bon accord avec l'expérience.

L'expérience antérieure du laboratoire a montré que l'ossature engendrée par les trois surfaces atomiques globales proposées par Katz et Gratias [10, 11], que nous désignerons par le modèle KG par la suite, est un bon point de départ pour décrire la structure atomique des quasicristaux icosaédriques de type F . Ce modèle polyédral a pour avantage d'être simple, de ne présenter aucune courte distance interatomique et de répondre à la condition de fermeture des surfaces qui est le réquisit fondamental pour toute description raisonnable des populations de phases.

Cependant, le modèle KG, ne définit aucune décoration chimique spécifique et doit donc être adapté spécifiquement pour les cas des phases i -AlPdMn et i -AlCuFe. C'est ce travail qui vient d'être terminé au LEM en 2006 avec un modèle de décoration chimique [56], pour i -AlPdMn et une description unique [57] qui inclut les deux structures à la fois i -AlPdMn et i -AlCuFe, et que l'on va développer ci-dessous.

2.2 Le modèle chimique de *i*-AlPdMn et *i*-AlCuFe

Les premières investigations structurales par diffraction des rayons X ou d'électrons ont montré que les phases de type *i*-AlPdMn et *i*-AlCuFe peuvent être décrites dans un réseau 6D à faces centrées avec le groupe d'espace holoèdre $Fm\bar{3}5$ et qu'on doit voir comme une surstructure $F(2A)$ de paramètre $2A$ d'une structure hypothétique primitive $P(A)$ de paramètre A .

2.2.1 Genèse du modèle KG

Le groupe d'espace étant déterminé, une façon conventionnelle d'obtenir la position des atomes passe par l'étude de la fonction de Patterson ¹ qui permet ainsi de dresser la carte des distances inter-atomiques.

Construite sur les intensités expérimentales de *i*-AlPdMn et de *i*-AlCuFe, cette fonction révèle essentiellement deux distances interatomiques au sein de la maille de type $F(2A)$ correspondant à quatre positions possibles pour les surfaces atomiques. En indexant les positions par rapport à la maille primitive $P(A)$, on trouve les surfaces atomiques attachées aux sites suivants ² : $n = (0, 0, 0, 0, 0, 0)$, $n' = (1, 0, 0, 0, 0, 0)$ et $bc = 1/2(\bar{1}, 1, 1, 1, 1, \bar{1})$ et $bc' = 1/2(1, 1, 1, 1, 1, \bar{1})$.

Ces quatre sites sont des positions spéciales du groupe $Fm\bar{3}5$, tous de petits groupes $m\bar{3}5$. Les formes géométriques des surfaces atomiques dont elles sont les centres doivent donc avoir la symétrie de l'icosaèdre. Reproduites à partir des données expérimentales, ces surfaces atomiques ont des allures très approximatives de sphères plus ou moins déformées, mal définies compte-tenu de la très basse résolution intrinsèque des données

¹La fonction de Patterson $P(r)$ est la fonction d'auto-corrélation de la fonction densité. Elle s'obtient en effectuant la transformée inverse de Fourier à partir des *intensités* diffractées.

²La notation en sites n , bc et leurs homologues n' et bc' par translation unité du réseau $P(A)$ est malencontreuse : en effet, il eût été judicieux de réserver l'accentuation prime aux sites impairs c'est-à-dire ceux dont la somme des indices est un nombre impair. Le site bc a une somme impaire (1) comme n' alors que le bc' a une somme paire (2) comme le site n . Nous nous conformons à cette notation uniquement pour être en cohérence avec la littérature.

2 Structure atomique des quasicristaux

expérimentales dans \mathbf{E}_\perp .

Une modélisation s'impose à ce stade qui conduit aux deux modèles usuels :

- le modèle dit *sphérique* où les surfaces atomiques sont des sphères,
- les modèles polyédraux où elles sont des polyèdres ³.

Quelque soit le modèle, le choix des surfaces atomiques doit satisfaire les conditions suivantes :

- les symétries des surfaces atomiques doivent respecter la symétrie du matériau ; ici toutes les surfaces atomiques doivent être (au minimum) de symétrie $m\bar{3}5$;
- la densité théorique doit être aussi proche que possible de la densité mesurée expérimentalement ;
- la décoration chimique des surfaces atomiques doit conduire à des compositions chimiques proches de celles mesurées expérimentalement.

Le modèle sphérique le plus efficace est celui proposé par Boudard *et al.* [66] pour décrire la structure atomique de *i*-AlPdMn. Des sphères de rayons ajustables sont centrées sur les quatre sites précités. Le modèle donne de bons résultats en ce qui concerne les clichés de diffraction, la densité, et la composition chimique. D'une façon générale, ce modèle peu gourmand en temps de calcul permet d'obtenir très rapidement des solutions approchées à beaucoup de problèmes de calculs globaux de diffraction. C'est pour cette raison qu'il est implémenté (par défaut) dans le code de notre programme ⁴ avec des sphères et calottes sphériques associées aux espèces chimiques définies au tableau 2.1. Son plus gros problème est la création de positions atomiques à des distances très courtes les unes des autres et inacceptables physiquement (environ 14% des atomes d'après Nataliya Shramchenko [59]). Il est de fait inadéquat pour décrire les déplacements atomiques (sauts de phases) en présence du champ de déplacement engendré par une dislocation.

A l'opposé de ce modèle simple, figurent les modèles issus des affinements de spectre de rayons X monograinés au premier rang desquels ceux de Ya-

³Dans ce dernier cas, la définition des polyèdres passe nécessairement par la prise en compte de contraintes additionnelles issues d'arguments basés sur les propriétés physiques supposées du matériau comme on le verra plus loin.

⁴Par rapport au modèle original, une légère modification a été apportée au modèle de Boudard, dans le but de conserver la densité du quasicristal : le site bc' est laissé vacant.

2.2 Le modèle chimique de *i*-AlPdMn et *i*-AlCuFe

n	sphère Mn coque Al	$R = 0,52$ $R_{min} = 0,52, R_{max} = 1,64$
n'	sphère Mn coque Pd coque Al	$R = 0,83$ $R_{min} = 0,83, R_{max} = 1,26$ $R_{min} = 1,26, R_{max} = 1,55$
bc	sphère Pd	$R = 0,71$

Tab. 2.1: *Modèle sphérique de Boudard et al. [66] pour *i*-AlPdMn. Le site bc' est vacant. Les rayons des sphères sont exprimés en unité A .*

mamoto [15, 16]. Il est constitué de surfaces atomiques de formes complexes (voir figure 2.1) sur les quatre différents sites n , n' , bc et bc' et une petite surface supplémentaire sur les demi-arêtes de l'hypercube. Les surfaces atomiques sont ensuite découpées en cellules chimiques, chacune munie d'un taux d'occupation variable selon la nature des atomes. L'ensemble des variables d'ajustement représente plusieurs centaines de paramètres. Après affinement par moindres carrés, presque toutes les cellules chimiques présentent des taux d'occupation fractionnaires. On obtient ainsi un modèle très performant quant au calcul des intensités de diffraction, mais très difficile à utiliser quant à l'interprétation physique des propriétés structurales locales.

Tout ceci vient expliquer la démarche suivie par Katz et Gratias dans la recherche de structures atomiques plausibles : le point est moins de rendre compte des données de diffraction sur plusieurs milliers de réflexions que de construire un édifice cohérent permettant d'appréhender la structure atomique des quasicristaux à partir de quelques lois simples de physique. Le modèle KG repose sur un petit nombre de contraintes géométriques pour le choix des surfaces atomiques :

- on suppose que la structure quasipériodique est un état fondamental possible d'un Hamiltonien avec des interactions atomiques de portée *finie* : elle doit pouvoir être décrite (sauf état dégénéré accidentel) de façon déterministe et des règles locales d'empilement doivent exister ;
- les bords des surfaces atomiques sont localisés en des points dont les projections dans \mathbf{E}_{\parallel} sont proches voisines, doivent se projeter dans \mathbf{E}_{\perp} en se superposant afin d'assurer que les sauts atomiques se font sur des courtes ou très courtes distances (condition de fermeture des surfaces atomiques).

A. Katz a montré que l'existence de règles locales et la fermeture des

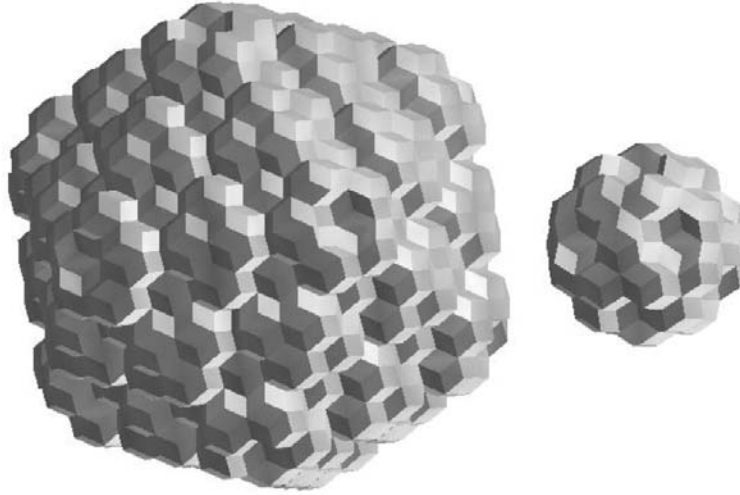


Fig. 2.1: Les surfaces atomiques n et bc utilisées dans le modèle de Yamamoto [15, 16]. Ces surfaces sont construites par accréation des domaines d'existence (petits triacontaèdres visibles sur les images) engendrant le pavage de Penrose tridimensionnel primitif inflaté en τ^3 par rapport au pavage canonique.

surfaces atomiques sont satisfaites lorsque les bords des surfaces correspondent à des (hyper) plans de bas indices de Miller et indéformables par raison de symétrie. Dans le cas de la structure icosaédrique, ceci n'est réalisable qu'avec des plans miroirs du groupe de l'icosaèdre. En conséquence les surfaces atomiques les plus simples susceptibles d'engendrer des règles locales sont des polyèdres de \mathbf{E}_\perp bordés par des plans miroirs de l'icosaèdre. Le polyèdre archétypal construit sur des plans miroirs est le triacontaèdre.

Ces contraintes géométriques, règles locales et condition de fermeture, sont les traductions géométriques de certaines propriétés physiques imposées d'emblée aux modèles. Le non-recouvrement des surfaces atomiques permet d'éviter la création de distances interatomiques trop courtes pour être acceptables physiquement. Les règles locales supposent implicitement l'existence d'un Hamiltonien de portée *finie* pour lequel la structure obtenue est l'état fondamental. Enfin la condition de fermeture assure que les phasons procèdent par sauts d'atomes à courte ou très courte distance, ce qui permet la diffusion facile des phasons et donc la possibilité de restaurer un état quasicristallin (presque) parfait par diffusion des atomes au sein du solide.

2.2 Le modèle chimique de *i*-AlPdMn et *i*-AlCuFe

Le modèle KG résulte de toutes ces considérations. Les surfaces atomiques sont des polyèdres obtenus par union ou intersection de 8 polyèdres (parmi les 15 de la stellation des plans miroirs) commensurables avec le \mathbb{Z} -module engendré par le réseau 6D projeté dans \mathbf{E}_\perp (c'est à dire déduits les uns des autres par un facteur d'échelle de la forme $(a + b\tau)/d$ où a , b et d sont des entiers).

Avec l'aide de ces huit polyèdres de base, le modèle KG est basé sur trois surfaces atomiques épousant les contours des fonctions de Patterson en respectant des règles locales et assurant la fermeture des surfaces.

Nous définissons l'échelle de volume dans \mathbf{E}_\perp en posant égal à $1 + 2\tau$ le volume du triacontaèdre engendrant le pavage 3D canonique primitif de Penrose. A partir de quoi, nous définissons les surfaces du modèle KG (voir figure 2.3) par :

1. Un triacontaèdre de volume $5 + 8\tau$ localisé aux nœuds pairs $n = (0, 0, 0, 0, 0, 0)$.
2. Un même triacontaèdre tronqué suivant l'axe 5 de volume $5 + 6\tau$ localisé aux nœuds impairs $n' = (1, 0, 0, 0, 0, 0)$.
3. Un petit triacontaèdre de volume 1 localisé aux positions corps centrés impaires $bc = (\bar{1}, 1, 1, 1, 1, \bar{1})/2$.

On observe que pour des raisons stériques, le quatrième emplacement bc' doit être vacant.

Les traces de ces polyèdres dans les plans 2D rationnels correspondant aux directions deux, trois et cinq sont des segments parallèles à \mathbf{E}_\perp , représentés sur la Figure 2.4. On constate que la disposition des surfaces atomiques respecte le fait que leurs projections dans \mathbf{E}_\perp ne s'intersectent pas pour les surfaces trop proches. Les segments horizontaux aident l'oeil à suivre la propriété de fermeture des surfaces.

Les premières décorations chimiques de la phase *i*-AlPdMn utilisant ce modèle donnaient de très bons résultats en ce qui concernaient la densité, la composition chimique, et l'allure qualitative des intensités de diffraction [61] .

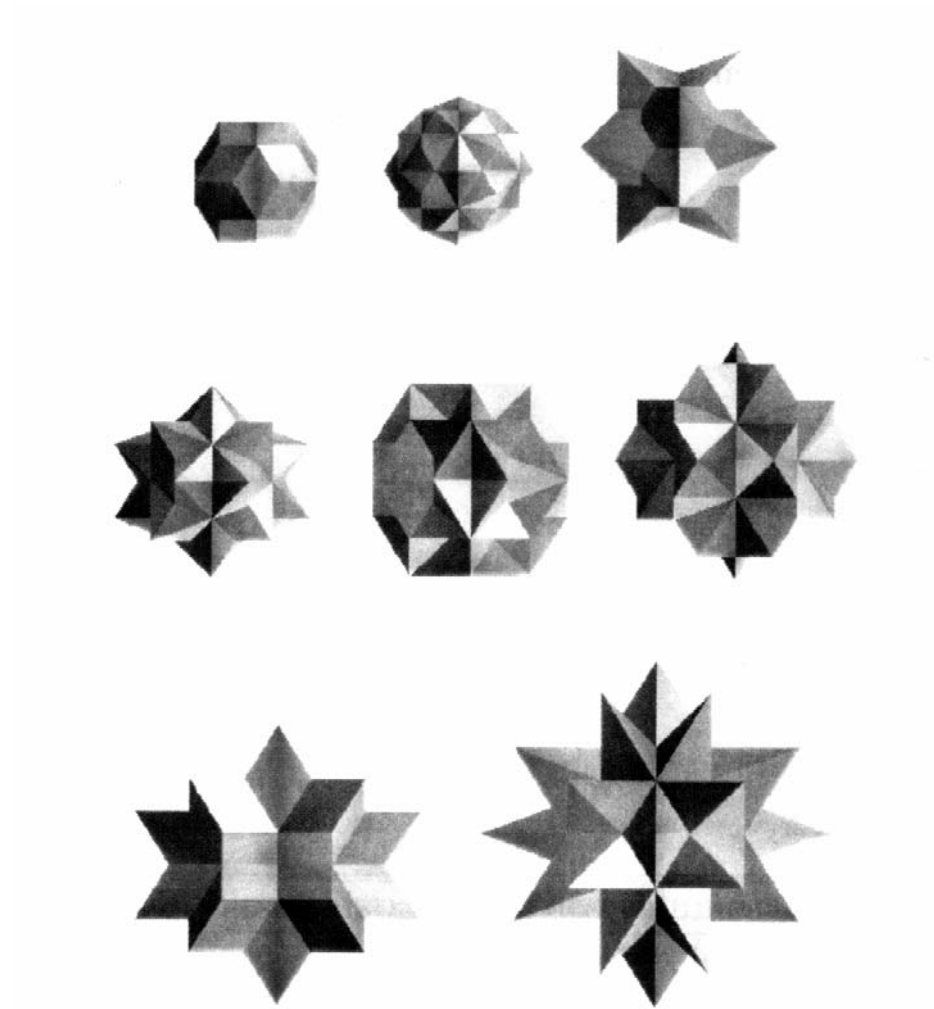


Fig. 2.2: Les huit polyèdres [58] bornés par des plans miroirs obtenus par la stellation du triacontaèdre. Ces huit polyèdres permettent de construire des surfaces atomiques polyédriques respectant les règles locales des phases icosaédriques.

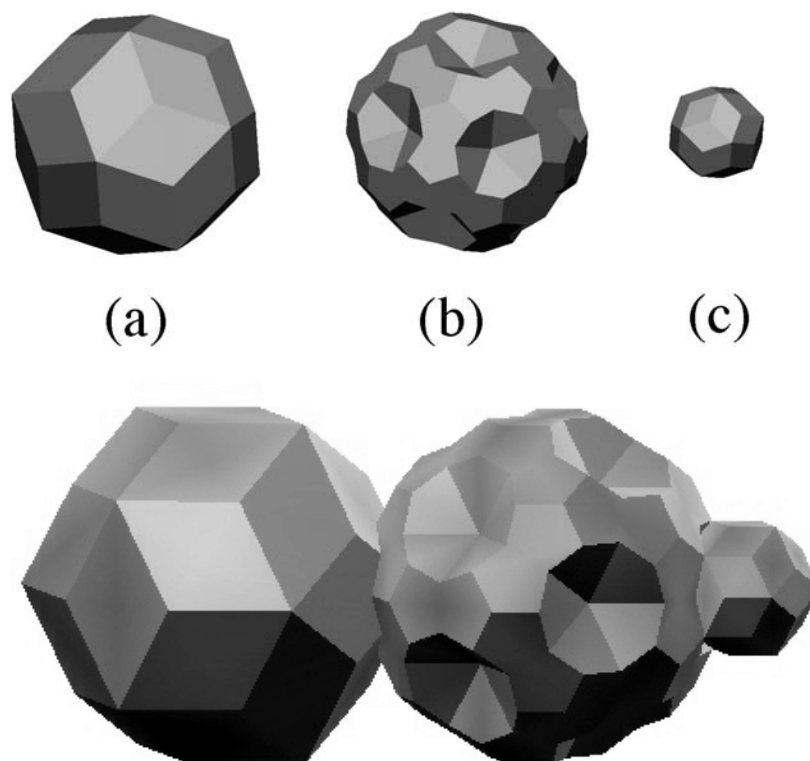


Fig. 2.3: Les trois surfaces atomiques du modèle KG représentées dans l'espace perpendiculaire : a) un grand triacontaèdre T_n de volume $5 + 8\tau$ situé en $n = (0, 0, 0, 0, 0, 0)$, b) le même triacontaèdre T_n tronqué selon les axes 5, de volume $5 + 6\tau$, situé en $n' = (1, 0, 0, 0, 0, 0)$, c) un petit triacontaèdre T_{bc} de volume 1 est situé en $bc = 1/2(\bar{1}, 1, 1, 1, 1, \bar{1})$. Le volume total de ces surfaces atomiques est de $11 + 14\tau$. En bas, les trois surfaces projetées ensemble dans \mathbf{E}_\perp à partir de sites dont les projections dans \mathbf{E}_\parallel forment des courtes distances : les bords des surfaces se juxtaposent sans intersection montrant l'absence de courtes distances et le respect de la condition de fermeture.

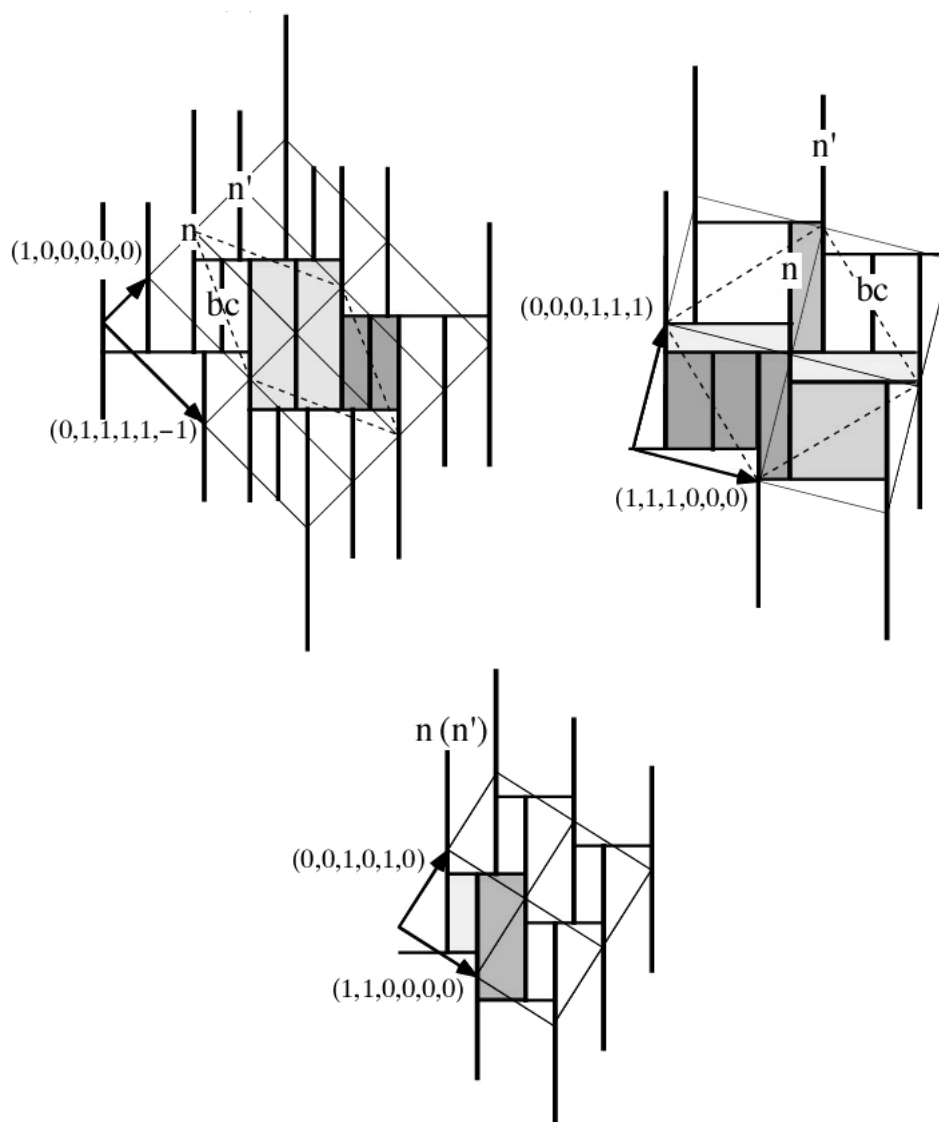


Fig. 2.4: Représentation des coupes rationnelles 2D de la structure à 6D du modèle KG selon les plans cinq, trois et deux, sous-tendus par les composantes dans E_{\parallel} (horizontale) et E_{\perp} (verticale) des directions concernées. Les traces des trois polyèdres représentant les surfaces atomiques sont les segments en gras parallèles à E_{\perp} [61].

2.2 Le modèle chimique de *i*-AlPdMn et *i*-AlCuFe

C'est la rigueur physique avec laquelle sont obtenues la forme et la position des surfaces atomiques qui fait du squelette du modèle KG un bon candidat permettant d'espérer l'obtention d'un modèle archétype idéal pour les quasicristaux icosaédriques de type F comme *i*-AlPdMn et *i*-AlCuFe.

L'idée d'écrire ces deux structures à l'aide d'un même modèle n'est pas récente. En 1996, V. Elser [18] proposa une première décoration chimique du squelette du modèle KG pour les deux phases icosaédriques *i*-AlPdMn et *i*-AlCuFe. Pour cela, il fabriqua un modèle basé sur la décomposition des surfaces par les amas *B*, qui sera discutée plus loin, en considérant les deux composés comme isomorphes par les substitutions Pd / Cu et Mn / Fe. Cependant, pour satisfaire les stœchiométries différentes des deux alliages, il est nécessaire d'introduire des taux d'occupations partiels dans le modèle.

2.2.2 Les amas atomiques du modèle KG

La simplicité relative des surfaces atomiques du modèle KG se retrouve dans l'ossature quasipériodique dans $\mathbf{E}_{||}$ à laquelle il donne naissance .

Ainsi qu'on va le voir, près de 95% des atomes du modèle appartiennent à l'un ou/et l'autre de deux types d'amas atomiques ⁵ de 50 et 33 atomes, montrés figure 2.5. Ces amas sont réminiscents d'amas atomiques identifiés dans des phases intermétalliques, appelés respectivement amas de Bergman [27] et amas de Mackay [28].

2.2.3 Amas de type Bergman

L'amas de Bergman est un amas de symétrie icosaédrique exacte. Il a été découvert la première fois dans les alliages Al₄₉Mg₃₂ et Zn₄₉Mg₃₂ par Bergman *et al.* [27]. Le même type d'amas a ensuite été observé par Audier *et al.* [62] dans une phase *bcc* R-Al₅CuLi₃. Il est alors constitué des couches suivantes décrites de la plus interne à la plus périphérique :

⁵Dans ce mémoire, d'essence purement géométrique, le terme d'amas atomiques fait référence à un ensemble compact d'atomes qu'on rassemble pour des raisons géométriques de symétrie et de compacité, et qui se répète de façon uniforme avec une grande fréquence dans le matériau. Aucun argument n'est avancé ici qui suggérerait que chacun de ces amas possède une stabilité propre allant en faveur d'une stabilisation énergétique globale de la phase icosaédrique.

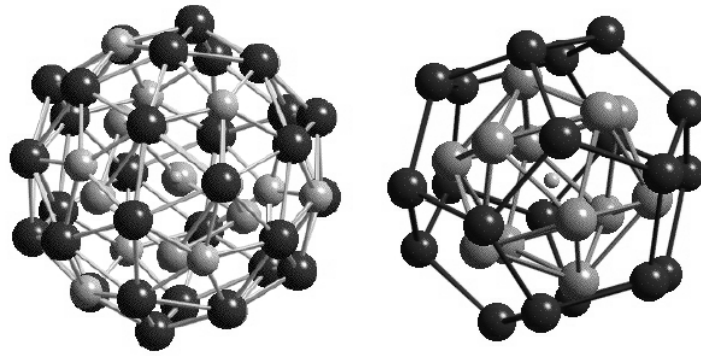


Fig. 2.5: Les deux types d'amas atomiques principaux engendrés par le modèle KG : à gauche l'amas $M(M')$ comprenant 50 atomes similaires à l'amas de Mackay; à droite l'amas $B(B')$ de 33 atomes, similaire à celui de Bergman. Il est constitué d'un centre entouré d'un icosaèdre (bleu gris), puis d'un dodécaèdre (rouge). L'amas $M(M')$, similaire à celui de Mackay, est composé de 50 atomes : un atome central (petit rose), entouré par une première couche composée d'un dodécaèdre partiellement occupé (7 atomes sur 20) (gris), 12 atomes répartis sur les sommets d'un icosaèdre (rose) et enfin 30 atomes répartis sur les sommets d'un icosidodécaèdre (bleu).

- 12 atomes aux sommets d'un icosaèdre de rayon 0.248 nm ;
- 20 atomes aux sommets d'un dodécaèdre de rayon 0.45 nm ;
- 12 atomes aux sommets d'un icosaèdre de rayon 0.493 nm ;
- 60 atomes aux sommets d'un icosaèdre de rayon 0.678 nm déformé ;
- 20 atomes aux sommets d'un dodécaèdre de rayon 0.726 nm ;
- 12 atomes aux sommets d'un icosaèdre de rayon 0.84 nm ;

L'amas $B(B')$ dont il est question ici est constitué des deux premières couches du précédent. Cet amas peut posséder un atome en son centre. Celui-ci est entouré d'une première couche de 12 atomes répartis sur les sommets d'un icosaèdre, suivie d'une deuxième couche de 20 atomes répartis sur les sommets d'un dodécaèdre (voir Figure 2.5).

Les centres des amas B sont engendrés par la surface atomique T_{bc} localisée en bc . Des amas équivalents notés B' existent avec une lacune au centre. La surface atomique (virtuelle car l'espèce chimique correspondante est ici une lacune) engendrant ces centres de B' est le même polyèdre T_{bc} mais localisé en bc' .

2.2 Le modèle chimique de *i*-AlPdMn et *i*-AlCuFe

Origine choisie en bc , on remarque que les sites premiers et seconds voisins effectivement occupés correspondent à respectivement T_n selon les directions 5 et $T_{n'}$ selon les directions 3. Projetées simultanément dans \mathbf{E}_\perp , les deux polyèdres T_n et $T_{n'}$ contiennent le polyèdre T_{bc} . En d'autres termes, toute coupe parallèle à \mathbf{E}_\parallel qui intersecte T_{bc} , intersecte *nécessairement* 12 polyèdres T_n et 20 polyèdres $T_{n'}$ correspondant respectivement à 12 atomes sur les sommets d'un icosaèdre et 20 atomes sur ceux d'un dodécaèdre. Tout atome issu d'une surface T_{bc} est centre d'un amas de 32 autres atomes répartis sur un icosaèdre et un dodécaèdre. Le rayon de l'icosaèdre vaut 0.282 nm (0.275 nm) pour AlPdMn (AlCuFe); celui du dodécaèdre 0.415 nm (0.406 nm) pour AlPdMn (AlCuFe).

L'analyse des projections des surfaces atomiques dans \mathbf{E}_\perp permet de déduire de nombreuses propriétés géométriques des amas.

Ainsi, choisissant l'un quelconque des T_n engendrant les atomes de l'icosaèdre d'un amas B , on peut projeter le T_{bc} correspondant au centre du B et les 11 autres obtenus par symétrie autour de n (voir tableaux 2.2 et 2.3). On constate alors que ces 12 polyèdres T_{bc} sont adjacents selon des faces mais n'ont pas d'intersection 3D. On en conclut que les atomes des icosaèdres des amas B appartiennent à un et un seul amas B . Le même raisonnement fait à partir de l'un des polyèdres $T_{n'}$ montre que les 20 projections de T_{bc} dans $T_{n'}$ s'intersectent deux à deux. Il existe donc des sommets du dodécaèdre extérieur qui sont communs à 2 amas de type B . On montre en outre que ces connexions vont par deux, c'est à dire que les amas B adjacents partagent une même arête dodécaédrique.

Cellules	Volume	Volume % total	Coque	Nombre de B
T_n				
C_0	$-7 + 8\tau$	17.6637	-	0
C_1	12	35.6586	icosaèdre	1
$T_{n'}$				
C'_0	$-15 + 10\tau$	3.5074	-	0
C'_1	$20 - 8\tau$	20.9664	dodécaèdre	1
C'_3	4τ	19.2323	dodécaèdre	2

Tab. 2.2: Décomposition détaillée de T_n et $T_{n'}$ par T_{bc} pour l'amas de Bergman B .

2 Structure atomique des quasicristaux

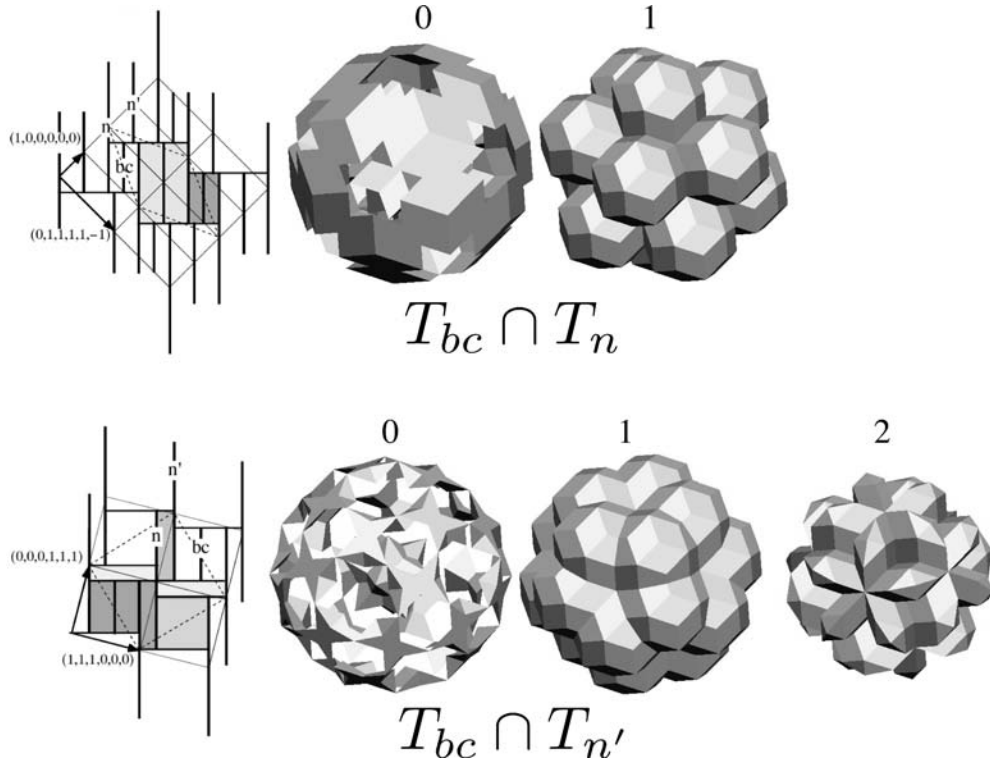


Fig. 2.6: Décomposition en cellules des surfaces atomiques T_n et $T_{n'}$ par le polyèdre T_{bc} . On a regroupé les cellules de T_n et $T_{n'}$ engendrant des sites qui appartiennent à un même nombre $(0,1,2)$ d'amas de type B .

Cellules	Volume	Volume % total KG	Coque	Nombre de B'
T_n				
C_0	$-18 + 12\tau$	24.61	-	0
C_1^1	3	39.32	icosaèdre interne	1
C_1^2	$20 - 8\tau$	36.07	dodécaèdre	1
C_2	4τ	36.07	dodécaèdre	2
$T_{n'}$				
C'_0	$-4 + 6\tau$	3.5074	-	0
C'_1	9	20.9664	icosaèdre externe	1

Tab. 2.3: Décomposition détaillée de T_n et $T_{n'}$ par T_{bc} pour l'amas de Bergman B' .

Cette construction concernant l'amas B est transposable intégralement à l'amas B' centré en bc' , par exemple $(1, 1, 1, 1, 1, \bar{1})/2$. Utilisant le même triacontaèdre qu'en bc associé à l'espèce chimique *lacune*, on obtient un amas de 32 atomes ayant un centre vide, une première couche composée de trois atomes aux sommets d'un icosaèdre de rayon 0.1742 nm (0.1706) pour *i*-AlPdMn (*i*-AlCuFe), complétée d'une seconde couche de 9 atomes sur 12 d'un icosaèdre τ fois plus grand que le précédent soit un rayon de 0.2819 nm (0.2760 nm) puis à l'extérieur une couche de 20 atomes sur les sommets d'un dodécaèdre de rayon 0.4154 nm (0.4066 nm).

En additionnant toutes les contributions atomiques aux amas B des différentes cellules, on constate que 78.83% des atomes d'un quasicristal icosaédrique de type F appartiennent à au moins un de ces amas. C'est dire le rôle très important qu'ils jouent dans l'analyse de l'ordre des structures icosaédriques de type F comme *i*-AlPdMn et *i*-AlCuFe.

2.2.4 Amas de type Mackay

L'amas de Mackay [28] est lui aussi un amas de symétrie icosaédrique. Il a été découvert par Cooper et Robinson [63] dans la phase α -AlMnSi. Cet amas est constitué des couches suivantes :

- 12 atomes aux sommets d'un icosaèdre de rayon 0.243 nm ;
- 30 atomes aux sommets d'un icosidodécaèdre de rayon 0.47 nm ;
- 12 atomes aux sommets d'un icosaèdre de rayon 0.487 nm ;
- 60 atomes aux sommets d'un rhombicosidodécaèdre de rayon 0.672 nm ;
- 12 atomes aux sommets d'un icosaèdre de rayon 0.733 nm ;

Nous désignerons, par similitude, amas M (M') les amas de 50 atomes, proches de ceux de Mackay, constitués des couches suivantes (voir figure 2.5) :

- un atome central,
- 7 atomes aux sommets d'un dodécaèdre de rayon 0.2513 nm ;
- 12 atomes aux sommets d'un icosaèdre de rayon 0.4465 nm ;
- 30 atomes aux sommets d'un icosidodécaèdre de rayon 0.4695 nm.

En effectuant le même raisonnement que pour les amas B , on peut obtenir la décomposition en cellules selon leurs environnements locaux, des amas de type $M(M')$. Il suffit pour cela de remplacer le T_{bc} , générateur

2 Structure atomique des quasicristaux

des centres d'amas $B(B')$ localisé en $bc(\cdot)$, par le polyèdre générateur des centres des amas $M(M')$ qui sont des petits triacontaèdres de volume $2\tau-3$. Il reste ensuite à projeter cette surface atomique noyau sur les surfaces atomiques l'entourant. Le résultat de cette décomposition est donné dans la figure 2.7 et le tableau 2.4.

Cellules	Volume	% at. totale	Configuration
(a)	$-71 + 44\tau$	0.575	centre M
(b)	$68 - 42\tau$	0.126	centre M et ico. M'
(c)	$-444 + 276\tau$	7.66	ico. M'
(d)	$340 - 210\tau$	0.633	ico. M' et icosi. M
(e)	$-770 + 480\tau$	19.781	icosi. M
(f)	$340 - 210\tau$	0.633	icosi. M et dodéca. partiel M'
(g)	$-361 + 224\tau$	4.28	dodéca. partiel M'
Total M, M'	$-898 + 562\tau$	33.683	
(n)	$903 - 554\tau$	19.64	-
(n')	$903 - 556\tau$	10.02	-
(bc)	1	2.972	-

Tab. 2.4: *Décomposition en cellule de T_n en amas M et M' . La décomposition en cellule de $T_{n'}$ est identique à celle-ci à condition d'invertir les symboles M en M' . Les cellules (b), (d) et (f) définissent les sites atomiques qui sont communs aux deux types d'amas alors que les cellules (a), (c), (e) et (g) définissent ceux qui sont propres à l'un seulement d'entre eux.*

La fraction d'atomes appartenant aux amas $M(M')$ est de 35,07%, tandis que la fraction d'atomes appartenant simultanément aux amas M et M' est seulement de 2,78%.

C'est à partir de ces 7 cellules (a)–(g) que nous allons construire le modèle générique qui va nous servir à définir les structures atomiques des phases i -AlPdMn et i -AlCuFe.

2.3 Modèle générique des phases icosaédriques de type F

Plusieurs modèles utilisant la décomposition en amas ont déjà été proposés par le passé. Tous se basaient sur l'idée que compte-tenu de leurs fréquences élevées, il fallait minimiser le nombre de configurations chimiques

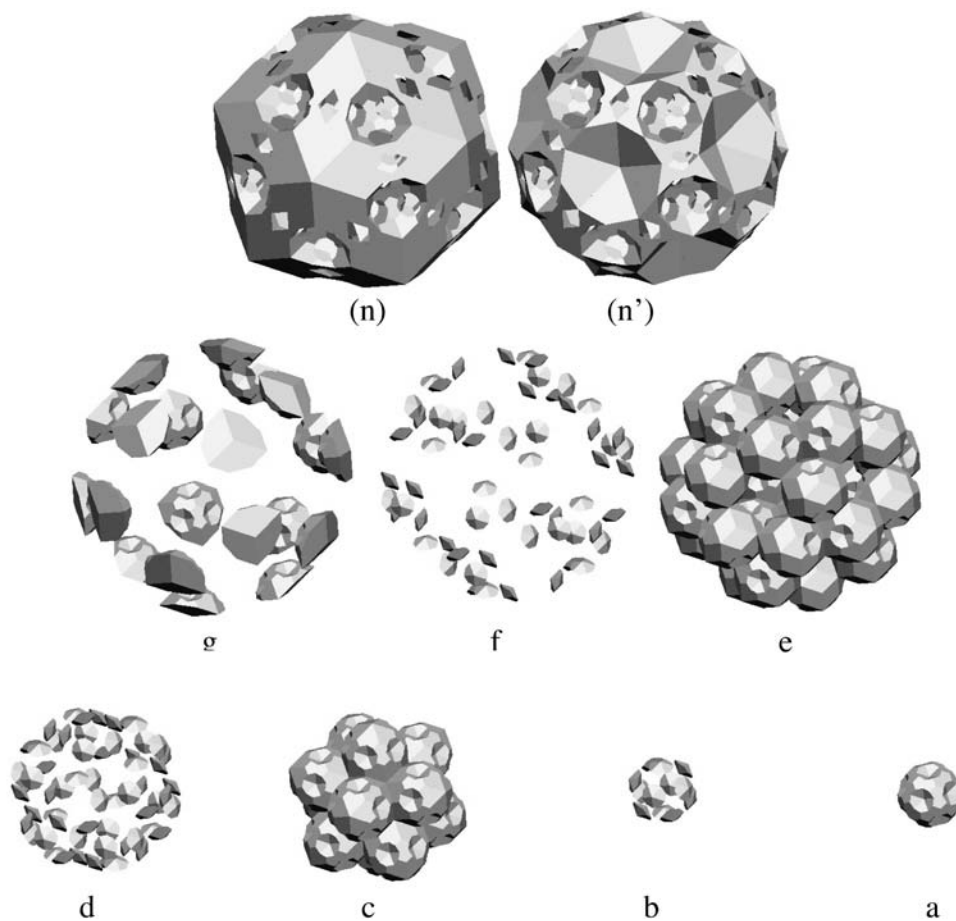


Fig. 2.7: Décomposition en cellules de T_n et $T_{n'}$ pour les amas $M(M')$. Les cellules $1(n)$ et $1(n')$ représentent les atomes engendrés par T_n et $T_{n'}$ qui ne font pas partie d'un amas M respectivement M' . Les 7 cellules notées de a à g correspondent aux 7 types d'environnements différents des atomes des amas M et M' dont les détails sont fournis dans le tableau 2.4. Les lignes (n) et (n') désignent les zones des surfaces atomiques n et n' qui engendrent des atomes n'appartenant pas aux amas M ou M' .

2 Structure atomique des quasicristaux

possibles d'amas $B(B')$. C'est cette approche qu'utilisaient les modèles proposés par Cornier-Quiquandon *et al.* pour i -AlCuFe et par Shramchenko [59] pour i -AlPdMn. Ces deux modèles donnent de bons résultats en ce qui concerne la composition chimique, la densité et les spectres de diffraction mais diffèrent trop l'un de l'autre pour permettre une recherche unifiée synthétique de deux composés.

La solution proposée ici provient d'une décomposition en cellules chimiques engendrée par les amas M et M' (qui représentent à eux deux près de 70% des atomes de la structure atomique). Contrairement aux amas B et B' , substantiellement différents, les amas M et M' ont une architecture parfaitement identique. Il est donc *à priori* plus simple de minimiser le nombre de configurations chimiques d'amas $M(M')$ que celles d'amas $B(B')$. La supposition que le rôle des amas $M(M')$ puisse prendre le pas sur celui des amas $B(B')$ dans l'organisation de l'ordre chimique de la phase F -icosaédrique, est plausible et mérite examen. Le modèle générique que nous allons décrire est donc basé sur **la minimisation du nombre de configurations chimiques d'amas M et M'** .

Une première proposition de modèle de décomposition chimique a été obtenue pour l'alliage i -AlPdMn et a été présentée au congrès international de AMES [56]. Ce modèle a inspiré la décomposition proposée ensuite pour i -AlCuFe dont les détails sont exposés dans un article récent [57].

Comme il a été remarqué plus haut, les 4 cellules a, c, e, g sont associées chacune à une configuration propre à l'un des types d'amas M ou M' tandis que les cellules b, d, f génèrent des sites atomiques communs aux deux ⁶ modèles. Il est donc nécessaire pour ces dernières de faire un choix dans la distribution chimique dans leurs regroupements ⁷.

Le choix retenu est le suivant ⁸ ;

1. Les cellules (a) et (b) sont regroupées sur n et sur n' en une seule cel-

⁶ce qui prouve qu'il est impossible, dans ces modèles, d'obtenir moins de deux configurations chimiques différentes avec plus d'un élément chimique sur les $M(M')$.

⁷Si l'on souhaitait introduire des facteurs partiels d'occupation comme paramètres ajustables, ces trois cellules constitueraient le choix le plus évident.

⁸Ce choix arbitraire concernant les cellules de faible volume (b) (d) et (f) correspond à des intersections de cellules majeures et que l'on peut regrouper tantôt avec l'une tantôt avec l'autre. Son implication sur la structure atomique globale est extrêmement faible (0,57% de la composition chimique totale).

2.3 Modèle générique des phases icosaédriques de type F

lule chimique de sorte que tous les centres des amas M sont occupés par une espèce chimique donnée et tous les centres des amas M' par une autre. Dans la pratique, cette cellule est occupée par la même espèce chimique que l'ensemble de T_n ou de $T_{n'}$ de sorte qu'elle est fondue dans ces grandes surfaces.

2. Les cellules (c) et (d) forment la cellule notée $\alpha = c + d$ qui engendre les sites des icosaèdres extérieurs ⁹ des amas M pour la cellule α localisée dans $T_{n'}$ et des amas M' pour celle localisée dans T_n .
3. Les cellules (d) , (e) et (f) forment une cellule notée $\beta = d + e + f$ qui engendre la totalité des sites des icosidodécaèdres extérieurs des amas M pour la cellule β localisée en n et des amas M' pour celle localisée en n' . On observe qu'il est impossible de localiser β et α simultanément sur un même nœud puisqu'ils ont en commun la cellule qu'il faudrait différencier de l'un et l'autre.
4. La dernière cellule est la cellule (g) qu'on notera $\gamma = g$. Elle engendre les sites partiels $(7/20)$ du dodécaèdre interne ¹⁰ pour les amas M lorsque γ est localisée sur n' ou M' si elle est localisée sur n .

Les trois cellules α , β et γ suffisent à elles seules pour décrire simultanément les structures chimiques de i -AlPdMn et i -AlCuFe.

En notant les compositions expérimentales optimales pour i -AlPdMn [64] et pour i -AlCuFe [65], respectivement $\text{Al}_{70.3}\text{Pd}_{21.4}\text{Mn}_{8.3}$ et $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, on constate que les différences de composition entre les deux alliages sont très proches d'un multiple entier de la fraction atomique engendrée par la cellule $\gamma = 4, 28\%$. En effet, $\Delta C_{\text{Al}} = 2C\gamma$, $C_{\text{Fe}} - C_{\text{Mn}} = C\gamma$, $C_{\text{Cu}} - C_{\text{Pd}} = C\gamma$.

Ceci nous incite à penser que la décoration chimique la plus naturelle consiste à distribuer une cellule α sur n , une cellule β sur n' , et une cellule γ sur chacun des nœuds n et n' . Ce modèle est présenté sur la figure 2.8 et dans le tableau 2.5. On y effectue la distribution chimique suivante :

1. i -AlPdMn : la cellule n est occupée par Al à l'exception de la cellule α occupée par Mn ; la cellule n' est du Pd à l'exception des cellules β et γ qui sont occupées par Al ; la cellule bc est occupée par Pd.

⁹à l'exception des sites icosaédriques d'un type d'amas qui sont des centres de l'autre type d'amas.

¹⁰et qui, en outre, n'appartiennent à aucun des icosidodécaèdres $M(M')$.

2 Structure atomique des quasicristaux

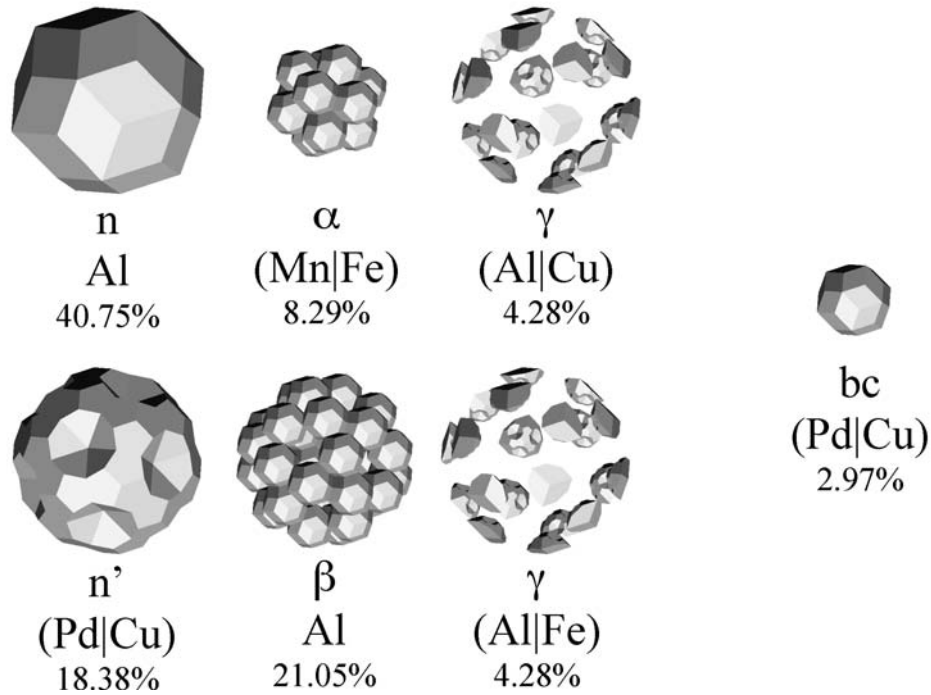


Fig. 2.8: Le modèle décrit dans le tableau 2.5 [57]. est une décoration chimique des trois surfaces atomiques du modèle KG, attaché respectivement aux nœuds $n = (0, 0, 0, 0, 0, 0)$, $n' = (1, 0, 0, 0, 0, 0)$ et $bc = (\bar{1}, 1, 1, 1, 1, \bar{1})/2$. La décomposition provient des trois surfaces atomiques issues de la décomposition en cellules d'amas $M(M')$. La cellule α correspond à l'icososaèdre extérieur, β à l'icosidodécaèdre complet et γ au dodécaèdre partiellement occupé (7/20). Dans la notation (X/Y) de l'espèce chimique, X est utilisé pour modéliser i -AlPdMn et Y pour i -AlCuFe.

- i -AlCuFe : la cellule n est occupée par Al à l'exception de la cellule α occupée par Fe et la cellule γ est occupée par Cu. La cellule n' est Cu à l'exception de la cellule β associée à Al et de la cellule γ associée à Fe ; le bc est intégralement du Cu.

Au-delà de la substitution de Pd par Cu et Mn par Fe, les structures atomiques des phases i -AlPdMn et i -AlCuFe diffèrent par les espèces atomiques engendrées par les cellules γ des nœuds n et n' . Elles sont toutes les deux composées de Al dans le cas de l'alliage i -AlPdMn et de respectivement Cu et Fe dans le cas d' i -AlCuFe. Les compositions chimiques engendrées par ce modèle sont $\text{Al}_{70,35}\text{Pd}_{21,36}\text{Mn}_{8,29}$ et $\text{Al}_{61,80}\text{Cu}_{25,63}\text{Fe}_{12,57}$.

2.3 Modèle générique des phases icosaédriques de type F

Site	cellule	Volume	at. %	i-AlPdMn	i-AlCuFe
n	α	$-104 + 66\tau$	8,2913	Mn	Fe
	γ	$-361 + 224\tau$	4,2779	Al	Cu
	$Tn - \alpha - \gamma$	$470 - 282\tau$	40,7531	Al	Al
n'	β	$-90 + 60\tau$	21,0446	Al	Al
	γ	$-361 + 224\tau$	4,2779	Al	Fe
	$Tn' - \beta - \gamma$	$470 - 278\tau$	18,3836	Pd	Cu
bc	Tbc	1	2,9715	Pd	Cu

Tab. 2.5: Décoration chimique des cellules présentées sur la figure 2.8. Le modèle donne pour les phases i -AlPdMn et i -AlCuFe respectivement les compositions $Al_{70,35}Pd_{21,36}Mn_{8,29}$ et $Al_{61,80}Cu_{25,63}Fe_{12,57}$. Ces compositions théoriques sont à comparer avec les compositions expérimentales $Al_{70,3}Pd_{21,4}Mn_{8,3}$ et $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$. Le modèle donne aussi les densités respectives $4,95 \text{ g.cm}^{-3}$ et $4,56 \text{ g.cm}^{-3}$.

Ces compositions chimiques sont remarquablement proches des compositions expérimentales optimales $Al_{70,3}Pd_{21,4}Mn_{8,3}$ et $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$. La forte corrélation de la densité et des compositions expérimentales avec la théorie est un argument très fort en faveur du choix de l'attribution chimique des cellules atomiques du modèle générique.

La dernière étape de la validation du modèle est la comparaison des clichés de diffraction théorique obtenue par simulation avec les clichés expérimentaux de diffraction de neutrons et de rayons X. Les intensités expérimentales diffractées pour i -AlPdMn ont été mesurées par Boudard *et al.* [66] pour les neutrons et les rayons X. Concernant la phase i -AlCuFe, les clichés expérimentaux de diffraction aux neutrons ont été mesuré par Quiquandon *et al.* [9]. Les spectres de diffraction théoriques ont été calculés avec une échelle globale unique et corrigé par un facteur de Debye-Waller¹¹ de $0,9 \text{ \AA}^2$. Comme pour la composition chimique et la densité, nous obtenons une très forte corrélation entre les clichés de diffractions théoriques et expérimentaux.

Les facteurs d'accord sont les suivants :

- on obtient pour i -AlPdMn, un facteur $R_I = 4,55\%$ pour les neutrons, avec 221 réflexions, et un facteur de $R_I = 2,77\%$ pour les rayons X, avec 314 réflexions, figure 2.9 et 2.10 ;

¹¹Ce facteur a été arbitrairement choisi et correspond à de l'aluminium pur. Il se justifie simplement par le fait que le quasicristal est essentiellement composé d'Al

2 Structure atomique des quasicristaux

- on obtient pour i -AlCuFe, un facteur d'accord de $R_I = 6,46\%$ pour les neutrons, avec 626 réflexions.

Ces facteurs d'accord raisonnablement bons pour une modélisation n'incluant aucun paramètre ajustable, montrent que les structures atomiques proposées pour i -AlCuFe et i -AlPdMn, sont relativement proches des structures réelles. Bien entendu ces modèles ne prétendent pas entrer en compétition avec ceux proposés par Yamamoto qui donnent de meilleurs facteurs d'accord mais au prix de l'introduction de plusieurs centaines de paramètres ajustables.

On observera que le facteur d'accord correspondant au spectre X est meilleur que celui obtenu aux neutrons. Ceci peut être compris en notant que le spectre de rayons X, sensible à la densité électronique, est sensible aux petites déviations des positions atomiques que le spectre de neutrons qui, lui, est directement corrélé à la position des noyaux des atomes.

2.4 Répartition des atomes dans l'espace

Comme le montre le tableau 2.5, les structures atomiques chimiques d' i -AlCuFe et d' i -AlPdMn sont très similaires. On passe de l'un à l'autre en utilisant la substitution chimique usuelle de remplacer Mn par Fe et Pd par Cu ; la seule autre différence notable vient de la façon dont la cellule γ est occupée : Al pour i -AlPdFe et Fe et Cu pour i -AlCuFe. Cette cellule correspond aux atomes du dodécaèdre partiellement occupé (7/20) de l'amas M (si localisé sur le nœud n') ou M' (si localisé sur le nœud n). Pour simplifier l'exposé nous désignerons par la suite par $(X|Y)$ les espèces chimiques associées à une cellule donnée, X et Y réfèrent respectivement aux espèces chimiques de i -AlPdMn et de i -AlCuFe. Par exemple, la cellule α du site n est occupée par $(\text{Mn}|\text{Fe})$ ce qui signifie que les sites qu'elle engendre sont occupés par du Mn pour i -AlPdMn et par du Fe pour i -AlCuFe.

Cette cellule α du site n est entièrement occupée par $(\text{Mn}|\text{Fe})$: ces espèces chimiques sont disposées sur les sommets des grands icosaèdres des amas M' . Ils sont connectés entre eux par des liaisons formant des carrés (voir figure 2.12). Les environnements de proches voisins de ces sites sont constitués de 5 atomes de Al répartis sur un pentagone régulier comme le montre la figure 2.13.

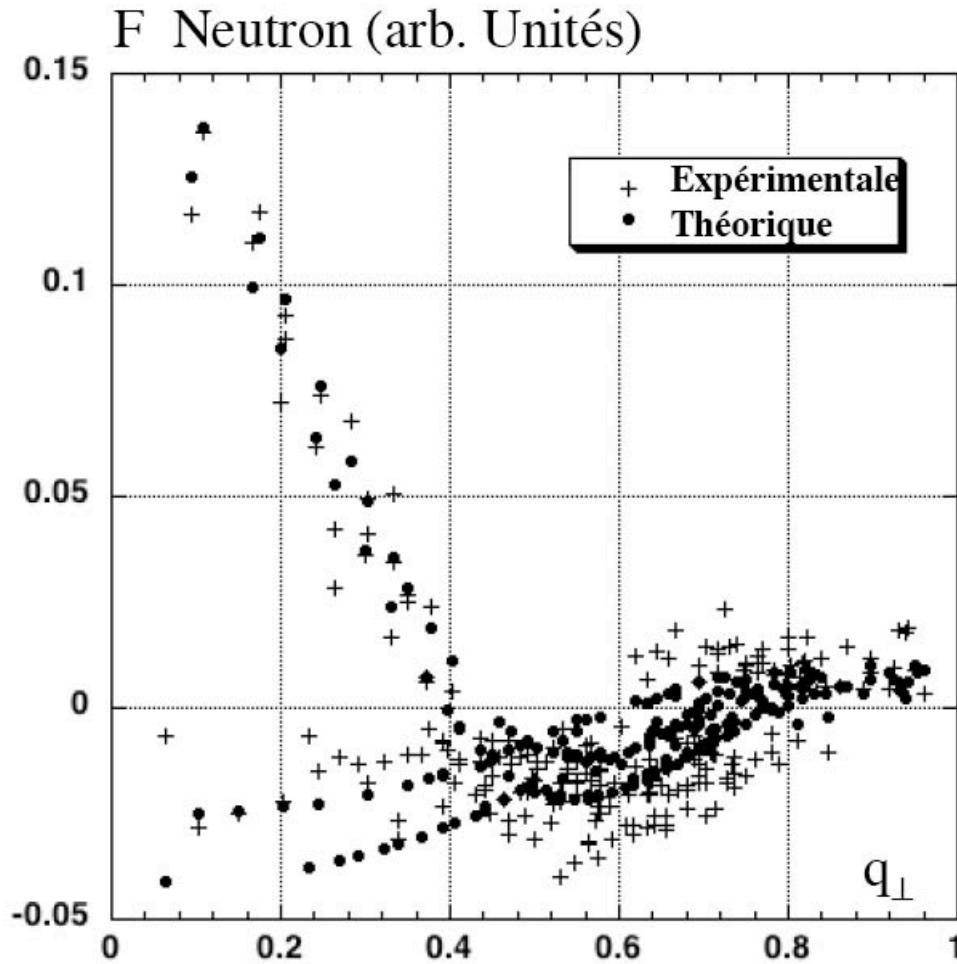


Fig. 2.9: Facteurs de structure de l'alliage *i*-AlPdMn par diffraction de neutrons. Le spectre de diffraction expérimental dont les positions sont repérées par des croix provient des résultats obtenus par Boudard et al. [66]. Les points représentent le spectre de diffraction théorique obtenu à l'aide du modèle présent. La valeur du facteur d'accord obtenue est $R_I = 4,55\%$ pour 221 réflexions.

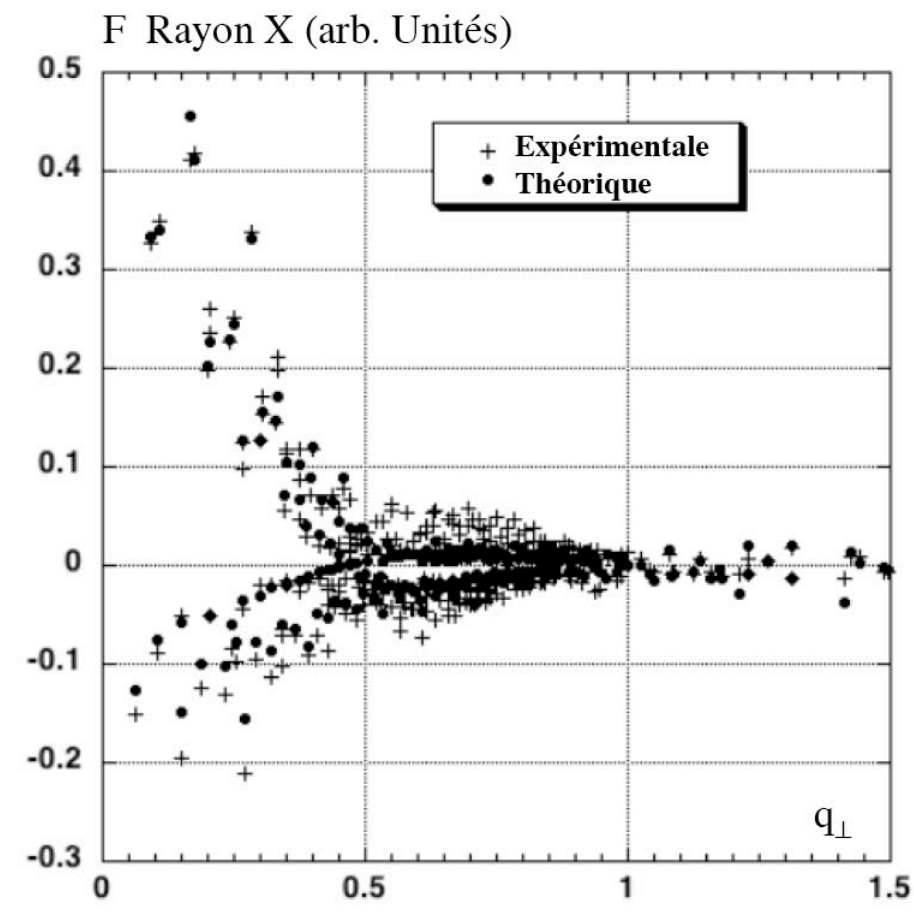


Fig. 2.10: Facteurs de structure de l'alliage *i*-AlPdMn par diffraction de rayons X. Le spectre de diffraction expérimental dont les positions sont repérées par des croix proviennent des résultats obtenus par Boudard et al. [66]. Les points représentent le spectre de diffraction théorique obtenu à l'aide du modèle présent [57]. La valeur du facteur d'accord obtenue est $R_I = 2,77\%$ pour 314 réflexions.

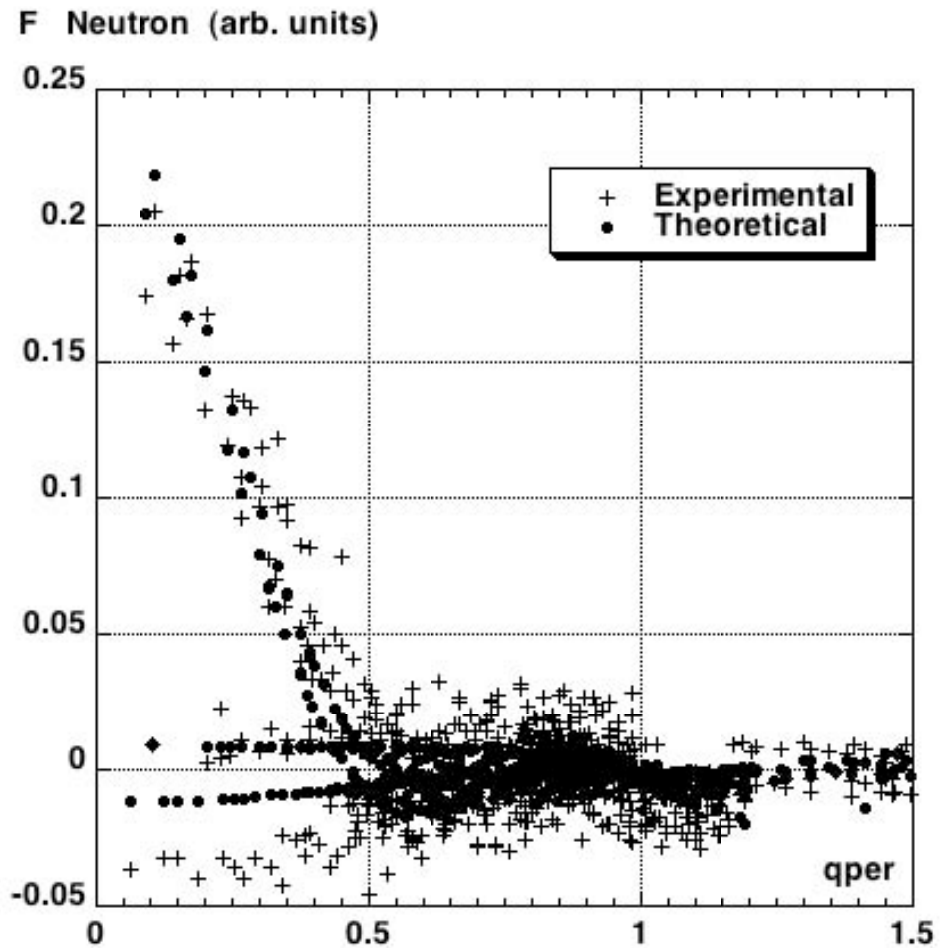


Fig. 2.11: Facteurs de structure de l'alliage *i*-AlCuFe par diffraction de Neutrons. Le spectre de diffraction expérimental dont les positions sont repérées par des croix provient des résultats obtenus par Cornier-Quiquandon [9]. Les points représentent le spectre de diffraction théorique obtenu à l'aide du modèle présent [57]. La valeur du facteur d'accord est $R_I = 6,46\%$ pour 626 réflexions.

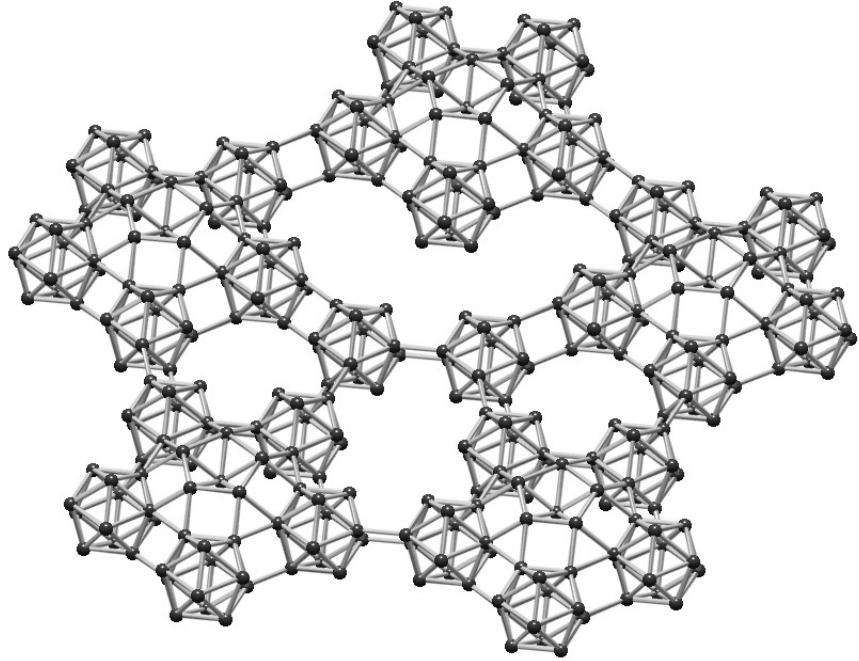


Fig. 2.12: Une fraction du réseau de $(Mn|Fe)$ engendré par la cellule α du modèle. Ce réseau est constitué d'une collection de larges icosaèdres identiques de cotés 0.48 nm connectés par des carrés de même cotés. Un aspect remarquable de ce réseau est qu'ainsi toutes les connexions entre sites premiers voisins s'effectuent selon cette unique distance de 0.48 nm (d'après [57]).

amas	Volume	Fréquence (%)	composition chimique
C_1	$-40 + 26\tau$	74.15	5 Al
C_2	$10 - 6\tau$	10.46	5 Al + 1 (Pd Cu)
C_3	$-74 + 46\tau$	15.40	5 Al + 2 (Pd Cu)

Tab. 2.6: Configurations chimiques de proches voisins autour des atomes du réseau engendrée par la cellule α . La coordination moyenne à 0.48 nm entre atomes de Mn est de $\bar{Z} = (15 + 2\tau)/3 = 6.079$. La distance de seconds voisins Mn est 0.678₂ nm avec une coordination moyenne faible de $\bar{Z} = 2\tau/3 = 1.078_6$.

2.4 Répartition des atomes dans l'espace

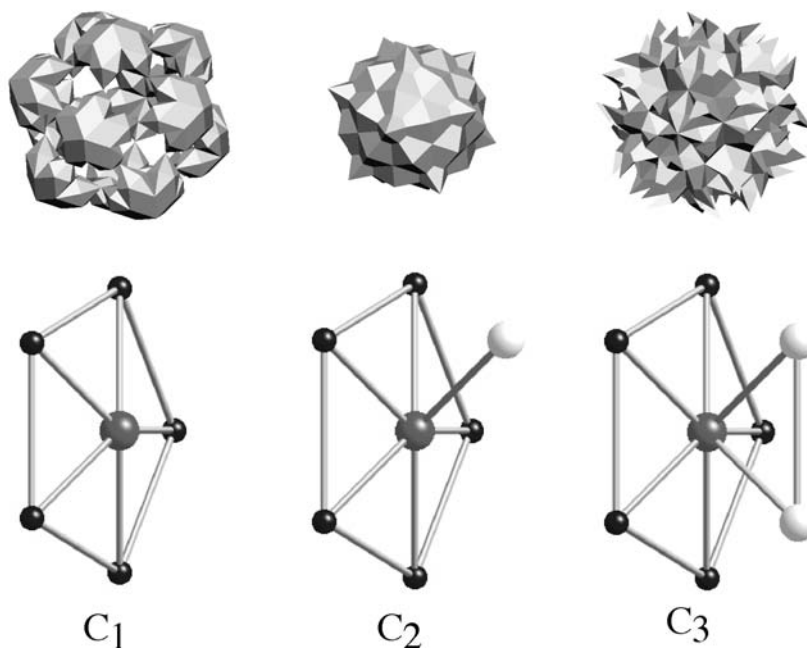


Fig. 2.13: *Entourage d'atomes Mn premiers voisins des sites de l'ensemble d'icosaèdres réguliers interconnectés engendrés par la cellule α . Il y a au total 3 configurations pour la couche de premiers voisins et 18 (non représentés ici) pour celles incluant les seconds voisins.*

2 Structure atomique des quasicristaux

Cet ensemble des sites α , occupés par Mn dans i -AlPdMn, forme une structure extrêmement intéressante. Il est constitué d'une collection d'icosaèdres de côté 0.4796 nm connectés par des carrés de même côté engendrant ainsi une unique distance de premiers voisins (0,4796 nm pour i -AlPdMn et 0,4695 nm pour i -AlCuFe).

Le nombre moyen d'atomes de Mn premiers voisins d'un autre atome de Mn est $Z_{Mn} = (15 + 2\tau)/3 = 6,079$. Il se répartit selon trois classes (voir tableau 2.6) :

- le nombre d'atomes de Mn ayant un Z_{Mn} de 5 voisins présente une fréquence de $(-6 + 5\tau)/6 = 0,3484$; ce sont les atomes des icosaèdres qui ne sont connectés à aucun autre icosaèdre ;
- les sites avec $Z_{Mn} = 6$ de fréquence est de $(12 - 7\tau)/3 = 0,225$, correspondent aux atomes de manganèse qui assurent le lien avec un seul autre icosaèdre via un carré ;
- ceux ayant une coordination $Z_{Mn} = 7$, de fréquence de $(-4 + 3\tau)/2 = 0,4270$ correspondent aux atomes de Mn qui assurent deux liaisons via deux carrés avec les icosaèdres voisins.

Cette distance particulièrement grande pourrait être à l'origine de l'absence de couplage magnétique entre les atomes de Mn dans i -AlPdMn. Elle correspond en effet presque exactement avec le second minimum de l'interaction de paires effectives calculées pour deux atomes de manganèse non magnétique plongés dans un gelium Al comme proposé par J. Zou et A. E. Carlsson [68] Guy Trambly de Laissardière *et al.*¹² La distance de seconds voisins du réseau α est de 0.678₂ nm avec une coordination faible $\bar{Z} = 2\tau/3 = 1.078_7$. Elle correspond à nouveau presque exactement au troisième minimum de l'énergie d'interaction effective. La distance suivante, de 0.7775₉ nm et de coordination assez forte $\bar{Z} = (15 + 10\tau)/3 = 10.3934_4$ est quant à elle à l'aplomb d'un maximum de l'énergie d'interaction effective. Une dernière distance à 0.912 nm a été étudiée correspondant à une coordination moyenne de $\bar{Z} = 11/2$. Elle ne correspond à aucun extremum de la courbe d'interaction effective de G. Trambly *et al.*

L'environnement local complet en proches voisins des atomes de Mn du réseau α se distribue sur trois distances interatomiques, 0.2566₇, 0.2818₇ et 0.2963₈ nm. L'ensemble a une coordination moyenne de $\bar{Z} = (267 -$

¹²G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen-Manh et D. Mayou, *Electronic structure of complex Hume-Rothery phases and quasicrystals in transition metal aluminides*, Progress in Materials Science **50**, (2005), 679–788.

2.4 Répartition des atomes dans l'espace

$74\tau)/12 = 12.372_1$ qui se répartit comme suit :

- une coordination moyenne globale de $\bar{Z} = (31 + \tau)/6 = 5.4363_4$ pour la distance de 0.2566_7 nm avec $\bar{Z}_{Al} = (7 + 5\tau)/3 = 5.03_0$ et $\bar{Z}_{Pd} = (17 - 9\tau)/6 = 0.4062_8$;
- à la distance de 0.2818_7 nm, engendrée par une surface atomique bc , on trouve uniquement du Pd avec une coordination moyenne de $\bar{Z}_{Pd} = (6 - \tau)/6 = 0.73032_8$;
- enfin à la distance de 0.2963_8 nm, engendrée par une surface atomique n , on a de l'aluminium pur avec une coordination moyenne $\bar{Z}_{Al} = (81 - 4\tau)/12 = 6.2106_5$.

Au total l'environnement chimique de premiers voisins des Mn de 12.372_1 atomes moyens se répartit selon 11.240_6 Al et 1.1366_1 Pd. On peut donc dire que comme dans l'hypothèse de G. Trambly *et al.*, le manganèse est dans une bonne approximation essentiellement plongé dans un jellium d'Al. L'environnement suivant, à 0.4561 nm autour des atomes de Mn, est localisé sur un icosaèdre d'arête 0.4796 nm et admet quatre configurations. La coordination moyenne est $\bar{Z} = (66 + \tau)/6 = 11.269672$ qui se distribue selon $\bar{Z}_{Al} = (15 + 2\tau)/3 = 6.07869$ et $\bar{Z}_{Pd} = (12 - \tau)/2 = 5.190983$, soit presque une équipartition des Al et Pd sur cet icosaèdre.

Les configurations chimiques complètes des amas B et B' , ainsi que celles des amas M et M' sont rassemblées et présentées dans le tableau 2.7. Ceci nous donne finalement remarquablement peu de configurations chimiques différentes pour des amas de tailles respectables, arrangés de façon quasi-périodique dans un alliage ternaire.

- Les amas $M(M')$ ont seulement 2 configurations chacun, dont une majeure, représentant environ 82% des amas ;
- Les amas B se répartissent en 8 configurations chimiques dont 4 ont une fréquence inférieure à 2% et 3 ont une fréquence supérieure à 20% ;
- Les amas B' se répartissent en 4 configurations chimiques dont 2 représentent à elles seules 76% des amas B' .

La configuration M_1 est faite d'un atome central d'aluminium, de 7 (Al|Fe) sur les sommets d'un dodécaèdre interne, de 12 (Pd|Cu) sur les sommets d'un icosaèdre externe complété par 30 aluminium sur les sommets d'un icosidodécaèdre. La configuration chimique de l'amas M'_1 correspond à la répartition suivante, du centre à la périphérie : 1 (Pd|Cu), 7 (Cu|Al), 12 (Mn|Fe), et 30 Al. A l'exception du dodécaèdre interne partiel cet amas a une symétrie $m\bar{3}5$ parfaite. ces amas ont des orbites complètes de la même configuration chimique comme montrée dans la figure 2.15. On

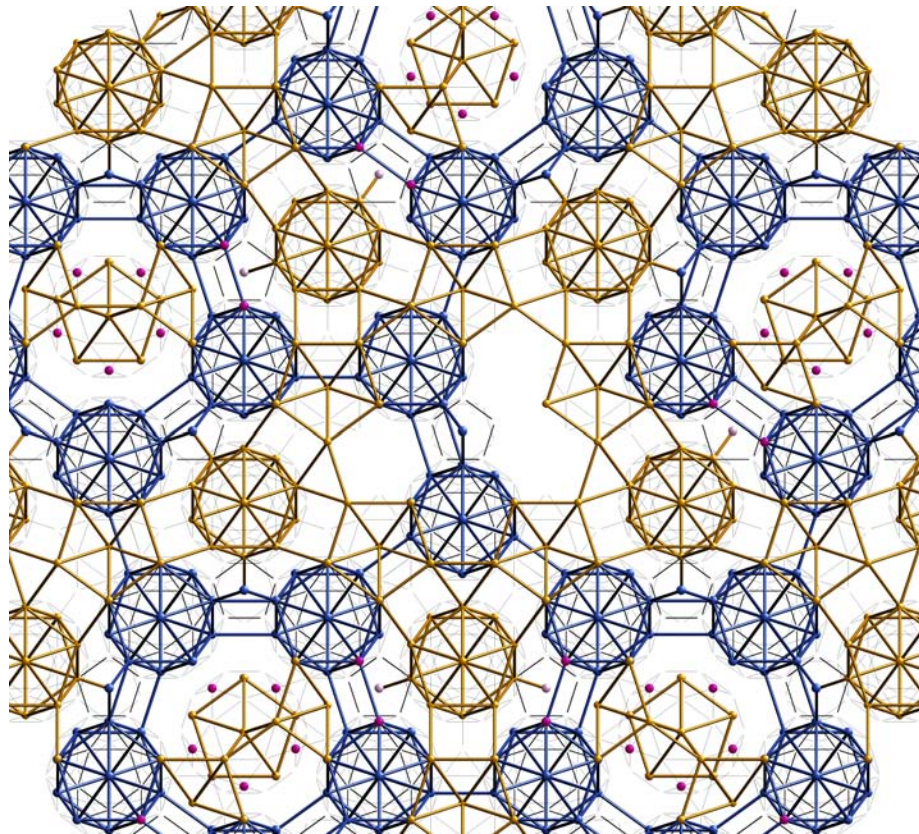


Fig. 2.14: *Tranche de la structure icosaédrique prototype F effectuée perpendiculairement à un axe quinaire et ne montrant, pour la clareté, que les icosaèdres des amas M et M'*

2.4 Répartition des atomes dans l'espace

	amas	Fréquence (%)	composition chimique
(a)	M_1	81,97	1Al, 7(Al Fe), 12(Pd Cu), 30Al
(a)	M_2	18,03	1Al, 2(Al Fe)-5Al, 7(Pd Cu)-5Al, 5(Mn Fe)-25Al
(a)	M'_1	81,97	1(Pd Cu), 7(Al Cu), 12(Mn Fe), 30Al
(a)	M'_2	18,03	1(Pd Cu), 2(Al Cu)-5Al, 11(Mn Fe)-1Al, 30Al
(b)	B_1	30,81	1(Pd Cu), 1(Mn Fe)-11Al, 13(Pd Cu)-5Al-2(Al Fe)
(b)	B_2	30,18	1(Pd Cu), 3(Mn Fe)-9Al, 4(Pd Cu)-15Al-1(Al Fe)
(b)	B_3	24,30	1(Pd Cu), 2(Mn Fe)-10Al, 8(Pd Cu)-10Al-2(Al Fe)
(b)	B_4	10,14	1(Pd Cu), 3(Mn Fe)-9Al, 5(Pd Cu)-15Al
(b)	B_5	2,01	1(Pd Cu), 1(Mn Fe)-11Al, 14(Pd Cu)-5Al-1(Al Fe)
(b)	B_6	1,55	1(Pd Cu), 2(Mn Fe)-10Al, 9(Pd Cu)-10Al-1(Al Fe)
(b)	B_7	0,62	1(Pd Cu), 1(Mn Fe)-11Al, 15(Pd Cu)-5Al
(b)	B_8	0,38	1(Pd Cu), 2(Mn Fe)-10Al, 10(Pd Cu)-10Al
(c)	B'_1	55,11	3Al, 3(Pd Cu)-6Al, 6(Mn Fe)-12Al-2(Al Cu)
(c)	B'_2	21,29	3Al, 3(Pd Cu)-6Al, 6(Mn Fe)-13Al-1(Al Cu)
(c)	B'_3	12,46	3Al, 6(Pd Cu)-3Al, 3(Mn Fe)-16Al-1(Al Cu)
(c)	B'_4	11,15	3Al, 9(Pd Cu), 20Al

Tab. 2.7: Configurations chimiques des amas $M(M')$ et $B(B')$ pour les phases i -AlPdMn et i -AlCuFe. Chaque configuration est décrite suivant les séquences de polyèdres suivantes : (a) amas $M(M')$ comportant (1) centre, (7/20) dodécaèdre interne, (12) icosaèdre externe, (30) icosidodécaèdre, voir figure 2.15; (b) amas B comportant (1) centre, (12) icosaèdre, (20) dodécaèdre, voir figure 2.16; (c) amas B' comportant un premier (3/12) icosaèdre interne, un deuxième (9/12) icosaèdre interne, (20) dodécaèdre, voir figure 2.17.

note

1. le centre est de l'aluminium pour M_1 et (Pd|Cu) pour M'_1 ;
2. le dodécaèdre interne partiel est (Al|Fe) pour M_1 et (Al|Cu) pour M'_1 ;
3. l'icosaèdre externe est (Pd|Cu) pour M_1 et du (Mn|Fe) pour M'_1 ;
4. la dernière couche est complétée par un icosidodécaèdre pour M_1 et M'_1 .

Les amas B et B' se scindent respectivement en 8 et 4 configurations. Ils peuvent être vus comme amas responsables de la propagation de l'ordre quasipériodique. Les trois configurations B_1 , B_2 et B_3 de l'amas B représentent la majorité des amas B et sont représentées à la figure 2.16. Toutes ont un centre de (Pd|Cu), et un icosaèdre composé d'un mélange d'atomes d'aluminium et de (Mn|Fe). La dernière couche est composée d'un dodécaèdre composé d'un mélange d'atomes d'Al, de (Pd|Cu) et de (Al|Fe). Les amas B'_1 et B'_2 représentent la majorité des amas de Bergman B' . Ils n'ont pas d'atome central, mais trois atomes d'aluminium sont positionnés sur un premier icosaèdre interne, 6 Al et 3 (Pd|Cu) sur un second icosaèdre partiel, finalement le dodécaèdre externe est composé d'un mélange de (Mn|Fe), d'aluminium, et de (Al|Cu).

2.5 Les apports et perspectives de ce nouveau modèle

Ce modèle construit dans l'idée d'obtenir une description unifiée de i -AlPdMn et de i -AlCuFe a pour premier avantage d'avoir été conçu dans le cadre du quasicristal idéal n'utilisant aucun paramètre ajustable. Il devrait permettre à la communauté de la physique du solide de pouvoir analyser les propriétés physiques remarquables de ces édifices avec une vision simple mais réaliste de leurs structures atomiques.

Ce modèle est validé par une bonne corrélation entre les résultats théoriques et expérimentaux. Pour exemple, le modèle prévoit les compositions expérimentales des deux alliages aux dixièmes de pour-cent atomique près. La comparaison des spectres de diffraction calculés à partir du modèle et les spectres de diffraction expérimentaux donne des facteurs d'accord

2.5 Les apports et perspectives de ce nouveau modèle

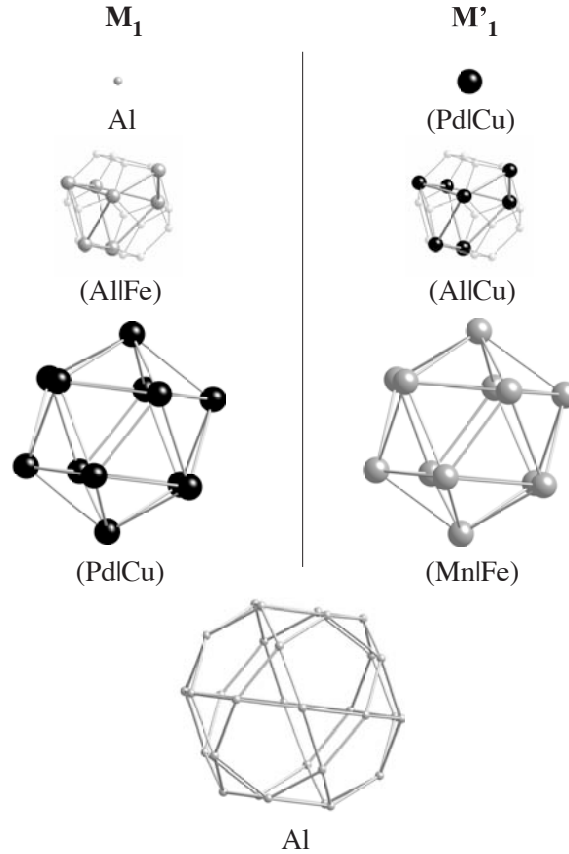


Fig. 2.15: Configuration M_1 et M'_1 de l'amas $M(M')$ (d'après [57]). Chaque coquille est composée d'une et une unique espèce atomique notée $(X|Y)$, le X est utilisé pour le modèle de i -AlPdMn et le Y pour le modèle de i -AlCuFe. La taille des coquilles est caractérisée par le rayon r du polyèdre et la distance d entre les atomes voisins situés sur les sommets : dodécaèdre partiel (7/20) interne $r = 0,2567(0,2513)$, $d = 0,2964(0,2902)$, icosaèdre externe $r = 0,4561(0,4465)$, $d = 0,4796(0,4695)$, icosidodécaèdre externe $r = 0,4796(0,4695)$, $d = 0,2964(0,2902)$. Toutes les arêtes du dodécaèdre externe ont été dessinées afin d'aider la visualisation des 7 sites occupés.

2 Structure atomique des quasicristaux

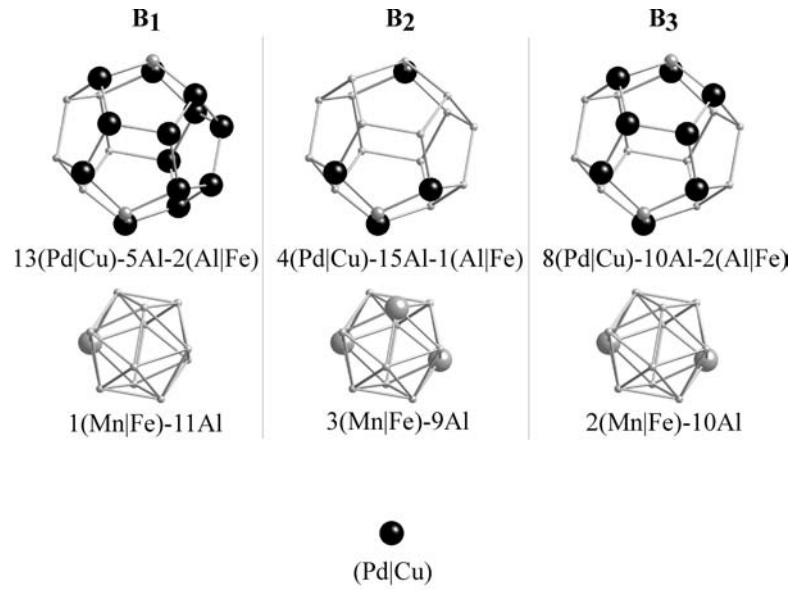


Fig. 2.16: Les trois configurations B_1 , B_2 et B_3 sont les configurations majoritaires des amas de Bergman B . Comme précédemment, la taille des coquilles est caractérisée par le rayon r du polyèdre et la distance d entre les atomes voisins situés sur les sommets de : icosaèdre $r = 0,2819(0,2760)$, $d = 0,2964(0,2902)$, dodécaèdre $r = 0,4154(0,4066)$, $d = 0,2964(0,2902)$.

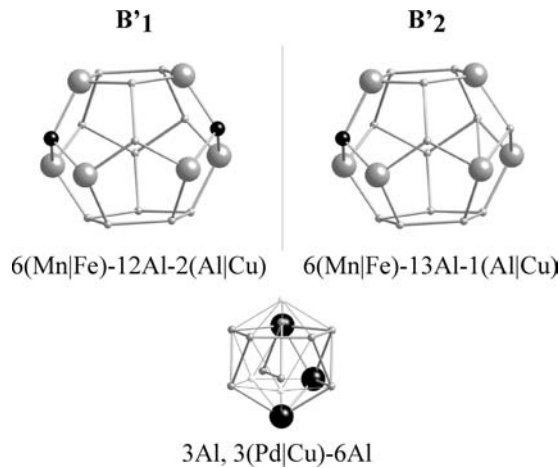


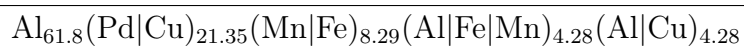
Fig. 2.17: Les deux configurations principales des amas B' sont B'_1 et B'_2 . La seule différence géométrique avec les amas B est qu'il n'y a pas d'atomes au centre, mais à la place trois atomes répartis sur les sommets d'un petit icosaèdre.

2.5 Les apports et perspectives de ce nouveau modèle

de quelques pour-cent dans les deux cas sans aucun paramètre ajustable. Basé sur la minimisation du nombre de configurations chimiques des amas $M(M')$, notre modèle a pour deuxième avantage de rendre quantitativement explicite les similitudes structurales entre i -AlPdMn et i -AlCuFe. En effet, aux substitutions (Pd|Cu) et (Mn|Fe) bien connues, on complète par une différence d'occupation chimique pour les deux cellules γ : Al dans i -AlPdMn contre Cu et Fe dans i -AlCuFe.

Un point intéressant de la meilleure compréhension de la structure concerne la distribution des atomes magnétiques. Dans le cas i -AlPdMn, les atomes de Mn sont engendrés uniquement par la cellule α qui correspond à un réseau d'icosaèdres de 0.48 nm de côté, connectés les uns aux autres par des liens formant des carrés de côté de même longueur. Deux atomes quelconques du réseau sont ainsi distants d'au moins 0.48 nm. Le volume de la cellule α correspond à la fraction atomique de 8.43%. Dès que cette composition ¹³ en éléments magnétiques est dépassée, certains atomes magnétiques sont à plus courte distance les uns des autres ce qui pourrait être riche de conséquences sur les propriétés magnétiques de ces alliages.

Les compositions différentes entre les deux alliages quasicristallins dérivent en fait d'une unique stœchiométrie de formule générale :



Il est intéressant de noter que la plupart des quasicristaux de composition quaternaire ont été obtenus par une substitution de Al avec un élément équivalent. C'est ainsi le cas de l'alliage quaternaire $\text{Al}_{67}\text{Ga}_4\text{Pd}_{21}\text{Mn}_8$ élaboré par Fisher *et al.* [67]. Cette composition est comparable à celle $\text{Al}_{66,08}\text{Ga}_{4,28}\text{Pd}_{21,35}\text{Mn}_{8,29}$ obtenue par le modèle en effectuant une substitution sur une cellule γ d'un Al par un Ga. Notre modèle suggère donc la possibilité d'existence de nouveaux quasicristaux, dans des alliages ternaires, quaternaires et quinaires.

Nous avons donc effectué une recherche de nouveaux composés quasicristallins en prenant la formule générale précédente et tenter la synthèse de quelques uns d'entre eux à partir de la règle de composition précédente.

¹³On peut encore loger des atomes de Mn à une distance minimale de 0.47 nm des précédents aux centres des icosaèdres de l'ensemble α ce qui représente 0.71% en concentration; au total, on attend une concentration maximale de Mn de 9.14% sans engendrer de courtes distances entre atomes de Mn.

2 *Structure atomique des quasicristaux*

C'est l'objet du prochain chapitre.

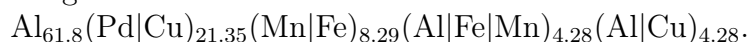
3 Synthèses et structures de nouvelles phases quasicristallines

La première partie de ce chapitre décrit le protocole expérimental utilisé pour synthétiser trois nouvelles nuances d'alliages ternaires et une d'alliage quaternaire de compositions suggérées par notre modèle et de caractériser les échantillons.

Les trois parties suivantes exposent les résultats de chacune des synthèses montrant dans tous les cas que les structures obtenues sont quasipériodiques, stables ou métastables.

3.1 Introduction

Le modèle de structures icosaédriques de type F discuté au chapitre précédent est issu des analyses comparées de *i*-AlCuFe et *i*-AlPdMn; il nous a conduit à proposer une formule générale de substitution possible entre ces alliages



distribution qui permet de concevoir 24 alliages quaternaires et ternaires des éléments Al, Pd, Cu, Mn, Fe.

Comme on l'a noté au chapitre précédent (voir figure 2.7 et tableau 2.7), les cellules fondamentales sur lesquelles repose le modèle sont α , β et γ qui engendrent respectivement :

- α : les icosaèdres des M ou M' selon que la cellule est placée sur n' ou n ;
- β : les icosidodécaèdres des M ou M' selon que la cellule est placée sur n ou n' ;
- γ : les dodécaèdres internes partiels des M ou M' selon que la cellule est placée sur n' ou n ;

3 Synthèses et structures de nouvelles phases quasicristallines

à quoi il convient de rajouter la cellule bc correspondant au centre des amas B .

Comme noté au chapitre précédent, les cellules α et β ont une intersection de même que β et γ . Ces intersections, de volume très faible, représentent des fractions atomiques de 0.633% chacune, valeurs qui sont à la limite de la précision expérimentale d'élaboration et de contrôle des compositions des alliages. Nous allons donc pour le propos du présent chapitre simplifier notre description structurale en *négligeant les recouvrements* entre ces trois cellules. Les compositions en fonction des cellules sont présentées dans le tableau 3.1.

Cellules	Volume max, min	% at. max—min	Configuration
α	$-36 + 24\tau, -444 + 276\tau$	8.42—7.66,	ico.
β	$-90 + 60\tau, -770 + 480\tau$	21.04—19.78	icosidodéca.
γ	$-21 + 14\tau, -361 + 224\tau$	4.91—4.28	dodéca.
n	$5 + 8\tau$	53.32	-
n'	$5 + 6\tau$	43.706	-
bc	1	2.9716	centre de B

Tab. 3.1: *Compositions chimiques associées aux cellules fondamentales du modèle α , β et γ : la valeurs maximale et minimale correspondent respectivement aux volumes des cellules entières et ceux des cellules amputées de toutes les zones de recouvrement avec les autres.*

Dans ce chapitre, nous testerons le caractère semi-prédictif de la formule générale. Pour des raisons de temps, nous effectuerons la synthèse et la caractérisation de 3 nouvelles compositions parmi les 24 suggérées par notre modèle. Afin de maximiser nos chances d'obtenir de nouveaux quasicristaux nous avons sélectionné ceux qui avaient un rapport e/a^1 (nombre d'électrons de valence par atome) proche des valeurs usuelles de 1.75 pour les phases icosaédriques de type F.

Ce sont :

- l'alliage ternaire $\text{Al}_{66.08}\text{Cu}_{21.35}\text{Mn}_{12.57}^2$ de rapport $e/a = 1,74$;

¹Pour calculer le rapport e/a des alliages, nous prenons les valences effectives de G. V. Raynor[70] des métaux de transitions dans les alliages riches en Al. ($e/a_{Mn} = -3,66$, $e/a_{Fe} = -2,66$, $e/a_{Pd} = -0,66$). La valeur de ces valences est due à un transfert de charges de la bande de conduction sp à la bande d pour compenser les spins non appariés des métaux de transitions. Pour Al et Cu nous prendrons respectivement un rapport e/a de 3 et 1

²L'alliage AlCuMn est synthétisé car le système (Al,Cu,Mn) n'a pas été étudié en détail et que l'on sait qu'il existe une phase icosaédrique dans ce dernier.

- l’alliage quaternaire $\text{Al}_{66.08}\text{Cu}_{21.35}\text{Mn}_{8.29}\text{Fe}_{4.28}$ ³ de rapport $e/a = 1,78$;
- l’alliage ternaire $\text{Al}_{70.36}\text{Pd}_{21.35}\text{Fe}_{8.29}$ ⁴ de rapport $e/a = 1,75$;

auxquels nous avons ajouté l’élaboration préalable de l’alliage $i\text{-AlCuFe}$ qui nous a servi de référence pour les techniques de préparation et de caractérisation.

Comme il en sera discuté dans le corps de ce chapitre, chacune de ces compositions donne bien effectivement naissance à une structure quasicristalline, qui n’est pas nécessairement stable, ni icosaédrique type F mais reste en rapport proche avec les phases icosaédriques.

3.2 Protocole expérimental

Tous les échantillons ont subi un même protocole expérimental rappelé ici.

3.2.1 Synthèses des échantillons

Les quatre échantillons (incluant $i\text{-AlCuFe}$) ont été obtenus à partir de lingots d’environ 10 g chacun avec les stoechiométries prévues par le modèle et listées dans le tableau 3.2. Ces synthèses ont été effectuées à partir d’éléments de bonne pureté, Al(99.99%), Cu(99.9%), Fe(99.99%), Mn(99.5%) et Pd(99.99%). Préalablement débarrassés des traces d’oxydes superficiels, les métaux de chaque alliage ont été découpés à l’aide de scies et de limes spécifiques à chacun d’entre eux afin d’éviter toute contamination. L’ajustement de poids a été effectué au dixième de milligramme près à l’aide d’une balance de précision (voir tableau 3.2).

Les éléments sont ensuite fondus et alliés sous atmosphère d’hélium dans un creuset inductif en semi-lévitation magnétique. Le lingot obtenu est alors homogénéisé et mis en forme par fusion de zone avant de subir une trempe rapide par la technique de *melt spinning*. Les échantillons se présentent finalement sous forme de paillettes.

³L’alliage AlCuMnFe est synthétisé car en substituant 4,28% de Mn en Fe on améliore le rapport e/a . Ce rapport devient alors identique à celui d’ $i\text{-AlCuFe}$.

⁴L’alliage AlPdFe est synthétisé car d’après notre modèle, sa structure serait la même que pour $i\text{-AlPdMn}$. De plus T. Shibuya a mis en évidence une phase métastable à la stoechiométrie $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{18}\text{Fe}_{11}$ assez proche. Nous espérons ainsi obtenir une phase icosaédrique stable.

3 Synthèses et structures de nouvelles phases quasicristallines

Alliage	Al	Cu	Fe	Mn	Pd
$\text{Al}_{61.8}\text{Cu}_{25.63}\text{Fe}_{12.57}$	4.1697	4.0723	1.7585	0	0
$\text{Al}_{66.08}\text{Cu}_{21.35}\text{Mn}_{12.57}$	4.6552	3.5419	0	1.8027	0
$\text{Al}_{66.08}\text{Cu}_{21.35}\text{Mn}_{8.29}\text{Fe}_{4.28}$	4.6500	3.5377	0.6244	1.1879	0
$\text{Al}_{70.36}\text{Pd}_{21.35}\text{Fe}_{8.29}$	4.0969	0	1.0009	0	4.9024

Tab. 3.2: *Stœchiométrie pondérale théorique des alliages synthétisés et pesés expérimentales en grammes correspondantes (précision au dixième de milligramme).*



Fig. 3.1: *Fusion en semi-lévitation magnétique. Le dispositif expérimental est sous atmosphère d'hélium afin d'éviter toute contamination et oxydation lors de la fusion. L'énergie est apportée au système sous la forme d'un champ magnétique par une bobine en cuivre recouvert d'une peinture diélectrique et refroidie par eau. L'échantillon en fusion se trouve alors en semi-lévitation.*

Fusion en semi-lévitation

La fusion en semi-lévitation (figure 3.1) se fait par induction magnétique à l'aide d'un générateur aperiodique CELES de 50kW, dans un creuset en cuivre conique sectorisé et refroidi par eau. Elle se déroule sous atmosphère d'hélium afin d'éviter l'oxydation de l'alliage. Sous l'effet du champ magnétique, l'échantillon fond et prend une forme ovoïde en lévitant ce qui élimine toute contamination en provenance du creuset.



Fig. 3.2: Fusion de zone permettant l'homogénéisation et la mise en forme de l'échantillon.

Fusion de zone (fusion sur une nacelle refroidie)

La fusion de zone (voir figure 3.2) subséquente est une fusion par induction qui s'effectue dans des nacelles de cuivre refroidies par circulation d'eau, l'opération se déroulant sous une atmosphère d'hélium afin d'éviter l'oxydation. Cette technique permet habituellement la purification et la production de métaux de très haute pureté. Ici, elle permet de refondre l'échantillon sous forme de lingots à la double fin de l'homogénéiser et de pouvoir l'introduire dans la buse de l'appareil de trempe sur roue (*melt spinning*).

Trempe ultra-rapide sur roue (*melt spinning*)

Dans la technique de trempe rapide sur roue *melt spinning* (voir figure 3.3), l'échantillon est placé dans une buse en quartz comportant un orifice en forme de fente⁵ d'environ 0,20 mm. La buse de quartz est positionnée à environ 0,15 mm d'une roue en alliage cuivre-cobalt-béryllium, de 20 cm de diamètre et tournant à grande vitesse. L'échantillon est chauffé par un solénoïde sous atmosphère d'hélium. Porté au-delà de sa température de fusion, l'alliage liquide est éjecté de la buse par une pression d'argon et se solidifie sur la roue tournant à 32 m.s^{-1} . Le refroidissement est brutal et peut atteindre 10^6 K.s^{-1} ; l'échantillon final se présente sous forme d'un ruban d'environ $70 \mu\text{m}$ d'épaisseur qui se fragmente en paillettes (voir figure 3.4) de quelques dizaines de mm^2 chacune.

⁵Cette forme de buse correspond à une variante du *melt spinning* appelée *planar flow casting*. Par simplicité nous conserverons la terminologie générale de *melt spinning* pour désigner cette technique.

3 Synthèses et structures de nouvelles phases quasicristallines



Fig. 3.3: *A gauche : Le bathyscaphe contenant l'appareillage de melt spinning : la température de l'échantillon est contrôlée par un pyromètre optique. A droite : détails de l'appareil lui-même : une roue en alliage de cuivre cobalt béryllium de 20 cm de diamètre ; d'une buse en quartz comportant une fente d'environ 0,2 mm se situant à environ 0,15 mm de la roue ; d'un solénoïde permettant de faire rentrer en fusion l'alliage.*



Fig. 3.4: *Paillettes de quasicristaux d'AlCuFe. L'échantillon final se présente sous forme de paillettes d'environ 70 μm d'épaisseur et de quelques dizaines de mm^2 chacune.*

3.2.2 Caractérisation des échantillons

Pour déterminer la structure cristalline ou quasicristalline de nos échantillons nous utilisons deux techniques complémentaires, les rayons X et la microscopie électronique en transmission.

Recuit

Des recuits ont aussi été effectués dans le but de tester la stabilité thermique et de relaxer les contraintes internes des alliages hypertrempés et d'éliminer les phases métastables retenues au cours de la trempe rapide. Une partie des échantillons est recuite dans un four sous vide, pendant plusieurs heures à des températures suffisamment hautes pour assurer une bonne diffusion atomique sans toutefois dépasser le palier péritectique.

Diffraction des Rayons X

Quelques paillettes sont broyées dans l'éthanol dans un mortier en agate et réduites en poudre. Une fois que la poudre a atteint environ 35 microns de diamètre, elle est étalée de façon homogène sur une fine couche de silicone déposée au préalable sur une lame de verre. Les diagrammes de rayons X de poudre sont obtenus en utilisant une anode de Cu (raie $K_{\alpha_1} = 0.154056$ nm).

Microscopie électronique en transmission

Une paillette est collée sur un diaphragme en cuivre de 2.3 mm de diamètre puis amincie au PIPS⁶ entre 15 minutes et 2 heures suivant son épaisseur. Ensuite les images et les diffractions sont effectuées dans un microscope électronique JEOL 2010 du CEMES de Toulouse, en collaboration avec D. Caillard et F. Mompou. Ce microscope est équipé d'une platine double inclinaison.

3.2.3 Etalonnage des techniques utilisées

Une synthèse prototype de *i*-AlCuFe, nous a permis de vérifier notre protocole de préparation d'échantillons pas à pas ; l'alliage obtenu, brut de

⁶Amincisseur ionique : PIPS (Precision Ion Polishing System)

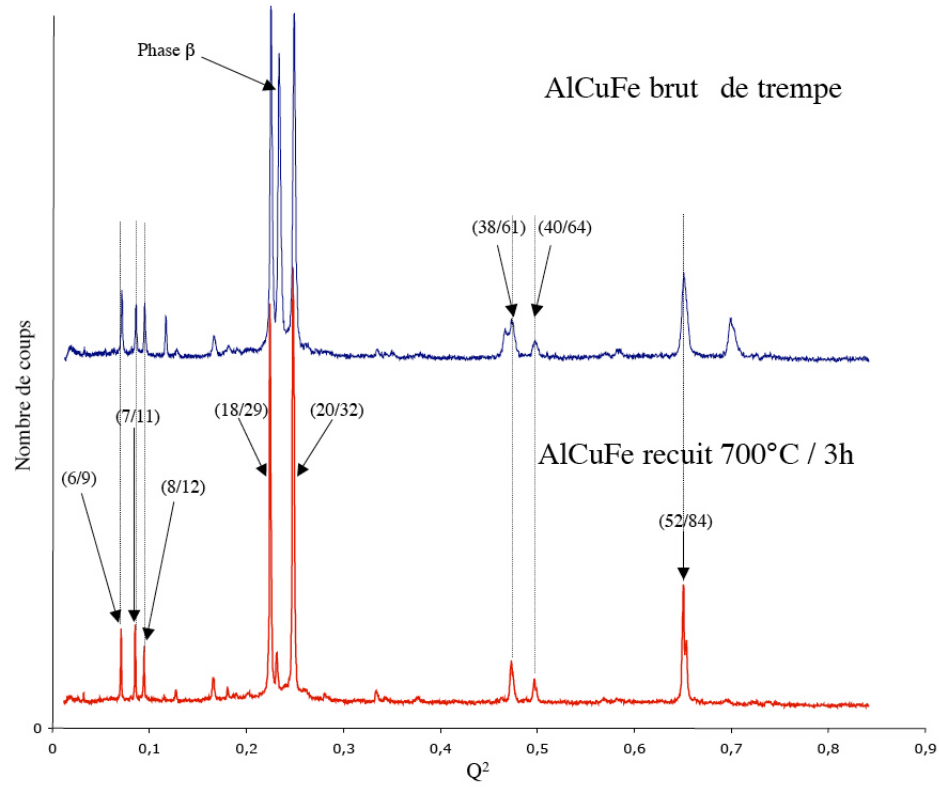


Fig. 3.5: En haut : diagramme de poudre de diffraction de l'échantillon témoin *i*-AlCuFe brut de trempe : outre la phase icosaédrique majoritaire, on y observe la présence de la phase β . En bas : le même échantillon après un recuit de 3 heures à 700 °C : on constate que l'échantillon est monophasé et que seule subsiste la phase *F*-icosaédrique de paramètre mesuré $A_{6D} = 0.632$.

trempe et recuit a été utilisé comme échantillon de référence.

Le diagramme de poudre (figure 3.5) obtenu à partir de l'alliage d'*i*-AlCuFe brut de trempe montre, comme prévu, une structure biphasée, composée de la phase *i*-AlCuFe et de la phase β qui est entièrement éliminée après un recuit à 750°C 3 heures. La calibration des diagrammes de rayons X a conduit à la détermination du paramètre de maille $A_{6D} = 0.632$ nm à partir des raies (18, 29) et (52, 84), à comparer au paramètre de 0.63146 nm reconnu pour cette composition.

3.3 Synthèse et structure de l'alliage

$Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{12.57}$

La recherche de quasicristaux dans le système (Al,Cu,Mn) n'a pas été fait de façon détaillée. La plupart des échantillons reportés dans la littérature, ont été préparés par trempe rapide à une composition proche de $Al_{65}Cu_{20}Mn_{15}$ [74] [75]. S. Maamar *et al.* [76] ont mis en évidence une transition d'une phase icosaédrale en phase décagonale en chauffant un échantillon obtenu par solidification rapide. Ils n'ont pu cependant déterminer la composition de cette phase.

Notre modèle suggère la composition $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{12.57}$ un peu différente de celle déjà synthétisée. La phase icosaédrique hypothétique correspondrait alors à la décoration des surfaces atomiques suivantes :

- Mn sur la cellule α de la surface atomique n et de l'Al sur le reste ;
- Al sur la cellule β de la surface atomique n' , Mn sur la cellule γ et du cuivre sur le reste ;
- Cu sur la surface atomique bc ,

ce qui conduit à des amas M ayant un Al au centre, $7/20$ Mn sur le dodécaèdre partiel, 12 Cu sur l'icosaèdre et 20 Al sur le dodécaèdre externe. Les amas M' sont décorés selon : 1 Cu au centre, $7/20$ Al sur le dodécaèdre partiel, 12 Mn sur l'icosaèdre et 20 Al sur le dodécaèdre externe.

Un lingot de 10 gr d' AlCuMn a été obtenu par semi-lévitation à partir de 4.6552 gr d'Al 99.99%, 3.5419 gr de Cu 99.99% et 1.8027 gr de Mn 99.5%. Il a été ensuite rapidement solidifié par la technique de *melt spinning*. Les échantillons brut de trempe ainsi obtenus ont été étudiés par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission, (voir figure 3.6).

Les deux techniques ont mis en évidence la présence majoritaire d'une phase décagonale quasicristalline. Cette phase reste stable après un recuit à $700^{\circ}C$ pendant 3 heures.

Ainsi, bien que n'ayant pas obtenu ici de phase icosaédrique de type F à la trempe, nous obtenons néanmoins une phase quasicristalline décagonale. De nombreuses autres compositions un peu différentes sont possibles à partir de notre modèle générique que nous n'avons pas eu le temps de synthétiser ; il serait certainement intéressant d'en étudier quelques unes.

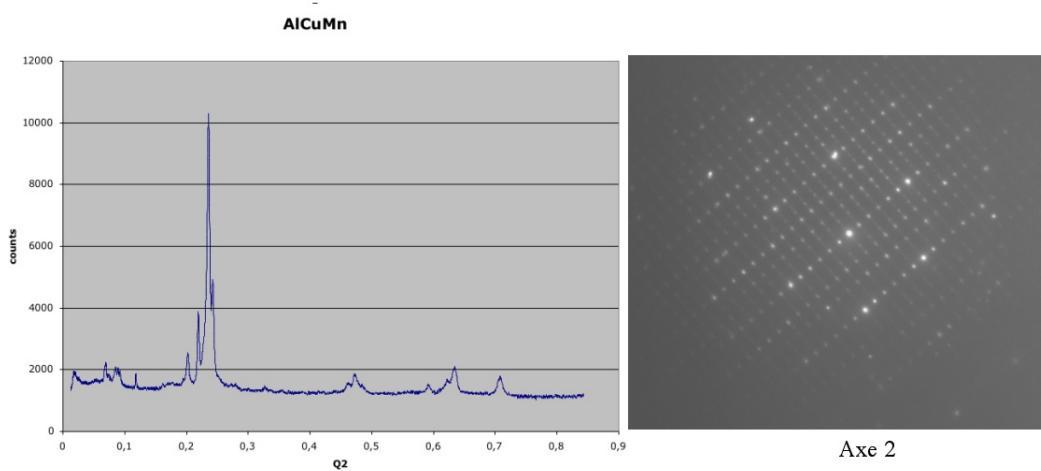
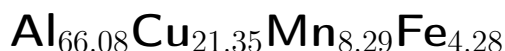


Fig. 3.6: *A gauche : Spectre de diffraction de poudre de rayons X de l'alliage $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{12.57}$ brut de trempe. Après indexation (voir section suivante) on y reconnaît une phase décagonale. A droite : diffraction suivant un axe binaire caractéristique de la phase décagonale. Ces axes binaires se répètent tous les 36° dans le plan équatorial.*

3.4 Synthèse et structure de l'alliage



Nous avons fabriqué un échantillon proche du précédent en ajoutant du fer au système pour voir l'influence de celui-ci sur la génération des phases icosaédriques et leur éventuelle stabilisation. Parmi toutes les nombreuses compositions possibles proposées par notre modèle, l'une d'elles est $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{8.29}Fe_{4.28}$, alliage quaternaire *i*-AlCuMnFe de composition proche de la précédente et qui n'a été l'objet que d'un très petit nombre d'articles (Z. Chen *et al.* [77] et W. Yang *et al.* [78]).

La structure atomique attendue pour cet alliage, résultant directement de notre choix des compositions à partir du modèle, présente deux décorations chimique possibles pour la même composition :

- Mn sur la cellule α de la surface atomique n et de l'Al sur le reste ;
- Al sur la cellule β de la surface atomique n' , du Fe sur la cellule γ et du cuivre sur le reste ;
- Cu sur la surface atomique bc .

qu'on appellera modèle 1, ou bien :

- Mn sur le site α de la surface atomique n , du Fe sur la cellule γ et de

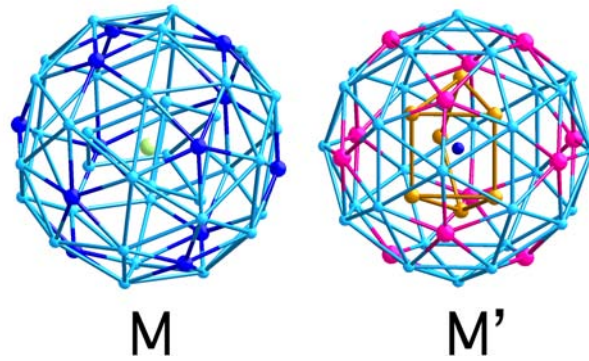


Fig. 3.7: Configuration chimique majoritaire (81.97%) des amas de type M (à gauche) et M' (à droite) du modèle 2 de l'alliage $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{8.29}Fe_{4.28}$; le modèle 1 s'obtient à partir de celui-ci en échangeant les deux dodécaèdres internes : placer celui de Fe (M') sur M et celui d'Al (M) sur M' .

l'Al sur le reste ;

- Al sur les cellules β et γ de la surface atomique n' et Cu sur le reste ;
- Cu sur la surface atomique bc .

qu'on qualifiera de modèle 2 et qui consiste, par rapport au modèle 1, à substituer Al par Fe et réciproquement sur les dodécaèdres partiels M et M' .

L'analyse structurale théorique de ces deux modèles montre qu'ils présentent deux types chimiques d'amas de type M et 2 type d'amas de types M' (figure 3.7). Il s'agit là d'une simplicité remarquable où la mise en ordre chimique quaternaire d'un amas n'introduit que peu de nouvelles configurations chimiques au regard de la complexité intrinsèque de la structure quasipériodique.

Dans la configuration majoritaire, les amas de type M sont décorés selon : 1 Al au centre, 7/20 Al (modèle 1) ou Fe (modèle 2) sur le dodécaèdre interne, 12 Cu sur l'icosaèdre externe et 30 Al sur l'icosidodécaèdre. Les amas de type M' sont décorés selon : 1 Cu au centre, 7/20 Fe (modèle 1) ou Al (modèle 2) sur le dodécaèdre interne, 12 Mn sur l'icosaèdre externe et 30 Al sur l'icosidodécaèdre. Les amas de type B quant à eux se répartissent en 8 configurations chimiques dans les deux modèles.

Les articles expérimentaux les plus pertinents sur le sujet sont celui de

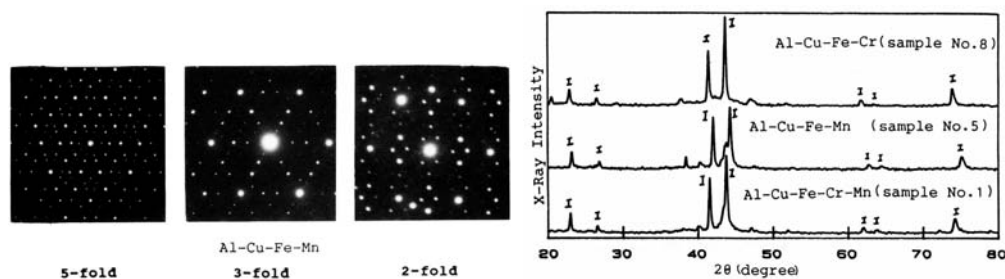


Fig. 3.8: Diffractions électroniques et diagrammes de diffraction X de poudre de l'alliage $Al_{71.5}Cu_{9.5}Fe_7Mn_{12}$ extraits de la publication de Z. Chen *et al.* [77] montrant une phase icosaédrique de type P.

Z. Chen *et al.* [77] ainsi que celui de W. Yang *et al.* [78].

Le premier fait état, entre autres, de la découverte d'une phase icosaédrique dans le système AlCuMnFe sans préciser si elle est de type P ou F ni en donner une composition précise. Il semblerait que la stœchiométrie utilisée, résultat du mélange entre deux alliages initiaux, soit proche de $Al_{71.5}Cu_{9.5}Fe_7Mn_{12}$ et donc assez éloignée de la composition $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{8.29}Fe_{4.28}$ suggérée par notre modèle. Les examens du diagramme de diffraction X de poudre et des clichés de diffraction électronique selon un axe binaire permettent de conclure que cette phase est de type P (voir figure 3.8).

Dans le second article, W. Yang *et al.* [78] ont mis en évidence un quasicristal mono-dimensionnel ⁷ pour des échantillons préparés par trempe rapide et recuit à 880°C 49 heures sous argon. Ces types de composés sont souvent décrits comme dérivant d'un quasicristal décagonal ayant subi une contrainte linéaire de phases à une composition au voisinage de $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Mn_5$ qui est elle-même très proche de la composition cible $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{8.29}Fe_{4.28}$.

Il nous a donc paru particulièrement intéressant d'explorer la zone de composition suggérée par notre modèle, sachant qu'il n'est pas rare qu'une phase icosaédrique soit entourée d'une multitude d'autres phases dérivées ou approximantes encore qu'aucune phase icosaédrique de type F n'est re-

⁷ *one-dimensional (1D) quasicrystal (QC)*; ces phases sont décrites comme des solides composés de plans 2D-périodiques empilés de façon quasipériodique selon une troisième direction.

portée ni à cette composition ni à aucune autre voisine.

Etude par diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction X de poudre de l'échantillon brut de trempe montré sur la figure 3.9 inférieure nous indique la présence d'une phase icosaédrique F de qualité à peine inférieure à celle de la référence *i*-AlCuFe. Le calcul du paramètre de maille A_{6D} nous donne $A_{6D} = 0.638 \pm 0.002 \text{ nm}$. Cette phase icosaédrique est accompagnée, comme dans le cas de *i*-AlCuFe, d'une phase similaire à la phase β .

La phase icosaédrique n'est pas stable et disparaît au recuit. Les séries de recuits (500°C/20h; 600°C/20h, 650°C/200h et 700°C/3h) effectuées sur ces échantillons ont invariablement conduit à un élargissement des pics icosaédriques (voir figure 3.9 supérieure) avec apparition progressive d'une nouvelle phase stable identifiée comme décagonale sur les spectres de poudre et confirmée telle par microscopie électronique.

Ainsi, en résumé, à la composition $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{8.29}Fe_{4.28}$, la phase icosaédrique F obtenue par trempe rapide est métastable et se transforme en une phase décagonale stable.

Etude par microscopie électronique en transmission.

Des observations par microscopie électronique ont été effectuées sur des paillettes de l'alliage $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{8.29}Fe_{4.28}$ brut de trempe et recuit, afin de déterminer la morphologie des structures.

On observe dans les échantillons brut de trempe que les grains de la phase icosaédrique sont entourés d'une matrice cristalline de phase β (figure 3.10), (figure 3.11).

Identification de la matrice cristalline β

Les clichés de diffraction effectués sur cette phase β selon différents axes de zone mettent en évidence une maille cubique simple de paramètre $A = 0.28648 \text{ nm}$. L'alternance de réflexions d'intensités fortes et faibles selon la parité de la somme des indices suggère fortement que cette phase

3 Synthèses et structures de nouvelles phases quasicristallines

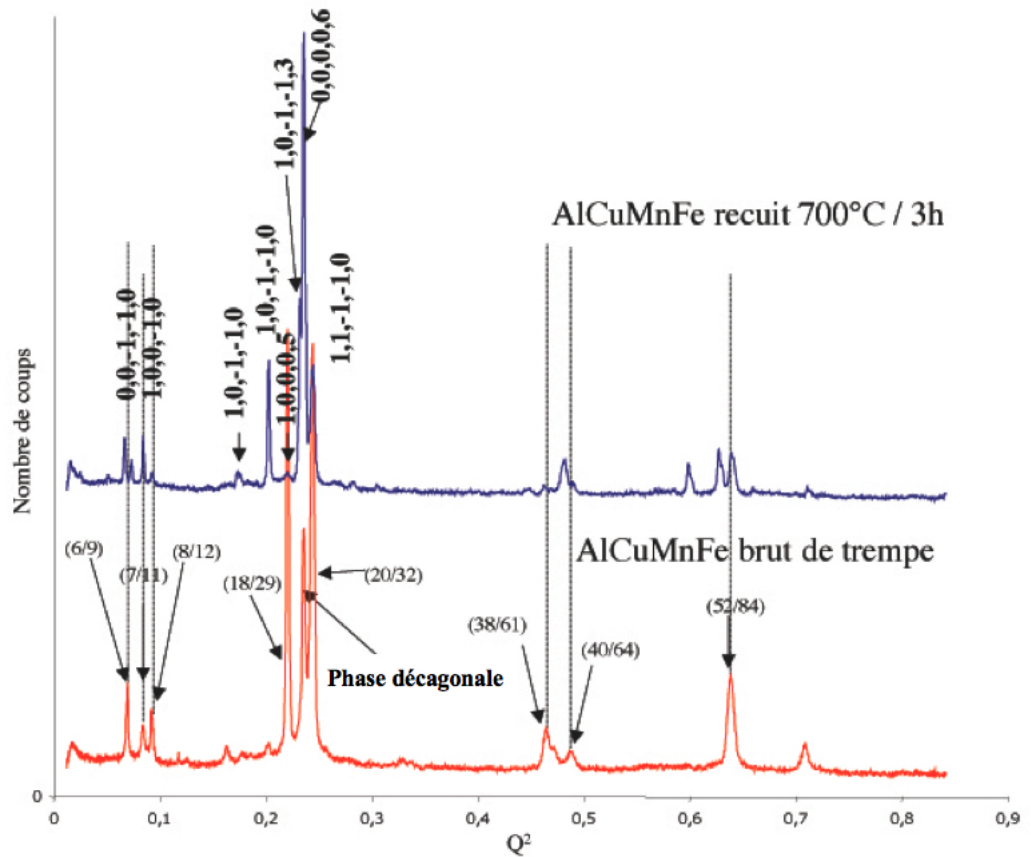


Fig. 3.9: Diagramme de poudre de l'alliage $Al_{66,08}Cu_{21,35}Mn_{8,29}Fe_{4,28}$: en bas brut de trempe montrant la présence d'une phase icosaédrique F de paramètre $A_{6D} = 0.638 \pm 0.002$ nm (obtenu à partir des raies (18, 29) et (52, 84)) et d'une phase β . En haut, pour un échantillon recuit 3h à 700 °C qui montre la destruction de la phase icosaédrique au profit d'une phase décagonale de périodicité 1.23 ± 0.03 nm (indexation décagonale du diagramme avec le formalisme de Yamamoto [71]).

3.4 Synthèse et structure de l'alliage $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{8.29}Fe_{4.28}$

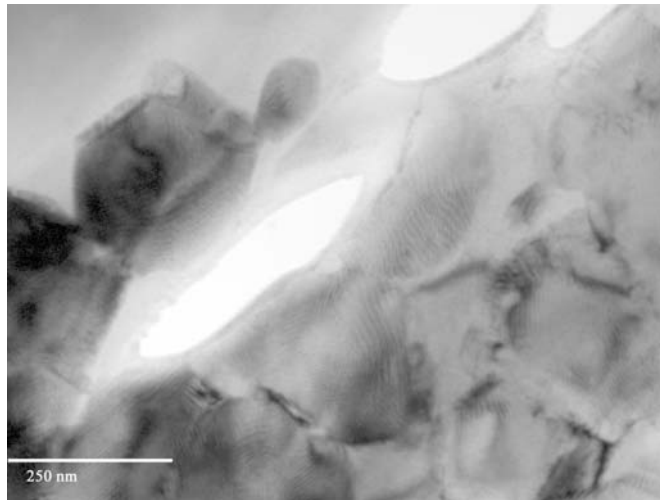


Fig. 3.10: Grain icosaédrique plongé dans une matrice cristalline de phase β dans l'alliage $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{8.29}Fe_{4.28}$. Les stries semblables à des empreintes digitales observées sur le grain sont caractéristiques de ce type d'objet.

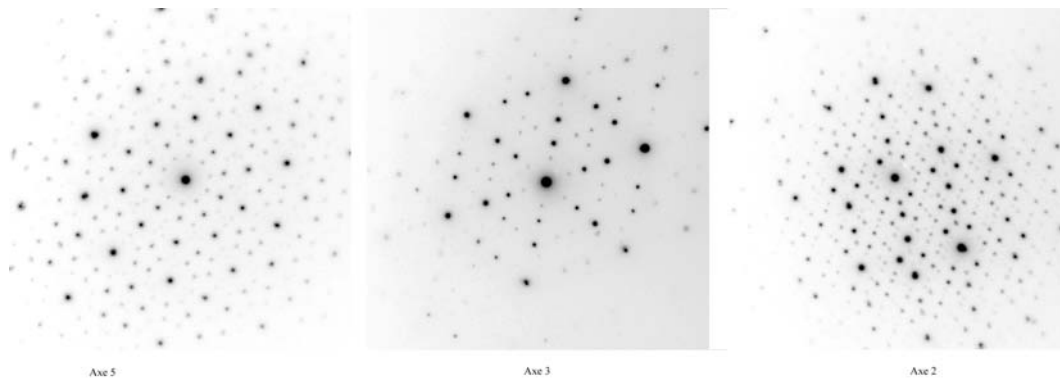


Fig. 3.11: Diffraction de la phase icosaédrique F de l'alliage $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{8.29}Fe_{4.28}$ brut de trempe selon les orientations canoniques 5, 3 et 2.

3 Synthèses et structures de nouvelles phases quasicristallines

soit une phase ordonnée dérivée d'un système cubique centré similaire à la phase β (figure 3.12) de type B_2 observée dans le diagramme de phase d' i -AlCuFe.

Plaquettes de phase décagonale

Outre la phase β , on s'aperçoit qu'une nouvelle phase existe en petite quantité dans l'alliage brut de trempe sous forme de plaquettes qui ne sont visibles qu'en position debout. Ces plaquettes ont été mises en évidence avec deux axes de zone que l'on notera A et B correspondant respectivement aux directions de faisceaux $[1/0, 1/1, 0/\bar{1}]$ et $[1/1, 0/1, \bar{1}/0]$ (voir figure 3.13). Les diffractions effectuées sur ces plaquettes sont caractéristiques de la phase décagonale qu'on obtient après recuit.

Concernant l'axe de zone B (figure 3.14), les plaquettes visibles sont parallèles aux plans quinaires $(0/0, 1/0, 0/1)$ et $(\bar{1}/0, 0/1, 0/0)$. En effectuant la superposition (par différence digitale) entre un cliché de diffraction effectué sur la phase icosaédrique et un autre sur la plaquette parallèle à $(0/0, 1/0, 0/1)$ (points blancs sur le diffractogramme) on constate que la direction périodique décagonale de la plaquette s'aligne avec la direction quinaire de la phase icosaédrique. On observe en outre que le plan d'accrolement est le plan quinaire de la phase icosaédrique parallèle au plan décagonal de la phase décagonale ce qui est la relation la plus naturelle qu'on peut imaginer entre ces deux phases.

En résumé de cette étude, les grains icosaédriques sont souvent entourés de très fines plaquettes de phase décagonale en parfaite épitaxie selon les faces quinaires. Ces plaquettes correspondent au début de transformation de la phase icosaédrique en phase décagonale au cours de la trempe, d'où leurs positions en bordure de la phase icosaédrique, intermédiaires entre celle-ci et la phase β .

Relation d'épitaxie entre la matrice β et la phase icosaédrique

Au-delà de la forte épitaxie entre les plaquettes de phase décagonale et la phase icosaédrique, nous observons aussi une relation d'orientation entre la matrice β et la phase icosaédrique elle-même similaire à celle observée dans les phases icosaédriques à la suite d'une transformation de phases

3.4 Synthèse et structure de l'alliage $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{8.29}Fe_{4.28}$

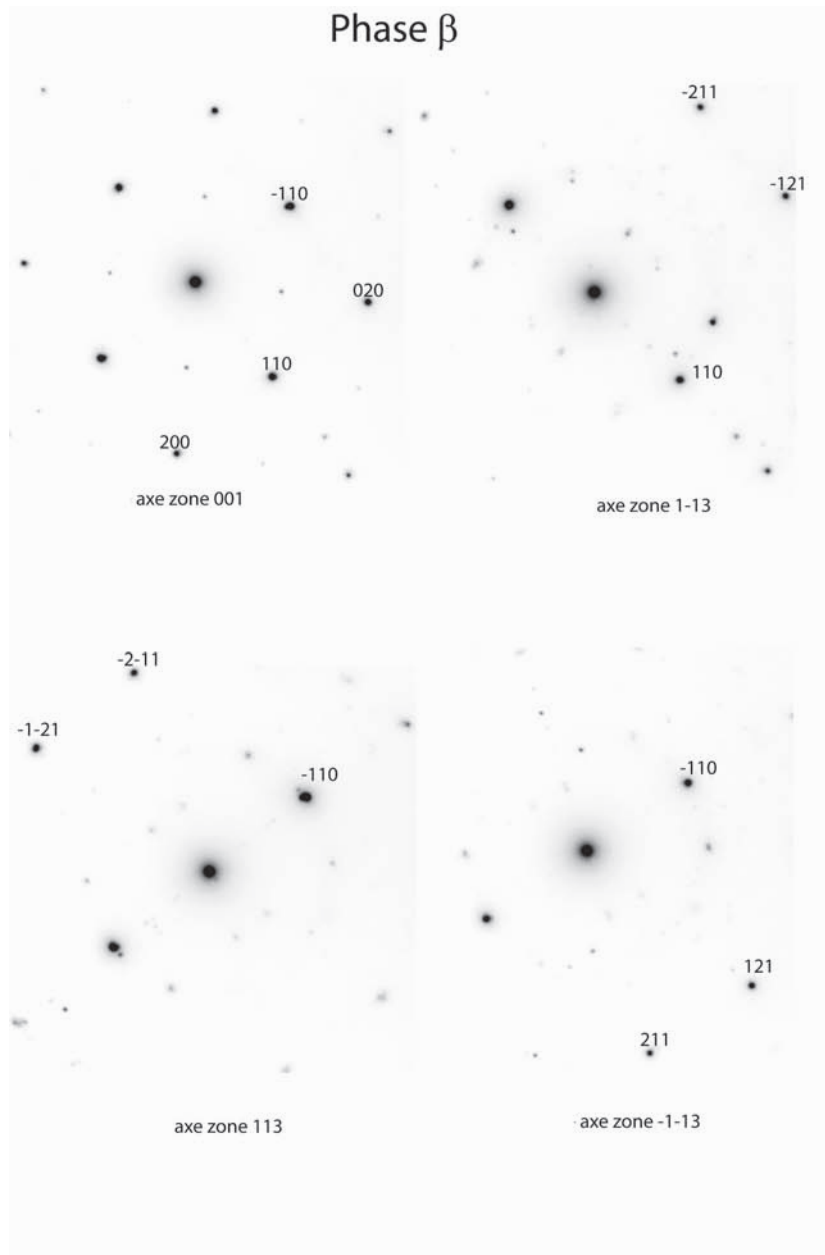


Fig. 3.12: Clichés de diffraction de la phase β entourant les grains quasicristallins d'orientation d'axe de zone respectivement $[0, 0, 1]$, $[1, \bar{1}, 3]$, $[1, 1, 3]$ et $[\bar{1}, \bar{1}, 3]$. Ces clichés suggèrent que la matrice cristalline est cubique simple de type B_2 de paramètre $A = 0.28648$ nm dérivant d'un cubique centré ordonné caractéristique de la phase β .

3 Synthèses et structures de nouvelles phases quasicristallines

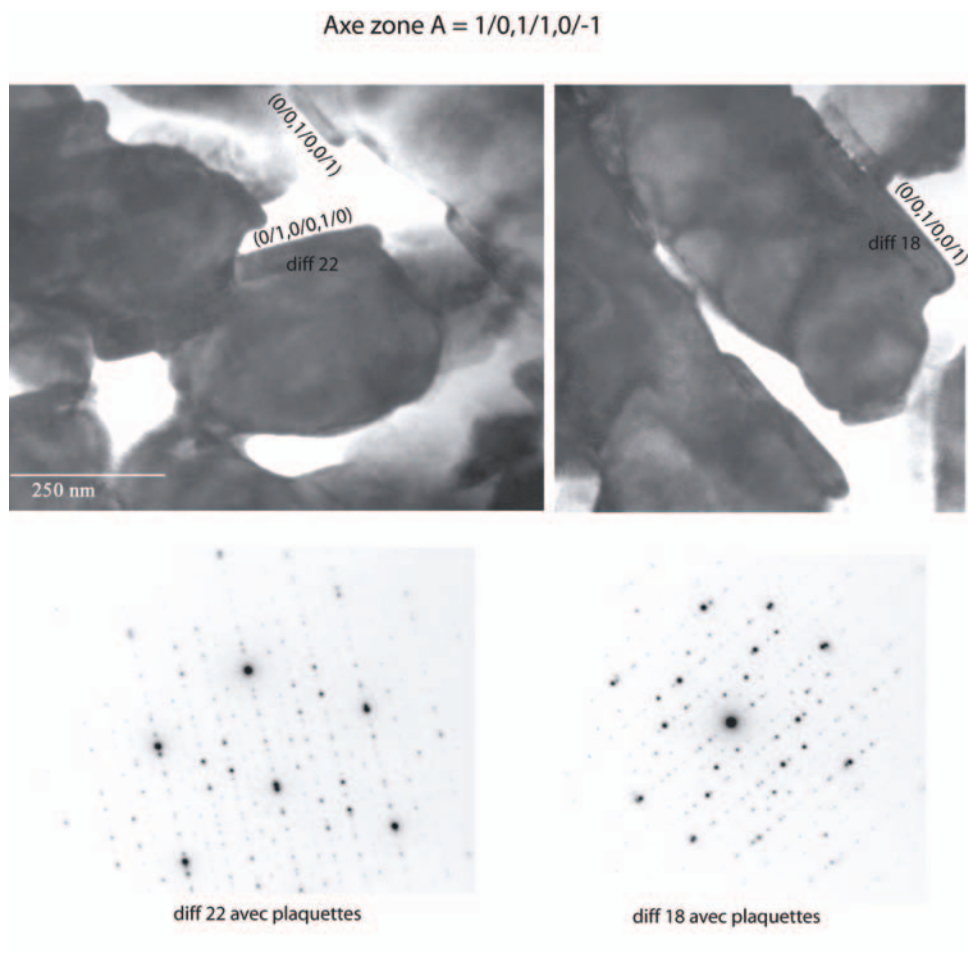


Fig. 3.13: Présence d'une phase décagonale avec une morphologie en plaquettes localisée entre la phase β et la phase icosaédrique. Les images sont obtenues selon l'axe de zone $[1/0, 1/1, 0/\bar{1}]$, noté A. Les plaquettes sont parallèles aux plans quinaires $(0/0, 1/0, 0/1)$ et $(0/1, 0/0, 1/0)$ de la phase icosaédrique. En dessous, les diagrammes de diffraction correspondant aux plaquettes sont caractéristiques d'une phase décagonale.

3.4 Synthèse et structure de l'alliage $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{8.29}Fe_{4.28}$

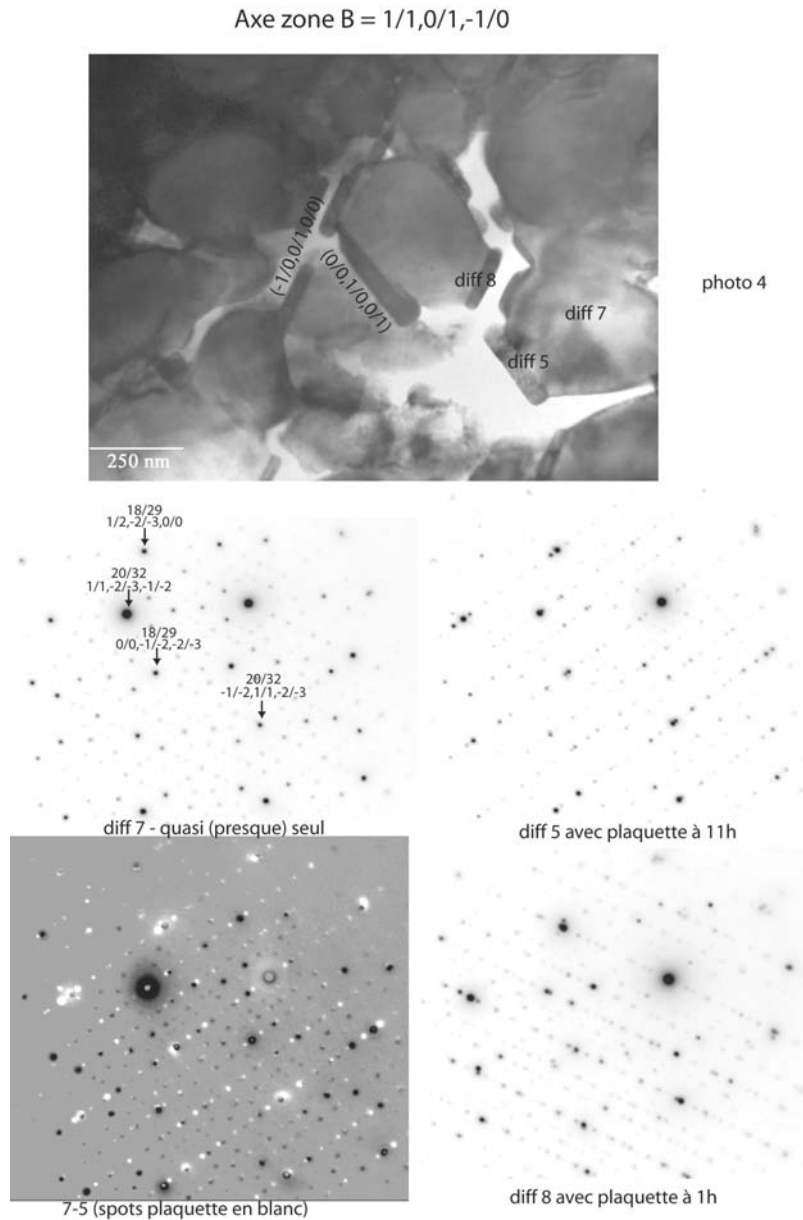


Fig. 3.14: Plaquettes décagonales observées selon l'axe de zone $[1/1,0/1,\bar{1}/0]$, noté B. Comme pour la figure 3.10 l'image montre des grains icosasaédriques entourés d'une matrice de phase β (ici en blanc). Les plaquettes de phase décagonale visibles sont parallèles aux plans quinaires $(0/0,1/0,0/1)$ et $(\bar{1}/0,0/1,0/0)$ de l'icosaèdre. En dessous, les diffractions correspondantes (numéros 7 et 8 pour les plaquettes de phase décagonale, 5 pour la phase icosasaédrique). En soustrayant le cliché de diffraction 5 avec le 7, on observe, figure 5-7, que l'axe 10 de la phase décagonale est selon un axe quinaire de la phase icosasaédrique avec un plan d'accolement selon la face quinaire du grain icosasaédrique.

3 Synthèses et structures de nouvelles phases quasicristallines

icosaédriques en phase de type B_2 lors d'un bombardement ionique [72] (le plus souvent par irradiation d'ions argon accélérés sous 120 keV).

Nos observations ont montré que 3 axes de zones simples notés C , D et E sont communs entre les deux phases β et icosaédrique. Ainsi :

- l'axe de zone C (figure 3.15) est parallèle à la direction $[0, 1, 1]$ de la matrice β et à la direction $[0/0, 0/2, 0/0]$ binaire de la phase icosaédrique. On constate que les pics $[0, \bar{1}, 1]$ et $[2, 1, \bar{1}]$ de la phase β s'alignent respectivement avec les pics $18/29$ $[2/3, 0/0, \bar{1}/2]$ et $52/84$ $[0/0, 0/0, 4/6]$ de la phase icosaédrique ;
- l'axe de zone D (figure 3.16) est parallèle à la direction $[0, \bar{1}, 1]$ de la matrice β et à la direction $[0/1, 0/0, \bar{1}/0]$ quinaire de la phase icosaédrique. On constate en outre que le pic $[0, 1, 1]$ de la phase β est très proche du pic $20/32$ $[0/0, 2/4, 0/0]$ de la phase icosaédrique ;
- l'axe de zone E (figure 3.17), similaire à l'axe de zone D , est parallèle à la direction $[0, \bar{1}, 1]$ de la matrice β et à la direction $[0/1, 0/0, \bar{1}/0]$ quinaire de l'icosaèdre. Le pic $[2, 1, \bar{1}]$, comme pour l'axe de zone C de la phase β est très proche du pic $52/84$ $[0/0, 0/0, 4/6]$ de la phase icosaédrique.

Portant sur une même projection stéréographique les réseaux des phases β et icosaédrique (figure 3.18 à gauche), on observe qu'un axe ternaire est commun aux deux phases, ici $[1, \bar{1}, 1] // [0/1, 0/0, \bar{1}/2]$.

En orientant la projection stéréographique selon cet axe (voir figure 3.18 à droite), on constate qu'il existe 3 directions de type $[1, 1, 0]$ de la phase β parallèles à des directions quinaires de la phase icosaédrique et 3 autres directions de type $[1, 1, 0]$ de la phase β , parallèles à des directions binaires de la phase icosaédrique.

Ces relations remarquables sont à rapprocher du fait géométrique que, dans un plan binaire de la phase icosaédrique, les deux directions quinaires forment un angle $\phi = \text{Arccos } \tau/(2+\tau) = 63.4345^\circ$ et $\theta = \text{Arccos } 1/\sqrt{2+\tau} = 58.2825^\circ$ par rapport à l'axe $(1, 0, 0)$ engendrant globalement une symétrie très proche de la symétrie ternaire du système cubique où $\theta = 60^\circ$. Un autre angle remarquable est celui entre un ternaire et un binaire de la phase icosaédrique, $\psi = \text{Arccos } 1/\sqrt{3+3\tau} = 69.095^\circ$ à comparer à celui entre deux ternaires du système cubique $\psi' = \text{Arccos } 1/3 = 70.528^\circ$.

On peut ainsi comprendre qu'à moins de 2 pourcents près, il y a coinci-

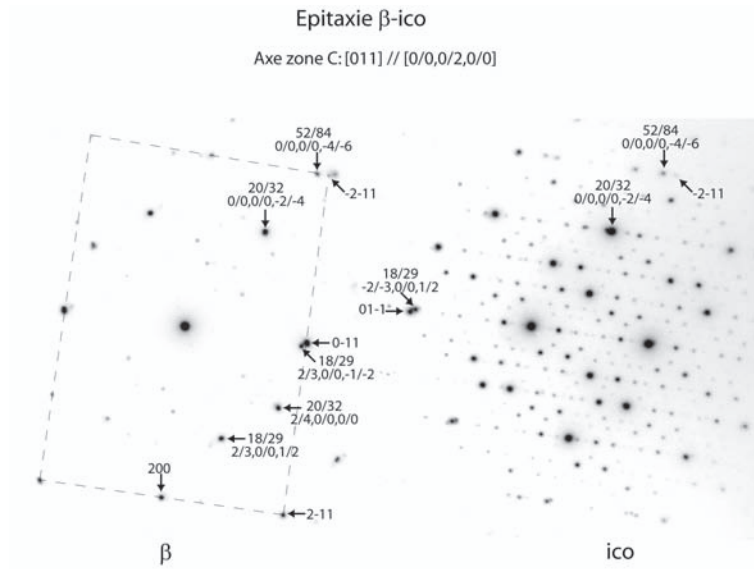


Fig. 3.15: *Diffractions électroniques en axe de zone C $[0, 1, 1] \parallel [0/0, 0/2, 0/0]$ montrant que les pics $[0, \bar{1}, 1]$ et $[2, 1, \bar{1}]$ de la phase β se superposent respectivement avec les pics $(18/29) [2/3, 0/0, \bar{1}/\bar{2}]$ et $(52/84) [0/0, 0/0, 4/6]$ de la phase icosaédrique.*

dence entre un plan ternaire de la phase β et un plan binaire de la phase icosaédrique et, simultanément, coïncidence d'un (autre) plan ternaire de la phase β avec un plan ternaire de la phase icosaédrique.

Etude par microscopie électronique de l'échantillon AlCuMnFe recuit.

Après recuit, les échantillons montrent de nombreuses zones dont les grains sont composés de stries parallèles (figure 3.19). Ces grains, de même morphologie que les plaquettes discutées précédemment, sont constitués de phases décagonales. L'axe décagonal de la phase décagonale est perpendiculaire aux stries et la symétrie décagonale est confirmée par l'alternance à 18° des clichés de diffractions d'axes binaires et pseudo-binaires effectués dans le plan perpendiculaire à l'axe 10 (voir projection stéréographique)⁸. L'obtention de clichés de diffraction d'axes pseudo-3 et pseudo-5 — en

⁸Nous n'avons pu obtenir de clichés de diffraction le long de l'axe 10, car tous les échantillons exploitables présentent cette morphologie remarquable de plaquettes vues debout.

3 Synthèses et structures de nouvelles phases quasicristallines

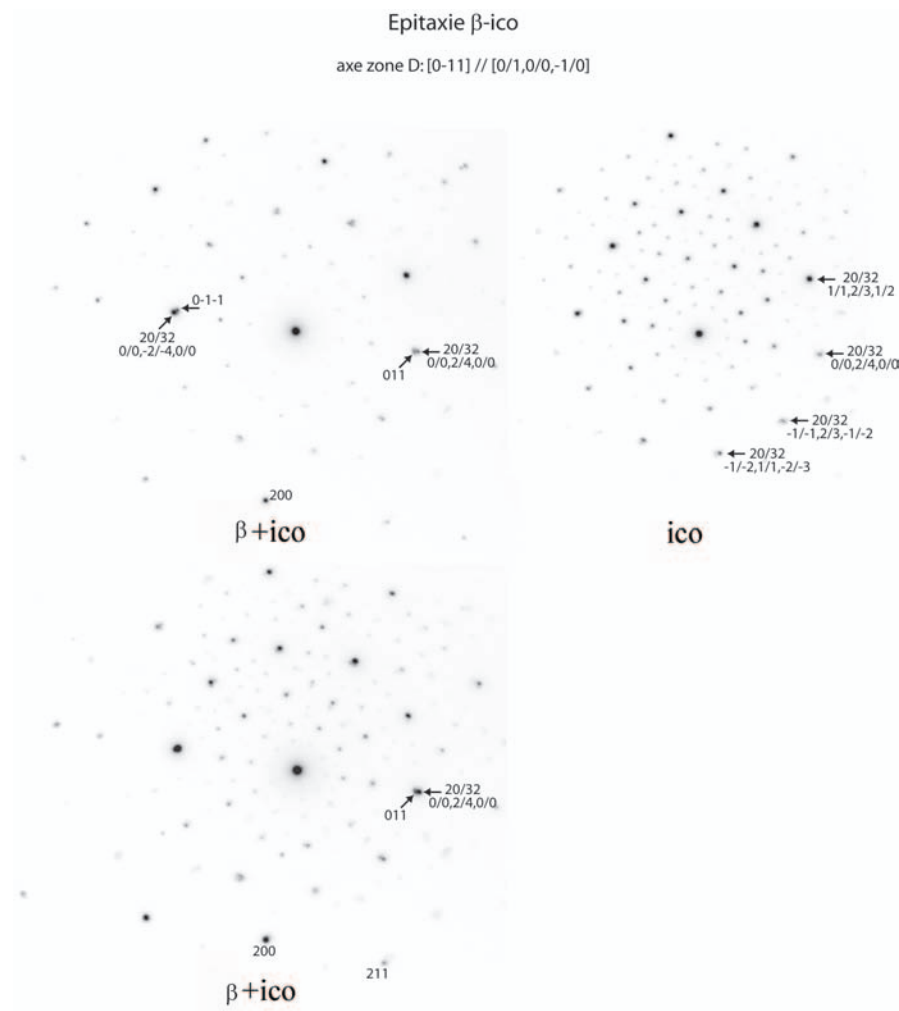


Fig. 3.16: *Diffractions en axe de zone D : $[0, \bar{1}, 1] \parallel [0/1, 0/0, \bar{1}/0]$ correspondant à un axe quinaire de la phase icosaédrique : le pic de la phase β $[0, 1, 1]$ se superpose presque exactement au pic $(20/32)$ $[0/0, 2/4, 0/0]$ de la phase icosaédrique.*

3.4 Synthèse et structure de l'alliage $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{8.29}Fe_{4.28}$

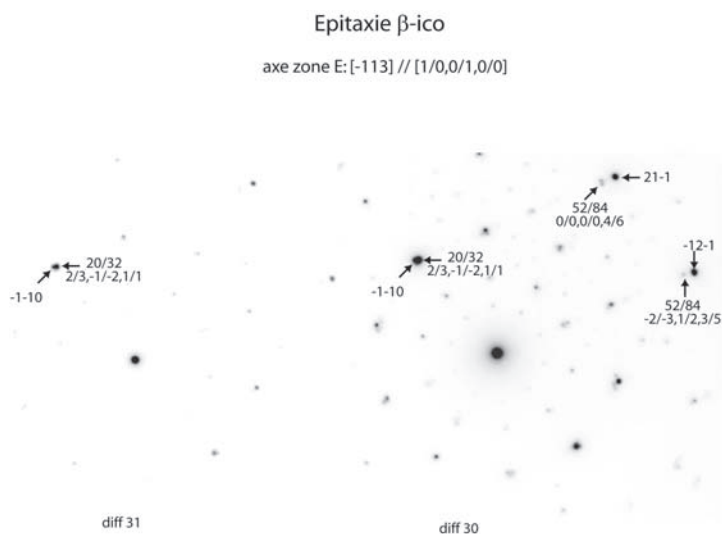


Fig. 3.17: Diffractions en axe de zone $E : [-113] \parallel [1/0, 0/1, 0/0]$ correspondant à un axe 5 de la phase icosaoédrique : les pics $[\bar{1}, \bar{1}, 0]$, $[2, 1, \bar{1}]$ et $[\bar{1}, 2, \bar{1}]$ de la phase β se superposent avec respectivement les pics $(20/32) [2/3, \bar{1}/2, 1/1]$, $(52/84) [0/0, 0/0, \bar{4}/6]$ et $[\bar{2}/3, 1/2, 3/5]$ de la phase icosaoédrique.

référence aux ressemblances flagrantes avec les axes 3 et 5 de la phase icosaoédrique — montre le lien structural fort entre la phase icosaoédrique métastable initiale et la phase décagonale que l'on peut à bien des égards considérer comme une phase dérivée de la phase icosaoédrique ⁹.

3.4.1 Modèle structural qualitatif de i -AlCuMnFe

Comme nous l'avons noté en introduction de cette sous-section, la composition de l'alliage quaternaire que nous avons choisie est réalisable selon deux modèles légèrement différents. Le diagramme de poudre de i -AlCuMnFe montre une raie (de surstructure) (7, 11) relativement faible en comparaison de la raie (fondamentale) (8, 12). Ceci suggère que le nombre moyen d'électrons engendré par la surface n et celui engendré par la surface n' sont assez proches. L'examen des densités électroniques distribuées sur les surfaces atomiques n et n' dans chacun des deux modèles montre que

⁹Ceci suggère en particulier que la technique d'indexation relative à la phase décagonale serait probablement physiquement plus pertinente si construite à partir d'une recombinaison des vecteurs de base de la phase icosaoédrique.

3 Synthèses et structures de nouvelles phases quasicristallines

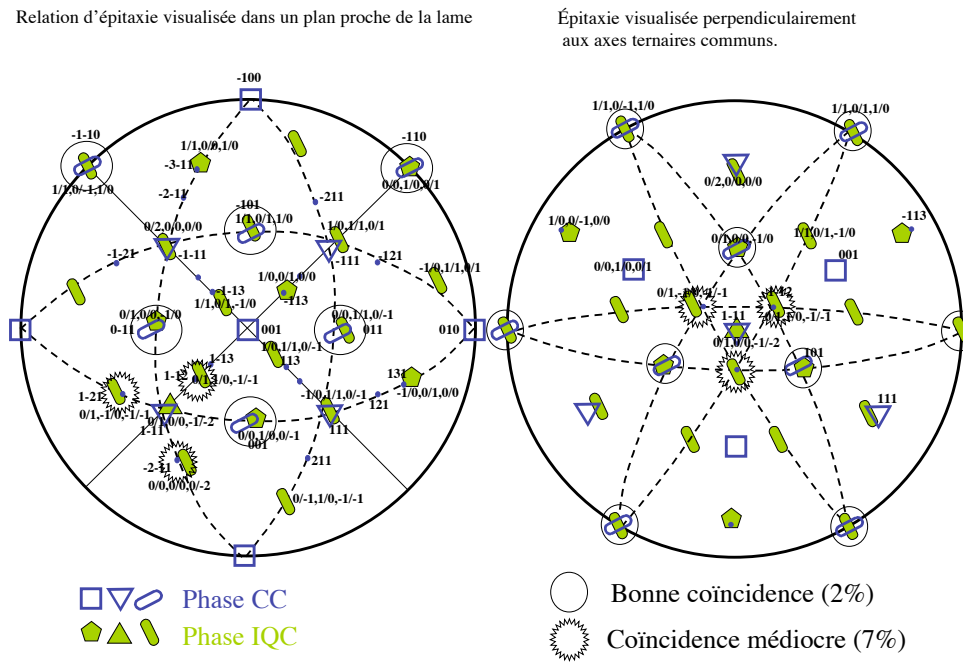


Fig. 3.18: La projection stéréographique de gauche, orientée selon l'axe $[001]$ de la phase β , permet de mettre en évidence une relation d'épitaxie entre la phase β et la phase icosaédrique : l'axe ternaire $[1, \bar{1}, 1]$ de la phase β et l'axe ternaire $[0/1, 0/0, \bar{1}/\bar{2}]$ de la phase icosaédrique sont parallèles. La projection stéréographique de droite, orientée selon cet axe ternaire, montre les autres directions de coïncidence.

3.4 Synthèse et structure de l'alliage $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{8.29}Fe_{4.28}$

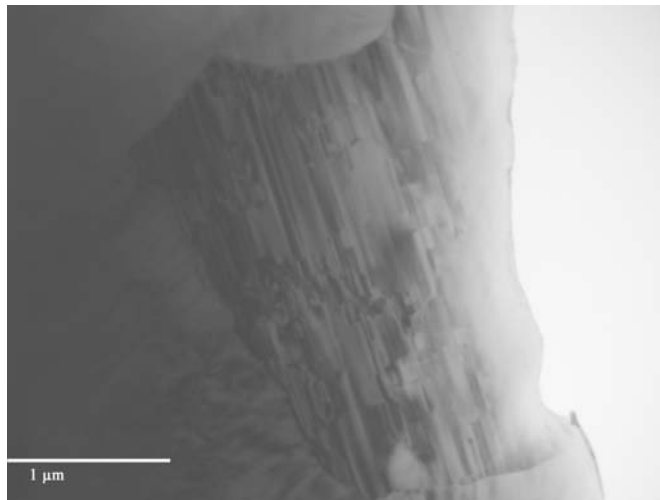


Fig. 3.19: Grain à contraste strié en bandes caractéristiques de la phase décagonale dans l'alliage AlCuMnFe recuit.

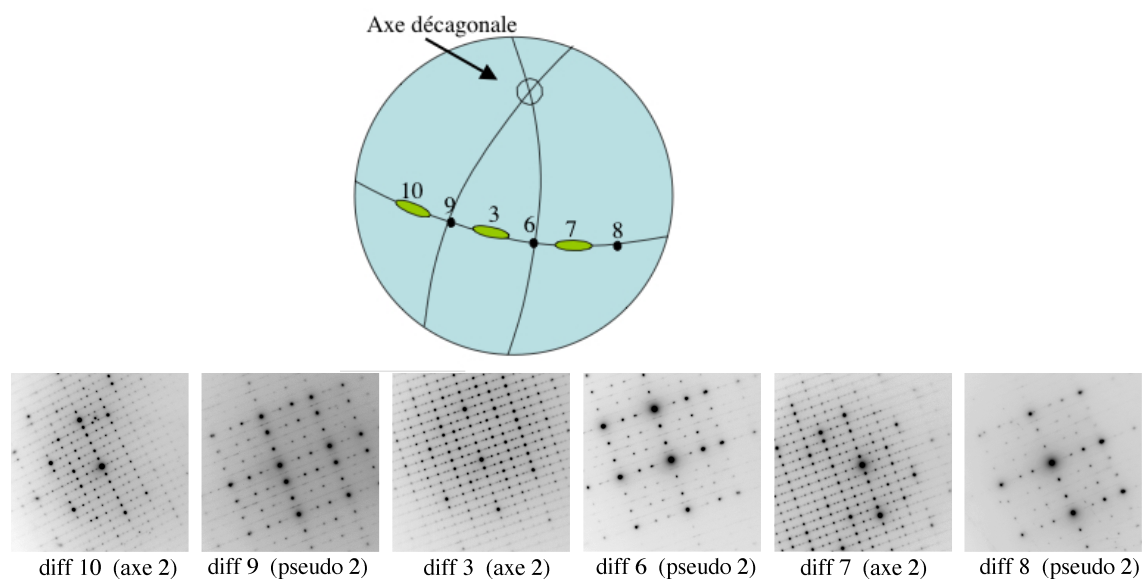


Fig. 3.20: Série de clichés de diffraction de la phase décagonale montrant l'alternance d'axes binaires et pseudo binaires espacés de 18° et contenant l'axe 10 comme le montre la projection stéréographique de l'image supérieure.

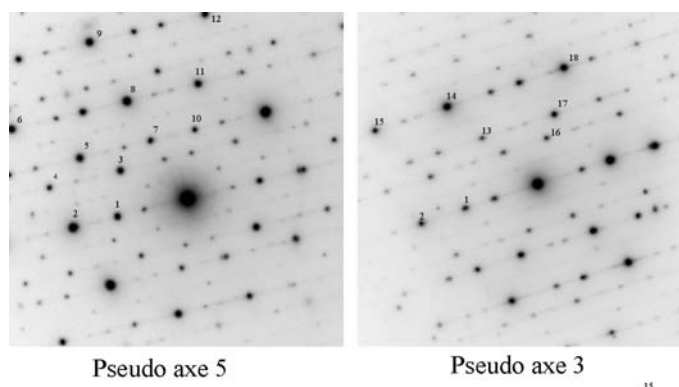


Fig. 3.21: *Pseudo axe 5 et 3 de la phase décagonale. Les numérotations des pics correspondent aux indexations suivantes dans le système de Yamamoto [71] : 1 = $[1, 0, 0, \bar{1}, 0]$; 2 = $[1, 1, \bar{1}, \bar{1}, 0]$; 3 = $[1, 1, 0, 0, 2]$; 4 = $[2, 1, 0, \bar{1}, 2]$; 5 = $[1, 1, 0, \bar{1}, 3]$; 6 = $[2, 2, 0, \bar{1}, 5]$; 7 = $[0, 1, 0, 0, 3]$; 8 = $[1, 1, 1, 0, 5]$; 9 = $[1, 2, 1, 0, 8]$; 10 = $[0, 0, 1, 0, 3]$; 11 = $[0, 1, 1, 1, 5]$; 12 = $[0, 1, 2, 1, 8]$; 13 = $[0, 0, 0, \bar{1}, 3]$; 14 = $[1, 1, 0, 0, 5]$; 15 = $[1, 1, \bar{1}, \bar{2}, 3]$; 16 = $[1, 0, 1, 1, 2]$; 17 = $[\bar{1}, 0, 0, 0, 3]$; 18 = $[0, 0, 1, 1, 5]$.*

le modèle 2 distribue les électrons de façon un peu plus homogène entre les deux sites que le premier ce qui nous le fait préférer au premier.

3.4.2 Discussion

Nous avons mis en évidence ici deux nouveaux quasicristaux quaternaires à la stœchiométrie $\text{Al}_{66.08}\text{Cu}_{21.35}\text{Mn}_{8.29}\text{Fe}_{4.28}$, l'un métastable icosaédrique de type F ($A_{6D} = 0.638$ nm) dans l'alliage brut de trempe et l'autre stable, décagonal de périodicité 1.23 ± 0.03 nm, résultat de la transformation du premier après un recuit à 700°C pendant 3 heures. En comparaison de l'alliage précédent, on voit que l'addition de fer est favorable à la formation de la phase icosaédrique. La transition de phase entre les structures icosaédrique et décagonale s'accompagne de relations d'épitaxies fortes (y compris avec la phase β) suggérant une très intime parenté structurale entre ces deux phases.

3.5 Synthèse et structure de l'alliage

$\text{Al}_{70.36}\text{Pd}_{21.35}\text{Fe}_{8.29}$

Dans les alliages précédents, le fer s'est avéré un élément favorisant l'obtention de phase de type icosaédrique. Nous examinons ici son influence en substitution du Mn dans *i*-AlPdMn montrant qu'il n'est pas un facteur déstabilisant de la phase icosaédrique.

La composition $\text{Al}_{70.36}\text{Pd}_{21.35}\text{Fe}_{8.29}$ de ce nouvel échantillon correspond à la distribution suivante :

- Fe sur la cellule α de la surface atomique n et Al sur le reste ;
- Al sur les cellules β et γ de la surface atomique n' et Pd sur le reste ;
- Pd sur la surface atomique bc .

Elle consiste directement, partant de la composition de *i*-AlPdMn de notre modèle générique, à substituer Fe à Mn, aboutissant ainsi à l'alliage $\text{Al}_{70.36}\text{Pd}_{21.35}\text{Fe}_{8.29}$. Les amas de type M et M' se décomposent à nouveau chacun en deux configurations dont la configuration majoritaire est :

- pour l'amas M , un Al au centre, un dodécaèdre partiel interne de 7/20 Al, un icosaèdre de 12 Pd et un icosidodécaèdre externe de 30 Al ;
- pour M' , un Pd au centre, un dodécaèdre partiel interne de 7/20 Al, un icosaèdre de 12 Fe et un icosidodécaèdre externe de 30 Al.

Le système (Al,Pd,Fe) a été étudié en détail par T. Shibuya *et al.* [73] dont les résultats sont rassemblés, avec les nôtres, sur la figure 3.22. Globalement, on trouve une phase icosaédrique F métastable dans une zone centrée autour de la composition $\text{Al}_{71}\text{Pd}_{18}\text{Fe}_{11}$, notre composition se trouvant en bordure de cette zone.

Caractérisation structurale de l'alliage $\text{Al}_{70.36}\text{Pd}_{21.35}\text{Fe}_{8.29}$.

Les clichés de diffraction électronique pris selon les axes binaires, ternaires et quinaires, (figure 3.23) permettent de confirmer l'existence d'une phase icosaédrique de type F dans l'alliage $\text{Al}_{70.36}\text{Pd}_{21.35}\text{Fe}_{8.29}$ conformément aux résultats de T. Shibuya *et al.* [73] pour des compositions voisines.

Le diagramme de diffraction X de poudre de l'échantillon brut de trempe (figure 3.24) confirme les résultats de microscopie électronique et permet de déterminer le paramètre $A_{6D} = 0.640 \pm 0.002$ nm pour cette phase icosaédrique de type F. En outre, l'observation du spectre de diffraction X

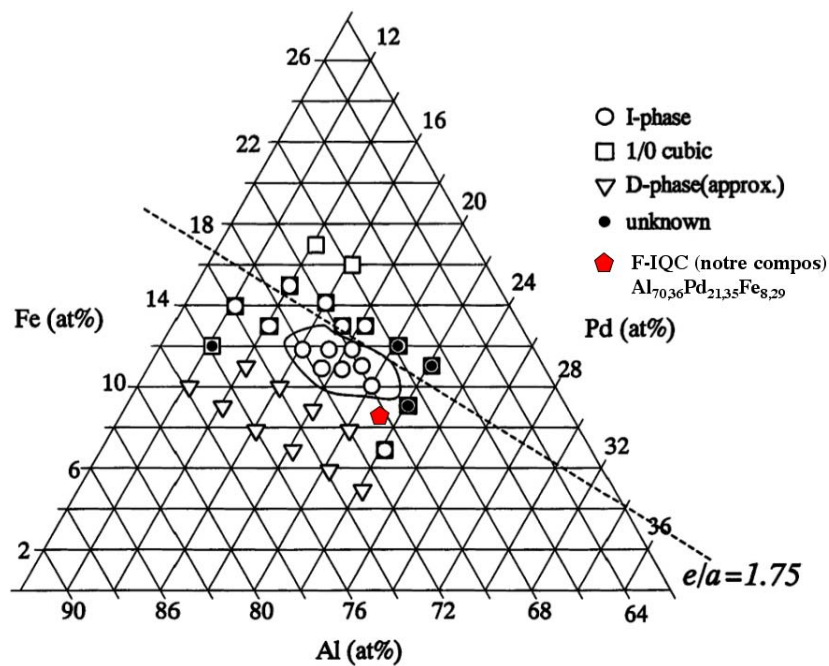


Fig. 3.22: Compositions explorées par T. Shibuya et al. [73] dans le système (Al, Pd, Fe). La composition de notre échantillon modèle, $Al_{70.36}Pd_{21.35}Fe_{8.29}$, est représentée par un pentagone rouge sur la figure et est en lisière des compositions explorées par les précédents auteurs.

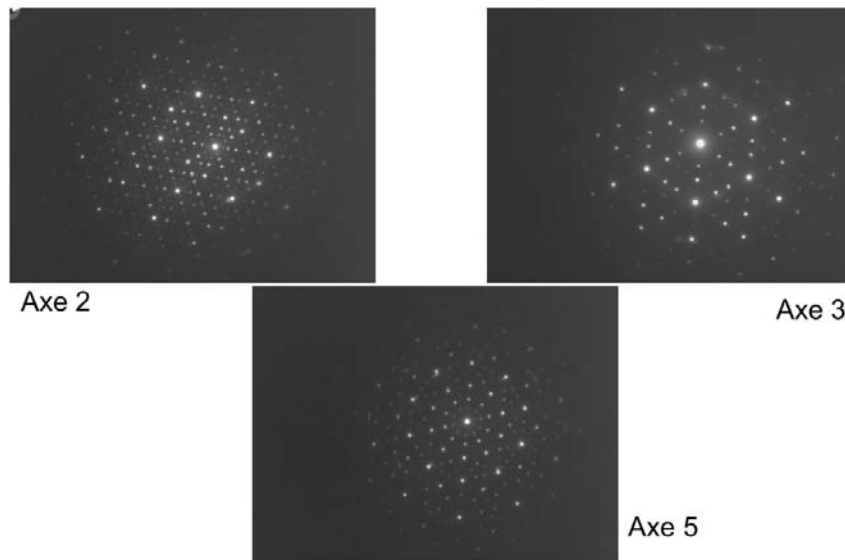


Fig. 3.23: Clichés de diffraction électronique des orientations binaire, ternaire et quinaire confirmant la présence majoritaire de la phase icosaédrique F stable dans l'alliage $Al_{70.36}Pd_{21.35}Fe_{8.29}$ brut de trempe.

de poudre de l'alliage recuit à $700^{\circ}C$ pendant 3 heures montre que cette phase icosaédrique est stable.

3.5.1 Modèle atomique suggéré pour i -AlPdFe

L'analyse du diagramme de poudre et des clichés de diffraction électronique montre que l'alliage i -AlPdFe présente une raie (7, 11) beaucoup plus intense, en comparaison de la raie voisine (8, 12), que son homologue dans i -AlCuFe.

Ceci implique que le nombre moyen d'électrons engendré par la surface atomique n et celui engendré par la surface n' soient aussi différent que possible. On peut accentuer cette différence en prenant une autre configuration chimique (notée conf 2 dans le tableau 3.3) que celle initialement choisie (notée conf 1 dans ce même tableau), à savoir :

- pour la surface atomique n , Fe sur le site γ et Al sur le reste ;
- pour la surface atomique n' , Al sur le site β , Fe sur γ et Pd sur le reste ;

configuration qui conduit à la composition $Al_{70.09}Pd_{21.35}Fe_{8.56}$, très proche

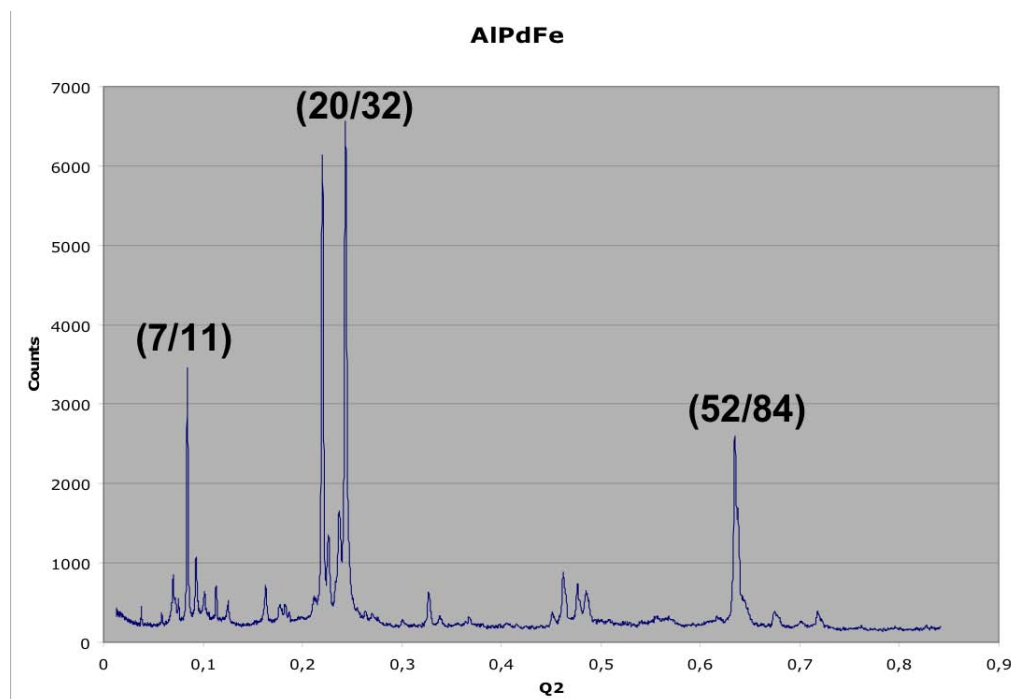


Fig. 3.24: Diagramme de diffraction X de poudre de l'alliage $Al_{70.36}Pd_{21.35}Fe_{8.29}$ brut de trempe. On observe la présence d'une phase icosaédrique stable de type *F* largement majoritaire accompagnée de traces d'une ou plusieurs autres phases minoritaires qui disparaissent au recuit. Le paramètre de maille mesuré est $A_{6D} = 0.640 \pm 0.002$ nm.

3.5 Synthèse et structure de l'alliage $Al_{70.36}Pd_{21.35}Fe_{8.29}$

et expérimentalement indifférenciable de la composition que nous avons initialement choisie. Les configurations majoritaires des amas M et M' sont alors :

- pour l'amas M , un Al au centre, un dodécaèdre partiel interne de 7/20 Fe, un icosaèdre de 12 Pd et un icosidodécaèdre externe de 30 Al,;
- pour M' , un Pd au centre, un dodécaèdre partiel interne de 7/20 Fe, un icosaèdre de 12 Al et un icosidodécaèdre externe de 30 Al.

Pour obtenir la composition de l'alliage i -AlPdFe donnée dans l'article de T. Shibuya *et al.* [73] ($Al_{71}Pd_{18}Fe_{11}$), il suffit de remplacer dans l'une ou l'autre des configurations, le Pd de la surface atomique bc par du Fe et nous obtenons, par exemple pour l'alliage initial, la composition $Al_{70.35}Pd_{18.38}Fe_{11.27}$. Cette substitution n'impliquant qu'une substitution Pd/Fe sur la cellule bc , a pour caractéristique de ne pas modifier l'intensité de la raie (7, 11) par rapport aux raies voisines (6, 9) et (8, 12). Le point le plus remarquable est qu'en substituant progressivement le Pd par du Fe sur la surface atomique bc , on couvre exactement le domaine d'existence expérimental de la phase icosaédrique F de i -AlPdFe selon sa grande extension (voir figure 3.25)

Site	cellule	Volume	at. %	conf 1	conf 2
n	α	$-104 + 66\tau$	8.2913	Fe	Al
	γ	$-361 + 224\tau$	4.2779	Al	Fe
	$T_n - \alpha - \gamma$	$470 - 282\tau$	40.7531	Al	Al
n'	β	$-90 + 60\tau$	21,0446	Al	Al
	γ	$-361 + 224\tau$	4.2779	Al	Fe
	$T_{n'} - \beta - \gamma$	$470 - 278\tau$	18.3836	Pd	Pd
bc	T_{bc}	1	2,9715	(Pd,Fe)	(Pd,Fe)

Tab. 3.3: En effectuant une substitution progressive du Pd par le Fe sur le site bc , on décrit le domaine d'existence de la phase icosaédrique F depuis la composition $Al_{70.36}Pd_{21.35}Fe_{8.29}$ jusqu'à la composition $Al_{70.35}Pd_{18.38}Fe_{11.27}$ en passant par $Al_{71}Pd_{18}Fe_{11}$. Cette substitution ne modifie pas l'intensité relative de la raie (7, 11) par rapport à ses deux voisines (6, 9) et (8, 12).

Le modèle d' i -AlPdFe (voir tableau 3.4) donne exactement la même répartition des atomes dans l'espace que celui d' i -AlPdMn : il suffit de remplacer le Mn par du Fe pour obtenir $Al_{70.36}Pd_{21.35}Fe_{8.29}$. On passe à la composition $Al_{70.35}Pd_{18.38}Fe_{11.27}$ en substituant progressivement le palla-

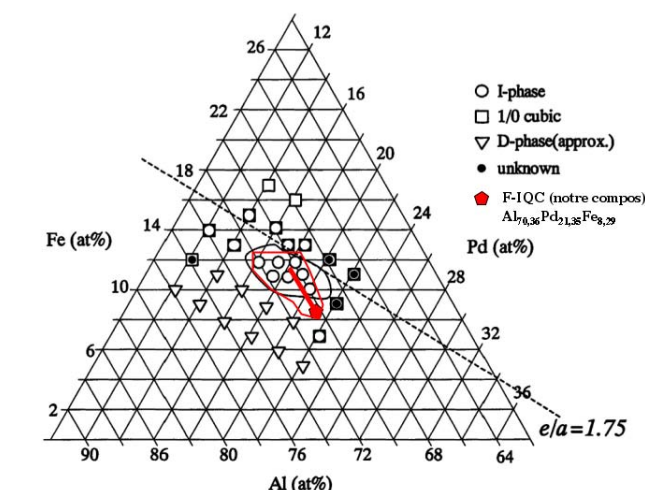


Fig. 3.25: En substituant progressivement le Pd par du Fe, on peut couvrir le domaine d'existence de la phase F-icosaédrique d'AlPdFe sur toute sa longueur exactement.

dium du centre des amas de Bergman (surface atomique bc) par du fer.

3.5.2 Discussion

On observe ici que i -AlPdFe possède bien une phase icosaédrique stable de type F à la stoechiométrie $\text{Al}_{70.36}\text{Pd}_{21.35}\text{Fe}_{8.29}$ avec un paramètre $A_{6D} = 0.640 \text{ nm}$ ce qui est en bon accord avec notre modèle générique initial.

Outre cet aspect structural, trois points saillants ressortent de cette étude.

Le premier est l'importance particulière de l'intensité de la raie (7, 11) par rapport à i -AlPdMn par exemple. Pour renforcer cet effet d'ordre, nous suggérons la configuration notée conf 2 où les atomes de fer se distribuent sur les dodécaèdres partiels internes et non sur les icosaèdres externes comme dans le cas i -AlPdMn. Ceci devrait avoir une conséquence observable sur les propriétés magnétiques de i -AlPdFe : au lieu d'une distribution d'atomes magnétiques éloignés les uns des autres (les manganèses sont en premiers voisins à 0.48 nm les uns des autres dans i -AlPdMn) : on aurait ici au contraire des amas d'atomes de fer qui devraient contribuer à créer un grand nombre de porteurs de moments couplés et on devrait s'attendre à un fort magnétisme global de l'alliage.

3.5 Synthèse et structure de l'alliage $Al_{70.36}Pd_{21.35}Fe_{8.29}$

	amas	Fréquence (%)	composition chimique
(a)	M_1	81.97	1Al, 7Al, 12Pd, 30Al
(a)	M_2	18.03	1Al, 7Al, 7Pd-5Al, 5Fe-25Al
(a)	M'_1	81.97	1Pd, 7Al, 12Fe, 30Al
(a)	M'_2	18.03	1Pd, 7Al, 11Fe-1Al, 30Al
(b)	B_1	30.81	1(Pd Fe), 1Fe-11Al, 13Pd-7Al
(b)	B_2	30.18	1(Pd Fe), 3Fe-9Al, 4Pd-16Al
(b)	B_3	24.30	1(Pd Fe), 2Fe-10Al, 8Pd-12Al
(b)	B_4	10.14	1(Pd Fe), 3Fe-9Al, 5Pd-15Al
(b)	B_5	2.01	1(Pd Fe), 1Fe-11Al, 14Pd-6Al
(b)	B_6	1.55	1(Pd Fe), 2Fe-10Al, 9Pd-11Al
(b)	B_7	0.62	1(Pd Fe), 1Fe-11Al, 15Pd-5Al
(b)	B_8	0.38	1(Pd Fe), 2Fe-10Al, 10Pd-10Al
(c)	B'_1	76.40	3Al, 3Pd-6Al, 6Fe-14Al
(c)	B'_3	12.46	3Al, 6Pd-3Al, 3Fe-17Al
(c)	B'_4	11.15	3Al, 9Pd, 20Al

Tab. 3.4: Configurations chimiques des amas $M(M')$ et $B(B')$ pour les phases i - $AlPdFe$ pouvant aller de la composition $Al_{70.36}Pd_{21.35}Fe_{8.29}$ à la composition $Al_{70.35}Pd_{18.38}Fe_{11.27}$. Chaque configuration est décrite suivant les séquences suivantes : (a) amas $M(M')$ comportant (1) centre, (7/20) dodécaèdre interne, (12) icosaèdre externe, (30) icosidodécaèdre, voir figure 2.15; (b) amas B comportant (1) centre, (12) icosaèdre, (20) dodécaèdre, voir figure 2.16; (c) amas B' comportant un premier (3/12) icosaèdre interne, un deuxième (9/12) icosaèdre interne, (20) dodécaèdre, voir figure 2.17.

3 Synthèses et structures de nouvelles phases quasicristallines

Le second point est que ces informations structurales sont transposables aux alliages isomorphes i -AlPdRu et i -AlPdOs.

En effet, si l'on remplace Fe par Ru ou Os dans le modèle i -AlPdFe à la stoechiométrie $Al_{70.35}Pd_{18.38}Fe_{11.27}$, on se situe respectivement dans le domaine d'existence des phases i -AlPdRu et i -AlPdOs. Cependant, Ru et Os possédant plus d'électrons que le fer, les nombres d'électrons moyens sur n et sur n' sont plus proches l'un de l'autre. Ceci fait diminuer l'intensité relative de la raie 7/11 comme on peut l'observer sur les diagrammes de rayons X respectifs de l'article de T. Shibuya *et al.* [73].

Le troisième point concerne le domaine d'existence de la phase icosaédrique F. Concernant les proportions relatives de Fe et de Pd, celui-ci s'étend de la stoechiométrie $Al_{70.36}Pd_{21.35}Fe_{8.29}$ à $Al_{70.35}Pd_{18.38}Fe_{11.27}$, domaine qui correspond exactement dans le modèle à une substitution progressive du Pd en Fe au centre des amas B . Ceci suggère de mener une étude structurale quantitative fine, en particulier par diffraction des rayons X au voisinage des seuils du Pd et du Fe pour déterminer la nature chimique des centres d'amas B .

3.6 Conclusion

Les différentes synthèses discutées dans ce chapitre permettent de mettre en lumière les résultats suivants.

Sur trois nouvelles compositions suggérées par le modèle, deux ont permis de mettre en évidence des phases icosaédriques¹⁰ et une phase décagonale, soit dans les trois cas des phases quasipériodiques. Ceci engage vivement à poursuivre la préparation d'autres compositions sur les 24 proposées par le modèle générique basé sur la décomposition en amas de Mackay. Des éléments tels que le chrome, le nickel ou le cobalt pourraient même y être substitués à condition de conserver un rapport e/a à peu près constant.

Deux nouvelles phases quasipériodiques ont été mises en évidence à la stoechiométrie $Al_{66.08}Cu_{21.35}Mn_{8.29}Fe_{4.28}$ l'une métastable icosaédrique de type F et l'autre stable de structure décagonale, résultat de la transforma-

¹⁰Dans ces résultats, nous comptons aussi la synthèse de la phase icosaédrique d'AlPdFe, car à cette composition le diagramme de phase de T. Shibuya *et al.*, ne donnait pas suffisamment d'informations bien que par ailleurs très complet.

3.6 Conclusion

tion de la première en la seconde au cours du recuit. Ces phases coexistent avec des relations d'orientation fortes superposant des plans de haute symétrie ce qui souligne ainsi la parenté structurale qui doit exister entre la phase icosaédrique et la phase décagonale.

Confiants dans le modèle structural présenté ici, nous nous proposons, dans le prochain chapitre, d'en faire usage pour décrire les structures atomiques des dislocations dans *i*-AlPdMn.

3 Synthèses et structures de nouvelles phases quasicristallines

4 Modélisation atomiques des dislocations dans les phases icosaédriques

Après une brève introduction, la première partie de ce chapitre décrit la géométrie des dislocations dans les phases icosaédriques de type F.

La deuxième partie développe la méthode de simulation des dislocations et approfondit plus particulièrement le concept de phasons et ses liens avec la structure.

La troisième et dernière partie tente d'apporter des éléments de réponse aux mécanismes atomiques gérant les mouvements des dislocations.

Le chapitre se termine sur les conclusions et perspectives de l'étude.

4.1 Introduction

Les dislocations ont été prédites très tôt après la découverte des quasicristaux comme les défauts élémentaires responsables de leur plasticité [79, 80]. Les premières observations convaincantes par microscopie électronique des phases icosaédriques *i*-AlPdMn ont été obtenues par Wollgarten *et al.* [81, 82] et le mode de déplacement principal de ces dislocations a été déterminé par Caillard *et al.* [37, 39, 38] comme étant essentiellement un processus de montée, (déformé à haute température [83] et basse température [84]).

Notre objectif, ici, est de préciser la géométrie à l'échelle atomique des dislocations dans la phase *i*-AlPdMn à partir du modèle structural que nous avons présenté dans les deux chapitres précédents et en profitant du fait que contrairement au modèle sphérique, notre modèle polyédral respecte les conditions de fermeture des surfaces atomiques. Il engendre ainsi des sauts atomiques à très courtes distances, physiquement pertinents.

4.2 Dislocations quasicristallines

4.2.1 Processus de Volterra

Par définition, une dislocation parfaite est une discontinuité élastique linéique porteuse d'un défaut de translation \vec{b} , représentant le défaut élémentaire de plasticité du matériau. Pour un milieu continu homogène, ce vecteur est quelconque, mais doit être, pour un cristal, un vecteur du groupe d'invariance par translation, c'est-à-dire un vecteur du réseau.

L'idée est ainsi de considérer pour les quasicristaux, une dislocation comme un défaut du même type mais dans le grand espace de dimension N . dont le vecteur \vec{b} appartient au réseau Λ . La construction se fait selon le processus de Volterra, défini initialement dans les milieux homogènes à 3 dimensions, mais en l'appliquant ici dans l'espace de configuration de dimension N :

- on effectue une coupe le long d'une (hyper)surface Σ de dimension $N - 1$ orientée et bordée par une (hyper) ligne de dimension $N - 2$;
- la partie supérieure du milieu, au-dessus de la surface de coupe Σ , est déplacée par rapport à la partie inférieure du vecteur de translation \vec{B} appartenant au réseau N -dim ;
- le milieu est recollé et finalement, mécaniquement relaxé, effaçant ainsi toute trace de la surface de coupure Σ et ne laissant comme défaut élastique que la ligne singulière qui borde la surface Σ .

Nous allons maintenant analyser les propriétés de cette dislocation construite à N -dim concernant le vecteur \vec{B} et l'(hyper) ligne de dislocation, conformément aux caractéristiques des quasicristaux icosaédriques pour lesquels $N = 6$. Ainsi la surface Σ est de dimension 5 et la ligne de dislocation de dimension 4. Une dislocation fictive de vecteur de Burgers $B = (0, 0, 1, 0, 0, \bar{1})$ dans une phase icosaédrique F est montrée sur la figure 4.1, vue debout, le plan d'observation étant perpendiculaire à une direction 5. Comme pour les dislocations ordinaires de type coin, celle-ci présente, observée en incidence rasante et selon certaines directions, des effets d'addition de demi-plans supplémentaires de part et d'autre de la ligne.

4.2.2 Le vecteur de Burgers \vec{B}

Le vecteur de translation \vec{B} s'appelle, comme pour les matériaux ordinaires, le vecteur de Burgers. Pour une dislocation parfaite, ce vecteur est un vecteur de Λ ce qui *implique nécessairement qu'il possède une compo-*

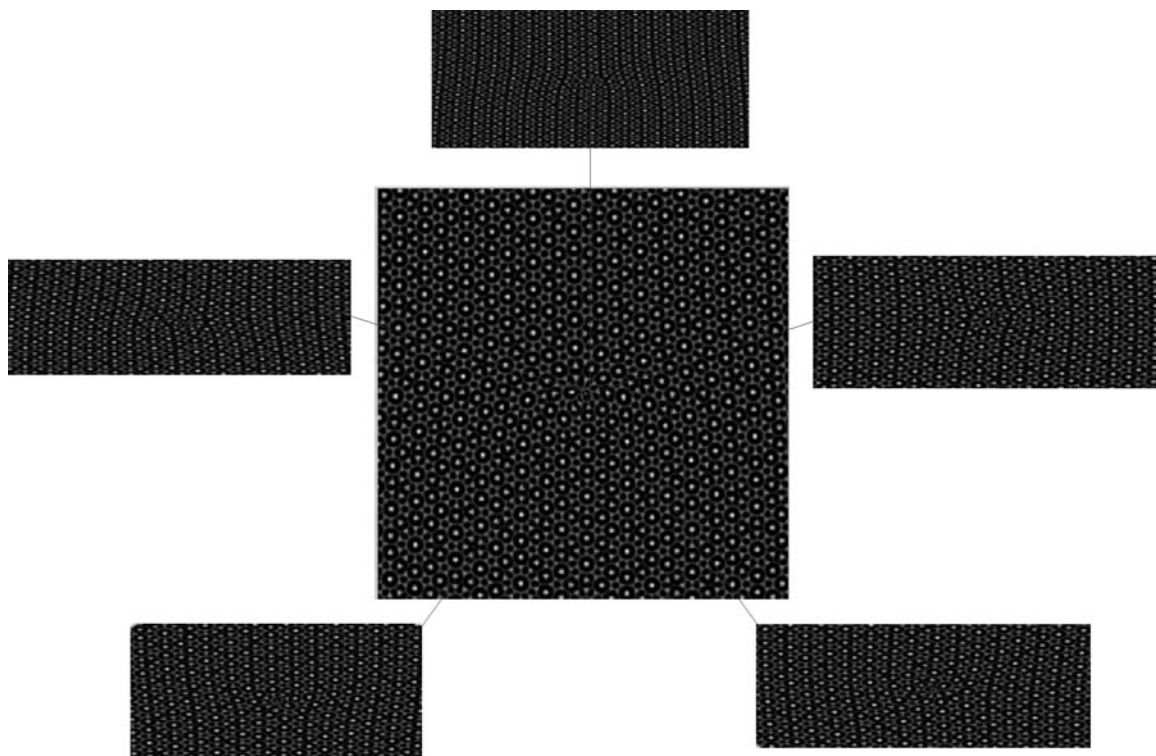


Fig. 4.1: Exemple d'une dislocation modèle de vecteur de Burgers $B = (0, 0, 1, 0, 0, \bar{1})$ vue selon un axe 5 dans le modèle d'i-AlPdMn exposé au chapitre 2. Cette simulation numérique est calculée par recomposition de Fourier comme développé plus loin, en utilisant la formule 4.3 avec 141 faisceau dans un plan 5. Comme dans un cristal ordinaire, la partie coin de la dislocation est parfaitement visible en incidence rasante et apparaît selon certaines directions comme une discontinuité d'un ou plusieurs plans atomiques.

sante non nulle dans chacun des deux sous espaces \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} :

$$\boxed{\vec{B} \in \Lambda, \quad \vec{B} = \vec{b}_{\parallel} + \vec{b}_{\perp}, \quad \vec{b}_{\parallel} \neq 0, \quad \vec{b}_{\perp} \neq 0} \quad (4.1)$$

4.2.3 Ligne de dislocation

Pour avoir un sens physique, le vecteur de Burgers est une quantité qui doit être expérimentalement mesurable dans \mathbf{E}_{\parallel} .

Il faut donc que l'on puisse construire un circuit de Burgers (un lacet

entourant la dislocation) entièrement dans l'espace physique et donc disposer d'un sous-espace de dimension 2 de \mathbf{E}_{\parallel} sur lequel on peut tracer le lacet. Or, la ligne de dislocation, notée V , est de dimension $N - 2 = 4$. Elle se décompose ainsi sur une dimension dans \mathbf{E}_{\parallel} , la ligne physique effectivement observée de la singularité élastique, les 3 dimensions restantes étant nécessairement dans \mathbf{E}_{\perp} . Formellement, cette décomposition peut s'écrire :

$$V = \vec{u}_{\parallel} \oplus \mathbf{E}_{\perp}.$$

Le fait que \mathbf{E}_{\perp} est inclus dans la ligne V est une nécessité physique.

En effet, les caractéristiques structurales et physiques des quasicristaux dont le réseau se projette densément dans \mathbf{E}_{\perp} (cas considéré dans tout notre travail) sont indépendantes du choix de l'origine dans \mathbf{E}_{\perp} et sont physiquement équivalentes ou indiscernables¹. L'introduction d'une dislocation ne devant pas briser cette invariance fondamentale, les déplacements introduits par le défaut ne dépendent que des composantes dans \mathbf{E}_{\parallel} du vecteur courant et pour cela la ligne de dislocation doit contenir \mathbf{E}_{\perp} .

Si la ligne de dislocation observée effectivement dans \mathbf{E}_{\parallel} , qu'on notera \vec{u}_{\parallel} , présente une orientation le long d'une direction quasi-cristallographique (et cela est souvent le cas), la ligne de dislocation $4D$ correspondante contient nécessairement la direction \vec{u}_{\perp} , puisqu'elle contient \mathbf{E}_{\perp} tout entier, et donc elle contient un sous-réseau $2D$ de Λ . Si le vecteur de Burgers est un vecteur de ce sous-réseau $2D$ alors la dislocation est une dislocation *pure vis*. Au contraire, si le vecteur de Burgers est orthogonal à ce sous-réseau $2D$ la dislocation admet alors une partie coin maximale mais sans jamais pouvoir être *pure coin* puisque le vecteur de Burgers a nécessairement une composante non nulle dans \mathbf{E}_{\perp} .

Ce point posé, on peut sans ambiguïté définir les caractères vis et coin d'une dislocation dans un quasicristal à partir de la seule donnée de la *composante parallèle* : une dislocation quasicristalline est *pure coin* si la composante \vec{b}_{\parallel} est perpendiculaire à la ligne \vec{u}_{\parallel} ; au contraire, elle sera dite *pure vis* si \vec{b}_{\parallel} est parallèle à la ligne. Ceci permet de retrouver ainsi des définitions identiques à celles utilisées dans les cristaux normaux.

¹Il s'agit du théorème d'isomorphisme local qui stipule que deux structures quasicristallines obtenues par deux coupes parallèles d'un même espace où le réseau se projette de façon uniformément dense dans \mathbf{E}_{\perp} sont physiquement indiscernables au sens où toute partie finie de l'une se retrouve dans l'autre avec la même fréquence et réciproquement.

4.2.4 Champs de déplacement induits

Comme le montre la décomposition (4.1), chaque dislocation quasicristalline engendre deux champs de déplacement différents.

Le premier est relatif à la composante parallèle \vec{b}_{\parallel} du vecteur de Burgers \vec{B} à $6D$ et fait intervenir la théorie élastique standard. Dans le modèle de l'élasticité linéaire isotrope, l'énergie élastique emmagasinée varie comme $\mu|b_{\parallel}|^2$ où μ est le module de cisaillement. Les forces d'interaction entre dislocations ainsi que le champ de contraintes peuvent être calculés dans le cadre de la théorie de l'élasticité sans modification en utilisant \vec{b}_{\parallel} comme vecteur de Burgers. Ce champ de déplacement, quoique décrivant des déplacements statiques d'atomes pour les dislocations immobiles, est désigné par champ de *phonons*.

Le second champ de déplacement est non trivial et est spécifique aux quasicristaux et aux structures incommensurables. Il est engendré par la composante perpendiculaire \vec{b}_{\perp} du vecteur de Burgers $6D$ projeté dans \mathbf{E}_{\perp} . Il ne correspond à aucun déplacement élastique local d'atomes, mais à *un réarrangement local des configurations atomiques*².

L'énergie attachée à ce champ de phasons doit être proportionnelle à $|b_{\perp}|$ ou $|b_{\perp}|^2$ selon le modèle énergétique choisi pour expliquer la stabilité du quasicristal (énergie interne ou entropie). L'étude la plus avancée sur le sujet a été effectuée sur la phase décagonale par Koschella [85] qui conclut que l'énergie de phasons est mieux décrite par un terme quadratique des fluctuations de phasons c'est-à-dire un terme variant comme $|b_{\perp}|^2$.

En rassemblant l'ensemble de ces considérations géométriques, on note que le champ de déplacement global $\vec{U}(\vec{R})$ induit par la dislocation se décompose sur \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} et ne dépend que de la composante r_{\parallel} du vecteur position courant \vec{R} , la ligne de dislocation contenant \mathbf{E}_{\perp} :

$$\boxed{\vec{U}(\vec{R}) = \vec{U}(r_{\parallel}) = \vec{u}_{\parallel}(r_{\parallel}) + \vec{u}_{\perp}(r_{\parallel})} \quad (4.2)$$

où $\vec{u}_{\parallel}(r_{\parallel})$ et $\vec{u}_{\perp}(r_{\parallel})$ sont les champs respectivement de phonons et de pha-

²Il est nommé champ de *phasons* en référence aux modes de phasons rencontrés dans l'étude dynamique des structures incommensurables encore que, pour les quasicristaux, ce terme soit discutable.

sons. Les circulations le long d'un circuit fermé \mathcal{C}_{\parallel} dans \mathbf{E}_{\parallel} , de ces deux champs valent :

$$\oint_{\mathcal{C}_{\parallel}} \vec{u}_{\parallel} ds = \vec{b}_{\parallel} \quad \oint_{\mathcal{C}_{\parallel}} \vec{u}_{\perp} ds = \vec{b}_{\perp}$$

pour tout circuit \mathcal{C}_{\parallel} enlaçant la ligne de dislocation V , et zéro sinon.

4.3 Visualisation des dislocations

Ainsi qu'il a été dit plus haut et sauf explicitement mentionné, nous utilisons ici le modèle polyédral discuté aux chapitres 2 et 3 (Quiquandon *et al.* [57]) pour *i*-AlPdMn.

Une façon économique de visualiser les réarrangements et déplacements atomiques autour d'une dislocation quasicristalline, consiste à effectuer une reconstruction de l'image par transformée de Fourier des facteurs de structure $F(\vec{Q})$ du modèle *parfait* multiplié par les facteurs de phases dûs aux déplacements $6D$ associés à la dislocation :

$$\varrho(\vec{R}) = \left| \sum_k F(\vec{Q}_k) e^{2i\pi(\vec{Q}_k \cdot (\vec{R} + \vec{U}(\vec{r}_{\parallel})))} \right|^2 \quad (4.3)$$

Avec \vec{Q}_k un vecteur de l'espace réciproque appartenant à l'hyper-réseau $6D$ et $\vec{U}(\vec{r}_{\parallel})$ le champ de déplacement total à $6D$.

Cette technique ne permet pas une reconstruction exacte de la structure fautive au voisinage de la dislocation — qui exigerait qu'on y intègre toute la partie continue du spectre de Fourier — mais fournit une image qui repose sur l'approximation dite de la colonne : il s'agit ici de considérer qu'en chaque point de l'image, caractéristique d'une *colonne* d'atomes localisée en \vec{r}_{\parallel} , la structure est bien représentée par un quasicristal parfait *décalé* de la quantité $\vec{U}(\vec{r}_{\parallel})$.

Cette procédure a été pour la première fois utilisée par Devaud-Rzepski *et al.* [86] dans les années 90 sur un modèle simple de quasi-réseau, puis développée plus en détail par Yang *et al.* [87] sur un modèle atomique sphérique.

L'intérêt de ce genre de calcul approché est que l'image peut être construite en séparant artificiellement les deux champs dans \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} ce qui permet

de les visualiser indépendamment :

$$\vec{Q} \cdot (\vec{R} + \vec{U}(\vec{r}_{\parallel})) = \vec{q}_{\parallel} \cdot (\vec{r}_{\parallel} + \vec{u}_{\parallel}(\vec{r}_{\parallel})) + \vec{q}_{\perp} \cdot (\vec{r}_{\perp} + \vec{u}_{\perp}(\vec{r}_{\parallel}))$$

Un très important paramètre dans la synthèse de ces images est l'effet de troncature des vecteurs \vec{Q}_k dans l'espace perpendiculaire. Il est en effet impératif d'inclure un nombre suffisant de faisceaux à composantes importantes dans \mathbf{E}_{\perp} pour que les surfaces atomiques polyédrales soient correctement reconstruites afin, pendant le mouvement, de bien reproduire les sauts élémentaires de phasons.

C'est ainsi que, de façon un peu paradoxale, les images comparées entre modèles sphérique et polyédral sont très similaires pour des reconstructions utilisant des vecteurs de petites composantes selon \mathbf{E}_{\perp} et avec des mouvements de phasons assez réalistes. Ceux-ci se caractérisent par un transfert progressif d'intensité entre deux points proches, l'un initialement très brillant, l'autre faible. Pour les reconstructions, au contraire, à grand nombre de faisceaux avec des composantes substantielles dans \mathbf{E}_{\perp} , le modèle sphérique se détériore alors que le modèle polyédral montre de mieux en mieux les sauts atomiques de phasons.

La figure 4.2 représente une reconstruction des structures atomiques elles-même dans un plan rationnel quinaire passant par l'origine avec, de gauche à droite, une augmentation du nombre de vecteurs diffractants dans \mathbf{E}_{\perp} . On y reconnaît les trois surfaces atomiques de base, en haut pour le modèle sphérique et en bas pour le modèle polyédral. Les passages d'une surface atomique à l'autre sont qualitativement comparables entre les deux modèles lorsque la synthèse utilise peu de faisceaux alors qu'ils deviennent très bien marqués dans le cas polyédral lorsqu'on travaille sur une base conséquente de faisceaux.

Dans toute la suite du travail, nous utiliserons le modèle polyédral avec une base de reconstruction suffisante pour mettre en valeur les sauts atomiques d'un polyèdre à l'autre.

4.3.1 Le champ de phonons

Le champ de phonons dans \mathbf{E}_{\parallel} est celui d'un milieu idéal élastique et isotrope³. La ligne de dislocation est une droite infinie le long de la direction unitaire \vec{v}_{\parallel} . Le champ de déplacement en coordonnée cylindrique $\vec{u}_{\parallel}(\rho, \theta, z)$

³L'hypothèse isotrope est parfaitement justifiée pour les quasicristaux icosaédriques.

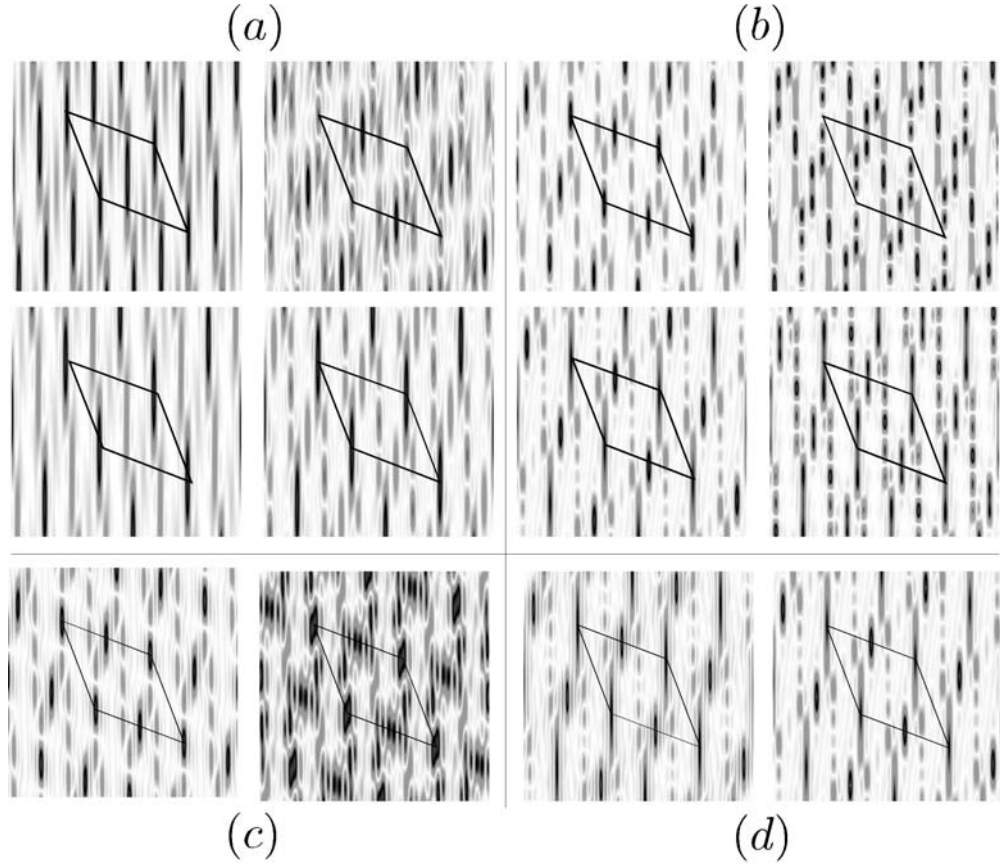


Fig. 4.2: Reconstruction de la structure atomique de *i*-AlPdMn, selon un plan rationnel quinaire de l'espace 6D; (a) et (c) modèle sphérique, (b) et (d) modèle polyédral, avec, pour (a) et (b) et de gauche à droite, un nombre croissant de faisceaux à grandes composantes dans \mathbf{E}_\perp pour une coupe passant par $(0, 0, 0, 0, 0, 0)$ et pour (c) et (d) la même orientation mais décalée de respectivement $1/10$ et $2/10$ du vecteur $(0, 1, \bar{1}, 0, 0, 0)$ orthogonal au plan de l'image. On notera à $|Q_\perp|$ croissant, un affinement des bords de surfaces atomiques avec un brutal transfert d'intensité d'une surface à sa voisine au franchissement des bords pour le modèle polyédral alors qu'un certain chevauchement persiste dans le cas du modèle sphérique à nombre égal de vecteurs diffractants. La situation devient désastreuse pour le modèle sphérique (c) par rapport au modèle polyédral (d) lorsqu'on explore la structure hors du plan passant par l'origine. Toutes les images (a) et (b) sont construites avec pour valeurs maximales $|Q_\parallel| = 5 + 8\tau$ et, de gauche à droite, $|Q_\perp| = \tau, 1 + \tau, 1 + 2\tau, 2 + 3\tau$. Pour (c) et (d), la base de faisceaux est bornée par $|Q_\parallel| = 5 + 8\tau$ et $|Q_\perp| = 2 + 3\tau$.

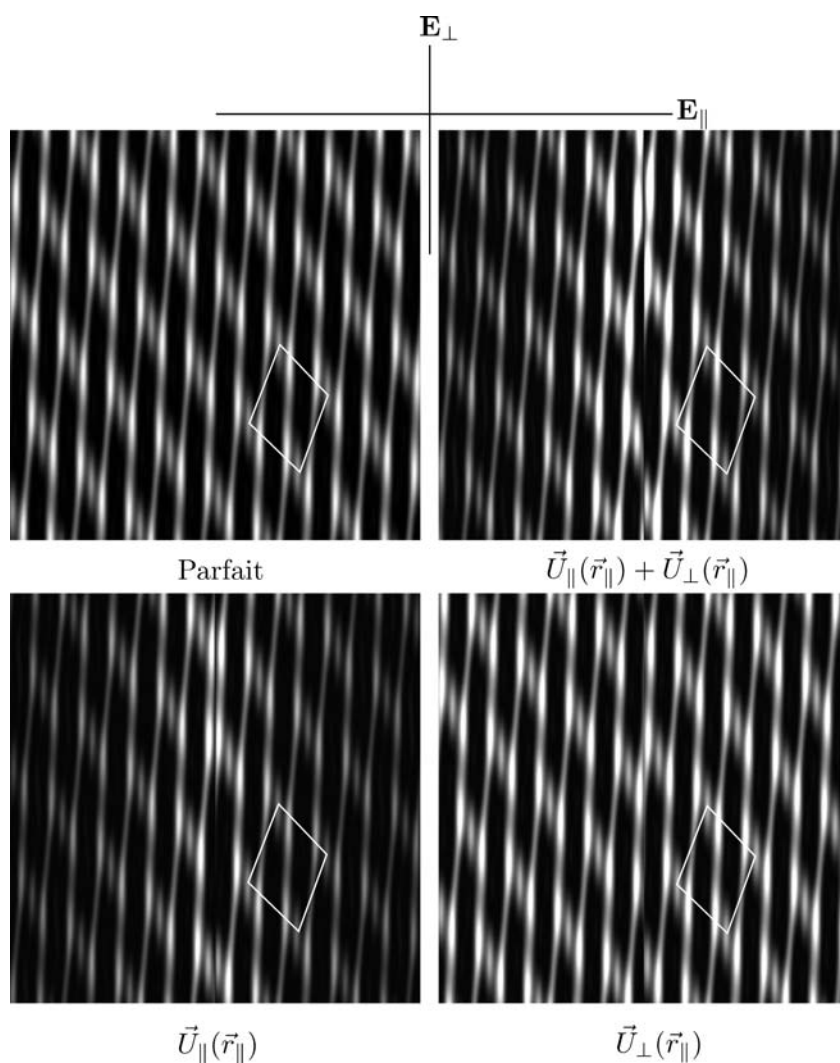


Fig. 4.3: Reconstruction de Fourier dans le modèle sphérique d'une dislocation de Burgers $\vec{B} = (\bar{1}, 1, 0, 1, 1, 0)$ et de ligne selon $(0, 0, 1)$ observée dans le plan rationnel quinaire engendré par la direction $(1, 0, 0, 0, 0, 0)$. En haut à gauche, la structure sphérique parfaite, à droite la structure en présence de la dislocation; en bas, reconstructions partielles avec, à gauche le champ $\vec{U}_\parallel(\vec{r}_\parallel)$ et, à droite le champ $\vec{U}_\perp(\vec{r}_\parallel)$.

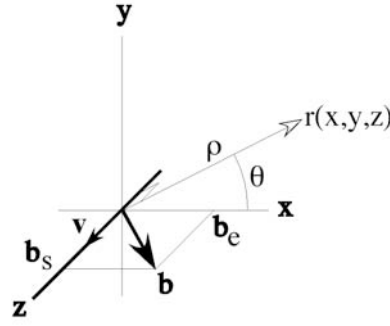


Fig. 4.4: Variables géométriques dans $E_{||}$ utilisées pour calculer le champ de déplacement d'une dislocation de vecteur de Burgers \vec{b} avec une ligne de dislocation caractérisée par le vecteur unité \vec{v} . Les références locales sont définies par : z est le long de la ligne de dislocation, x est la direction de la partie coin de la dislocation, \vec{b}_e et \vec{b}_s sont respectivement les parties coins (edge) et vis (screw) du vecteur de Burgers ; y est la direction perpendiculaire à z et x . Le point courant \vec{r} est dans le plan (x, y) et a comme coordonnée cylindrique (ρ, θ) où l'origine de l'angle θ est pris le long de l'axe x .

ne dépend que des variables (ρ, θ) . Avec les notations de la figure 4.4 nous utiliserons la formule standard⁴ :

$$\vec{u}_{||}(\rho, \theta) = \frac{1}{2\pi} \left(\vec{b}_{||} \theta + \frac{\vec{b}_{||,e} \sin 2\theta + (\vec{b}_{||} \wedge \vec{v}_{||})(2(1 - 2\nu) \log \rho + \cos 2\theta)}{4(1 - \nu)} \right)$$

où $\vec{b}_{||,e}$ est la partie coin (e pour *edge*) de $\vec{b}_{||}$:

$$\vec{b}_{||,e} = \vec{b}_{||} - (\vec{b}_{||} \cdot \vec{v}_{||}) \vec{v}_{||},$$

et $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ et $\theta = \text{Arctg } y/x$ avec :

$$x = \vec{r}_{||} \cdot \vec{b}_{||,e} / |\vec{b}_{||,e}|, \quad y = \vec{r}_{||} \cdot (\vec{b}_{||} \wedge \vec{v}_{||}) / |\vec{b}_{||} \wedge \vec{v}_{||}|.$$

⁴Nous notons par un indice e les parties coins des dislocations et par un indice s les parties vis afin de ne pas introduire de confusion avec les notations \perp et \parallel utilisées pour les espaces $\mathbf{E}_{||}$ et \mathbf{E}_{\perp} .

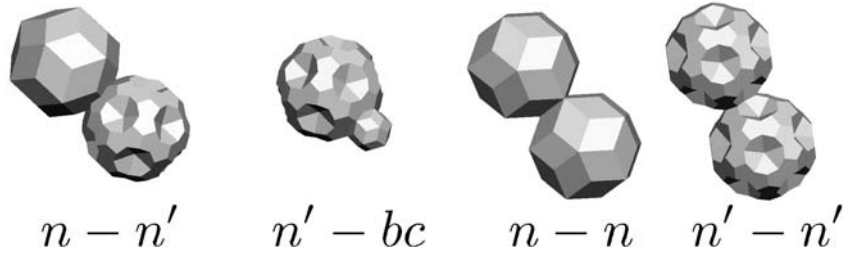


Fig. 4.5: Connexions dans \mathbf{E}_\perp , entre les surfaces atomiques qui engendrent les phasons élémentaires : $n - n'$ et $n' - bc$ selon les directions 5 pour des distances de sauts respectivement de 0.107 nm, et 0.174 nm, $n - n$ et $n' - n'$ selon les directions 2 pour une distance de sauts de 0.183 nm.

4.3.2 Le champ de phasons

Les phasons correspondent à des fluctuations de la bande de coupe dans \mathbf{E}_\perp qui se caractérisent dans l'espace physique par un ou des saut(s) d'atomes à courte distance. Ce sont des excitations locales thermiques que l'on peut, dans une première grossière approximation, tenir pour élastiquement indépendantes les unes des autres, les positions des atomes proches voisins de la zone de saut étant inchangées dans un modèle idéal.

Les types de phasons susceptibles d'apparaître dans un modèle dépendent crucialement de la géométrie des surfaces atomiques de celui-ci. Ainsi, un modèle construit avec des surfaces atomiques sphériques peut donner des résultats acceptables au regard de la diffraction, mais est totalement inadapté pour la description des phasons. Les atomes dans ce cas peuvent sauter d'une position à une autre infiniment lointaine. Un modèle ne peut être utilisé pour décrire les phasons que si les surfaces atomiques qui le composent satisfont la condition de fermeture qui stipule que toute translation infinitésimale de la bande dans \mathbf{E}_\perp s'accompagne de sauts atomiques s'effectuant à courtes distances.

Notre modèle atomique polyédral de *i*-AlPdMn répond à la condition de fermeture. La figure 4.7 représente les sites atomiques qui sont visités lors d'une fluctuation faible des surfaces atomiques. Ces sites sont obtenus par la méthode de coupe effectuée sur des surfaces atomiques définies par des coques fines des surfaces atomiques du modèle. On voit sur cette figure les mouvements élémentaires des atomes sous l'influence d'un phason au voisinage de chacun des types d'amas caractéristiques de la structure, les

amas M , B et M' centrés sur des positions respectivement n , bc et n' .

Les trois distances de sauts les plus importantes représentées sur la figure 4.5 sont :

- 0.107 nm selon les directions quinaires correspondant à une jonction des surfaces atomiques $n-n'$ décalées de $(\bar{2}, 1, 1, 1, 1, \bar{1})$;
- 0.174 nm selon les directions quinaires correspondant à une jonction des surfaces atomiques $n'-bc$ décalées de $(\bar{3}, 1, 1, 1, 1, \bar{1})/2$;
- 0.183 nm selon les directions binaires correspondant à une jonction des surfaces atomiques $n-n$ (et $n'-n'$) décalées de $(\bar{1}, \bar{1}, 2, 0, 2, 0)$.

Ces quatre connexions suffisent à assurer la fermeture du modèle quant aux sites atomiques. Mais elles ne l'assurent que partiellement pour les espèces chimiques. En effet, d'après la décoration chimique du modèle, on voit que ces connexions correspondent à :

- la jonction $n - n'$ à 0.107 nm relie un site Al (n) à un site Pd (n') ;
- la jonction $n' - bc$ à 0.174 nm relie un site Pd (n') à un site Pd (bc) ;
- les jonctions $n - n$ et $n' - n'$ à 0.183 nm selon les binaires relient respectivement Al (n) à Al (n) et Al (n') à Al (n') et Pd (n') à Pd (n').

En particulier, les sites Mn engendrés par la cellule α n'ont pas de jonctions à courtes distances entre eux, la plus courte distance de saut $\alpha - \alpha$ étant 0.296 nm selon les directions binaires (voir figure 4.6) en sorte que les atomes de Mn migrent tous par phasons en empruntant des sites étrangers, engendrant ainsi un désordre chimique.

Concernant plus spécifiquement le champ de phasons (dans \mathbf{E}_\perp) associé à une dislocation, l'étude des invariances du problème implique que le champ de déplacement dans l'espace perpendiculaire doit s'écrire sous la forme :

$$\vec{u}_\perp = \vec{b}_\perp f(\rho, \theta) \quad (4.4)$$

où $f(\rho, \theta)$ est une fonction scalaire.

En effet, le champ de déplacement \vec{u}_\perp est essentiellement défini par la composante du vecteur de Burgers \vec{b}_\perp et la ligne de dislocation qui elle-même contient \mathbf{E}_\perp tout entier. Si, comme nous le supposons, l'espace \mathbf{E}_\perp est isotrope alors on doit avoir \vec{u}_\perp parallèle à \vec{b}_\perp en tout point de \mathbf{E}_\perp . On en déduit que le champ de déplacement \vec{u}_\perp est de la forme (4.4).

La fonction scalaire $f(\rho, \theta)$ doit satisfaire au fait que la circulation de \vec{u}_\perp intégrée autour de la dislocation est égale à \vec{b}_\perp , soit une fonction $f(\rho, \theta)$ variant entre 0 et 1 pour θ variant entre 0 et 2π .

La fonction scalaire la plus simple répondant à ces conditions est la fonction marche qui passe brutalement de 0 à 1, soit en repérant le déplacement

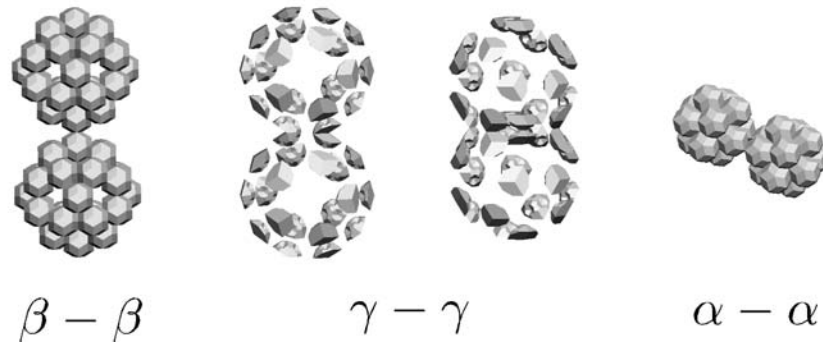


Fig. 4.6: *Connexions entre les cellules chimiques du modèle. Les cellules β et γ ne sont fermées qu'en partie à courte distance ce qui permet d'assurer la continuité d'une fraction seulement des espèces chimiques Al et Pd. Il n'y a pas de jonction à courte distance pour la cellule α , la plus courte étant une translation de $(1, 1, \bar{1}, 0, \bar{1}, 0)$ soit une distance de phase de 0.296 nm selon les directions binaires. Il s'en suit que le manganèse ne peut sauter que sur des sites étrangers et engendre donc nécessairement un désordre chimique.*

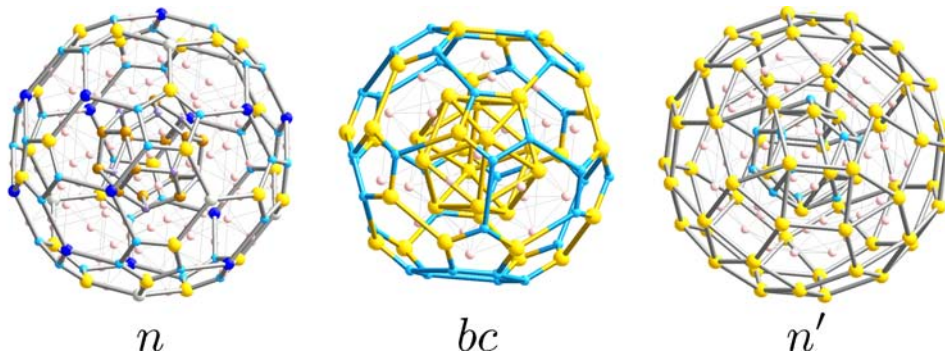


Fig. 4.7: *Déplacements élémentaires cohérents de phasons autour des amas M , B et M' . Les zones où les atomes migrent le plus facilement sous l'influence d'un champ de phasons sont : les 7 atomes des dodécaèdres centraux des amas M et M' qui se répartissent sur les 20 positions et les deux orbites incomplètes au-delà de l'icosidodécaèdre externe ; les 12 atomes de l'icosaèdre interne des amas B et les deux couches externes constituant les amas B étendus.*

$\vec{u}_\perp(\rho, \theta)$ par rapport à la ligne choisie comme axe z , une fonction scalaire f indépendante de ρ :

$$f(\theta) = H(\theta - \theta_0)$$

Dans ce schéma, les phasons sont tous concentrés dans un demi-plan, qu'on désigne par *mur de phasons*, limité par la ligne de dislocation et défini par l'angle θ_0 par rapport à l'axe des x de la figure 4.4. Ce demi-plan fauté, un peu analogue à un défaut d'empilement dans les cristaux, est expérimentalement observé en MET dans certaines conditions immédiatement après le déplacement d'une dislocation qui laisse derrière elle un mur de phasons. Celui-ci va ensuite s'estomper au fur et à mesure que les phasons se répartissent de façon isotrope dans le quasicristal.

A l'opposé de cette situation décrivant un déplacement rapide adiabatique de la dislocation, celle d'une répartition *isotrope* des phasons autour de la ligne de dislocation consiste à choisir :

$$f(\theta) = \theta/2\pi$$

expression analogue à celle du déplacement usuel engendré par une dislocation pure vis.

Entre ces deux situations extrêmes, une dislocation en mouvement traîne derrière elle un mur de phasons qui s'estompe avec le temps tandis que les phasons se répartissent progressivement de manière isotrope autour de la dislocation dans le quasicristal comme l'ont observé Mompou et Caillard (voir [55]) et tout récemment Feuerbacher et Caillard [88] dans un travail très détaillé.

Pour simuler *géométriquement* ces situations intermédiaires, nous avons choisi une fonction $f(\theta)$ à un seul paramètre α selon une distribution gaussienne reproduite sur la figure 4.8 :

$$\boxed{f(\theta) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\text{Erf}(\alpha\theta)}{\text{Erf}(\alpha\pi)} \right), \quad f'(\theta) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-(\alpha\theta)^2}}{\text{Erf}(\alpha\pi)}} \quad (4.5)$$

définie pour θ variant entre $-\pi$ et $+\pi$, le mur de phasons étant localisé en $\theta = 0$. Le paramètre α est une composante strictement géométrique et nous ne chercherons pas ici à en discuter le sens ou la pertinence physique au regard des mécanismes réels de diffusion des phasons dans *i*-AlPdMn. Tout au plus on peut dire, qu'après un mouvement donné de la dislocations,

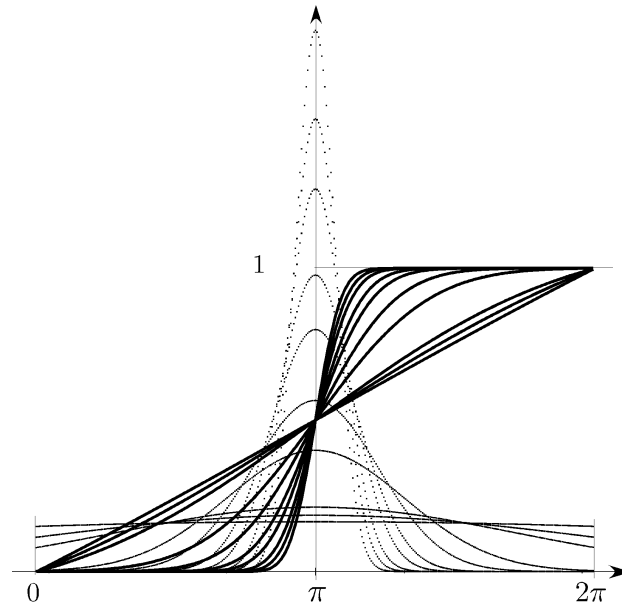


Fig. 4.8: Mur de phasons à étalement gaussien correspondant à la formule 4.5 : en trait plein la distribution intégrée $f(\theta)$ pour θ variant entre 0 et 2π ; en pointillé la variation $f'(\theta)$ en fonction de θ .

le paramètre α doit décroître avec le temps vers 0 ; on a alors le modèle parfaitement isotrope. On obtient, au contraire, un mur de phasons pour α tendant vers l'infini. La figure 4.9 est une simulation d'une dislocation avec son mur de phasons qui se répartit de façon isotrope au fur et à mesure que α diminue.

On constate pour une dislocation à champ de phasons isotrope, qu'à distance suffisante du cœur, le déplacement $(\vec{u}_\perp(\vec{r}_\parallel))$ est petit devant les distances interatomiques en sorte que le champ de phasons peut être localement assimilé à un déplacement constant de la coupe. Ceci entraîne un mouvement cohérent des atomes qu'on peut caractériser en considérant la structure fictive des surfaces atomiques constituées par les enveloppes d'épaisseur faible mais non nulle enrobant les facettes des surfaces atomiques du modèle KG. On obtient alors l'ensemble des points susceptibles de sauter d'un site à un proche voisin par fluctuation selon \mathbf{E}_\perp de la coupe. Ces sites de sauts privilégiés sont représentés sur la figure 4.7 et constituent les mouvements de base de tous les déplacements dus aux phasons.

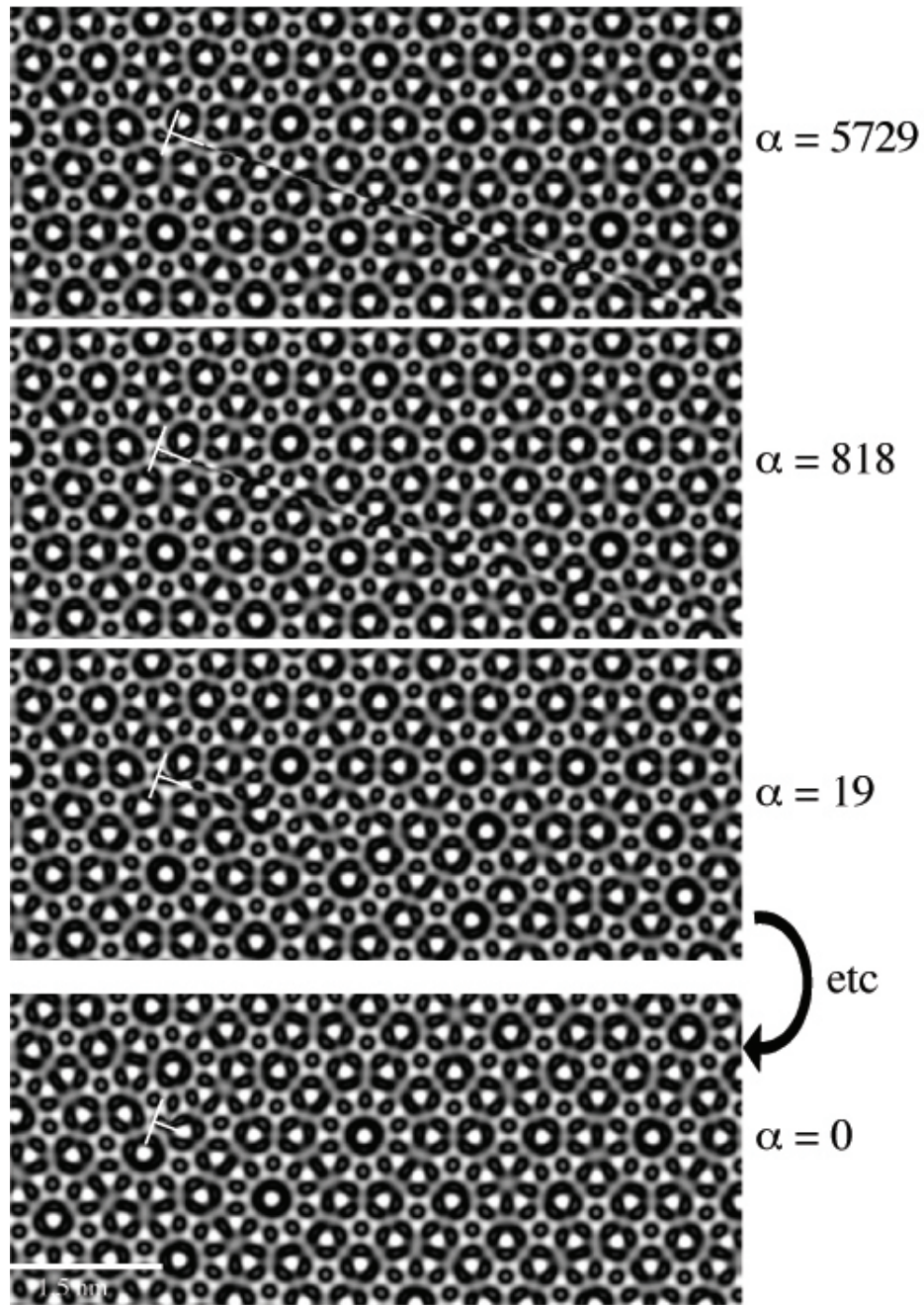


Fig. 4.9: Simulation d'une dislocation quasicristalline avec dispersion gaussienne du mur de phasons. La dislocation de cette simulation est vue debout selon un axe 5 et a pour vecteur de Burgers $\vec{B} = (\bar{1}, 1, 0, 1, 1, 0)$ et pour ligne $(0, 1, 0, 0, \bar{1}, 0)$. De haut en bas au fur et à mesure que α diminue les phasons se répartissent de manière gaussienne jusqu'à répartition parfaitement isotrope sur la dernière simulation.

4.3.3 Champs de phasons et phonons d'une dislocation parfaite

En se plaçant dans le cas où les phasons sont répartis de manière isotrope, la contribution de chacune des composantes du champ de déplacement dans \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} sont représentées dans la figure 4.10. Les images sont obtenues en utilisant les facteurs de structure à partir des sections efficaces de neutrons ce qui permet de bien faire ressortir les localisations des sites atomiques.

La reconstruction de Fourier de la figure 4.10a est calculée en incluant seulement le déphasage provenant de la contribution du champ de phonons (\mathbf{E}_{\parallel}). Avec cette unique composante on constate que les amas atomiques ont été cisailés au niveau de la surface de coupe du processus de Volterra et ne se recollent pas. La surface de coupe est visualisable par une ligne grise, typique d'un mur de phasons, puisque prendre en compte la seule composante parallèle revient à effectuer une discontinuité de $-\vec{b}_{\perp}$ au niveau de la surface de coupe. Ce mur de phasons est très similaire aux défauts d'empilement usuels des cristaux avec comme particularité que la composante du vecteur faute à la forme $(n + m\tau)/d$ où n , m et d sont des entiers. On notera, près du coeur de dislocation localisé au centre de l'image, une très forte déformation locale des amas atomiques. Ceci est bien sûr non pertinent physiquement étant entendu que la théorie de l'élasticité linéaire n'est pas utilisable à ces échelles au voisinage du coeur. Dans ces images comme les suivantes, il ne faut pas tenir compte des déplacements simulés près du coeur.

La reconstruction de Fourier de la Fig. 4.10b montre le même cas que la figure 4.10a mais calculé en ne tenant compte seulement que de la composante perpendiculaire \vec{b}_{\perp} , caractéristique du champ de phasons. A nouveau, on observe la trace de la surface de coupure avec un très mauvais recollément des amas cisailés. Par contre comme attendu, les amas ne sont pas déformés ni au niveau de la coupe, ni au voisinage du coeur. La présence du champ de phasons a pour résultat de modifier la façon dont les amas sont connectés entre eux sans les déformer.

L'image d'une dislocation parfaite est finalement reconstituée sur l'image (c) où les deux composantes \vec{b}_{\parallel} et \vec{b}_{\perp} sont prises en compte. Dans ce cas et comme attendu, la trace de la surface de coupe du processus de Volterra disparaît totalement et on observe simultanément un réarrangement atomique issu du champ de déplacement dans \mathbf{E}_{\perp} et un déplacement ainsi qu'une déformation des amas atomiques due au champ de déplacement

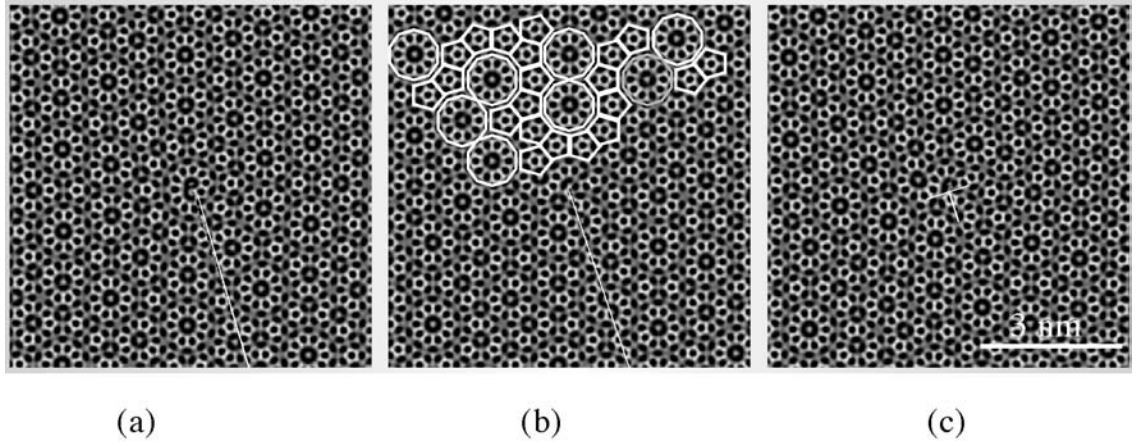


Fig. 4.10: Les différents composants du déphasage induit par une dislocation parfaite $\vec{B} = \vec{b}_{\parallel} + \vec{b}_{\perp} = (\bar{1}, 1, 0, 1, 1, 0)$ avec $\vec{b}_{\parallel} = [\bar{2}/2, 0/2, 0/0]$ et $|b_{\parallel}| = 0.2964 \text{ nm}$; $|b_{\perp}| = 1.2555 \text{ nm}$ et la ligne de dislocation $\vec{u}_{\parallel} = [0/0, 0/0, 1/0]$ dans le modèle *i-AlPdMn*, on peut reconnaître les amas de type B (Pentagone *s*) et les amas de type M (décagones). La dislocation est vue debout selon l'axe 5 perpendiculaire à $(0, 1, \tau)$. Reconstruction de Fourier : (a) Champ de phonon : incluant seulement la composante \vec{b}_{\parallel} , (b) champ de phason : incluant seulement la composante \vec{b}_{\perp} et (c) utilisant les deux composantes du vecteur de Burgers. La ligne grise est la trace de la surface de coupe du processus de Volterra : Elle apparaît comme une ligne discontinue dans (a) et (b) mais disparaît bien sûr dans (c).

élastique.

La figure 4.11 illustre les différents champs avec une image obtenue en utilisant les facteurs de structure du modèle calculés à partir de la densité électronique. Cette simulation montre la dislocation projetée selon les 3 directions de haute symétrie autour d'une dislocation typique de ce type de matériaux, de vecteur de Burgers $\vec{B} = (0, 0, 1, 0, 0, \bar{1})$ de composantes $\vec{b}_{\parallel} = [0/0, 2/0, 0/0]$ avec $|b_{\parallel}| = 0.4795$ nm et $|b_{\perp}| = 0.7759$ nm.

4.3.4 Rôles respectifs des champs de phasons et de phonons

Afin de mieux visualiser les rôles relatifs des champs de phasons et de phonons, nous avons réalisé une séquence de 51 simulations correspondant à 50 étapes de construction d'une dislocation parfaite ⁵ et calculé à partir de notre modèle d'*i*-AlPdMn. On fait croître la composante \vec{b}_{\parallel} par pas de 1/25-ème de $|\vec{b}_{\parallel}|$ (voir figure 4.12), puis la composante \vec{b}_{\perp} par pas de 1/25-ème de $|\vec{b}_{\perp}|$ (voir figure 4.14) jusqu'à l'obtention d'une dislocation parfaite. A chaque étape, on calcule les déplacements pour une dislocation relaxée et des phasons isotropiquement répartis autour de la ligne. Le résultat final de la 51-ème image est une dislocation parfaite.

Dans cette simulation, on observe lors du déploiement du champ de phasons des petits changements locaux des configurations atomiques autour de la dislocation. En effet, le champ de phasons provoque des petits sauts atomiques de proche en proche ce qui a pour effet de modifier certaines configurations locales. Dans la figure 4.14 on observe que l'amas *B* au centre de l'encart de l'image supérieure calculée avec le seul champ de phonons, se transforme sous l'influence du champs de phasons croissant (les quatre images inférieures de haut en bas et de gauche à droite) en devenant partie entière d'un amas *M*. De même, juste en dessous, un fragment d'amas de type *M* se transforme en amas *B*.

⁵En fait, pour bien distinguer comment varient les amas *M* et *B*, il faudrait faire des simulations de coupes à des altitudes différentes, mais ceci requiert un temps de calcul considérable par image.

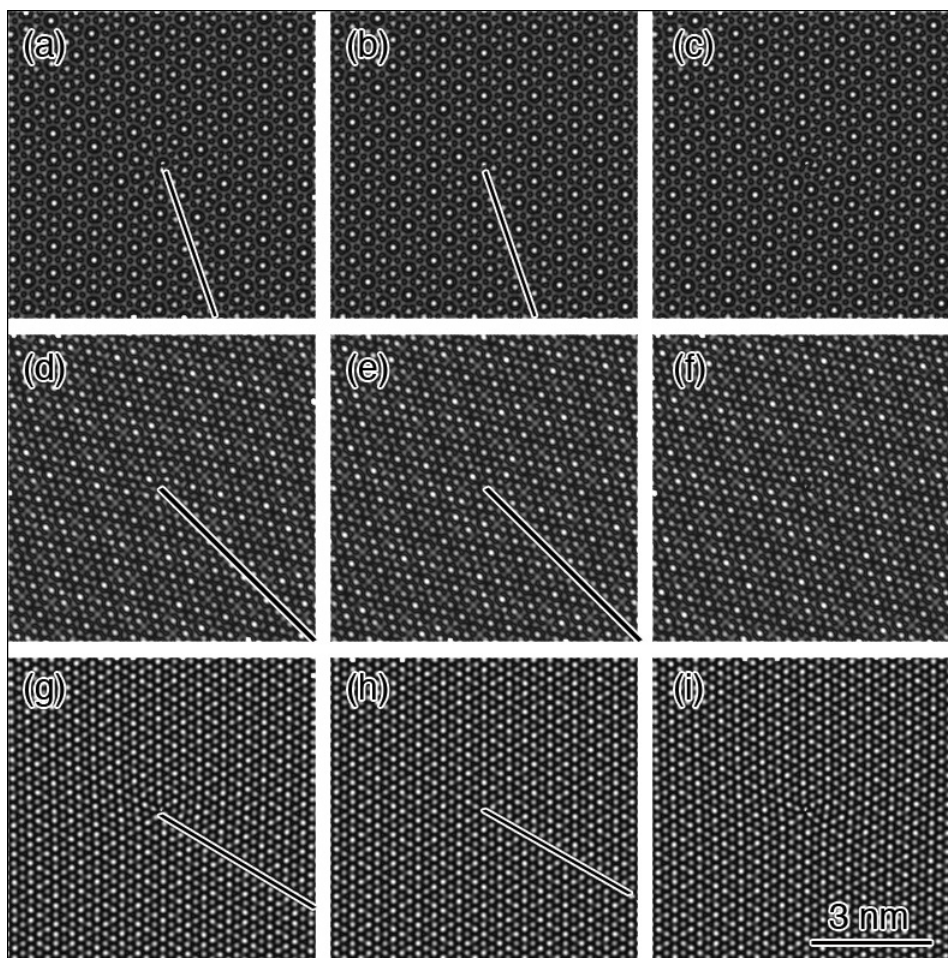


Fig. 4.11: Densité électronique d' *i*-AlPdMn autour d'une dislocation de vecteur de Burgers $\vec{B} = (\bar{1}, 1, 0, 1, 1, 0)$: de gauche à droite, phonons (a,d,g), phasons (b,e,h) et total (c,f,i) le champ de déplacement projeté le long des directions des axes : de l'axe-5 (a,b,c), de l'axe-2 (d,e,f) et de l'axe-3 (g,h,i).

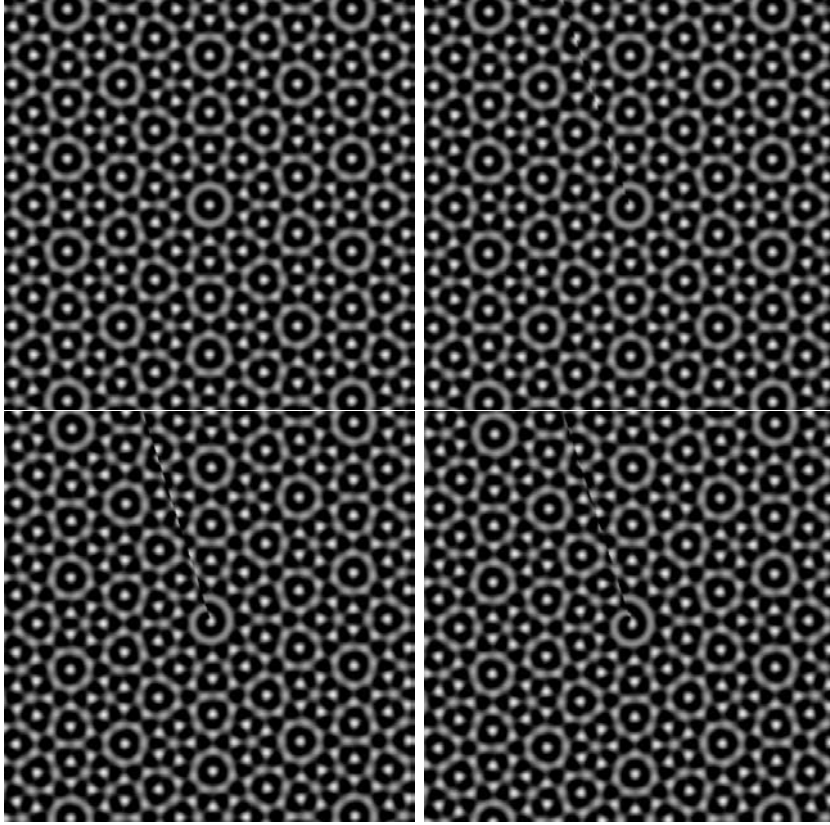


Fig. 4.12: Les images de simulation effectuées représentent la densité électronique projetée et sont calculées à partir du modèle KG d'*i*-AlPdMn. On y voit la construction progressive d'une dislocation parfaite de vecteur de Burgers $\vec{B} = \vec{b}_{\parallel} + \vec{b}_{\perp} = (\bar{1}, 1, 0, 1, 1, 0)$ et de ligne $(0, 1, 0, 0, \bar{1}, 0)$ (la dislocation est vue debout sur son axe 5). Pour cela, on fait croître la composante \vec{b}_{\parallel} du vecteur de Burgers pas à pas, chaque pas mesurant $1/25$ de \vec{b}_{\parallel} les simulations a, b, c et d correspondent respectivement au pas 0, 5, 15 et 25. La dislocation ainsi formée correspond à une dislocation ordinaire des cristaux, obtenue par le processus de Volterra. C'est l'introduction du champ de phasons qui fait finalement disparaître la surface de coupe comme le montre la figure suivante 4.14.

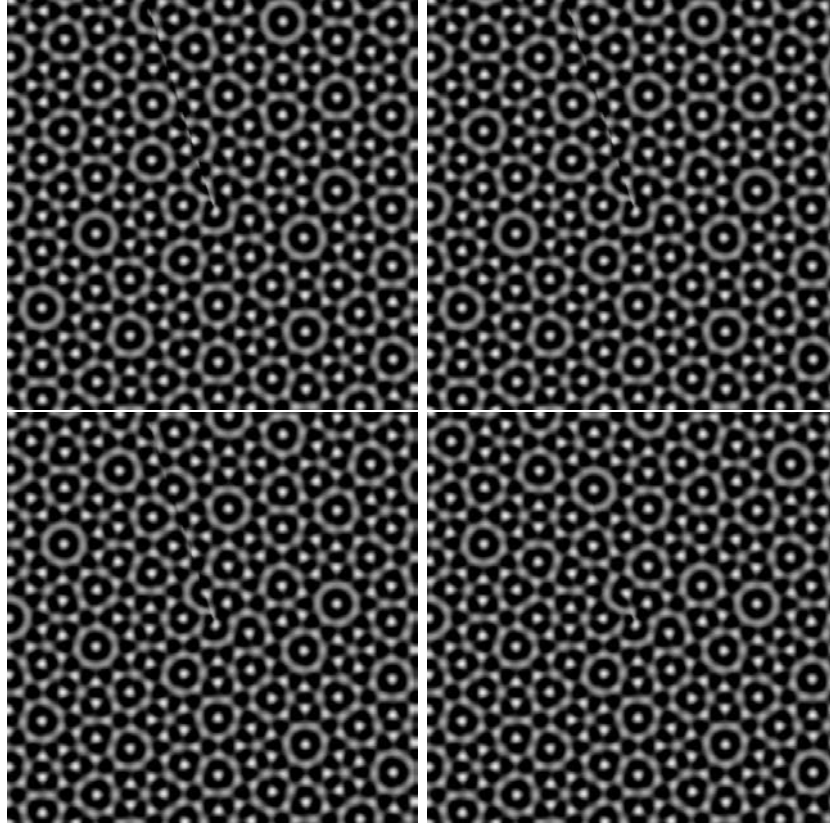


Fig. 4.13: Les images de simulation effectuées sont la suite de la simulation précédente (figure 4.12). On fait alors croître la composante \vec{b}_\perp du vecteur de Burgers pas à pas, chaque pas mesurant $\vec{b}_\perp/25$. Les simulations ci-dessus correspondent respectivement dans le sens de lecture aux pas 18, 20, 22 et 25. Lorsque tous les phasons composant le mur ont été répartis de manière isotrope (relaxé) autour de la dislocation, on a \vec{B} qui est une translation du réseau et nous obtenons une dislocation parfaite.

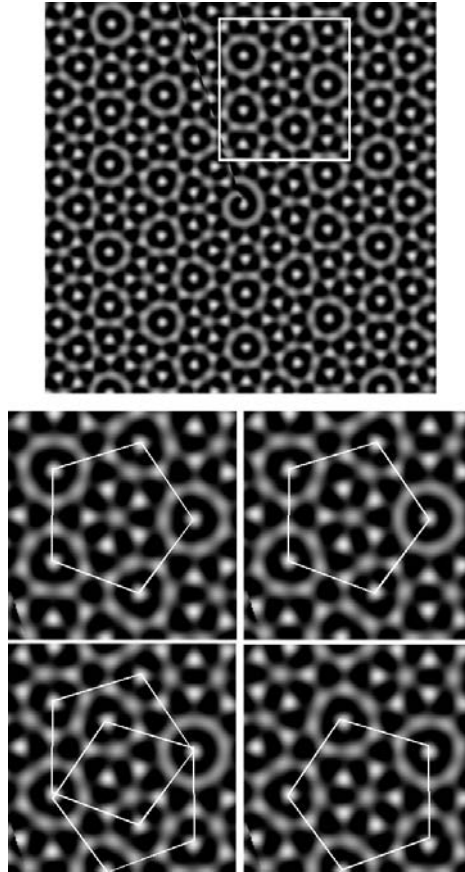


Fig. 4.14: *Mouvements de phasons. Partant de la situation de l'image supérieure avec une dislocation ne présentant que la composante parallèle (d'où le mur de phasons), on augmente progressivement la composante perpendiculaire dans les quatre simulations inférieures de haut en bas et de gauche à droite. On observe qu'un amas B se transforme peu à peu en fraction d'un amas M tandis qu'au contraire, un autre amas M se décompose pour donner un nouvel amas B.*

4.4 Mouvement d'une dislocation

Les travaux de l'équipe de Daniel Caillard et Frédéric Mompiou ont montré que les dislocations dans les quasicristaux icosaédriques se déplacent à haute température essentiellement par montée.

Les images obtenues par microscopie électronique à transmission montrent que, lors de son déplacement, la dislocation traîne derrière elle un mur de phasons dont le contraste s'estompe au cours du temps : la relaxation du champ de phasons est donc en retard sur le déplacement du champ de phonons.

On peut modéliser cela par une dislocation de vecteur de Burgers \vec{B} dissociée selon deux lignes parallèles de vecteurs de Burgers \vec{b}_\perp et \vec{b}_\parallel . On forme ainsi un objet composé d'une tête entourée d'un champ élastique usuel de phonons et d'une queue entourée d'un champ de phasons, ces deux dislocations partielles étant reliées par un mur de phasons comme montré sur la figure 4.15.

Une simulation du déplacement de cet ensemble traite la montée de la dislocation comme un simple mouvement coopératif d'atomes sans diffusion en tête de la dislocation ce qui est bien entendu non physique. L'intérêt est de montrer comment en queue le champ de phasons vient balayer le mur par des réarrangements locaux des configurations atomiques de proche en proche. C'est ainsi que perpendiculairement au mur de phasons des amas B se transforment en morceaux d'amas M et réciproquement. Outre son intérêt géométrique, cette simulation montre comment une succession de petits déplacements d'atomes de proche en proche suffit à transformer les amas M et B entre eux.

Ce modèle a le mérite d'être extrêmement simple cependant c'est aussi son défaut. En effet ici le mur de phasons est représenté par une coupe infiniment mince idéale. Une situation plus correcte serait celle exposée figure 4.17. En effet cette répartition des phasons évite la discontinuité précédente où tous les phasons étaient concentrés sur un pic de Dirac. On constate qu'avec cette distribution le mur se répartit plus progressivement. Cependant par rapport à cette figure il faut effectuer une rotation du mur de phasons de $+$ ou $-\pi/2$ de telle sorte que le mur de phasons soit perpendiculaire au vecteur de Burgers pour être en configuration de montée.

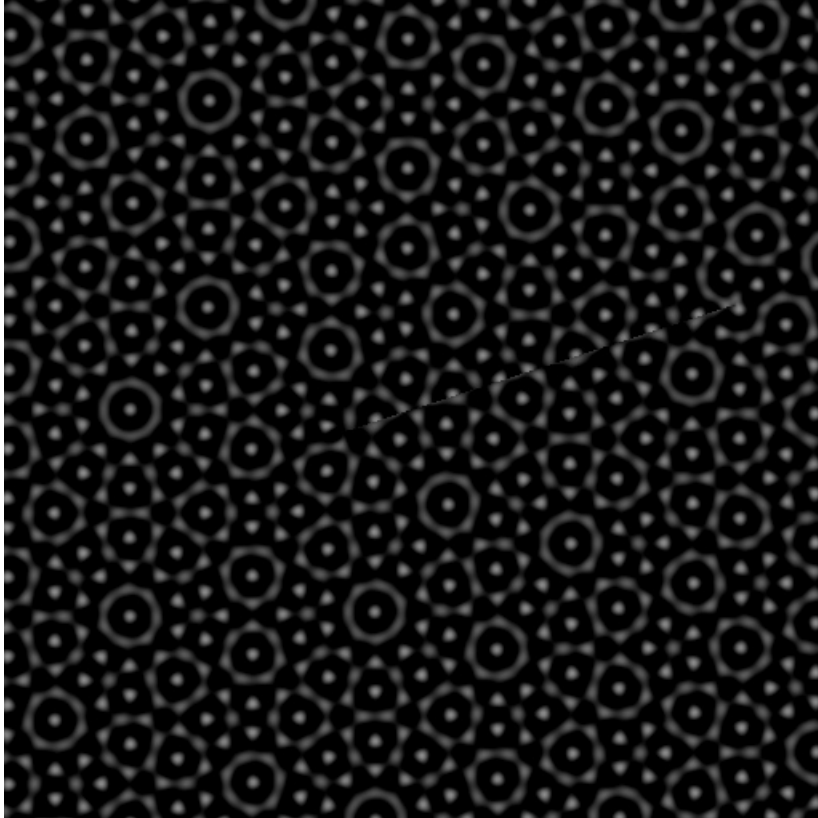


Fig. 4.15: Simulation d'une dislocation quasicristalline dissociée de vecteur de Burgers $\vec{B} = \vec{b}_{\parallel} + \vec{b}_{\perp} = (\bar{1}, 1, 0, 1, 1, 0)$ et de ligne $(0, 1, 0, 0, \bar{1}, 0)$ (la dislocation est vue debout selon un axe 5). Le pôle à gauche de la figure (la tête) est la dislocation partielle de vecteur de Burgers \vec{b}_{\parallel} et le pôle à droite de la figure (la queue) est une dislocation partielle de vecteur de Burgers \vec{b}_{\perp} . Les deux pôles sont séparés par un mur de phasons ; ce mur est ici parallèle au déplacement donc perpendiculaire à \vec{b}_{\parallel} car les dislocations quasicristallines se déplacent par montée pure.

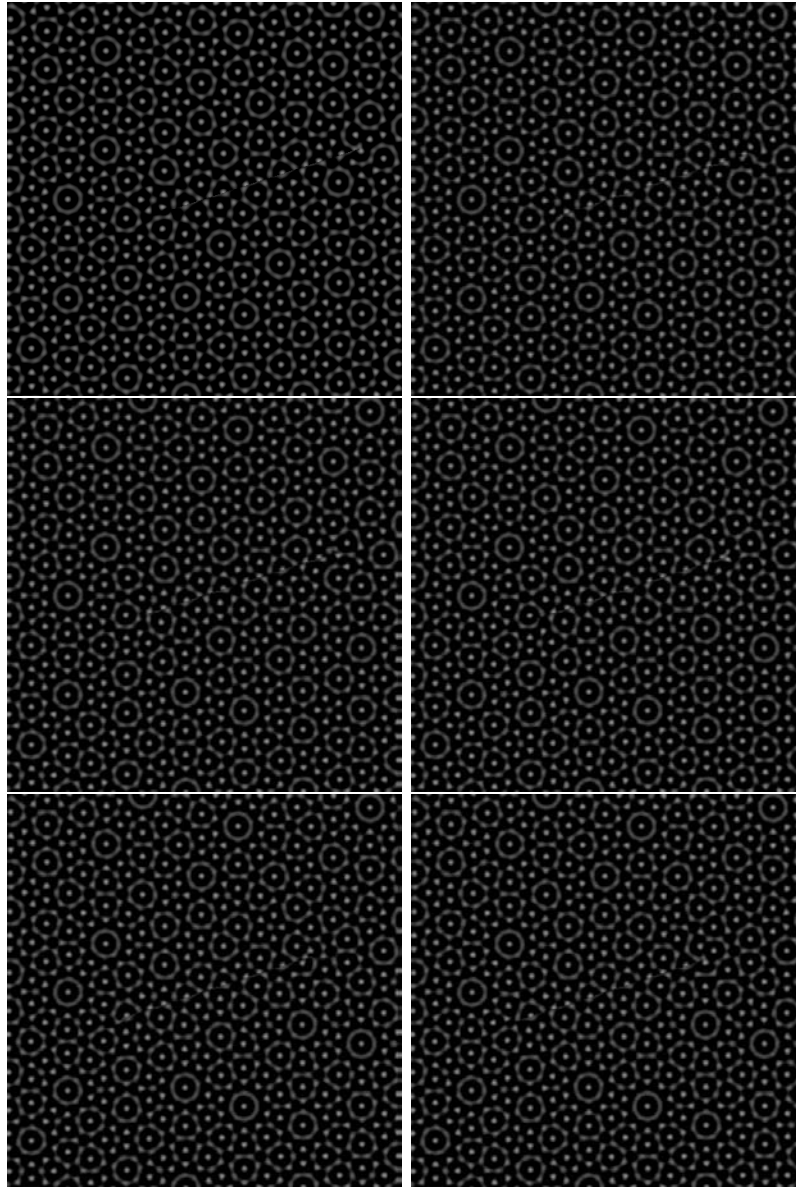


Fig. 4.16: *Simulation du déplacement en montée pure, on voit la dislocation traîner derrière elle un mur de phases qui disparaît en queue de manière isotrope. Dans la figure on voit aussi un amas B se transformer par petits sauts d'atomes de proche en proche en plusieurs morceaux d'amas M.*

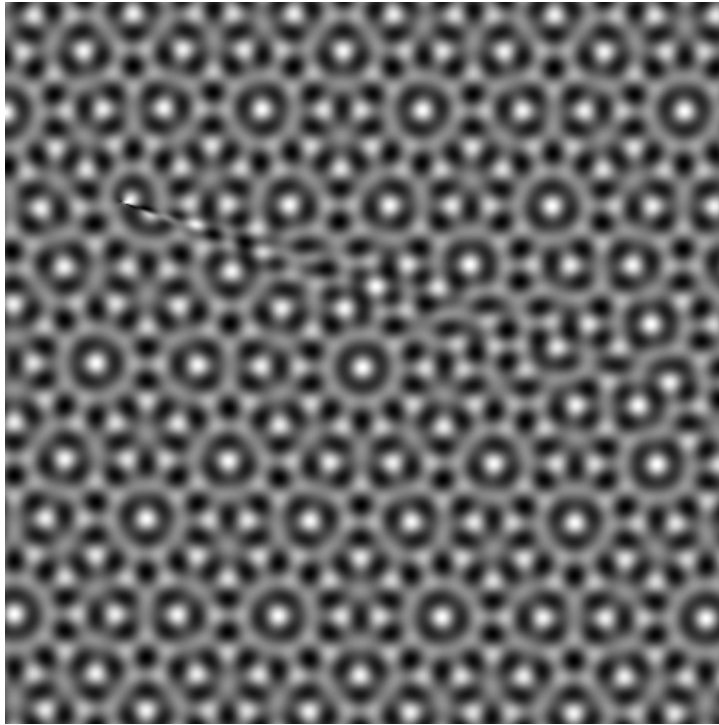


Fig. 4.17: *Simulation d'une dislocation quasicristalline avec dispersion gaussienne de son mur de phases. La dislocation de cette simulation est vue debout selon un axe 5 et a pour vecteur de Burgers $\vec{B} = (\bar{1}, 1, 0, 1, 1, 0)$ et pour ligne $(0, 1, 0, 0, \bar{1}, 0)$. Bien qu'informatrice, cette simulation ne correspond pas ici à ce qui est observé physiquement. En effet elle correspond ici à un glissement car ici le mur de phases est parallèle au vecteur de Burgers.*

4.5 Conclusion

Cette étude a permis de construire un outil simple de visualisation des dislocations à l'échelle atomique dans les quasicristaux réels de type i -AlPdMn et d'en préciser la géométrie. En particulier, on a pu analyser et classer les mouvements élémentaires de phasons en lien avec la structure à la condition *sine qua none* d'utiliser des modèles satisfaisant la condition de fermeture des surfaces atomiques. Ce chapitre aura ainsi permis d'apporter une première approche vers les calculs de simulation dynamique des dislocations en diffraction des électrons rapides, les densités électroniques reconstruites ici étant précisément celles utilisées pour calculer les potentiels des Hamiltoniens de diffraction du problème. L'étape immédiatement suivante de ce travail est de développer le code de résolution du Hamiltonien de diffraction électronique variant en z comme en x et y avec des techniques qui ne soient pas trop consommatrices de temps calcul.

En ce qui concerne l'étude du mouvement des dislocations, ce chapitre a permis de poser les outils géométriques nécessaires pour espérer pouvoir corréler les observations expérimentales au modèle et voir comment l'idée d'une dislocation qui se dissocie à l'occasion du mouvement est ou non pertinente par rapport à celle d'un pincement anisotrope du champ de phasons qui se disperse dans le temps selon les profils de type gaussien proposés plus haut.

Même en utilisant un modèle polyédral pour la description des structures, le fait de calculer les simulations en projection ne rend pas aisée l'identification des phasons lors du déplacement de la dislocation. Faire l'ensemble de ces simulations pour une véritable coupe ne pose aucun problème conceptuel mais est un calcul actuellement beaucoup trop long (environ 800h sur un ordinateur de bureau) si l'on utilise le nombre de faisceaux suffisant pour bien tenir compte des composantes dans \mathbf{E}_\perp . Il reste qu'heureusement, en l'état, et compte-tenu des projections choisies, les simulations de projection que nous avons présentées ici sont suffisamment simples pour être interprétables en termes de phasons élémentaires.

5 Conclusions et perspectives

Le présent travail a fourni plusieurs éléments significatifs contribuant à une meilleure compréhension des structures icosaédriques de type F et des dislocations dans ces matériaux.

Bien qu'à l'origine, le sujet de la thèse portait davantage sur les dislocations que les structures, la récente construction par M. Quiquandon d'une structure générique permettant de traiter dans un seul schéma les phases F connues, nous a conduit à affiner d'abord notre connaissance des structures atomiques utilisées ensuite comme support de dislocations.

Ces études ont permis de découvrir deux nouvelles phases quasipériodiques à la stoechiométrie $\text{Al}_{66.08}\text{Cu}_{21.35}\text{Mn}_{8.29}\text{Fe}_{4.28}$, l'une icosaédrique (métastable) de type F et l'autre décagonale (stable) et de montrer l'existence d'une phase F-IQC dans le système (Al,Pd,Fe) à une composition au-delà de celles déjà étudiées dans la littérature. On a montré en outre à cette occasion que l'extension en composition en Pd dans ce système pourrait correspondre à un remplacement progressif du Pd par du Fe dans la surface atomique *bc*.

Globalement, ces résultats expérimentaux d'études de nouvelles phases icosaédriques ont permis de montrer la fiabilité du modèle générique développé au laboratoire : sur les trois essais de nouvelles compositions, deux ont montré l'existence de phases icosaédriques de type F, la troisième donnant une phase décagonale en relation d'épitaxie canonique avec la phase icosaédrique brut métastable (axe 10 confondu avec un axe 5).

Concernant les dislocations, notre étude a permis de préciser la géométrie des dislocations à l'échelle atomique, hors la zone de cœur, dans la phase *i*-AlPdMn. Elle a aussi permis d'apporter une meilleure compréhension des mouvements de phasons qui sont géométriquement bien identifiés dans la structure discutée précédemment.

Ces résultats ouvrent plusieurs perspectives tant dans le domaine des

5 Conclusions et perspectives

structures atomiques que dans celui des dislocations.

Concernant les structures, les résultats expérimentaux obtenus sont très prometteurs et engagent vivement à poursuivre la préparation d'autres compositions sur les 24 proposées par le modèle générique basé sur la décomposition en amas M (de type Mackay). Des éléments tels que le chrome, le nickel ou le cobalt pourraient même y être inclus dans les substitutions sous réserve de conserver un rapport e/a sensiblement constant.

Le cas particulier de i -AlPdFe mérite une plus grande attention. Le modèle structural actuel permet d'expliquer le domaine d'existence de la phase d' i -AlPdFe (qui s'étend de la stoechiométrie $\text{Al}_{70,36}\text{Pd}_{21,35}\text{Fe}_{8,29}$ à $\text{Al}_{70,35}\text{Pd}_{18,38}\text{Fe}_{11,27}$) par une substitution progressive du Pd en Fe aux centres des amas B . Il conviendrait de mener une étude structurale quantitative fine, en particulier par diffraction des rayons X au voisinage des seuils du Pd et du Fe pour déterminer la nature chimique exacte des centres d'amas B pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Les résultats expérimentaux d' i -AlCuMnFe et de d -AlCuMnFe ont montré une transition de phases entre structures icosaédrique et décagonale s'accompagnant de relations d'épitaxie forte (y compris avec la phase β) suggérant une très intime parenté structurale entre ces deux phases. Ceci suggère de repenser la description géométrique de la phase décagonale comme dérivant de la phase icosaédrique à la manière d'une transition $\text{cfc} \rightarrow \text{hcp}$. En particulier, il pourrait s'avérer utile de construire un nouveau système d'indexation pour la phase décagonale plus cohérent, directement issu de celui actuellement utilisé pour la phase icosaédrique.

Concernant les dislocations, la plupart des simulations des potentiels ou densités électroniques en présence de dislocations, ont été effectuées en utilisant les faisceaux diffractés du plan d'observation. Les images sont donc des projections, ce qui ne rend pas aisé le repérage individuel des sauts atomiques à courtes distances, en particulier pour des projections de basse symétrie (que nous n'avons pas présentées ici). L'idéal serait de pouvoir effectuer le même travail de simulation en utilisant des transformées de Fourier tridimensionnelles afin d'obtenir des coupes au lieu de projections ce qui permettrait de distinguer aisément les atomes. Ce module tridimensionnel a été introduit dans les programmes et plusieurs essais de simulations en coupe ont été effectués durant cette thèse. En l'état cependant, le temps de calcul d'une simple image est pour le moment beaucoup trop long (environ 800 h pour une résolution raisonnable des images permettant de

bien distinguer les atomes) pour être exploitable au quotidien. On travaille actuellement à une amélioration des algorithmes et la possibilité de faire ces calculs en *batch* sur de plus puissantes machines.

Notre présente étude des dislocations constitue une première étape, non discutée ici, de simulation de contraste en théorie dynamique de la diffraction des électrons en microscopie électronique à transmission. La connaissance et la compréhension des potentiels diffractants en présence d'une dislocation doivent en effet être parfaitement maîtrisées en préalable à la résolution de la diagonalisation du Hamiltonien de diffraction et calcul des faisceaux diffractés. Là aussi, les difficultés seront davantage l'optimisation du temps calcul que les problèmes conceptuels liés aux quasicristaux. Nous avons construit ici les outils nécessaires au problème; il reste maintenant à les mettre en œuvre pour les images de dislocation.

5 *Conclusions et perspectives*

Bibliographie

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias & J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951—1953, (1984).

- [2] T. Ishimasa, H. -U. Nissen, Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 511, (1985).

- [3] L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1461 (1985).

- [4] N. Wang, H. Chen & K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1010, (1987).

- [5] IUCR, *Acta Crystallographica A* **48** 922 (1992).

- [6] M. Duneau, A. Katz, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2688-2691, (1985).

- [7] P. A. Kalugin, A. Y. Kitayev, L. S. Levitov, *JETP. Lett.* **41**, 145, (1985).

- [8] V. Elser, *Acta. Cryst. A*, **42**. *Lett.* **54**, 36 (1986).

- [9] M. Cornier-Quiquandon, A. Quivy, S. Lefebvre, E. Elkaim, G. Heger, A. Katz and D. Gratias , *Phys. Rev. B* **44**, 2071, (1991).

- [10] A. Katz, D. Gratias, *J. Non-Crystalline Solids.* **153 & 154**, 187-195, (1993).

Bibliographie

- [11] A. Katz, D. Gratias, in Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals, eds C. Janot & R. Mosseri (World Scientific, Singapore,1995) pp. 164, 167.
- [12] J.W. Cahn, D. Schechtman, D. Gratias, *J. Matter. Res.* **1**, 13 (1986).
- [13] M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot, G. Herger, C. Beeli, H. U. Nissen, H. Vincent, M. Audier & J. M. Dubois, *J. Non-Crystalline Solids.* 153 & 154, 5-9, (1993).
- [14] J. Devaud-Rzepski, A. Quivy, Y. Calvayrac, M. Corner-Quiquandon, D. Gratias *Phil. Mag. B* **60**, 855-869 (1989).
- [15] A. Yamamoto, A. Sato, K. Kato, A.P. Tsai and T. Masumoto, *Mat. Science Forum.* vols. 150-151, 211-222, (1994).
- [16] A. Yamamoto and K. Hiraga.,*Mat. Sci. Eng. A*, **294-296**, pp. 228-231 (2000).
- [17] P. Kramer, Z. Papadopoulos & W. Liebermeister, in Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals, edited S. Takeuchi & T. Fujiwara (World Scientific, Singapore,1998) pp. 71, 76.
- [18] V. Elser *Phil. Mag. B* **73**, No. 4, 641-656, (1996).
- [19] V. Elser, in Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals, edited S. Takeuchi & T. Fujiwara (World Scientific, Singapore,1998) pp. 19, 26.
- [20] Z. Papadopoulos, P. Kramer & W. Liebermeister, in Proceedings of the international conference on Aperiodic Crystals, edited M. de Boissieu, J. L. Verger-Gaury & R. Currat (World Scientific, Singapore,1997) pp. 173-181.

- [21] Z. Papadopoulos, P. Kramer, G. Kasner & D. E. Bürgler, in Quasicrystals, edited by J. M. Dubois, P. A. Thiel, A. P. Tsai & K. Urban MRS Symposia proceeding No. 553 (Materials Research Society, Pittsburgh,1999), PP. 231-236.
- [22] R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.* **10**, 266. (1974).
- [23] P. Bak, *Phys. Rev. B* **32**, 5764- 5772 (1985).
- [24] P. Bak, *Scripta Met.* **20**, 1199-1204 (1986).
- [25] P. M. de Wolff, *Acta Cryst. A***33**, 493-497 (1977).
- [26] A. Janner, T. Janssen, *Phys. Rev.* **B15**, 643- 658 (1977).
- [27] G. Bergman, J. L. T. Waugh and L. Pauling, *Acta Cryst.* **10**, 254-259,(1957).
- [28] A.L. Mackay, *Acta Crystallogr.*, vol. **15**,pp. 916–918, (1962).
- [29] L. Barbier, D. Le Floch, Y. Calvayrac, D. Gratias, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 85506 (2002).
- [30] L. Barbier, D. Gratias, *Progress in Surface Science.* **75**, 177-189 (2004).
- [31] W. Yang, M. Feuerbacher, N. Tamura, D. H. Ding, R. Wang, K. Urban, *Phil. Mag. A* **77**, 1481 (1998).
- [32] M. Wollgarten, D. Gratias, Z. Zang, K. Urban, *Phil. Mag. A*, **64**, 819 (1991).

Bibliographie

- [33] P. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, et M. J. Whelan *Electron Microscopy of thin crystal* (Malabar, Florida : R. E. Krieger) (1977).

- [81] M. Wollgarten, Z. Zang, K. Urban, *Phil. Mag. Lett.***65**, 1-6 (1992).

- [35] R. Mikulla, J. Roth, H -R. Trebin, *Phil. Mag. B***5**, 981 (1995).

- [36] M. Wollgarten, M. Bartsch, U. Messerschmidt, M. Feuerbacher, R. Rosenfeld, M. Beyss, K. Urban, *Phil. Mag. Lett.***71**, 99 (1995).

- [37] D. Caillard, G. Vanderschaeve, L. Bresson, D. Gratias *Phil. Mag. A* **80**, 237, (2000).

- [38] D. Caillard, C. Roucau, L. Bresson, D. Gratias *Acta. Mat.* **50**, 4499 (2002).

- [39] D. Caillard, J. -P. Morniroli, G. Vanderschaeve, L. Bresson, and D. Gratias *Eur. Phys. J. AP* **20**, 3 (2002).

- [40] D. Caillard, F. Monpiou, L. Bresson, D. Gratias, *Scripta. Mat.***49**, 11 (2003).

- [41] F. Momprou, L. Bresson, P. Cordier, and D. Caillard, *Phil. Mag. A* **83**, 3133 (2003).

- [42] L. X. He, Z. Zhang, Y. K. Wu, K. H. Kuo, *Inst. Phys. Conf. Ser.***No 93, vol 2**, 501-502 (1988)

- [43] A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Mater. trans. JIM***30**, 150-154, (1989)

- [44] A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Mater. trans. JIM***30**, 666-676, (1989)

- [45] C. Beeli, H. U. Nissen, J. Robadey, *Philos. Mag. lett.***63**, 87-95, (1991)

- [46] A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Philos. Mag. lett.***64**, 163-167, (1991)

- [47] T. Okabe, J. I. Furihata, K. Morishita, H. Fujimori (1992)

- [48] A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto, *Philos. Mag. lett.***71**, 161-167, (1995)

- [49] S. P. Ge, K. H. Kuo, *Phil. Mag. lett.***75**, 245-253, (1997)

- [50] Y. Yokoyama, Y. Yamada, K. Fukaura, H. Sunada, A. Inoue, R. Note, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1***36**, 6470-6474, (1997)

- [51] T. J. Sato, E. Abe, A. P. Tsai, *Jpn. J. Appl. Phys.***36**, L1038-L1039, (1997)

- [52] N. S. Athanasiou, *J. Modern . Physics.* **B11**, 2443-2464, (1997)

- [53] T. J. Sato, E. Abe, A. P. Tsai, *Phil. Mag. lett.***77**, 213-219, (1998)

- [54] W. Sun, K. Hiraga, *Mater. Sci. Eng.***A294**, 137-151, (2000)

- [55] F. Momprou, Thèse : Contribution à l'étude de la plasticité des quasi-cristaux icosédriques, *université de Paul Sabatier Toulouse*, (2004)

Bibliographie

- [56] M. Quiquandon, J.-T. Beauchesne & D. Gratias , *poster AMES* :Prototypical simple atomic structure of i-AlPdMn,(2006). en annexe A.6
- [57] M. Quiquandon & D. Gratias , *Phys. Rev. B* **74**, 214205, (2006).
- [58] A. Katz and D.Gratias : *Lecture on quasicrystals* F. Hippert and D.Gratias **chapter 3**187—264, (1994).
- [59] THESE : N. Shramchenko. **Université paris 7** : *Localisation des espèces atomiques dans les quasicristaux Al-Pd-Mn* (2001).
- [60] A. Yamamoto and K. Hiraga. , *Phys. Rev. B* **37**, 6207, (1988).
- [61] D. Gratias, F. Puyraimond, M. Quiquandon et A. Katz, *Phys. Rev. B* **63**, 024202-1 à 16, (2000).
- [62] M. Audier, J. Pannetier, M. Leblanc, C. Janot, JM. Lang, and B. Dubost, *Physica B*, vol. **153**,pp. 136-142, (1988).
- [63] M. Cooper and K. Robinson,*Acta Cryst.* **10**, 614-617,(1966).
- [64] M. Cornier-Quiquandon, Y . Calvayrac, A. Quivy, F. Faudot, and D.Gratias, in *Quasicrystals*, edited by J. -M. Dubois, P. A. Thiel, A.-P. Tsai, and K. Urban, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. No. 553 (Materials Reasearch Society, Pittsburgh, 1999), pp.95-106.
- [65] M. Cornier-Quiquandon, A. Quivy, J. Devaud, F. Faudot, S. Lefebvre, M. Bessière, and Y . Calvayrac, *J. Phys. : Condens. Matter* , **8**, 2487, (1996).
- [66] M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot, G. Heger, C. Beeli, H.-U. Nissen, H. Vincent, R. Ibberson, M. Audier, and J. -M. Dubois, *J. Phys. : Condens. Matter* , **4**, 10149-10168, (1992).

- [67] I. R. Fisher ; M. J. Kramer ; T. A. Wiener ; Z. Islam ; A. R. Ross ; T. A. Lograsso ; A. Kracher ; A. I. Goldman ; P. C. Canfield, *Phyl. Mag. B* **79**, 1673 - 1684, (1999).
- [68] J. Zou, A. E. Carlsson *Phys. Rev. L* **vol. 70**,N 24, 3748—3751, (1993).
- [69] F. Hippert, J. J. Prejan *Philosophical Magazine* **à paraître**, (2008)
- [70] GV. Raynor, *Prog Met Phys.* 1/1, (1949).
- [71] A. Yamamoto & K. N. Ishihara, *Acta Cryst.* B**44**, 707—714, (1988).
- [72] Z. Wang, X. Yang, R. Wang, *J. Phys : Condens Matter* **vol. 5**, N 41, 7569—7576, (1993).
- [73] T. Shibuya, T. Asao, M. Tamura, R. Tamura & S. Takeuchi, *Mat. Sci. Eng. A.* **294-296**, 61—64, (2000).
- [74] A. P. Tsai, A. Inoue & T. Masumoto, *Journal of Materials Science Letters* **7**, 322—326, (1988).
- [75] J. Eckert, L. Schultz & K. Urban, *Journal of the Less-Common Metals* **167**, 143—152, (1990).
- [76] S. Maamar & M. Harmelin, *Journal of Non-Crystalline Solids* **153-54**, 494—499, (1993).
- [77] Z. Chen, X. Jiang, Y. Wang, D. Zhou, C. Qian, P. Huang, J. xiao and L. Wu *Scripta metallurgica et materialia* **26**, 291—296, (1992).
- [78] W Yang, J. Gui and R. Wang *Philosophical Magazine Letters* **74**, 357—366, (1996)
- [79] T. C. Lubensky, S. Ramaswamy, J. Toner *Phys. Rev. B* **33**, 7715—7719 (1986).
- [80] J. E. S. Socolar, T. C. Lubensky, P. J. Steinhardt *Phys. Rev. B* **34**, 3345—3360 (1986).
- [81] M. Wollgarten, Z. Zhang and K. Urban, *Phil. Mag. Lett.* **65**, 1—6, (1992).

Bibliographie

- [82] M. Wollgarten, M. Beyss, K. Urban, H. Liebertz and U. Köster *Phys. Rev. Lett.* **71**, 549 - 552, (1993).
- [83] F. Mompiou, L. Bresson, P. Cordier, D. Caillard *Phil. Mag.* **83**, 3133-3157, (2003).
- [84] F. Mompiou, D. Caillard and M. Feuerbacher *Phil. Mag.* **84**, 2777-2792, (2004).
- [85] U. Koschella, Phason-elastische Energie in dekadonalen Quasicristallen. Thèse Universität de Stuttgart (2005).
- [86] J. Devaud-Rzpeski, M. Cornier-Quiquandon and D. Gratias, in *Quasicrystals and Incommensurate Structures in Condensed Matter*, edited by M. J. Yakaman, D. Romen, V. Castano and A. Gomez (World scientific, Singapore, 1990) p. 498.
- [87] W. Yang, M. Feuerbacher, N. Tamura, D. H. Ding, R. Wang, K. Urban *Phil. Mag. A* **77**, 1481-1497, (1998).
- [88] M. Feuerbacher, D. Caillard *Acta. Mater.* **54**, 3233-3240, (2006).

A Rappels de géométrie des phases icosaédriques

Les structures idéales des phases quasicristallines icosaédriques sont représentables par des objets périodiques dans l'espace euclidien \mathbf{R}^6 de dimension 6.

Ceci résulte de l'analyse du tableau de caractère du groupe hémihèdre de l'icosaèdre 235 qui montre que la plus petite représentation entière contenant la représentation de ce groupe dans l'espace physique, est de dimension 6. Elle est le résultat de la somme de deux représentations irréductibles arithmétiquement conjuguées qui définissent deux sous-espaces orthogonaux de dimension 3 chacun \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} (voir tableau A.1) :

$$\mathbf{R}^6 = \mathbf{E}_{\parallel} \oplus \mathbf{E}_{\perp}$$

Le sous-espace \mathbf{E}_{\parallel} contenant la représentation Γ_3 , est l'espace physique que nous appellerons aussi espace parallèle. Le sous-espace \mathbf{E}_{\perp} contenant la représentation $\Gamma_{\bar{3}}$, sera désigné par espace perpendiculaire, aussi qualifié d'espace interne. La structure est décrite par un réseau 6D dans \mathbf{R}^6 et une collection de polyèdres 3D parallèles à \mathbf{E}_{\perp} , appelés surfaces atomiques (ou

	$\hat{\mathbf{1}}$	$(\hat{\mathbf{5}}, \hat{\mathbf{5}}^4)$	$(\hat{\mathbf{5}}^2, \hat{\mathbf{5}}^3)$	$\hat{\mathbf{2}}$	$(\hat{\mathbf{3}}, \hat{\mathbf{3}}^2)$
A_1	1	1	1	1	1
Γ_3	3	τ	$1 - \tau$	-1	0
$\Gamma_{\bar{3}}$	3	$1 - \tau$	τ	-1	0
Γ_4	4	-1	-1	0	1
Γ_5	5	0	0	1	-1
Γ_6	6	1	1	-2	0

Tab. A.1: Table de caractères du groupe 235 (groupe I) de l'icosaèdre. La représentation Γ_6 est la somme des représentations irréductibles Γ_3 et $\Gamma_{\bar{3}}$.

A Rappels de géométrie des phases icosaédriques

$\langle \alpha i \rangle$	1	2	3	4	5	6	$\langle \bar{\alpha} i \rangle$	1	2	3	4	5	6
x	1	τ	0	-1	τ	0	x'	$-\tau$	1	0	τ	1	0
y	τ	0	1	τ	0	-1	y'	1	0	$-\tau$	1	0	τ
z	0	1	τ	0	-1	τ	z'	0	$-\tau$	1	0	τ	1

Tab. A.2: Valeurs des composantes $\langle \alpha|i \rangle$ définissant \mathbf{E}_{\parallel} , et $\langle \bar{\alpha}|i \rangle$ définissant \mathbf{E}_{\perp} pour les phases icosaédriques ($n = 6$, $d = 3$).

domaines d'acceptance), et localisés en des sites donnés de la maille 6D.

A.1 Projecteurs

La géométrie associée à la manipulation de ces espaces euclidiens se prête très bien à l'utilisation de notations "à la Dirac" avec cette simplification que les espaces sont ici euclidiens et de dimension finie.

Ainsi, on caractérisera les sous-espaces \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} par leurs projecteurs en spécifiant les projections des vecteurs de la base standard dans chacun d'entre eux. Désignant par $\{|\alpha\rangle\}$ la base orthonormée définissant \mathbf{E}_{\parallel} et par $\{|\bar{\alpha}\rangle\}$ celle définissant \mathbf{E}_{\perp} :

$$\hat{\pi}^{\parallel} = \sum_{\alpha=x,y,z} |\alpha\rangle\langle\alpha|, \quad \hat{\pi}^{\perp} = \sum_{\bar{\alpha}=x',y',z'} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|$$

Chaque vecteur de base est invariant par l'une des rotations quinaires ; sa projection est donc le long de l'axe correspondant de rotation. On repère les projections des vecteurs de base de \mathbf{R}^6 dans \mathbf{E}_{\parallel} selon les vecteurs unitaires le long des six directions des axes quinaires de l'icosaèdre régulier. Dans un référentiel orthonormal défini par trois axes binaires orthogonaux deux à deux, ces axes quinaires ont les composantes $\langle \alpha|i \rangle$ données dans la partie gauche du tableau A.2.

La normalisation des vecteurs $|\alpha\rangle$ et $|\bar{\alpha}\rangle$ est assurée en écrivant :

$$\langle \alpha|\alpha \rangle = \sum_{i=1}^6 \langle \alpha|i \rangle \langle i|\alpha \rangle = 1, \quad \langle \bar{\alpha}|\bar{\alpha} \rangle = \sum_{i=1}^6 \langle \bar{\alpha}|i \rangle \langle i|\bar{\alpha} \rangle = 1$$

d'où, en utilisant les valeurs du tableau A.2, le facteur de normalisation :

$$\mathcal{K} = \frac{1}{\sqrt{2(2+\tau)}}$$

par lequel il faut multiplier toutes les composantes pour obtenir des vecteurs normalisés. On obtient ainsi explicitement :

$$\widehat{\mathbf{M}}_{\parallel} = \frac{1}{\sqrt{2(2+\tau)}} \begin{pmatrix} 1 & \tau & 0 & -1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & \tau & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau & 0 & -1 & \tau \end{pmatrix}$$

et

$$\widehat{\boldsymbol{\pi}}^{\parallel} = \frac{1}{2(2\tau-1)} \begin{pmatrix} 2\tau-1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 2\tau-1 & 1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 2\tau-1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 2\tau-1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 2\tau-1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 2\tau-1 \end{pmatrix}$$

L'espace perpendiculaire \mathbf{E}_{\perp} est défini à partir du projecteur :

$$\widehat{\boldsymbol{\pi}}^{\perp} = \widehat{\mathbf{1}} - \widehat{\boldsymbol{\pi}}^{\parallel}$$

où $\widehat{\mathbf{1}}$ désigne l'opérateur identité. L'analyse de la représentation $\Gamma_{\bar{3}}$ conduit à choisir ses trois vecteurs de base alignés le long des axes quinaires d'un icosaèdre mais cette fois tournés de $\pi/2$ selon un axe binaire choisi comme direction z par rapport au choix fait pour \mathbf{E}_{\parallel} . On obtient alors les coordonnées fournies dans la partie droite du tableau A.2, à partir de quoi on calcule, comme précédemment, l'expression explicite des matrices :

$$\widehat{\mathbf{M}}_{\perp} = \frac{1}{\sqrt{2(2+\tau)}} \begin{pmatrix} -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 \end{pmatrix}$$

et

$$\widehat{\boldsymbol{\pi}}^{\perp} = \frac{1}{2(2\tau-1)} \begin{pmatrix} 2\tau-1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 \\ -1 & 2\tau-1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 2\tau-1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 2\tau-1 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 & 2\tau-1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 2\tau-1 \end{pmatrix}$$

Une dernière matrice importante est la matrice de changement de base

A Rappels de géométrie des phases icosaédriques

$\widehat{\mathbf{R}}$ reliant la base $\{|i\rangle\}$ aux deux bases partielles de \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} . Elle est obtenue en écrivant l'identité triviale :

$$\widehat{\mathbf{1}} = \sum_{i=1}^6 |i\rangle\langle i| = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| + \sum_{\bar{\alpha}} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|$$

et en faisant les produits scalaires à gauche et à droite avec les vecteurs de base de l'une ou l'autre des représentations, soit

$$\widehat{\mathbf{M}}_{\alpha,i} = \langle\alpha|\widehat{\mathbf{1}}|i\rangle = \langle\alpha|i\rangle$$

pour les trois premières lignes, et :

$$\widehat{\mathbf{M}}_{\bar{\alpha},i} = \langle\bar{\alpha}|\widehat{\mathbf{1}}|i\rangle = \langle\bar{\alpha}|i\rangle$$

pour les trois suivantes. Cette matrice s'écrit explicitement :

$$\widehat{\mathbf{M}} = \frac{1}{\sqrt{2(2+\tau)}} \begin{pmatrix} 1 & \tau & 0 & -1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & \tau & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau & 0 & -1 & \tau \\ -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 \end{pmatrix}$$

Appliquée à un vecteur $|V\rangle$ de \mathbf{R}^6 , elle donne sa projection parallèle exprimée sur la base interne de \mathbf{E}_{\parallel} pour les trois premières composantes et sa projection perpendiculaire, exprimée sur la base interne de \mathbf{E}_{\perp} pour les trois dernières. On vérifiera aisément que :

$$\widehat{\mathbf{M}}^{-1} = {}^t\widehat{\mathbf{M}}$$

en sorte qu'un vecteur U de \mathbf{E}_{\parallel} , de coordonnées internes (x, y, z) sur la base $\{|\alpha\rangle\}$ admet, sur la base $\{|i\rangle\}$, les (six) coordonnées :

$$\mathcal{K}(x + \tau y, \tau x + z, y + \tau z, -x + \tau y, \tau x - z, -y + \tau z) \in \mathbf{R}^6$$

et un vecteur V de \mathbf{E}_{\perp} de coordonnées internes (x', y', z') sur la base $\{|\bar{\alpha}\rangle\}$ admet, sur la base $\{|i\rangle\}$, les coordonnées :

$$\mathcal{K}(-\tau x' + y', x' - \tau z', -\tau y' + z', \tau x' + y', x' + \tau z', \tau y' + z') \in \mathbf{R}^6$$

A.2 Invariant de réseau : la quasidilatation

On vérifiera aisément que la combinaison linéaire suivante des projecteurs $\hat{\pi}^{\parallel}$ et $\hat{\pi}^{\perp}$

$$\hat{\mathbf{T}} = \tau \hat{\pi}^{\parallel} - \tau^{-1} \hat{\pi}^{\perp} = (1 - \tau) \hat{\mathbf{1}} + (2\tau - 1) \hat{\pi}^{\parallel}$$

conduit à une matrice à coefficients entiers et demi-entiers. Elle est donc, à un facteur 2 près, génératrice d'une collection de transformations de la forme $n\hat{\mathbf{1}} + 2k\hat{\mathbf{T}}$ qui *laissent le réseau invariant* ainsi que chacun des deux sous-espaces \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} . Ces transformations sont de simples homothéties de facteur $n + 2k\tau$ dans \mathbf{E}_{\parallel} et $n - 2k\tau^{-1}$ dans \mathbf{E}_{\perp} . On les désigne sous le terme de quasidilatations; elles sont à l'origine des propriétés d'inflation de certains pavages icosaédriques.

A.3 Projections de directions et plans rationnels

Il est fréquent — par exemple avec les images haute résolution de microscopie électronique —, de devoir travailler sur des structures résultant de la projection 2D (voire 1D) de la structure 3D selon des directions et des plans privilégiés, traces dans \mathbf{E}_{\parallel} de directions et plans *rationnels* du réseau 6D qu'on qualifie ainsi de *rationnels* puisque descriptibles par 6 indices entiers dans une base *ad hoc* (voir la section indexation) .

Soit ainsi $|U\rangle$ une direction rationnelle du réseau 6D. On désigne par plan rationnel associé à cette direction le 2D-plan engendré par le vecteur projeté dans \mathbf{E}_{\parallel} , $|u_{\parallel}\rangle = \hat{\pi}^{\parallel}|U\rangle$ et le vecteur projeté dans \mathbf{E}_{\perp} , $|u_{\perp}\rangle = \hat{\pi}^{\perp}|U\rangle$ soit le projecteur¹ :

¹Cette technique s'applique aussi très bien dans les calculs élémentaires de projection en cristallographie usuelle. Par exemple, pour calculer les projections d'un vecteur quelconque $|v\rangle = (x, y, z)$ dans un plan $(1, 1, 1)$ du système cubique, il suffit de prendre deux vecteurs orthonormés de ce plan, par exemple $\frac{1}{\sqrt{2}}(1, \bar{1}, 0)$ et $\frac{1}{\sqrt{6}}(1, 1, \bar{2})$ pour obtenir le projecteur :

$$\hat{\pi} = \frac{1}{2}|1, \bar{1}, 0\rangle\langle 1, \bar{1}, 0| + \frac{1}{6}|1, 1, \bar{2}\rangle\langle 1, 1, \bar{2}|$$

d'où le vecteur projeté :

$$\hat{\pi}|v\rangle = \frac{1}{2}(x - y)|1, \bar{1}, 0\rangle + \frac{1}{6}(x + y - 2z)|1, 1, \bar{2}\rangle.$$

$$\hat{\pi}^U = \frac{1}{\langle u_{\parallel} | u_{\parallel} \rangle} |u_{\parallel}\rangle \langle u_{\parallel}| + \frac{1}{\langle u_{\perp} | u_{\perp} \rangle} |u_{\perp}\rangle \langle u_{\perp}|$$

soit

$$\hat{\pi}^U = \frac{1}{\langle u_{\parallel} | u_{\parallel} \rangle} \sum_{\alpha, \alpha'} |\alpha\rangle U_{\alpha, \alpha'} \langle \alpha'| + \frac{1}{\langle u_{\perp} | u_{\perp} \rangle} \sum_{\bar{\alpha}, \bar{\alpha}'} |\bar{\alpha}\rangle U_{\bar{\alpha}, \bar{\alpha}'} \langle \bar{\alpha}'|$$

où $U_{\alpha, \alpha'}$ and $U_{\bar{\alpha}, \bar{\alpha}'}$ sont les matrices 3×3 matrices des produits des composantes de $|u_{\parallel}\rangle$ et $|u_{\perp}\rangle$ sur les vecteurs de base $|\alpha\rangle$ et $|\bar{\alpha}\rangle$:

$$U_{\alpha, \alpha'} = \langle \alpha | U \rangle \langle U | \alpha' \rangle.$$

Le plan rationnel P_U , orthogonal à la direction U , est défini par un espace 4D perpendiculaire à la direction 2D définie précédemment. Son projecteur $\hat{\pi}^{P_U}$ est donné par :

$$\hat{\pi}^{P_U} = \hat{\mathbf{1}} - \hat{\pi}^U.$$

Une autre façon de définir un 2D-plan rationnel associé à un vecteur $|U\rangle$ du réseau 6D consiste à associer à ce vecteur l'une quelconque de ses transformés par quasidilatation, par exemple $|V\rangle = \hat{T}|U\rangle$. Cette transformation n'effectuant qu'une simple homothétie dans chacun des sous-espaces \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} , le vecteur $|V\rangle$ est nécessairement dans le 2D-plan défini par les vecteurs $|u_{\parallel}\rangle$ et $|u_{\perp}\rangle$ projections dans \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} de $|U\rangle$ discuté plus haut. Il suffit ensuite de construire deux vecteurs orthogonaux et normés de ce plan pour définir le projecteur, par exemple :

$$\hat{\pi}^U = \frac{1}{\langle U | U \rangle} |U\rangle \langle U| + \frac{1}{\langle W | W \rangle} |W\rangle \langle W|$$

avec $|W\rangle = |U\rangle / \langle U | U \rangle - |V\rangle / \langle U | V \rangle$.

Les deux techniques sont équivalentes; la première est la plus directe mais on peut préférer la seconde, lorsqu'il s'agit de caractériser les position des nœuds projetés dans le 2D-plans directement par rapport à deux vecteurs rationnels simples de ce plan.

A.4 Indexation des phases icosaédriques

Les vecteurs de base du réseau Λ dans \mathbf{R}^6 étant orthonormés, on désigne par A le paramètre de la maille hypercubique 6D. Soit Λ^* son réseau réci-

proque ; c'est un réseau lui-même orthonormé de paramètre $1/A$. Projeté dans \mathbf{E}_{\parallel}^* , ce réseau engendre un ensemble dense de points que nous nous proposons de hiérarchiser en fonction des coordonnées de ces points dans \mathbf{E}_{\perp}^* .

Considérons une réflexion Q du réseau $P(1)$, de coordonnées entières $Q = (n_1, n_2, \dots, n_6)$. On obtient ses coordonnées internes dans \mathbf{E}_{\parallel}^* et \mathbf{E}_{\perp}^* en lui appliquant la matrice $\widehat{\mathbf{R}}$ ce qui donne, au facteur multiplicatif $A^*\mathcal{K}$ près :

$$\begin{aligned} q_{\parallel,x} &= n_1 - n_4 + \tau(n_2 + n_5), & q_{\perp,x} &= n_2 + n_5 + \tau(-n_1 + n_4) \\ q_{\parallel,y} &= n_3 - n_6 + \tau(n_1 + n_4), & q_{\perp,y} &= n_1 + n_4 + \tau(-n_3 + n_6) \\ q_{\parallel,z} &= n_2 - n_5 + \tau(n_3 + n_6), & q_{\perp,z} &= n_3 + n_6 + \tau(-n_2 + n_5) \end{aligned}$$

en sorte qu'on peut écrire les coordonnées internes de ce vecteur sous la forme :

$$q_{\parallel} = A^*\mathcal{K}(h + h'\tau, k + k'\tau, \ell + \ell'\tau)$$

et

$$q_{\perp} = A^*\mathcal{K}(h' - h\tau, k' - k\tau, \ell' - \ell\tau)$$

avec h, h', k, k', ℓ et ℓ' entiers définis par :

$$\begin{aligned} h &= n_1 - n_4, & h' &= n_2 + n_5 \\ k &= n_3 - n_6, & k' &= n_1 + n_4 \\ \ell &= n_2 - n_5, & \ell' &= n_3 + n_6 \end{aligned}$$

On a alors, inversement :

$$\begin{aligned} 2n_1 &= h + k', & 2n_4 &= k' - h \\ 2n_2 &= \ell + h', & 2n_5 &= h' - \ell \\ 2n_3 &= k + \ell', & 2n_6 &= \ell' - k \end{aligned}$$

Ces nouveaux indices permettent de caractériser une réflexion de façon très simple. On la note $Q = \langle h/h', k/k', \ell/\ell' \rangle$, avec trois couples d'entiers, le symbole " / " signifiant l'opération suivante :

- pour obtenir les coordonnées de Q dans \mathbf{E}_{\parallel} on effectue la correspondance $(n/n') \rightarrow n + n'\tau$,
- pour les obtenir dans \mathbf{E}_{\perp} on fait $(n/n') \rightarrow n' - n\tau$.

Ainsi, passer d'un espace à l'autre revient à échanger les entiers de chaque couple et changer le signe du terme en τ . Par exemple, la réflexion $Q = \langle 1/1, 2/1, 1/2 \rangle$ se projette dans \mathbf{E}_{\parallel} selon $q_{\parallel} = (1 + \tau, 2 + \tau, 1 + 2\tau)$, et dans \mathbf{E}_{\perp} , selon $q_{\perp} = (1 - \tau, 1 - 2\tau, 2 - \tau)$.

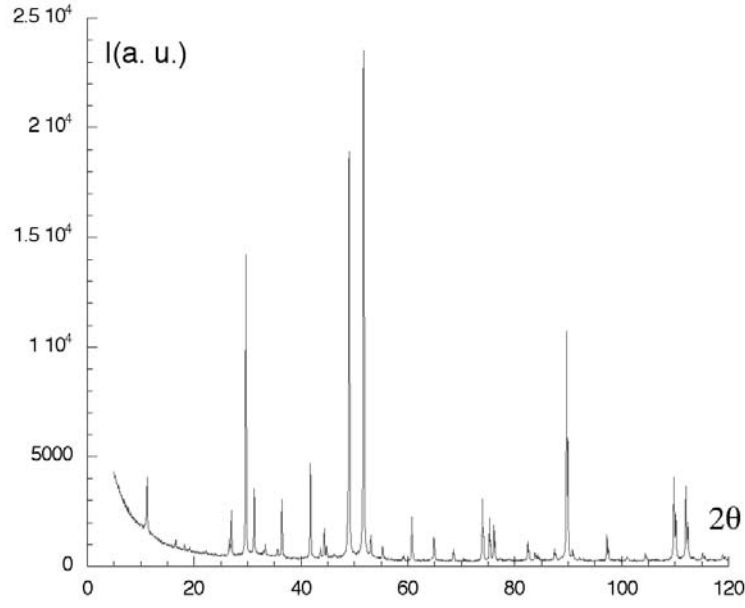


Fig. A.1: Exemple de spectre de poudre de diffraction de rayons-X de la phase icosaédrique AlPdMn. Chaque raie est caractérisée par les deux entiers N et M (voir tableau A.3).

On introduit les deux nombres N et M définis par :

$$\begin{aligned} N &= h^2 + h'^2 + k^2 + k'^2 + \ell^2 + \ell'^2 \\ M &= h'^2 + k'^2 + \ell'^2 + 2(hh' + kk' + \ell\ell') \end{aligned}$$

qui permettent de paramétrer les longueurs des vecteurs Q selon :

$$Q^2 = N/2, \quad q_{\parallel}^2 = \frac{(N + M\tau)}{2(2 + \tau)}, \quad q_{\perp}^2 = \frac{\tau(N\tau - M)}{2(2 + \tau)}$$

Observant que $N > 0$, $q_{\parallel}^2 \leq Q^2$ et $q_{\perp}^2 \leq Q^2$, on trouve que M est borné :

$$-\lfloor N/\tau \rfloor \leq M \leq \lfloor N\tau \rfloor$$

Ces inégalités permettent de construire une hiérarchie des réflexions (voir figure A.1) en fonction de la longueur de leurs composantes perpendiculaires : les réflexions les plus intenses correspondant aux plus petites valeurs de $|q_{\perp}|$ c'est à dire pour chaque N , aux valeurs de M les plus proches de la borne maximale $\lfloor N\tau \rfloor$.

A.4 Indexation des phases icosaédriques

Tab. A.3: Réflexions principales des diagrammes de poudres des phases icosaédriques. Les réflexions du réseau $I(1)$ (direct) sont notées I . Les réflexions du réseau $P(1)$ (direct) sont les précédentes plus celles notées P . Les réflexions du réseau $F(2)$ (direct) sont les précédentes, $I+P$, plus celles notées F . Les coordonnées dans \mathbf{E}_{\parallel}^* et \mathbf{E}_{\perp}^* doivent être multipliées par le facteur $\mathcal{K}A^*$.

$[N, M]$	μ	Type	coord. \mathbb{Z}^6	coord. \mathbf{E}_{\parallel}^*	coord. \mathbf{E}_{\perp}^*
[2, 1]	12	P	(0,0,1,0,0,0)	(0, 1, τ)	(0, $-\tau$, 1)
[3, 3]	20	F	(1,1,1,-1,-1,1)/2	(1, 0, $1 + \tau$)	($-\tau$, 0, $1 - \tau$)
[3, 4]	12	F	(1,1,1,1,-1,1)/2	(0, τ , $1 + \tau$)	(0, 1, $1 - \tau$)
[6, 9]	20	P	(0,1,1,0,0,1)	(τ , 0, $1 + 2\tau$)	(1, 0, $2 - \tau$)
[7, 11]	12	F	(1,1,3,1,-1,1)/2	(0, $1 + \tau$, $1 + 2\tau$)	(0, $1 - \tau$, $2 - \tau$)
[8, 12]	30	I	(0,1,1,0,-1,1)	(0, 0, $2 + 2\tau$)	(0, 0, $2 - 2\tau$)
[15, 23]	60	F	(1,3,3,1,-1,3)/2	(τ , τ , $2 + 3\tau$)	(1, 1, $3 - 2\tau$)
[15, 24]	20	F	(1,3,3,-1,-1,3)/2	($1 + \tau$, 0, $2 + 3\tau$)	($1 - \tau$, 0, $3 - 2\tau$)
[18, 29]	12	P	(1,1,2,1,-1,1)	(0, $1 + 2\tau$, $2 + 3\tau$)	(0, $2 - \tau$, $3 - 2\tau$)
[20, 32]	30	I	(0,1,2,0,-1,2)	(0, 0, $2 + 4\tau$)	(0, 0, $4 - 2\tau$)
[23, 36]	60	F	(1,3,5,1,-1,3)/2	(τ , $1 + \tau$, $2 + 4\tau$)	(1, $1 - \tau$, $4 - 2\tau$)
[26, 41]	60	P	(0,2,2,0,-1,2)	(τ , 0, $3 + 4\tau$)	(1, 0, $4 - 3\tau$)
[27, 43]	60	F	(1,3,5,1,-3,3)/2	(0, $1 + \tau$, $3 + 4\tau$)	(0, $1 - \tau$, $4 - 3\tau$)
[28, 44]	12	I	(1,1,3,1,-1,1)	(0, $2 + 2\tau$, $2 + 4\tau$)	(0, $2 - 2\tau$, $4 - 2\tau$)
[28, 44]	60	I	(1,2,2,0,-1,2)	($1 + \tau$, τ , $3 + 4\tau$)	($1 - \tau$, 1, $4 - 3\tau$)
[35, 56]	60	F	(1,3,5,1,-3,5)/2	(0, τ , $3 + 5\tau$)	(0, 1, $5 - 3\tau$)
[38, 61]	60	P	(1,2,3,0,-1,2)	($1 + \tau$, $1 + \tau$, $3 + 5\tau$)	($1 - \tau$, $1 - \tau$, $5 - 3\tau$)
[39, 63]	20	F	(1,5,5,-1,-1,5)/2	($1 + 2\tau$, 0, $3 + 5\tau$)	($2 - \tau$, 0, $5 - 3\tau$)
[40, 64]	60	I	(1,2,3,1,-1,2)	(τ , $1 + 2\tau$, $3 + 5\tau$)	(1, $2 - \tau$, $5 - 3\tau$)
[43, 68]	60	F	(1,5,5,-1,-3,5)/2	($1 + \tau$, 0, $4 + 5\tau$)	($1 - \tau$, 0, $5 - 4\tau$)
[46, 73]	60	P	(1,2,3,1,-2,2)	(0, $1 + 2\tau$, $4 + 5\tau$)	(0, $2 - \tau$, $5 - 4\tau$)
[46, 73]	60	P	(0,2,3,0,-1,3)	(τ , 0, $3 + 6\tau$)	(1, 0, $6 - 3\tau$)
[47, 75]	60	F	(1,3,7,1,-3,5)/2	(0, $1 + \tau$, $3 + 6\tau$)	(0, $1 - \tau$, $6 - 3\tau$)
[47, 76]	12	F	(3,3,7,3,-3,3)/2	(0, $2 + 3\tau$, $3 + 5\tau$)	(0, $3 - 2\tau$, $5 - 3\tau$)
[52, 84]	30	I	(0,2,3,0,-2,3)	(0, 0, $4 + 6\tau$)	(0, 0, $6 - 4\tau$)
[55, 88]	120	F	(1,5,7,1,-3,5)/2	(τ , $1 + \tau$, $4 + 6\tau$)	(1, $1 - \tau$, $6 - 4\tau$)
[58, 93]	60	P	(1,3,3,0,-1,3)	($1 + 2\tau$, τ , $4 + 6\tau$)	($2 - \tau$, 1, $6 - 4\tau$)
[59, 95]	60	F	(3,5,7,1,-3,5)/2	($1 + \tau$, $1 + 2\tau$, $4 + 6\tau$)	($1 - \tau$, $2 - \tau$, $6 - 4\tau$)
[60, 96]	20	I	(1,3,3,-1,-1,3)	($2 + 2\tau$, 0, $4 + 6\tau$)	($2 - 2\tau$, 0, $6 - 4\tau$)
[60, 96]	60	I	(1,2,4,1,-2,2)	(0, $2 + 2\tau$, $4 + 6\tau$)	(0, $2 - 2\tau$, $6 - 4\tau$)
[67, 107]	120	F	(1,5,7,1,-3,7)/2	(τ , τ , $4 + 7\tau$)	(1, 1, $7 - 4\tau$)
[67, 108]	60	F	(1,5,7,-1,-3,7)/2	($1 + \tau$, 0, $4 + 7\tau$)	($1 - \tau$, 0, $7 - 4\tau$)
[70, 113]	60	P	(1,2,4,1,-2,3)	(0, $1 + 2\tau$, $4 + 7\tau$)	(0, $2 - \tau$, $7 - 4\tau$)
[72, 116]	60	I	(1,3,4,0,-1,3)	($1 + 2\tau$, $1 + \tau$, $4 + 7\tau$)	($2 - \tau$, $1 - \tau$, $7 - 4\tau$)

A.5 Indexation et déphasage

On considère une réflexion Q du réseau 6D F^* et un vecteur 6D R qu'on repère l'un et l'autre par :

$$Q = \langle h/h', k/k', \ell/\ell' \rangle; \quad R = \langle u/u', v/v', w/w' \rangle$$

Leur produit scalaire 6D s'écrit :

$$Q \cdot R = \frac{1}{2(2 + \tau)} ((h + h'\tau)(u + u'\tau) + (h' - h\tau)(u' - u\tau) + \dots)$$

soit observant que

$$\frac{1}{2(2 + \tau)} ((h + h'\tau)(u + u'\tau) + (h' - h\tau)(u' - u\tau)) = \frac{1}{2}(hu + h'u')$$

d'où la règle simple :

$$\boxed{Q \cdot R = \frac{1}{2}(hu + h'u' + kv + k'v' + \ell w + \ell'w')} \quad (\text{A.1})$$

Les coordonnées internes $h/h', \dots$ et $u/u', \dots$ se traitent vis-à-vis du produit scalaire comme les coordonnées usuelles.

Notant en second lieu que le vecteur Q étant un vecteur de F^* admet des coordonnées toutes entières ou toutes demi-entières, choix ayant été fait du paramètre primitif pour unité. Dans chacun des cas $h + k'$, $k + \ell'$ et $\ell + h'$ sont de même parité. On a donc, modulo 2 :

$$h + k' = k + \ell' \quad (2) = \ell + h' \quad (2)$$

On observe d'autre part, sachant que n^2 est de même parité que n , que :

$$\begin{aligned} N &= h^2 + k^2 + \ell^2 + h'^2 + k'^2 + \ell'^2 \quad (2) \\ &= (h + k') + (k + \ell') + (\ell + h') \quad (2) \\ &= h + k' \quad (2) \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned} M &= h'^2 + k'^2 + \ell'^2 + 2(hh' + kk' + \ell\ell') \quad (2) \\ &= h' + k' + \ell' \quad (2) \end{aligned}$$

où N et M sont les indices de la réflexion Q ; d'où :

$$\boxed{N = h + k' \ (2); \quad M = h' + k' + \ell' \ (2)} \quad (\text{A.2})$$

A.5.1 Calculs des déphasages

Une surface atomique A localisée au point R se reproduit par symétrie en tous les points équivalents au sein de la maille dans \mathbf{R}^6 . Le petit groupe G_A de la surface A est l'ensemble des opérations g_i de symétrie du quasicristal qui laissent la surface invariante :

$$G_A = \{g_j \in G \mid \forall x \in A, g_j x \in A\}$$

On choisit R sur le centre de A afin que le petit groupe de R et celui de A soient identiques $G_R = G_A$. Le nombre ν des équivalents de A dans la maille est donné par l'ordre du petit groupe ponctuel G_R dans le groupe ponctuel du quasicristal G , $\nu = |G|/|G_R|$. Les vecteurs équivalents à R sont obtenus à partir de la décomposition en complexes associés du groupe G du quasicristal par G_R , soit :

$$G = \bigcup_{i=1}^{\nu} g_j G_R$$

et sont donnés par la collection des ν vecteurs $g_j R$.

Ainsi, le facteur de déphasage global attribuable à une surface atomique localisée en R et toutes ses équivalentes dans la maille est donc donné par

$$\boxed{Y(Q) = \frac{|G_R|}{|G|} \sum_{i=1}^{\nu} e^{2i\pi Q \cdot g_j R}} \quad (\text{A.3})$$

Déphasages simples

A titre d'exemple, on choisit $R_1 = (1, 0, 0, 0, 0, 0) = \langle 1/0, 0/1, 0/0 \rangle$ avec une AS de symétrie icosaédrique. Le petit groupe de R est $m35$, identique au groupe ponctuel du quasicristal en sorte que le facteur de déphasage se réduit au seul terme $e^{2i\pi Q \cdot R}$. On a ainsi simplement :

$$Q \cdot R_1 = \frac{1}{2}(h + k')$$

A Rappels de géométrie des phases icosaédriques

et donc :

$$Y(Q) = e^{2i\pi Q \cdot R_1} = e^{i\pi(h+k')} = (-1)^N$$

en sorte qu'une surface atomique de poids $\eta(Q_\perp)$ localisée sur n' contribue selon $+\eta(Q_\perp)$ pour les réflexions à N pair et selon $-\eta(Q_\perp)$ pour les réflexions à N impair.

En prenant $R_2 = (-1, 1, 1, 1, 1, -1)/2 = \langle -1/1, 1/0, 0/0 \rangle$, on constate qu'ici aussi le petit groupe est $m35$ et donc que la déphasage se réduit comme précédemment à un seul terme. On obtient alors :

$$Q \cdot R_2 = \frac{1}{2}(-h + h' + k)$$

qu'on peut transformer en calculant $M - 2Q \cdot R_2$ (2) :

$$\begin{aligned} M - 2Q \cdot R_2 \text{ (2)} &= h' + k' + \ell' + h - h' - k \text{ (2)} \\ &= h + k' + \ell' - k \text{ (2)} \\ &= (h + k') + (k + \ell') \text{ (2)} \\ &= 0 \text{ (2)} \end{aligned}$$

et donc $Q \cdot R_2 = M/2$ (2), soit pour les phases :

$$e^{2i\pi Q \cdot R_2} = e^{i\pi(-h+h'+k)} = (-1)^M$$

Cette fois, une surface atomique de poids $\eta(Q_\perp)$ localisée sur bc contribue selon $+\eta(Q_\perp)$ pour les réflexions à M pair et selon $-\eta(Q_\perp)$ pour les réflexions à M impair.

Si l'on choisit le vecteur $R_3 = R_1 + R_2$, correspondant à la position bc' , elle aussi de symétrie $m35$, alors, par simple addition des résultats précédents on trouve

$$e^{2i\pi Q \cdot R_3} = (-1)^{N+M}$$

Ceci exhauste les points spéciaux de symétrie $m35$ de $Fm35$ (et $Pm35$).

Déphasage non trivial

Si l'on choisit le vecteur $R' = R_1/2 = 1/2(1, 0, 0, 0, 0, 0)$, on a cette fois un petit groupe égal à $5m$ de multiplicité $|G_R| = 10$ engendrant $\nu = |G|/|G_R| = 120/10 = 12$ vecteurs équivalents (deux vecteurs opposés de cette orbite ne diffèrent pas par une translation de réseau car celui-ci est $F(2)$).

Regroupant les vecteurs de cette orbite par paires de vecteurs opposés et écrivait Q sur la base canonique $Q = (n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6)$ on obtient une somme de six termes de la forme $e^{i\pi n_j} + e^{-i\pi n_j}$ soit encore :

$$Y(Q) = \frac{1}{6} \sum_{i=j}^6 \cos \frac{\pi}{2} n_j$$

On observe ainsi que $Y(Q)$ est nul pour les réflexions de coordonnées demi-entières, référence fait à la maille P . Ceci est vrai pour toutes les réflexions à N impair qui sont caractéristiques du réseau F' . L'orbite de R' engendrant des AS sur un réseau P , Il est donc normal qu'elle ne contribue pas aux réflexions à N impair.

Pour les autres réflexions, la contribution $Y(Q)$ s'échelonne de -1 à $+1$ par pas de $1/3$. Le calcul est très simple : le déphasage $Y(Q)$ est égal au nombre de coordonnées paires moins le nombre de coordonnées impairs, l'ensemble divisé par 6, soit :

$$Y(Q) = 1 - \frac{1}{3} \sum_{j=1}^6 n_j \quad (2)$$

Pour un réseau P , le petit groupe de R' est $\bar{5}m$ d'ordre 20 et l'orbite de R' n'est plus que de 6 vecteurs. En contrepartie les coordonnées des vecteurs Q sont entières et on retrouve une formule analogue à la précédente :

$$Y(Q) = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^6 (-1)^{n_j}$$