



Étude théorique de la structure électronique des matériaux quasicristallins

Guy Trambly de Laissardière

► To cite this version:

Guy Trambly de Laissardière. Étude théorique de la structure électronique des matériaux quasicristallins. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1996. Français. NNT: . tel-00878304

HAL Id: tel-00878304

<https://theses.hal.science/tel-00878304>

Submitted on 29 Oct 2013

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.

THÈSE

présentée par

Guy Trambly de Laissardière

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1
(Spécialité : PHYSIQUE)**

(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

ETUDE THÉORIQUE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MATÉRIAUX QUASICRISTALLINS

Soutenue le 3 mai 1996 devant la Commission d'Examen :

Président:	M.	M. Vallade	
Examineurs:	Mme	F. Hippert	Rapporteur
	M.	D. Mayou	
	M.	R. Mosseri	Rapporteur
	M.	A. Pasturel	
Invité	M.	D. Papaconstantopoulos	

Thèse préparée au sein du Laboratoire d'Études des Propriétés
Électroniques des Solides - CNRS - Grenoble

Remerciements

L'essentiel de ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire d'Études des Propriétés Électroniques des Solides (L.E.P.E.S. – C.N.R.S. Grenoble) où j'ai été accueilli par Madame F. Cyrot-Lackmann, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui dirigeait le laboratoire et était responsable de l'équipe Quasicristaux. Madame F. Cyrot-Lackmann a contribué au bon déroulement de ma thèse, en particulier pour l'obtention d'une bourse du C.N.R.S. et dans la préparation de mon séjour d'un an et demi au Japon. Je tiens à la remercier sincèrement.

Le L.E.P.E.S. a aussi été dirigé par Monsieur G. Martinez, Directeur de Recherche au C.N.R.S., et est actuellement dirigé par Monsieur J. L. Tholence, Directeur de Recherche au C.N.R.S. Je les remercie également de m'avoir accueilli.

Une partie de ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire du Professeur T. Fujiwara dans le Département de Physique Appliquée de l'Université de Tokyo. Je lui suis très reconnaissant pour son accueil, sa compétence et sa grande disponibilité, tant sur le plan scientifique qu'humain.

Didier Mayou a dirigé cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance pour la qualité de son encadrement qui a permis une relation très amicale. Dès mon arrivée au laboratoire, il a su m'associer à des recherches passionnantes, à la pointe de la physique moderne. Sa compétence, son intuition physique et sa rigueur, dont j'ai largement bénéficié, sont pour moi l'exemple de ce qu'est une véritable activité de recherche. J'ai beaucoup appris. Merci !

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur M. Vallade, Professeur de l'Université Joseph Fourier, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury. Je remercie également Madame F. Hippert, Directeur de Recherche au C.N.R.S., Monsieur R. Mosseri, Directeur de Recherche au C.N.R.S., Monsieur A. Pasturel, Directeur de Recherche au C.N.R.S., et Monsieur D. Papaconstantopoulos du Naval Research Laboratory pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté de participer au jury.

La réalisation et le bon déroulement de plusieurs parties de ce travail doivent beaucoup à Duc Nguyen Manh. J'ai largement apprécié cette collaboration scientifique ainsi que la qualité de notre relation.

Les calculs théoriques ab-initio effectués au L.E.P.E.S. doivent aussi beaucoup à Jean-Pierre Julien et Laurence Magaud qui m'ont appris la méthode L.M.T.O. et m'ont aidé dans la réalisation pratique des calculs. Qu'ils soient

largement remerciés pour leur compétences, leur disponibilité et les relations que nous avons établies tant sur les plans scientifiques qu'humains. C'est avec un très grand plaisir que je partage depuis deux ans le bureau de Jean-Pierre.

Durant mon séjour dans l'équipe Quasicristaux j'ai eu la chance de bénéficier des compétences et de l'enthousiasme de Claire Berger. Avec Didier Mayou, elle a su créer une relation théoriciens / expérimentateurs dynamique et très fructueuse. Dans cette équipe j'ai aussi croisé de nombreuses personnes, en particulier Stéphan Roche avec qui j'ai eu le plus grand plaisir de travailler depuis quelques années. Sans oublier tous les autres membres "anciens" ou actuels : Philippe Lanco, Thierry Klein, Guy Fourcaudot, Thierry Grenet, Claire Gignoux, Berni Stark, Franck Giroud....

Une partie importante du travail confrontation "théorie – expérience" a été réalisé en collaboration avec Esther Belin, Directeur de Recherche au Laboratoire de Chimie-Physique Matière et Rayonnement (Paris). Je tiens à la remercier tout particulièrement.

Je remercie aussi les Professeurs J. Friedel et N. W. Ashcroft pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je voudrais également remercier tous les membres du L.E.P.E.S. pour les liens amicaux que nous avons pu établir. Particulièrement Lucienne Girard, Karen Guibreteau, Elisabeth Rochat et Bernard Maire-Amiot, pour leur gentillesse et leur disponibilité. Je tiens aussi à saluer Eric Sandré et Pascal Quémerais avec qui j'ai eu grand plaisir à discuter.

Enfin, je n'oublie pas les différentes personnes qui m'ont très gentiment accueilli à l'Université de Tokyo, entre autres Masao Arai, Susumu Yamamoto et Masayoshi Mikami, toujours disponibles pour de longues discussions scientifiques (ou extra-scientifiques) et m'aider dans les démarches administratives.

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale

15

Chapitre I : Généralités sur les Quasicristaux

1. Propriétés structurales des Quasicristaux	23
1.1. Qu'est-ce qu'un Quasicristal ?	23
a) Modélisation structurale de la quasipériodicité	23
b) Comment construire un pavage quasipériodique ?	24
1.2. Les alliages quasicristallins	29
a) Stabilité et qualité structurale des Quasicristaux	30
b) Tentative de classification des Quasicristaux	30
c) Influence des métaux de transition (autre que le cuivre) sur la structure quasicristalline	33
2. Propriétés électroniques des Quasicristaux	34
2.1. Densité d'états électronique	34
2.2. Conductivité électronique	38
a) Quasicristaux de "mauvaise" qualité structurale	38
b) Quasicristaux de bonne qualité structurale	38
c) Transition métal – isolant et interférences quantiques	41
d) Interprétation théorique de la conductivité	42
2.3. Conductivité optique	45
2.4. Approximants et longueurs caractéristiques	48
2.5. Rôle des métaux de transition (MT)	48
a) Fort potentiel	48
b) Effet crucial de la concentration en métal de transition	49
3. Approche théorique de la structure électronique et de la stabilité des Quasicristaux	51
3.1. Les alliages de Hume-Rothery	51
a) Règles de Hume-Rothery	51

b) Energie de bande	52
c) Interprétation en termes de pseudo-potentiels	56
d) Interaction entre la surface de Fermi et la zone de Brillouin prédominante	57
e) Autres exemples d'alliages de Hume-Rothery	58
3.2. Les Quasicristaux comme alliages de Hume-Rothery ?	59
a) Interaction entre la sphère de Fermi et une pseudo-zone de Brillouin	59
b) Comparaison Amorphe - Cristal - Quasicristal	60
c) Importance du nombre d'électrons par atome (e/a)	62
d) Conclusion	63
3.3. Propriétés spécifiques des Quasicristaux	64
a) Spectres quasipériodiques	64
b) Importance de l'ordre atomique local	68
c) Stabilité par entropie de phasons	69
d) Processus de croissance	70
Conclusion du chapitre I	71
Références du chapitre I	72

Chapitre II : Intermétalliques à base d'aluminium : cristaux de petites mailles et approximants

1. Présentation des alliages et du calcul	81
1.1. Structures cristallines des alliages	81
1.2. Calculs L.M.T.O.	83
1.3. Caractère métallique des alliages	88
2. Les cristaux à petites mailles	91
2.1. Densité d'états	91
a) Aspects généraux de la densité d'états totale des systèmes métalliques	91
b) Densité d'états locales et partielles des systèmes métalliques	95
c) Comparaison avec des résultats expérimentaux de photoémission	100
d) Les cristaux "quasi" semi-conducteurs Al_2Ru et Ga_2Ru	101

2.2. Origine du pseudogap	103
a) Diffraction des électrons de conduction par les plans de Bragg	103
b) Influence des états d	106
c) Hamiltonien effectif vu par les électrons de conduction (sp)	108
2.3. Le "cas" Al ₁₀ V	109
3. Les approximants des Quasicristaux	112
2.1. Approximant décagonal AlCuCo	113
2.2. Approximant icosaédrique 1/1 AlCuFe	121
4. Comparaison cristal & approximant	129
3.1. Aspects généraux de la densité d'états	129
3.1. Le pseudogap	134
3.2. Pics fins dans la densité d'états et dispersion des bandes	135
3.4. Conséquences sur la conductivité	139
a) Conductivité électronique intra-bande	139
b) Effet Hall et pouvoir thermoélectrique	140
c) Conductivité optique	140
Conclusion du chapitre II	143
Références du chapitre II	144

Chapitre III : Analyse du rôle des métaux de transition dans les alliages de Hume-Rothery

1. Choix d'un modèle	150
1.1. L'état lié virtuel	150
1.2. Diffusion par un réseau d'atomes de transition	153
1.3. Atomes de transition dans un milieu effectif	156
a) Le Hamiltonien	156
b) Fonction de Green et énergie propre	157
c) Choix du milieu effectif	158
2. Atome de transition dans une matrice d'électrons presque libres	159
2.1. Hypothèses et paramètres	159
a) Description des électrons de conduction	159

b) Description des électrons d	161
2.2. Nature du couplage sp-d (énergie propre $\sigma(E)$)	162
a) Discussion qualitative de ce modèle	162
b) Calcul de l'énergie propre	163
2.3. Densités d'états partielles	164
a) Résultats	164
b) Comparaison avec les matériaux réels	165
c) Position des atomes de transition dans les alliages réels	171
3. Valence négative des métaux de transition	173
3.1. Notion expérimentale de valence négative "apparente" des métaux de transition	173
3.2. Explication théorique de la valence négative	174
a) Transfert de charges	174
b) Proposition de J. Friedel	176
c) Electrons de conduction (sp) "associés" aux métaux de transition	176
d) Conclusion	179
3.4. Conséquences de la valence négative	180
a) Conductivité optique des phonons	180
b) Magnétisme de spin électronique	181
Conclusion du chapitre III	187
Références du chapitre III	188

Chapitre IV : Ordre atomique local et diffusion électronique

1. Introduction : importance de l'ordre atomique local sur la structure électronique	193
2. Théorie de la diffusion	196
2.1. Formulation générale des phénomènes de diffusion	196
a) Etats propres de H	196
c) Fonction de Green et Matrice de diffusion T	197
d) Densité d'états électroniques	197

2.2. Diffusion par un potentiel localisé sphérique	198
a) Ondes partielles	198
b) Déphasages, Amplitude de diffusion & Matrice de transfert	199
c) Densité d'états : Règle de somme de Friedel	200
d) Propriétés des déphasages (états résonnants, états liés...)	201
2.3. Diffusion multiple	203
a) Hypothèses	203
b) Calcul de la matrice de transfert T	204
b) Formule de Lloyd	206
3. Confinement électronique dans un agrégat de Mackay	207
3.1. Description du modèle : Notion "d'état lié virtuel d'agrégat"	207
a) Hypothèses du modèle étudié	207
b) Origine du confinement électronique	208
c) Différence entre un agrégat isolé et un agrégat dans une matrice d'électrons libres	209
d) Localisation des électrons par l'agrégat	211
3.2. Calcul de la densité d'états électronique	212
a) Paramètres de calcul (déphasage,...)	212
b) Résultats	214
c) Origine des pics fins : états liés virtuels d'agrégats ?	215
3.3. Sensibilité du confinement électronique	217
a) Influence de la nature du métal de transition	217
b) Influence de la géométrie de l'agrégat	220
c) Conclusion : conditions pour un confinement par les agrégats	220
4. Energie d'un agrégat	222
4.1. Calcul de l'énergie structurale	222
4.2. Résultats	224
a) Energie d'une paire MT-MT	224
b) Energie d'un icosaèdre de MT	225
5. Discussion : rôle des agrégats dans les Quasicristaux	227
5.1. Densité d'états électronique	227
5.2. Energie des Quasicristaux : Agrégats et vision "Hume-Rothery" ?	229
Conclusion du chapitre IV	231
Références du chapitre IV	232
Conclusion générale	235

Annexes

ANNEXE A : Calcul " <i>ab-initio</i> " de la structure électronique :	
Méthode L.M.T.O.	243
1. Introduction	243
2. Théorie de la fonctionnelle de la densité	245
a) Formulation générale	245
b) Approximation de la densité locale	246
3. La méthode L.M.T.O.	247
a) Le potentiel "muffin-tin"	247
b) Les orbitales "muffin-tin" de la L.M.T.O.	249
c) Calcul du Hamiltonien et des états propres	251
d) Calcul de la densité d'états	253
e) Energie totale, propriétés de cohésion	254
f) Calculs des coefficients de transport électronique	255
g) Calculs de la conductivité optique	257
Références de l'annexe A	257
ANNEXE B : Hamiltoniens effectifs dans les alliages sp-d	259
1. Hamiltoniens effectifs $H_{\text{eff}(c)}$ et $H_{\text{eff}(d)}$	259
2. Description des états d	260
3. Description des états de conduction (c) :	261
ANNEXE C : Rappel sur la théorie de la diffusion	265
1. Formulation générale des phénomènes de diffusion	265
a) Etats stationnaires de diffusion et états liés	265
b) Equation intégrale de la diffusion	266
c) Fonction de Green et Matrice de diffusion (T)	267
d) Densité d'états électroniques	268
2. Diffusion par un potentiel localisé	268
a) Ondes partielles	268
b) Déphasages, Amplitude de diffusion & Matrice de transfert	269
c) Calculs des déphasages (états résonnants, états liés...)	270
d) Règle de somme de Friedel	271
e) Cas d'un seul potentiel non sphérique	272
Références de l'annexe C	273
ANNEXE D : Densité d'états due à une impureté d	275

Introduction générale

Découverts en 1984 par D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J. Cahn¹, les Quasicristaux sont une nouvelle structure de la matière. Ni cristallins, ni amorphes, ils présentent une cohérence orientationnelle à longue distance (symétries 5, 10,...) incompatible avec une périodicité de translation.

Cette nouvelle structure a suscité un très vif intérêt et de nombreux modèles structuraux "d'ordre quasipériodique" ont été proposés.² En 1987, la découverte de quasicristaux stables et de très grande qualité structurale dans le système AlCuFe a permis l'étude des propriétés spécifiques à la quasipériodicité : propriétés de transport, mécaniques ... Dans presque tous les domaines étudiés,² ces alliages présentent certains comportements spectaculaires qui les distinguent nettement des amorphes et des cristaux : très forte résistivité, densité d'état réduite au niveau de Fermi, dépendance anormale des propriétés de transport en fonction de la qualité structurale et de la température, pour les propriétés électroniques ; transition fragile -ductile à une température relativement élevée par rapport à la température de fusion, pour les propriétés mécaniques... Toutefois si certains aspects généraux des propriétés expérimentales des quasicristaux ont été dégagés, certaines questions fondamentales restent encore sans réponse précise : positions des atomes et nature du pavage (aléatoire ou déterministe) ? Structure électronique et nature du transport électronique dans les Quasicristaux ? Origine de leur stabilité ?...

La structure électronique est une caractéristique fondamentale des alliages à la fois pour leur stabilité et pour leurs propriétés électroniques. Compte tenu de la structure atomique très particulière des Quasicristaux, on peut s'attendre à ce que leur structure électronique soit fortement "chamboulée" par rapport à celles des amorphes et des cristaux. Son étude est donc indispensable pour la compréhension des comportements surprenants des Quasicristaux.

Un premier type d'approche théorique consiste à étudier les propriétés de pavages quasipériodiques modèles.³ Ces modèles reproduisent bien un ordre quasipériodique à longue distance, et leur étude a montré l'existence d'états

1. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).

2. Voir par exemple : "*Lecture on Quasicrystals*", éditeurs F. Hippert et D. Gratias (Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1994).

3. M. Khomoto, L. P. Kadanoff et C. Tang, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1870 (1983).

électroniques “critiques” qui ne sont ni étendus, comme dans les métaux, ni localisés, comme dans les systèmes fortement désordonnés. Ces états pourraient entraîner des propriétés électroniques spécifiques, notamment au niveau du transport, qui pour l’instant sont mal connues. Un autre type d’approche consiste à étudier des modèles plus réalistes d’alliages quasicristallins, notamment des approximants⁴, qui sont des cristaux de grande maille dont la structure atomique locale est proche de celle des Quasicristaux. L’intérêt de ces approches est de prendre en compte certaines caractéristiques importantes des alliages quasicristallins réels : nature des atomes, ordre local...

La thèse présentée ici s’inscrit plutôt dans ce deuxième type d’approche et propose une l’étude de la structure électronique des matériaux quasicristallins en lien avec les résultats expérimentaux. Nous avons, d’une part, effectué des calculs *ab-initio* sur des alliages réels (ou réalistes) : cristaux de petites mailles a priori non-approximants, et approximants. Ces calculs donnent une idée assez précise de la structure électronique réelle des alliages étudiés sans toutefois fournir une compréhension physique des phénomènes. Nous avons donc d’autre part développé des approches plus modélisées qui, confrontées aux calculs réalistes *ab-initio*, permettent de dégager l’influence particulière de tel ou tel phénomène.

Le premier chapitre est consacré à une présentation des Quasicristaux : structure cristallographique, propriétés électroniques, stabilité.... Cette présentation n’est pas exhaustive, mais expose le contexte expérimental et théorique qui a motivé notre travail.

Dans le second chapitre, la structure électronique *ab-initio* de plusieurs alliages intermétalliques est présentée. Ces alliages sont répartis en deux catégories : d’une part des cristaux dont la maille est relativement petite (moins de ~ 40 atomes par maille). Ils ont des propriétés électroniques habituelles des métaux cristallins et nous les appellerons donc les cristaux “normaux”. D’autre part des approximants cristallins de Quasicristaux stables dont la maille primitive est assez grande (plus de 110 atomes par maille). Ces derniers ont été étudiés en collaboration avec le professeur T. Fujiwara à l’Université de Tokyo. Le but principal de ce chapitre est de présenter les similitudes et les différences entre les cristaux “normaux” et les approximants. Cette comparaison nous amènera aux deux points suivants.

(i) D’une part, nous confirmons plusieurs études précédentes qui

4. T. Fujiwara et T. Yokokawa, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 333 (1991).

considéraient⁵ les quasicristaux comme des alliages de Hume-Rothery *i.e.* des métaux pour lesquels la stabilité est reliée à une interaction entre les électrons de la surface de Fermi et certains plans de Bragg (théorie de H. Jones et A. Blandin). Ce processus de stabilisation conduit à une forte réduction de la densité d'états électronique au niveau de Fermi et à des conditions particulières de remplissage électronique. Il ressort toutefois des études présentées dans cette thèse que les métaux de transition jouent un rôle important, ce qui est confirmé par les expériences.

(ii) D'autre part, contrairement aux cristaux "normaux" à petites mailles, la structure électronique des approximants est caractérisée par la présence d'une structure fine très spécifique, dont l'origine n'est pas clairement établie. Cette caractéristique a des conséquences importantes sur les propriétés de transport électronique, comme l'a montré notre étude de la conductivité en courant continu et de la conductivité optique dans le cadre de la théorie de Boltzmann.

Les deux caractéristiques présentées ci-dessus sont à l'origine des travaux exposés dans les chapitres III et IV.

Dans le chapitre III, on étudie le rôle spécifique des métaux de transition dans les alliages de Hume-Rothery car ces atomes ne sont pas pris en compte par le modèle classique. Notre modèle est une extension du modèle d'état lié virtuel de J. Friedel prenant en compte la spécificité de ces alliages *i.e.* la diffraction des électrons par les bords de zones (appelés plans de Bragg). Nous présenterons, entre autre, une explication de l'apparente valence négative des métaux de transition qui est évoquée depuis longtemps dans les intermétalliques.

Dans le dernier chapitre (chapitre IV), nous prenons en compte une des conséquences de la quasipériodicité au niveau de l'ordre atomique local *i.e.* la présence d'agrégats. La structure électronique et l'énergie d'un agrégat dans une matrice métallique sont étudiées dans le cadre de la théorie de la diffusion. Le principal résultat est la présence possible "d'états liés virtuels d'agrégat" caractéristiques d'un confinement électronique par l'agrégat. Celui-ci pourrait être à l'origine de la structure fine observée dans les calculs *ab-initio*. Enfin, le rôle des agrégats dans la stabilité des Quasicristaux est discuté en lien avec les mécanismes de stabilisation des alliages de Hume-Rothery.

5. J. Friedel et F. Dénoyer, *C. R. Acad. Sci. Paris t. 305*, Série II, 171 (1987).

Chapitre I

Généralités sur les Quasicristaux

1. Propriétés structurales des Quasicristaux

1.1. Qu'est-ce qu'un Quasicristal ?

Le premier Quasicristal fût découvert en 1984 par D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J. W. Cahn¹ dans le système binaire Al-Mn, obtenu par trempe sur roue. Les clichés de diffraction en microscopie électronique de cette phase présentent des taches de Bragg, caractéristiques d'un ordre à longue distance, organisées avec les symétries de l'icosaèdre *i.e.* avec des axes de rotation d'ordre 2, 3 et surtout 5. Or, il est bien connu que les seules symétries compatibles avec l'ordre périodique (cristallin) sont les symétries 2, 3, 4 et 6.

Cette nouvelle classe de matériaux, “**les Quasicristaux**”, ni cristallins ni amorphes, est donc caractérisée par une **cohérence translationnelle et orientationnelle à longue distance** sans périodicité de translation.

Les Quasicristaux ont très rapidement suscité un grand intérêt autour de quelques questions fondamentales : Comment décrire l'ordre quasipériodique ? Où sont les atomes ? Quel est l'origine de leur stabilité ? Quelles peuvent être les propriétés spécifiques de ces structures ?

a) Modélisation structurale de la quasipériodicité

Après la découverte des premiers Quasicristaux, plusieurs explications des clichés de diffraction ont été proposées sans faire intervenir directement la notion de quasipériodicité. Par exemple, le modèle de verre icosaédrique composé de petits amas icosaédriques empilés avec un ordre orientationnel icosaédrique.² Ou le modèle de cristaux maclés *i.e.* de plusieurs cristaux identiques parfaitement périodiques arrangés suivant des orientations légèrement différentes.

Cependant, la découverte récente d'alliages quasicristallins de très grande qualité structurale a rendu très improbable ces interprétations qui ne font pas intervenir directement la notion d'ordre quasipériodique.

Très rapidement après la découverte des Quasicristaux, plusieurs modèles géométriques de pavages quasipériodiques capables de rendre compte

qualitativement des clichés de diffraction expérimentaux ont été proposés.^{3,4} Aujourd'hui, il en existe de nombreux (voir Réfs. 5,6) qui se divisent en deux grandes familles :

- les modèles quasipériodiques “déterministes” qui ont un ordre translationnel et orientationnel à grande distance.
- Les modèles de pavages quasipériodiques aléatoires (“random tiling”).

b) Comment construire un pavage quasipériodique ?

Dans ce paragraphe nous rappelons brièvement les quelques exemples, désormais classiques, de pavages quasipériodiques.^{4,5}

Sans développer tous les concepts mathématiques de la quasipériodicité, on peut énoncer la définition suivante.⁷ Soit une fonction $f(x)$ dont la décomposition en série de Fourier s'écrit :

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (A_n \cos(k_n x) + B_n \sin(k_n x)) \quad (1)$$

- $f(x)$ est périodique si et seulement si $k_n = 2\pi n/\lambda$, avec n entier (positif ou négatif).
- $f(x)$ est quasipériodique si et seulement si :

$$k_n = \sum_{i=1}^N \frac{2\pi p_{in}}{\lambda_i}, \quad (p_{in} \text{ entier positif ou négatif}) \quad (2)$$

où les λ_i sont rationnellement indépendants *i.e.* qu'ils satisfont à la condition suivante :

$$\text{si } \sum_i^N n_i \lambda_i = 0 \text{ (} n_i \text{ entier positif ou négatif), alors } n_i = 0 \text{ (} \forall i \text{).} \quad (3)$$

- Lorsque N (dans équation (2)) tend vers l'infini $f(x)$ est dite “presque périodique”.

Un exemple simple de fonction quasipériodique est la somme de fonctions périodiques dont les périodes sont incommensurables entre elles (par exemple : $\sin(x) + \sin(\pi x)$).

Remarquons aussi que la transformée de Fourier d'une fonction quasipériodique dont le nombre d'harmoniques d'amplitude non nulle (dans l'équation (1)) est infini est un ensemble dense de pics de Dirac. C'est le cas pour tous les pavages quasipériodiques généralement utilisés pour décrire les Quasicristaux.

A une dimension, il est possible de construire une répartition quasipériodique de deux segments de longueurs différentes L et S dont le rapport est irrationnel, en suivant une règle d'inflation. Par exemple, la suite de Fibonacci peut être définie par les règles d'inflation : $L \rightarrow LS$, $S \rightarrow L$, et le rapport : $S/L = \tau = 2 \cos(\pi/5) = 1,61803398\dots$ (*nombre d'or*). On obtient alors la suite de façon récurrente :

- (1) L
- (2) LS
- (3) LSL
- (4) LSLLS
- (5) LSLLSLSL
- (6) LSLLSLSLLS
- (7) LSLLSLSLLSLSLSLSL
- ⋮

Un exemple de réseau quasipériodique à deux dimensions avait été proposé par Penrose⁸ bien avant la découverte des premiers Quasicristaux. La figure I-2 représente un pavage de Penrose. Celui-ci est construit à partir de deux losanges dont le rapport des surfaces est τ et qui sont assemblés en respectant des contraintes d'assemblages particulières ("*matching rules*").

Parmi les nombreuses propriétés des pavages de Penrose, on peut citer les suivantes :

- Les losanges sont orientés uniquement suivant les axes pointant vers les sommets d'un décagone.
- Ce pavage a un ordre orientationnel à longue portée sans périodicité de translation. Le diagramme de diffraction de ce réseau a une symétrie 5 et est composé de taches ponctuelles, ce qui est en bon accord qualitatif avec les observations expérimentales.

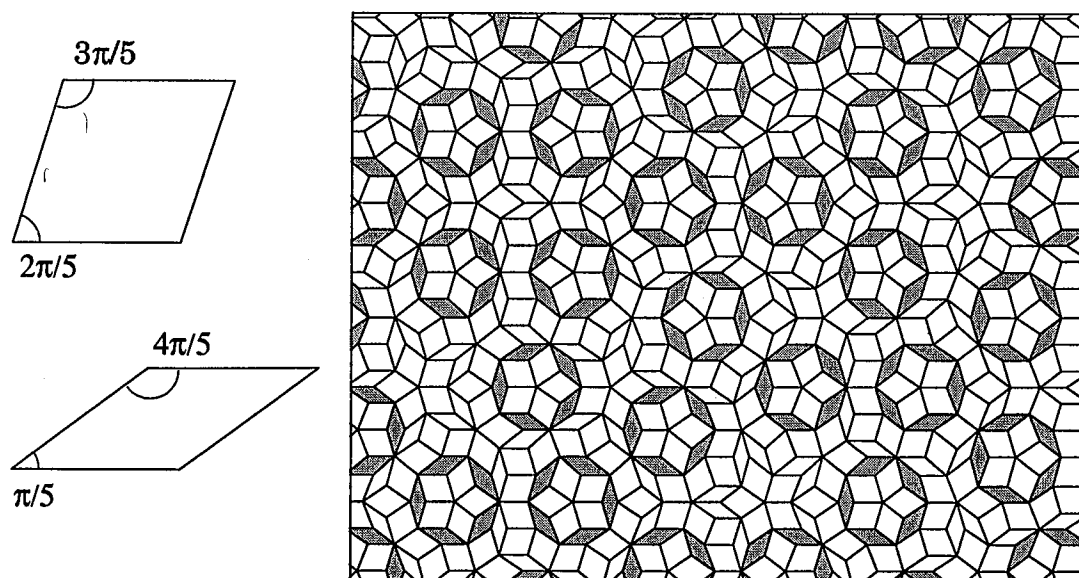


Figure I-1 : Pavage de Penrose à deux dimensions. Réf. 9

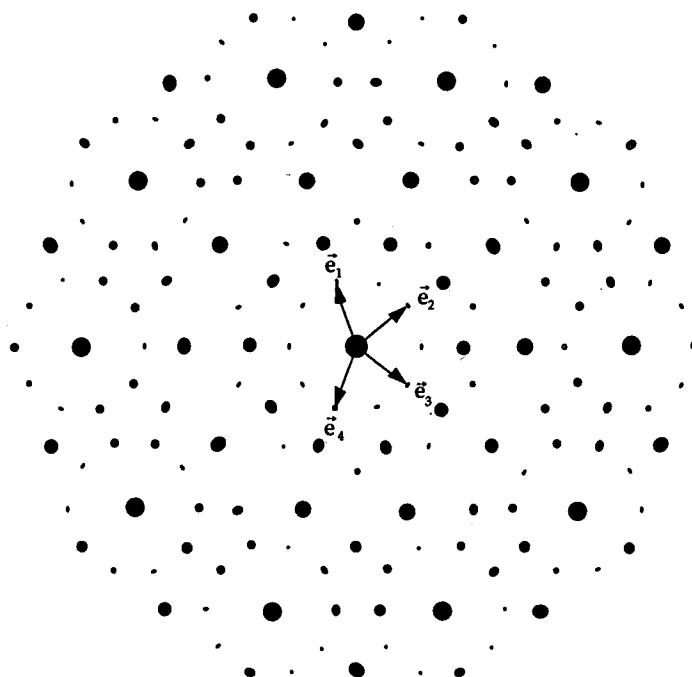


Figure I-2 : Transformée de Fourier du pavage de Penrose à deux dimensions. Seules les taches les plus intenses sont représentées (l'intensité est proportionnelle à la surface des cercles). Toutes les taches de ce diagramme peuvent être indexées par une combinaison linéaire à coefficients entiers relatifs des quatre vecteurs (e_j). (Réf. 9)

- **L'autosimilarité** : par inflation (ou déflation) il est possible de redéfinir un même pavage de Penrose à une autre échelle.
- Le théorème de Conway : tout motif de taille d se retrouve à une distance inférieure à quelques d .

Il est possible de généraliser des pavages de Penrose à trois dimensions à partir de deux rhomboèdres élémentaires dont le rapport des volumes est τ .

Actuellement, il existe de nombreux modèles, différents du pavage de Penrose qui présentent les symétries 5, 8, 10, ou 12... Ils sont aussi construits à partir de plusieurs "briques" élémentaires.

La méthode de coupe et projection

La méthode de coupe et projection^{3,4} est souvent utilisée pour générer des structures quasipériodiques à partir d'un réseau périodique de dimension supérieure.

Sur la figure I-3, elle est illustrée pour obtenir une chaîne de Fibonacci à une dimension. Cette méthode se fait en deux étapes : tout d'abord, on définit une bande de largeur B le long d'une droite (D) de pente p . Ensuite les nœuds du réseau à deux dimensions appartenant à la bande B sont projetés perpendiculairement sur (D) . Ils définissent ainsi, sur la droite, une succession de segments de longueurs L et S telles que $L/S = p$ (si $p > 1$). Lorsque p est rationnel cette chaîne est périodique à une dimension, en revanche lorsque p est irrationnel elle est quasipériodique. Sur la figure I-3, avec $p = 1/\tau$ (ou τ), on retrouve une chaîne de Fibonacci. En considérant comme pente une suite de nombres rationnels p_n tendant vers le nombre irrationnel p qui définit un Quasicristal, on obtient une série de structures cristallines appelées : **approximants**. Par exemple, dans le cas d'une chaîne de Fibonacci on peut définir la suite :

$$p_1 = 1/0, p_2 = 1/1, p_3 = 2/1, p_4 = 3/2, p_5 = 5/3, \dots p_n = u_n/u_{n-1}$$

$$\text{avec } u_0 = 0, u_1 = 1 \text{ et } u_n = u_{n-1} + u_{n-2}$$

Cette suite, qui tend vers τ en l'infini, permet donc de définir des approximants périodiques, appelés respectivement approximant $1/0$, $1/1$, $2/1$, $3/2$, $5/3$. Un approximant n'a pas le même ordre à longue distance que la structure quasipériodique qui lui est associée, en revanche leurs ordres locaux sont très

proches sur une distance de l'ordre de la période de l'approximant (taille de sa maille primitive).

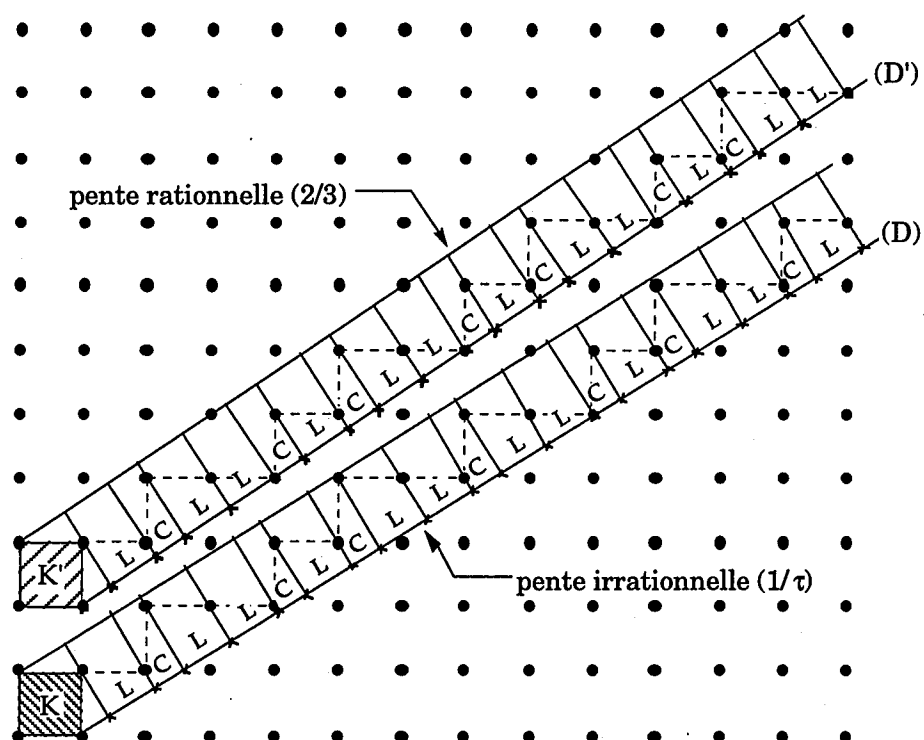


Figure : I-3 : Illustration de la méthode de coupe et projection pour générer une chaîne de Fibonacci (pente $1/\tau$) et un approximant $3/2$ (pente $2/3$).

1.2. Les alliages quasicristallins

Depuis la découverte du premier Quasicristal, de nombreux alliages quasicristallins ont été synthétisés dans de nombreux systèmes.¹⁰ Du point de vue cristallographique, ces alliages sont divisés en plusieurs catégories dont les deux principales sont les suivantes :

- Les phases **icosaédriques** (phase i-) qui ont un ordre quasipériodique à trois dimensions et dont les clichés de diffraction présentent les symétries de l'icosaèdre, en particulier la symétrie d'ordre 5 (figure I-4). C'est parmi ces Quasicristaux que l'on trouve les alliages dont les propriétés électroniques sont les plus spectaculaires.
- Les phases **décagonales** qui sont quasipériodiques à deux dimensions et périodique le long d'un axe de symétrie d'ordre 10 (figure I-4).¹¹ Ces alliages présentent l'intérêt de permettre la comparaison entre les comportements quasipériodiques (à deux dimensions) et périodiques (à une dimension).

Signalons qu'il existe aussi d'autres systèmes quasicristallins, beaucoup plus rares, ayant des symétries d'ordre 8 (Réf. 12), 12 (Réf. 13), ...

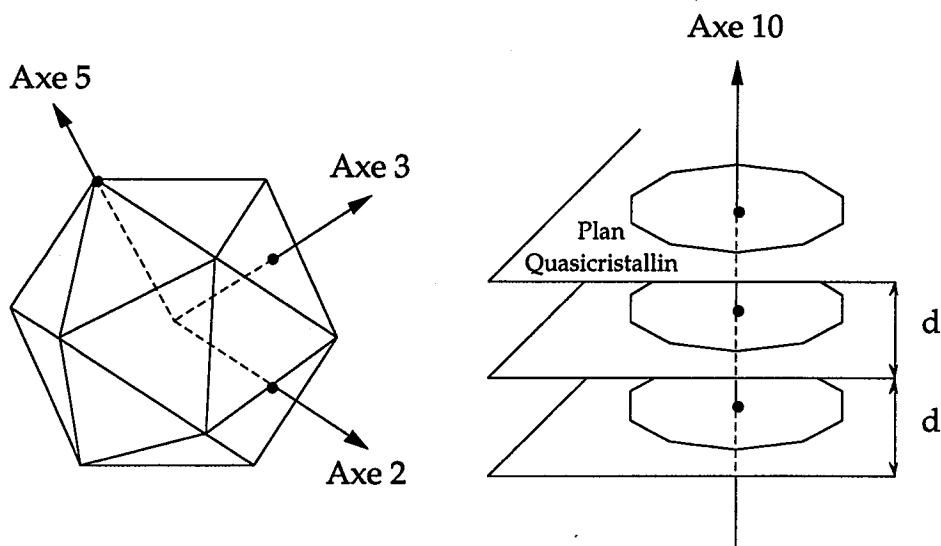


Figure I-4 : Symétrie icosaédrique et décagonale.

a) Stabilité et qualité structurale des Quasicristaux

La majeure partie des phases quasicristallines sont **métastables**. Parmi elles, on trouve de nombreux alliages binaires Al–MT (MT = atome de transition = Co, Cr, Fe, Mo, Pd, Re,...) obtenus à partir de la phase i-AlMn par substitution du Mn. Des alliages métastables ont aussi été synthétisés dans des systèmes contenant plusieurs métaux de transition (AlCuMn, AlCuCr, AlCuFeCr,...) ou en substituant des atomes d'Al par du Si ou Ge (AlCoSi, AlCrFeGe,...). Une autre famille de Quasicristaux fût déterminée d'après certaines phases de Franck et Kasper¹⁴ dont la structure cristalline est très complexe et qui contiennent un grand nombre d'environnements icosaédriques. Par exemple (Al,Zn)₄₉Mg₃₂ contient 162 atomes par maille primitive dont 61% ont une coordinence icosaédrique. L'examen du diagramme de phases de ces alliages a permis la découverte de nombreuses phases icosaédriques à bases d'aluminium telles que AlLiZn, AlMgCu, AlMgZn,...^{15,16} ainsi que des composés binaires de métaux de transition (FeCu, NiV, MnTi, ...).¹⁷

Les phases de Franck et Kasper ont aussi permis la découverte de phases quasicristallines icosaédriques **thermodynamiquement stables** dans les systèmes AlLiCu¹⁸ et GaMgZn¹⁹ sur une gamme de composition très faible. Toutefois, ces alliages comportent de nombreux défauts structuraux.

En 1987, A. P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto¹⁹ ont découvert les nouvelles phases quasicristallines Al–Cu–MT (MT = Fe, Ru, Os). Ces alliages sont thermodynamiquement stables dans un domaine de composition très restreint autour de Al₆₃Cu₂₅MT₁₂. Deux ans plus tard, des Quasicristaux icosaédriques de **très grande qualité structurale**, *i.e.* sans défaut dans la limite des mesures expérimentales, ont pu être synthétisés dans ces systèmes.^{20,21} D'autres Quasicristaux stables de très grande qualité structurale ont ensuite été découverts. Citons par exemple dans le système Al–Pd–MT (MT = Mn, Re)^{22,23} les phases icosaédriques et décagonales, et les phases décagonales²⁴ AlCuCo et AlCoNi.

b) Tentative de classification des Quasicristaux

Les principaux Quasicristaux connus sont donnés tableau I-5. Les phases icosaédriques peuvent être séparées en deux grandes catégories en fonction de leurs constituants : les **Quasicristaux sp** (i) et les **Quasicristaux sp-d** (ii).^{25,16,26}

- (i) Les Quasicristaux sp sont constitués d'éléments dont les électrons de valence sont des électrons s ou p (les électrons d du Cu, qui ont une contribution très faible au niveau de Fermi – voir chapitre II –, ne sont généralement pas considérés comme des électrons de valence).
- (ii) Les Quasicristaux sp-d contiennent des éléments de transition dont la bande d n'est pas pleine : MT = V, Cr, Mo, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Ni, Pd... Dans ce cas, les électrons localisés d des métaux de transition ont une énergie proche du niveau de Fermi.

Tableau I-5 : Classification possible des Quasicristaux :

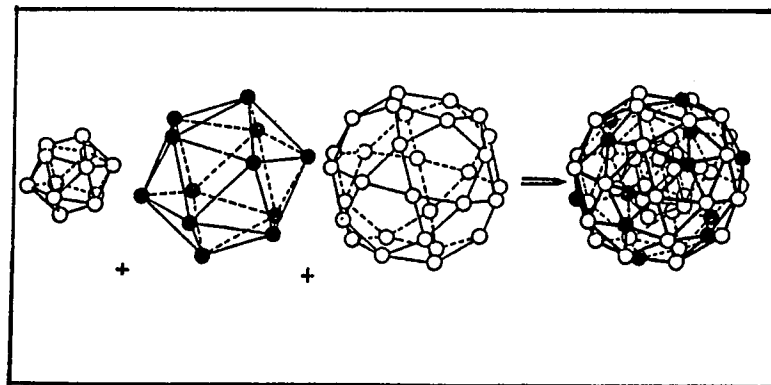
a et a_R : diamètre atomique moyen et paramètre de maille (à 6 dimensions),
 e/a : nombre moyen d'électrons par atome.

D'après les Réfs 26,27,9,10. Ce tableau n'est pas exhaustif

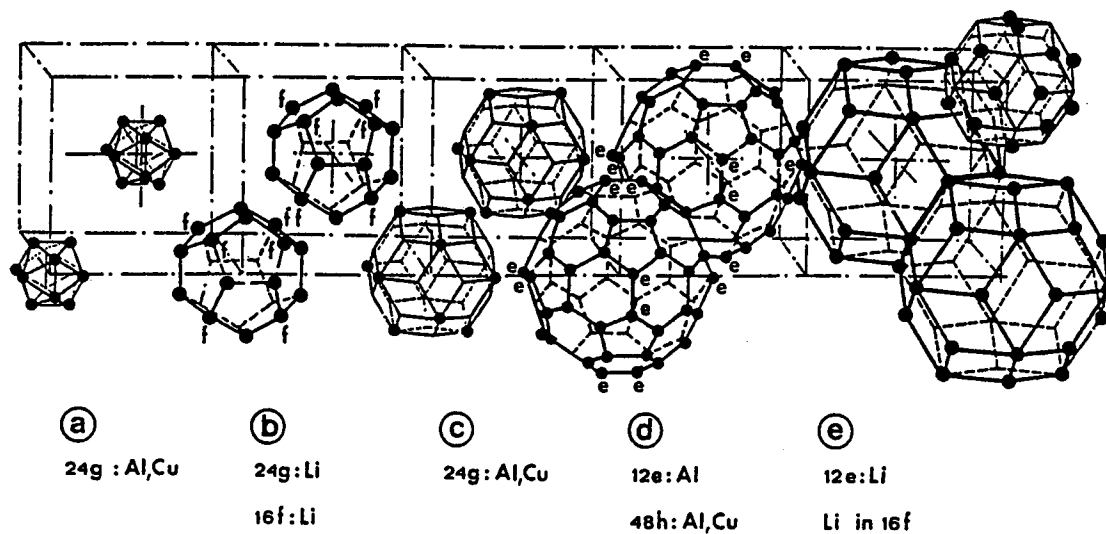
	Quasicristaux sp	Quasicristaux sp-d
	~ phases de Frank-Kasper $a/a_R \approx 0,57$ $e/a \approx 2,0 - 2,2$	$a/a_R \approx 0,61$ $e/a \approx 1,7 - 1,8$
Phases métastables	<u>phases icosaédriques :</u> Al-Mg-Zn Al-Mg-(Cu,Ag) Al-Li-(Au,Zn)	<u>phases icosaédriques :</u> Al-MT (MT = V, Cr, Mn,Ru, Re...) Al-(Mn,Cr)-(Si,Ge) <u>phases décagonales :</u> Al-MT (MT = Mn,Fe,Co,Pd) Al-(Cu,Ni,Pd)-MT (MT = Fe, Mn, Co, Rh, Ir)
Phases stables	<u>phases icosaédriques :</u> Al-Li-Cu Ga-Mg-Zn	<u>phases icosaédriques :</u> Al-Cu-MT (MT = Fe, Ru, Os) Al-Pd-MT (MT = Mn, Re) <u>phases décagonales :</u> Al-(Cu,Ni)-MT (MT = Co,Rh,Ir) Al-Pd-MT (MT = Mn, Re)

En **gras** : Alliages stables et de très grande qualité structurale (*i.e.* sans défauts structuraux dans la limite des mesures expérimentales).

Du point de vue structural, ces deux catégories ont le même ordre translationnel icosaédrique.²⁷ En revanche, leur ordre local est différent.²⁷ Les Quasicristaux sp, dont les approximants sont des phases de Frank et Kasper, contiennent des agrégats atomiques proches des agrégats triacontraédriques (figure I-6). Et les Quasicristaux sp-d contiennent d'autres



(a) Icosaèdre de Mackay dans $\alpha\text{-AlMnSi}$ ²⁸ (les cercles noirs sont des Mn et les blancs des (Al,Si)).



(b) Agrégat dans AlLiCu ²⁹.

Figure I-6 : Exemples d'agrégats dans les Quasicristaux et approximants.

agrégats (agrégats de type Mackay³⁰ (figure I-6) ou Bergman)^{5,6}. En outre, ces deux classes ont une compacité différente et il est possible de les distinguer²⁵ par le rapport a/a_R (a et a_R étant respectivement le diamètre atomique moyen

et le paramètre de maille du réseau cubique à 6 dimensions). Enfin, ces deux classes ont aussi un remplissage électronique (nombre d'électrons de valence par atome) différent.

c) Influence des métaux de transition (autre que le cuivre) sur la structure quasicristalline

Bien que la présence des métaux de transition (autre que le cuivre) ne soit pas nécessaire pour obtenir un Quasicristal, la classification présentée dans le paragraphe précédent suggère qu'ils ont une grande influence sur la structure atomique et électronique des Quasicristaux à base d'aluminium. En particulier, il est intéressant de constater qu'à ce jour, tous les Quasicristaux stables ayant une très bonne qualité structurale contiennent des métaux de transition (autre que le cuivre) (tableau I-5).

En outre, il semble que les métaux de transition ont une influence importante sur la nature icosaédrique ou décagonale de certains systèmes. Ainsi par une étude de nombreuses compositions différentes dans les systèmes Al-Cu-MT, A. P. Tsai *et al.*^{27,31} ont montré que l'existence de phases quasicristallines dépend fortement de la nature du métal de transition (MT) (tableau I-7). Ainsi ils ne trouvent des phases icosaédriques stables après recuit que pour les systèmes contenant des MT de la colonne du Fer (Fe, Ru et Os) ; et des phases décagonales que pour les systèmes contenant des MT de la colonne du Co (Co et Rh). Ces résultats suggèrent donc que l'existence des phases quasicristallines dans les systèmes Al-Cu-MT dépend beaucoup du nombre d'électrons d par métaux de transition (MT).

Tableau I-7 : Alliages ternaires Al-Cu-Métal de Transition (Réf. 27,31).
(Ico : phase icosaédrique, Déca : phase décagonale, Cris : cristal)

Brut de trempe	Amorphe		Ico			Déca	Cris
	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Après recuit	Cris	Ico ↓ Cris	Cris	Ico	Ru	Rh	Cris
					Os		
						Déca	

2. Propriétés électroniques des Quasicristaux

Les Quasicristaux ont des propriétés électroniques (transport, magnétisme) très surprenantes.^{26,32} En effet, quel que soit le coefficient de transport observé (conductivité, magnéto-conductivité, effet Hall, pouvoir thermoélectrique, conductivité optique,...), ils ont un comportement très différent des amorphes, des métaux cristallins et des semi-conducteurs.

Dans cette section, nous présentons brièvement quelques données expérimentales connues sur la structure électronique des Quasicristaux (2.1) et quelques exemples de propriétés de transport parmi les plus spectaculaires : conductivité électrique (2.2) et optique (2.3). Il est intéressant de comparer ce comportement à celui des approximants, qui ont le même ordre local que les Quasicristaux (2.4). Enfin dans le dernier paragraphe, le rôle particulier et, semble-t-il, important des métaux de transition est souligné (2.5).

2.1. Densité d'états électronique

- *Techniques expérimentales :*

Il existe de nombreuses techniques de spectroscopie permettant d'accéder à la structure électronique des alliages³³ et en particulier à la densité d'états électronique (DOS) de la bande de valence (états occupés) et de la bande de conduction (états inoccupés). Parmi ces techniques, la photoémission électronique (XPS et UPS)^{33,34} et les techniques de spectroscopie d'absorption et d'émission X (SXAS et SXES)^{33,35} ont été largement utilisées pour l'étude des Quasicristaux (Voir Réfs. 36,37 pour les phases AlMn(Si), Réfs. 38,39 pour i-AlCuFe, Réfs. 40,41 pour i-AlPdMn, Réfs 42,43 pour les phases décagonales AlCuCo et AlCuNi, et le chapitre II de cette thèse).

Les techniques de photoémission mesurent l'énergie de liaison des électrons de la bande de valence. Ces électrons sont excités par un rayonnement X (XPS) ou UV (UPS) et l'on mesure l'intensité du flux électronique sortant de l'échantillon. L'intensité obtenue est indépendante du moment angulaire (orbitales s, p, d...) et proportionnelle à la densité d'états totale de valence (en fait la somme des DOS partielles pondérées par les

sections efficaces des atomes). En général, les électrons sortant ont une énergie assez faible (quelques 100 eV pour la XPS), ainsi le volume sondé est proche de la surface (sur une profondeur de quelques dizaines d'Ångströms). Il est donc parfois difficile de distinguer les effets de surface et de volume. La résolution en énergie de cette technique varie d'environ 0,5 eV à quelques dizaines de meV.

Les techniques de spectroscopie d'émission et d'absorption X, permettent de mesurer l'énergie de transition électronique entre un niveau de cœur et la bande de valence (émission, SXES) ou la bande de conduction (absorption, SXAS). L'information obtenue est locale et dépend du caractère s, p ou d des orbitales mises en jeu (règles de sélection). Ainsi, l'intensité mesurée est proportionnelle aux densités d'états locales partielles convoluées par la distribution d'énergie du niveau de cœur. Les niveaux de cœur peuvent être excités par des rayonnements de très grande énergie qui pénètrent dans le matériaux sur plusieurs micromètres. L'information obtenue est donc une information de volume. Le niveau de Fermi doit être déterminé par d'autres techniques (par exemple la XPS).⁴⁰ Cette technique permet de connaître les DOS partielles. Nous considérons en particulier les partielles : Al p, Al s-d, MT p, et MT d-s (la contribution des états s MT est très faible devant les états d). La précision de cette technique est d'environ 0,2 à 0,5 eV.

D'autres mesures expérimentales permettent de connaître la densité d'états, en particulier les mesures de chaleur spécifique (C_P) à basse température dont le terme électronique (γ) est proportionnel à la DOS au niveau de Fermi ($n(E_F)$).

$$\frac{C_P}{T} = \gamma + \beta T^2 + \delta T^4 + \dots \quad (4)$$

$$\text{avec } \gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 n(E_F) (1 + \lambda) \quad (5)$$

Dans l'équation (4) les deux premiers termes correspondent respectivement au terme électronique et au terme de phonons. La constante λ provient du couplage électron/phonon. Il est difficile de lui attribuer une valeur précise, cependant pour les intermétalliques et les Quasicristaux il semble raisonnable³² de prendre λ proche de 0.3. Quoi qu'il en soit, λ ne varie pas fortement entre des alliages de structure et de composition voisines ; ainsi une étude comparée de γ entre plusieurs Quasicristaux et approximants donnent de bonnes indications de la variation de la DOS au niveau de Fermi entre ces alliages.

Comme les propriétés de transport, les densités d'états dépendent de la qualité structurale des phases considérées. Dans les paragraphes suivants les densités d'états expérimentales de certains Quasicristaux parmi les plus représentatifs sont brièvement présentées.

- *Phases AlMn(Si) :*

Les phases quasicristallines AlMn(Si) (icosaédriques et décagonales), qui présentent de nombreux défauts structuraux, ont une densité d'états similaire à celle des amorphes et des phases cristallines de composition voisine. La bande d des métaux de transition est proche de E_F ($E_F - E_d \approx 1$ eV) et l'on constate une forte hybridation entre les états Al 3sp et Mn 3d. Il semble enfin qu'une proportion importante des Mn soit bien décrite par le modèle d'impureté de J. Friedel⁴⁴ (état lié virtuel). Lorsque la concentration en métaux de transition augmente, la DOS d au niveau de Fermi augmente alors que la DOS sp en E_F diminue car, les états sp sont repoussés sous E_F . Les états d étant plus localisés que les états sp, cela s'accompagne d'une augmentation de résistivité. Un tel comportement a été montré théoriquement dans les cas d'amorphes métalliques contenant des impuretés de transition en concentration finie.⁴⁵

- *Phases stables (AlCuFe, AlPdMn, AlCuRu, AlPdRe...) :*

Les phases icosaédriques stables de bonne qualité structurale (AlCuFe, AlCuCrFe, AlPdMn,...) ont des structures électroniques très proches les unes des autres. A titre d'exemple la densité d'états partielle Al p mesurée pour différents Quasicristaux et cristaux par E. Belin *et al.*⁵¹ est présentée figure I-8.

Ces résultats montrent la présence d'un creusement important dans la densité d'états (**pseudogap**) dont le minimum se trouve au voisinage de E_F . Cela a été confirmé par les mesures de chaleur spécifique qui donnent une DOS en E_F très faible pour les phases icosaédriques (par exemple $\sim 1/3$ de celle des électrons libres pour i-AlCuFe⁴⁶ et i-AlLiCu⁴⁷ ; $\sim 1/10$ pour i-AlCuRu⁴⁸ ; $\sim 1/8$ pour i-AlPdRe⁴⁹). Ce pseudogap est aussi observé dans les approximants cristallins des Quasicristaux.^{50,51,52} Dans la limite des électrons presque libres, les creusements de la densité d'états sont attribués à la diffusion des électrons par le potentiel V du réseau cristallin. Dans l'espace réciproque les composantes V_K du potentiel qui sont importantes correspondent aux taches intenses du cliché de diffraction. On parle donc de diffusion des électrons par les bords de zone de Brillouin, associés à K . Ces bords de zone sont souvent appelés plans de Bragg. Ce phénomène ainsi que les règles de Hume-Rothery

qui lui sont associées seront discutés de façon plus détaillée dans la section I-3.

Comme pour les phases i-AlMn(Si), le pic d des métaux de transition (Fe et Mn) est proche de E_F ($E_F - E_d \approx 1$ eV) et les états d sont fortement couplés aux états sp Al. Cependant, la faible DOS en E_F , montre qu'il n'est pas possible d'expliquer cette structure électronique par l'état lié virtuel. En effet dans ce modèle, la présence de Mn (ou de Fe) conduirait à une forte augmentation de la DOS totale en E_F par rapport à l'Al pur.

En outre, il semble^{39,51} qu'il y a un faible transfert de charge vers les atomes de transition.

- *Phases décagonales stables (AlCuCo et AlCoNi) :*

Les résultats de photoémission sur les phases décagonales sont très récents et sont contradictoires. Ainsi, Z. M. Stadnik *et al.*⁴³ n'observent pas de pseudogap au niveau de Fermi alors que E. Belin *et al.*⁴² en observent un.

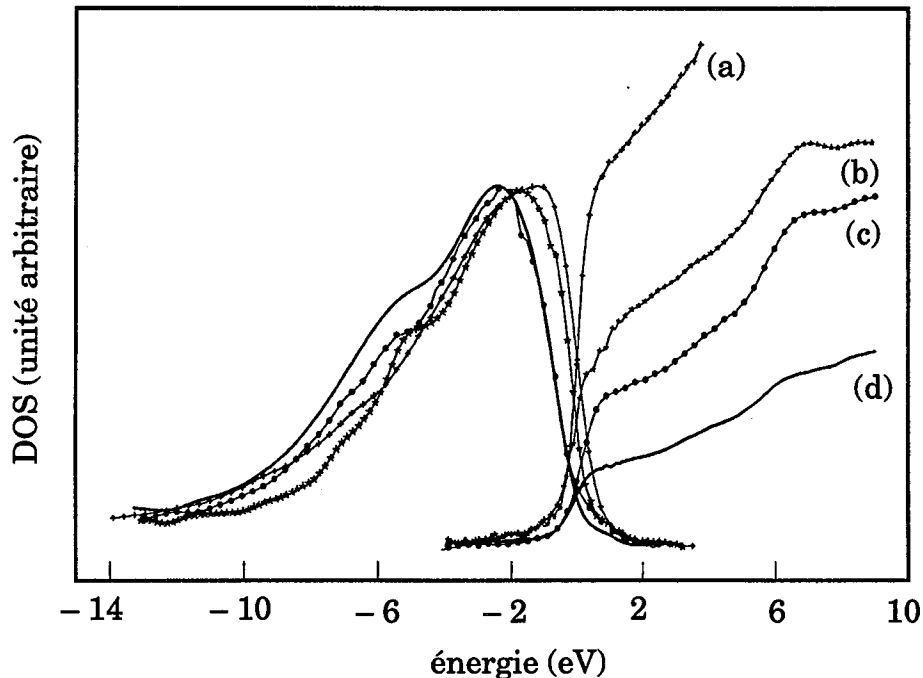


Figure I-8 : Densités d'états partielles Al p mesurées par spectroscopie d'absorption et d'émission X (d'après Réf. 51) :

(a) Al pur ; (b) ω -Al₇Cu₂Fe ; (c) approximant rhomboédrique Al_{62,5}Cu_{26,5}Fe₁₁ ; (d) phase icosaoédrique Al₆₂Cu_{25,5}Fe_{12,5}.

2.2. Conductivité électronique

a) Quasicristaux de "mauvaise" qualité structurale

Les phases métastables (AlMgZn, AlMn, ...) ont un comportement très semblable à celui des amorphes métalliques.⁵³ Cette similitude est probablement due à la présence de nombreux défauts structuraux qui "masquent" les effets spécifiques de la structure quasipériodique.

Les phases icosaédriques et décagonales AlMn ont été largement étudiées au laboratoire^{54,10}. Les métaux de transition (Mn), qui ont un fort potentiel diffuseur, semblent être à l'origine de la forte résistivité de ces alliages (amorphes ou Quasicristaux) par rapport à l'Al (~ électrons libres ou presque libres). La résistivité de ces alliages (quelques centaines de $\mu\Omega\text{cm}$) augmente⁵⁵ avec la concentration en métal de transition, comme dans le cas des amorphes. De plus, des mesures de chaleur spécifique montrent que leur densité d'états au niveau de Fermi augmente aussi avec la concentration en Mn.⁵⁵ Ces comportements sont en bon accord⁵⁴ avec le modèle de l'état lié virtuel de Friedel⁴⁴-Anderson⁵⁶ dans lequel l'hybridation sp-d conduit à la formation d'un état d résonnant au voisinage du niveau de Fermi et à une augmentation de la résistivité.⁴⁴

Les alliages sans métaux de transition GaZnMg et AlCuMg (alliages sp) ont⁵⁷ des propriétés de transport et une densité d'états électronique proches de celles des électrons libres. Cependant, ils présentent des anomalies de certaines propriétés électroniques (effet Hall, chaleur spécifique, pouvoir thermoélectrique) qui peuvent être reliées aux conditions particulières de diffraction des électrons par certains plans de Bragg.⁵⁸ Ces conditions sont associées aux règles de Hume-Rothery (stabilisation de l'énergie électronique) (Voir section I-3).

La phase i-AlCuLi a des propriétés plus particulières.^{47,59} En effet, elle présente une forte résistivité (entre 500 et 1000 $\mu\Omega\text{cm}$) ainsi qu'une augmentation de cette résistivité lorsque la température diminue.

b) Quasicristaux de bonne qualité structurale

Depuis quelques années, la découverte des alliages quasicristallins thermodynamiquement stables et de très grande qualité structurale (tableau I-5) a permis l'étude des propriétés de transport intrinsèques des

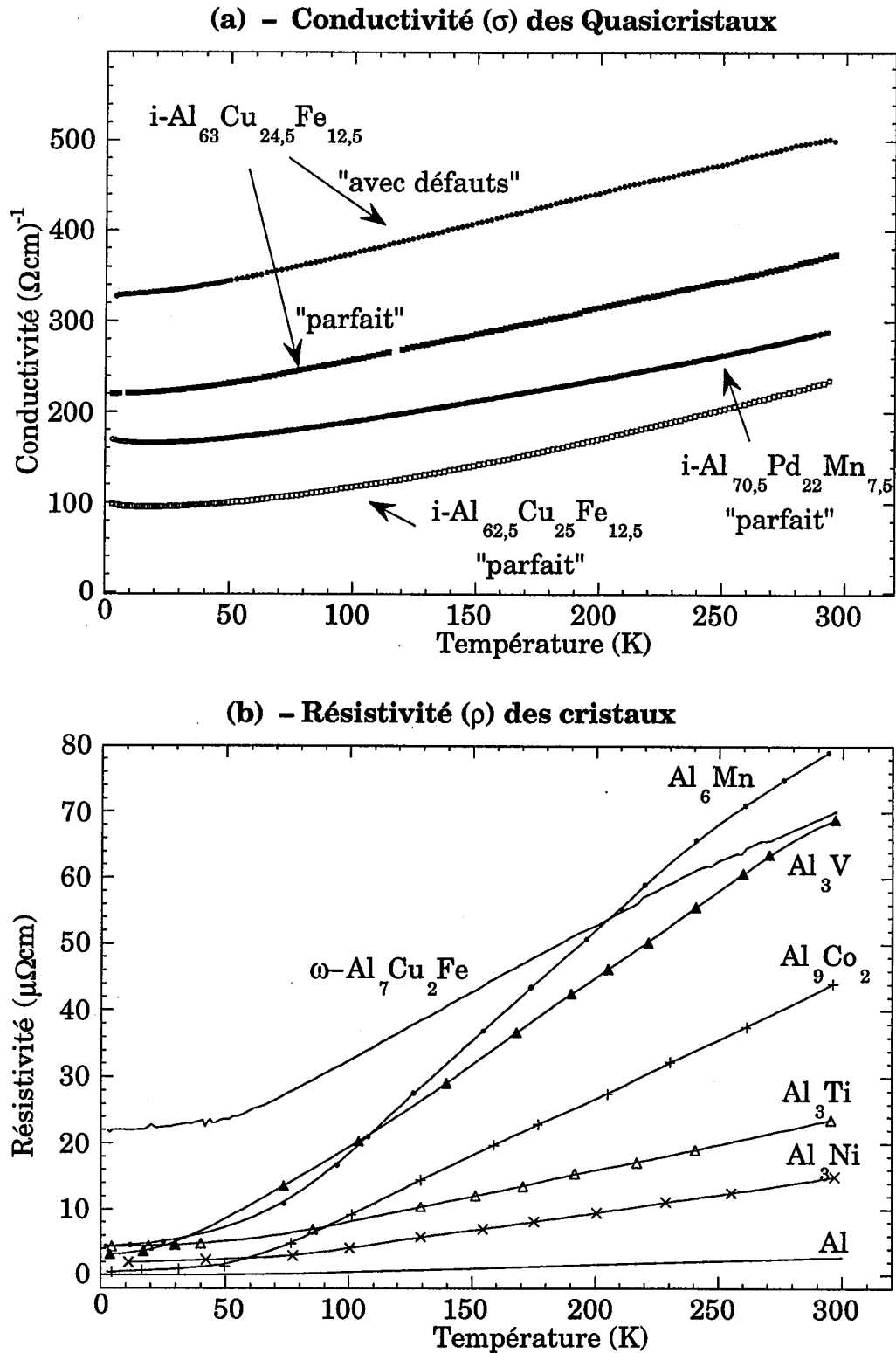


Figure I-9 : Exemples de conductivité (σ) de Quasicristaux (a) et de résistivité ($\rho = 1/\sigma$) de cristaux (b).

Réfs. : Quasicristaux Réf. 26 ; cristaux : ω -Al₇Cu₂Fe Réf. 60, Al Réf. 61, autres Réf. 62.

structures quasipériodiques. Citons par exemple les phases icosaédriques AlCuRu⁴⁸, AlCuFe^{46,60}, AlPdMn^{9,63}, AlPdRe^{64,65} (...) et les phases décagonales AlCuCo et AlNiCo,^{66,67} (...).

Parmi les propriétés les plus spectaculaires des Quasicristaux, la résistivité (ρ) est l'une des plus étudiées et des plus caractéristiques de leur comportement anormal par rapport aux amorphes et aux cristaux (non approximants). Sur la figure I-9, quelques exemples de résistivité en fonction de la température sont présentés. Pour comparaison le cas de certains cristaux réels (dont la structure électronique est étudiée au chapitre II) est présenté figure I-9. Plusieurs remarques s'imposent :

- (i) La résistivité des Quasicristaux est très forte par rapport aux métaux purs qui les constituent, aux cristaux Al – métaux de transition et aux amorphes. Par exemple, la résistivité à 4K de i-Al_{62,5}Cu₂₅Fe_{12,5} ($\rho_{4K} \approx 10\,500\,\mu\Omega\text{cm}$, Réf. 60) est environ 8 fois supérieure à celle de l'amorphe (métastable) très résistif AlCuFe ($\rho_{4K} \approx 1400\,\mu\Omega\text{cm}$, Réf. 68), ~ 500 fois supérieure à celle du cristal ω -Al₇Cu₂Fe ($\rho_{4K} \approx 22\,\mu\Omega\text{cm}$, Réf. 60) et ~ 40 000 fois supérieure à celle du Fer qui est le plus résistif de ces constituants (résistivité des métaux très purs, Réf. 61 : $\rho_{4K}(\text{Al}) = 0,096\,\mu\Omega\text{cm}$, $\rho_{4K}(\text{Cu}) = 0,097\,\mu\Omega\text{cm}$, $\rho_{4K}(\text{Fe}) = 0,271\,\mu\Omega\text{cm}$). Récemment, des résistivités (à 4 K) supérieures à 1 Ωcm ont été mesurées dans le système AlPdRe⁴⁹. Cette valeur est largement au delà de la conductivité minimale de Mott⁶⁹ qui vaut $\sigma_{\text{Mott}} \approx 200\,(\Omega\text{cm})^{-1}$ pour les amorphes (*i.e.* $\rho_{\text{Mott}} \approx 5\,000\,\mu\Omega\text{cm}$).
- (ii) La résistivité des Quasicristaux présente une forte dépendance négative en température ($d\rho/dT < 0$ soit $d\sigma/dT > 0$). Cela est en bon accord qualitatif avec la corrélation observée expérimentalement par J. H. Mooij⁷⁰ dans de nombreux systèmes (métalliques, ...) : les alliages dont la résistivité est inférieure à ~ 150 $\mu\Omega\text{cm}$ ont une résistivité qui croît avec la température et inversement pour les alliages dont la résistivité est supérieure à ~ 150 $\mu\Omega\text{cm}$.
- (iii) Enfin, la résistivité augmente aussi avec la qualité structurale des alliages. Ainsi, il semble bien qu'une très forte résistivité soit caractéristique d'une structure électronique "parfaite".
- (iv) Dans les phases décagonales AlNiCo et AlCuCo,^{66,67} la résistivité est fortement anisotrope entre la direction périodique et les directions quasipériodiques. Le rapport entre ces deux résistivités varient entre 4 et 10. Par exemple S. Martin *et al.*⁶⁷ ont mesuré dans Al₆₅Cu₁₅Co₂₀ une

résistivité de $32 \mu\Omega\text{cm}$ le long de la direction périodique et de $341 \mu\Omega\text{cm}$ le long des directions quasipériodiques (à très basse température).

En outre, D. Mayou *et al.*⁷¹ ont remarqué que la conductivité ($\sigma = 1/\rho$) de Quasicristaux icosaédriques obéit à une "loi de Matthiessen inverse" :

$$\sigma(T) \approx \sigma_{4K} + \delta\sigma(T) \quad (6)$$

où σ_{4K} dépend de la qualité structurale alors que $\delta\sigma(T)$ est indépendant de celle-ci (notons cependant que $\delta\sigma(T)$ dépend de la structure quasicristalline de l'alliage, ainsi des Quasicristaux de structure différentes peuvent avoir des dépendances en température différentes). Cette règle, qui a été vérifiée pour les alliages AlCuFe et AlPdMn, est l'opposé de la règle de Matthiessen⁷² dans les métaux :

$$\rho(T) \approx \rho_{\text{impureté}} + \delta\rho(T) \quad (7)$$

Les Quasicristaux de qualité structurale différente ont donc des courbes de conductivité sensiblement parallèles en fonction de la température, alors que les cristaux avec des densités d'impuretés différentes ont des résistivités parallèles (voir par exemple le cas d'impuretés dans l'Al, Réf. 73).

c) Transition métal – isolant et interférences quantiques

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire⁷⁴, la conductivité électronique et la densité d'états au niveau de Fermi ($n(E_F)$) sont reliées par la relation d'Einstein :

$$\sigma = e^2 D(E_F) n(E_F) \quad (8)$$

où $D(E_F)$ est la diffusivité électronique au niveau de Fermi. En comparant les diffusivités calculées par cette formule pour les systèmes GaMgZn et AlMgCu et AlCuLi, l'on constate que les fortes variations de conductivité entre ces alliages ne sont pas seulement dues aux variations de $n(E_F)$ mais aussi à la variation de la diffusivité.³² Pour les systèmes AlCuFe et AlCuRu des variations très faibles de composition s'accompagnent de forts changements de conductivité (du simple au double dans AlCuFe et du simple au quadruple dans AlCuRu) sans changement important de $n(E_F)$.²⁶ Il semble donc que les propriétés de transport anormales des Quasicristaux ne soient pas essentiellement dues aux particularités de la densité d'états électroniques, mais surtout aux très faibles diffusivités.^{26,79}

Ces résultats remarquables ont conduit T. Klein *et al.*⁴⁶ à considérer l'existence éventuelle d'une transition métal – isolant dans les Quasicristaux ; avec, en particulier, des comportements caractéristiques⁷⁵ d'une localisation faible à basse température.

La théorie de la localisation faible est applicable lorsque le mouvement des électrons est régi par un processus de diffusion (régime diffusif).⁷⁸ Après un temps t grand devant son temps de vie τ , l'électron a parcouru une distance moyenne $L = \sqrt{Dt}$ et la probabilité de le trouver à une distance r de sa position initiale est une gaussienne de demi-largeur à mi-hauteur L (figure I-11). Après un certain nombre de diffusions, l'électron peut revenir à sa position initiale en formant une boucle fermée. Il existe alors un phénomène d'interférence quantique entre les amplitudes correspondant au parcours de cette boucle dans un sens et dans le sens inverse (figure I-10). Lorsque les collisions sont élastiques, ces interférences sont constructives et la probabilité de retour à la position initiale est doublée. Cet effet de "localisation faible" aura pour effet de diminuer la conductivité du matériau. En revanche d'autres effets, comme le couplage spin-orbite, peuvent donner des interférences destructives qui entraîneront une augmentation de la conductivité (anti-localisation). Enfin, ces phénomènes d'interférences sont détruits par les processus inélastiques (activation thermique, interactions électron – électron,...).

Ces théories de localisation faible ont été appliquées avec succès pour l'étude de l'évolution de la conductivité et de la magnétoconductivité à basse température dans les phases $i\text{-AlCuFe}$ ⁶⁰ et $i\text{-AlPdMn}$ ⁹. Elles montrent de fortes interactions électron – électron et un temps de diffusion élastique assez élevé (quelques 10^{-14}s.)

Le cas de $i\text{-AlPdRe}$ est différent de $i\text{-AlCuFe}$ et $i\text{-AlPdMn}$ car sa résistivité croît très rapidement à très basse température. Cette phase est peut-être du côté isolant de la transition métal – isolant.⁶⁴

d) Interprétation théorique de la conductivité

La recherche d'une explication théorique des comportements surprenants de la conductivité dans les Quasicristaux (en particulier sa dépendance en température) est encore une question très actuelle ; cependant plusieurs hypothèses ont été récemment proposées.

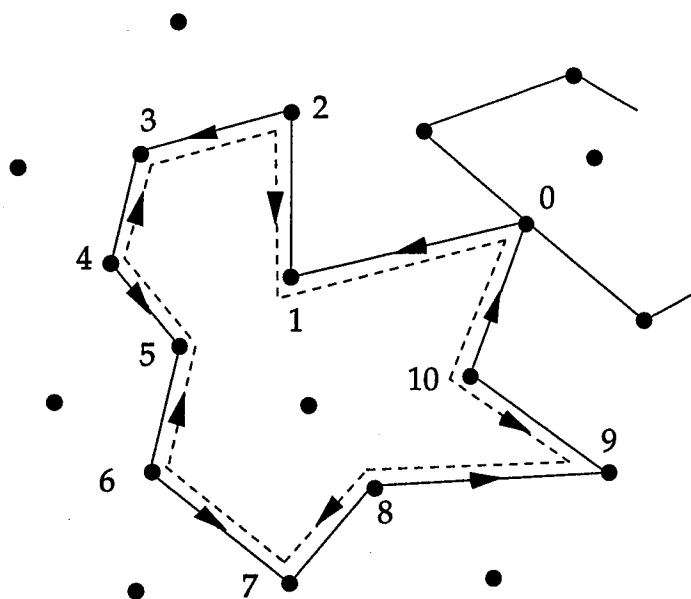


Figure I-10 : Boucles d'interférences quantiques (les points matérialisent les centres diffuseurs des diffusions élastiques).

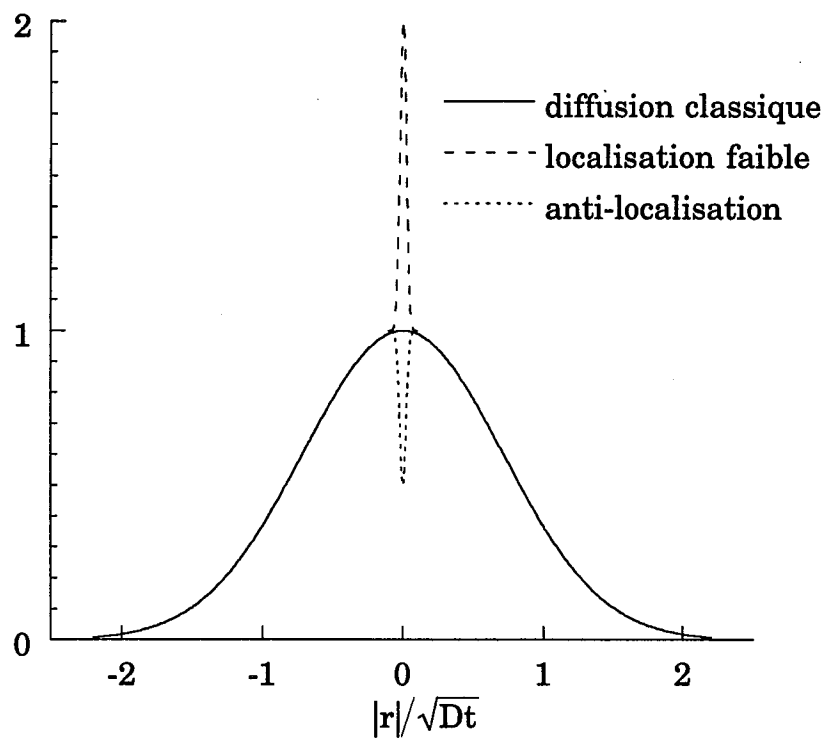


Figure I-11 : Probabilité de trouver un électron à la distance r de sa position initiale après un temps t .

Une première approche^{76,77} de la conductivité consiste à étudier les propriétés des Hamiltoniens quasipériodiques dans le cadre de la théorie de Boltzmann.

Cela suppose qu'il est possible de définir des bandes électroniques ($E_n(\mathbf{k})$), ce qui est le cas dans les approximants, et qu'il n'y a pas de mécanismes autres tels que : transitions inter-bandes, sauts, ... Dans ce cas, il est possible d'estimer la vitesse des paquets d'ondes au niveau de Fermi :

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n}{\partial \mathbf{k}} \quad (9)$$

Des études numériques menées sur des approximants réalistes de Quasicristaux⁷⁶ et sur des modèles de structure quasipériodique⁷⁷ montrent que la vitesse au niveau de Fermi est très fortement réduite par rapport au cas des électrons libres. La diffusivité (D) et la conductivité intra-bande de Boltzmann σ_B se déduisent facilement :

$$D = \frac{v_F^2 \tau}{3} \quad \text{et} \quad \sigma_B = \frac{e^2 n(E_F) v_F^2 \tau}{3} \quad (10)$$

où τ est le temps de diffusion et $n(E_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi. Ainsi avec des valeurs de τ réalistes ($\sim 10^{-14}$ s voir § I-2.3), on obtient des valeurs de conductivité très faibles et comparables aux résultats expérimentaux (Réf. 76, voir aussi le chapitre II). Cependant, il semble⁷⁸ que la théorie de Boltzmann ne permette pas de rendre compte de tous les comportements particuliers de la conductivité des Quasicristaux. En particulier, elle n'explique pas sa forte dépendance avec la qualité structurale. En outre, les très faibles valeurs de conductivité de Boltzmann suggèrent qu'il n'est pas possible de négliger les autres origines possibles de la conduction, en particulier les termes mécanismes de sauts^{71,76} (inter-bandes ou intra-bandes).

Une seconde interprétation, phénoménologique, des conductivités expérimentales des Quasicristaux et des approximants a été proposée récemment par D. Mayou⁷⁸. Les grandes lignes de cette explication sont les suivantes. La conductivité peut s'écrire comme la somme d'une conduction de Boltzmann (décrite précédemment) et d'une conduction par un mécanisme de saut dans l'espace réel :

$$\sigma = \sigma_B + \sigma_{\text{saut}} \quad (11)$$

Dans l'espace réciproque, le terme de saut pourrait correspondre à des transitions inter-bandes ou intra-bandes. Pour un approximant de petite maille, le terme de Boltzmann domine et la conductivité est métallique. Cependant, lorsque la taille de la maille primitive augmente, les bandes électroniques deviennent très fines et les états électroniques ont tendance à se localiser sur différents groupes d'atomes (états critiques). Dans ce cas la conduction par saut peut dominer à condition que le potentiel quasipériodique qui localise les électrons sur des groupes d'atomes soit assez fort.

2.3. Conductivité optique

Pour les cristaux, la conductivité optique électronique peut aussi s'écrire de la fonction suivante :⁷²

$$\sigma(\omega) = \sigma_{\text{intra}}(\omega) + \sigma_{\text{inter}}(\omega) \quad (12)$$

où σ_{Intra} et σ_{Inter} sont les termes de conductivités intra-bande et inter-bande. Dans l'approximation semi-classique la conductivité d'une bande est donnée par :

$$\sigma_{\text{intra}}(\omega) = \frac{\sigma(\omega = 0)}{1 - i\omega\tau} \quad (13)$$

τ est le temps de diffusion élastique. La partie réelle de cette conductivité est une Lorentzienne de largeur $1/\tau$, qui correspond au pic de Drude des électrons libres⁷². Les conductivités expérimentales d'alliages cristallins sont donc caractérisées par la présence de ce pic de Drude à basse énergie et par des pics d'absorption caractéristiques de transitions inter-bandes à plus haute énergie. En particulier, la diffraction des électrons par les plans de Bragg peut conduire à des pics dans la conductivité à des énergies égales à $2|V_{\mathbf{K}}|$ (où $V_{\mathbf{K}}$ est la transformée de Fourier du potentiel et $\mathbf{K}$ le vecteur du réseau réciproque associé au plan de Bragg – voir § I-2.1 et § I-3.1).

Récemment la conductivité optique de plusieurs phases icosaédriques et approximantes a été mesurée dans les systèmes AlCuFe⁷⁹, AlPdMn⁸⁰, AlMnSi⁸¹ (figure I-12) et AlPdRe⁸², ainsi que dans la phase décagonale AlCuCo⁸³ (figure I-13). L'analyse de ces mesures montre de très nombreuses particularités des alliages quasicristallins. Dans ce paragraphe, nous en rappelons brièvement quelques unes :

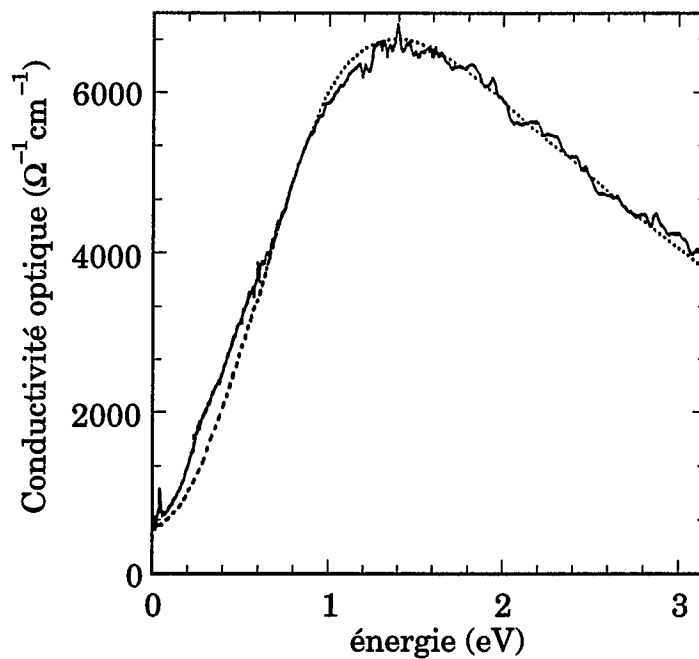


Figure I-12 : Conductivité optique de $i\text{-Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$.
En pointillés : modèle à deux bandes avec diffraction par les plans de Bragg de la pseudo-zone de Brillouin. (Réf. 84)

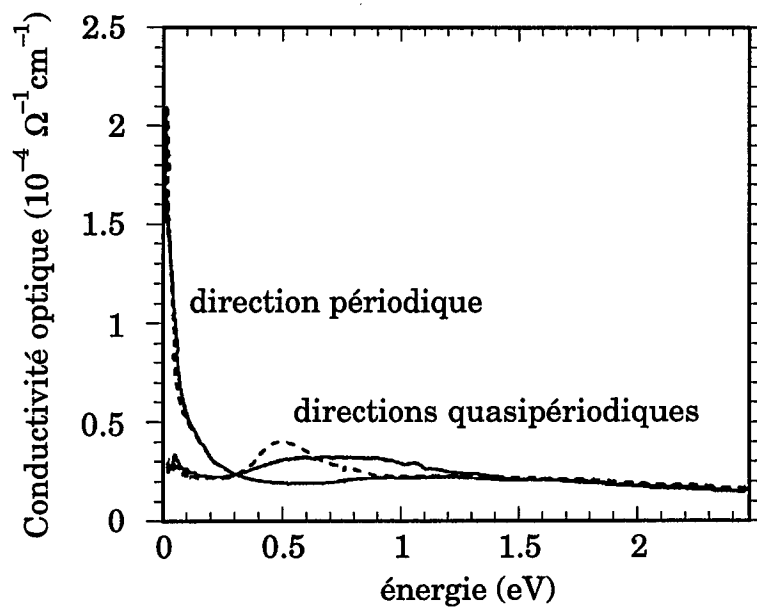


Figure I-13 : Conductivité optique de la phase décagonale $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Co}_{17}$.
Trait plein : $T = 300\text{ K}$, pointillés : $T = 10\text{ K}$. (Réf. 83)

- (i) Dans les phases icosaédriques et dans les directions quasipériodiques des phases décagonales, la partie réelle de la conductivité optique ne présente pas de pic de Drude (à $\omega = 0$). S. E. Burkov *et al.*⁸⁴ ont expliqué ce comportement par un faible nombre de porteurs au niveau de Fermi et une forte diffusion des électrons. Ainsi, le terme d'intra-bande, devient négligeable, ce qui est cohérent avec la très faible conductivité électrique à fréquence nulle $\sigma(\omega=0)$ (voir paragraphe précédent).
 - (ii) Le long de la direction périodique de la phase décagonale AlCuCo⁸³, le pic de Drude est bien visible et correspond à un temps de diffusion élastique $\tau \approx 2 \cdot 10^{-14}$ s (à basse température). Cette valeur est un peu plus faible que le temps de diffusion sur les impuretés dans de l'aluminium très pur ($\tau \approx 7,6 \cdot 10^{-14}$ s à 4 K)⁸³, mais beaucoup plus fort que dans les amorphes métalliques ($\tau < 10^{-15}$ s)⁷⁸.
 - (iii) Un large pic dans la conductivité (dans les phases icosaédriques et le long des directions quasipériodiques des phases décagonales) est observé à environ 1,5 ou 2 eV. Il semble être la signature de transitions inter-bandes. S. E. Burkov *et al.*⁸⁴ ont décrit ce comportement dans un modèle à deux bandes avec diffraction par certains plans de Bragg. Cependant d'autres mécanismes de transitions inter-bandes peuvent être évoqués. Dans le chapitre II, nous discuterons en particulier le rôle des états d des métaux de transition. Notons enfin que ces propriétés de la conductivité optique à 1,5 ou 2 eV sont peu sensibles au désordre et à la température.
 - (iv) A basse énergie (inférieure à $\sim 0,1$ eV), la conductivité optique est beaucoup plus sensible à la température et au désordre. Très récemment, D. N. Basov *et al.*⁸⁵ ont mis en évidence un pic d'absorption de phonons à très basse énergie (~ 30 meV) dans des intermétalliques cristallins et quasicristallins (Al₂Ru, i-AlCuRu, i-AlMnSi, i-AlCuFe, i-AlPdMn,...), dont la forte intensité n'est pas clairement établie. Ce résultat sera discuté dans le paragraphe sur la valence des métaux de transition du chapitre III.
- La conductivité optique à basse température et très basse fréquence fait actuellement l'objet de plusieurs études, en particulier au laboratoire.

2.4. Approximants et longueurs caractéristiques

Les approximants des Quasicristaux sont des cristaux dont l'ordre local (sur quelques dizaines d'Ångström) est très proche de celui des Quasicristaux. Cette ordre local quasipériodique apparaît approximativement dans le volume de quelques mailles primitives. Par exemple, ils contiennent souvent les mêmes agrégats atomiques que les Quasicristaux. Leur étude, comparée à celle des Quasicristaux, permet donc de discuter l'importance de l'ordre quasipériodique à moyenne distance sur les propriétés caractéristiques des Quasicristaux (densité d'états, transport,...).²⁶

Les approximants cristallins α -AlMnSi^{86,87} (paramètre de maille $a = 12,68$ Å), R-AlCuFe⁸⁷ ($a = 32,18$ Å) et α -(Al,Si)CuFe¹⁴⁰ ($a = 12,33$ Å) ont des propriétés de transport (conductivité, effet Hall, magnétoconductivité à très basse température) proches de celles des "bons" Quasicristaux i-AlCuFe. Un autre exemple significatif a été donné dans le système GaAlMgZn.⁸⁸ Les approximants [1/1] ($a = 14,2$ Å) et [2/1] ($a = 23$ Å), de même composition, ont respectivement une résistivité (à 4 K) qui croît avec la température et qui décroît avec la température. Ainsi, la résistivité dans ce système passe d'un comportement caractéristique d'un alliage métallique périodique à un comportement caractéristique d'un ordre quasipériodique, lorsque la distance sur laquelle cet ordre apparaît passe de 14,2 à 23,0 Å.

Ces constatations suggèrent^{26,78} que dans les approximants de certains Quasicristaux (AlCuFe, AlMnSi, GaAlMgZn, ...) les effets sur le transport dus à la quasipériodicité apparaissent lorsque l'ordre quasipériodique existe dans une maille de 15-20 Å.

2.5. Rôle des métaux de transition (MT)

Dans ce paragraphe nous rappelons quelques résultats expérimentaux qui montrent le rôle déterminant des métaux de transition autre que le cuivre (MT = Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Re,...) sur les propriétés de transport des Quasicristaux.

a) Fort potentiel

Dans les alliages métastables (par exemple i-AlMn(Si)), comme dans les amorphes métalliques, le fort pouvoir diffuseur des métaux de transition sur les électrons de valence (électrons presque libres sp) augmente la résistivité.

Dans les Quasicristaux stables (par exemple i-AlCuFe ou i-AlPdMn), une telle correspondance directe entre la concentration en métal de transition et la résistivité n'est pas observée. Cependant, l'importance du potentiel diffuseur des MT est mise en évidence lorsque l'on compare différents alliages de composition voisine. Dans le tableau I-14, les résistivités des phases icosaédriques Al-Cu-MT (MT = Fe, Ru ou Os) et Al-Pd-MT (MT = Mn ou Re) sont reportées. Dans ces deux cas lorsque l'on change de métal de transition, le nombre d'électrons sur les couches externes (électrons de valence y compris les MT d) ne changent pas, mais la nature des orbitales MT d externes change : $n = 3, 4$ ou 5 (n est le nombre quantique principal). Or lorsque n augmente, le potentiel du MT vu par les électrons de valence est plus fort. Ainsi lorsque le potentiel des métaux de transition augmente la résistivité augmente aussi.

Tableau I-14 : Influence de la nature des métaux de transition sur la résistivité :
Exemples de conductivités expérimentales de phases icosaédriques
(pour chaque phase la seconde valeur constitue la plus forte résistivité citée dans la littérature)

Alliages	Structure électronique du MT(*)	$\rho_{4.2K}$ ($\mu\Omega\text{cm}$)	$\rho_{4.2K} / \rho_{300K}$	Références
Al ₆₂ Cu _{25,5} Fe _{12,5}	$3d^6 4s^2$	7 700	2,1	71,89
Al _{62,5} Cu ₂₅ Fe _{12,5}		10 500	2,4	60
Al ₇₀ Cu ₁₅ Ru ₁₅	$4d^7 5s^1$	10 000	2,3	48
Al ₆₅ Cu ₂₀ Ru ₁₅		25 000	4,0	48
Al ₆₅ Cu ₂₀ Os ₁₅	$5d^6 6s^2$	91 000	4,0	90
Al ₆₅ Cu ₂₀ Os ₁₅		143 000	4,5	90
Al _{70,5} Pd _{22,5} Mn ₇	$3d^5 4s^2$	6 850	1,8	9
Al _{70,5} Pd ₂₂ Mn _{7,5}		10 000	2,2	9
Al _{70,5} Pd ₂₁ Re _{8,5}	$5d^5 6s^2$	1 000 000	190	64
Al _{70,5} Pd ₂₁ Re _{8,5}		1 500 000	94	49

(*) MT = Fe, Ru, Os, Mn ou Re

b) Effet crucial de la concentration en métal de transition

Une dépendance particulière de la conductivité électrique et de l'effet Hall dans i-AlCuFe en fonction de la concentration en Fe a été mise en évidence au laboratoire^{60,91,87} (voir figure I-15). Dans le diagramme de phases ces alliages sont situés dans le domaine icosaédrique stable à basse température.⁹² Sur

une très faible gamme de composition, la conductivité varie d'un facteur 2, et passe par un minimum pour une concentration en Fe d'environ 12,5%. Ce minimum correspond aussi au changement de signe de l'effet Hall. Notons qu'aucune corrélation aussi nette n'existe en fonction de la concentration en Al ou en Cu ni en fonction du remplissage électronique de la bande de valence.⁶⁰

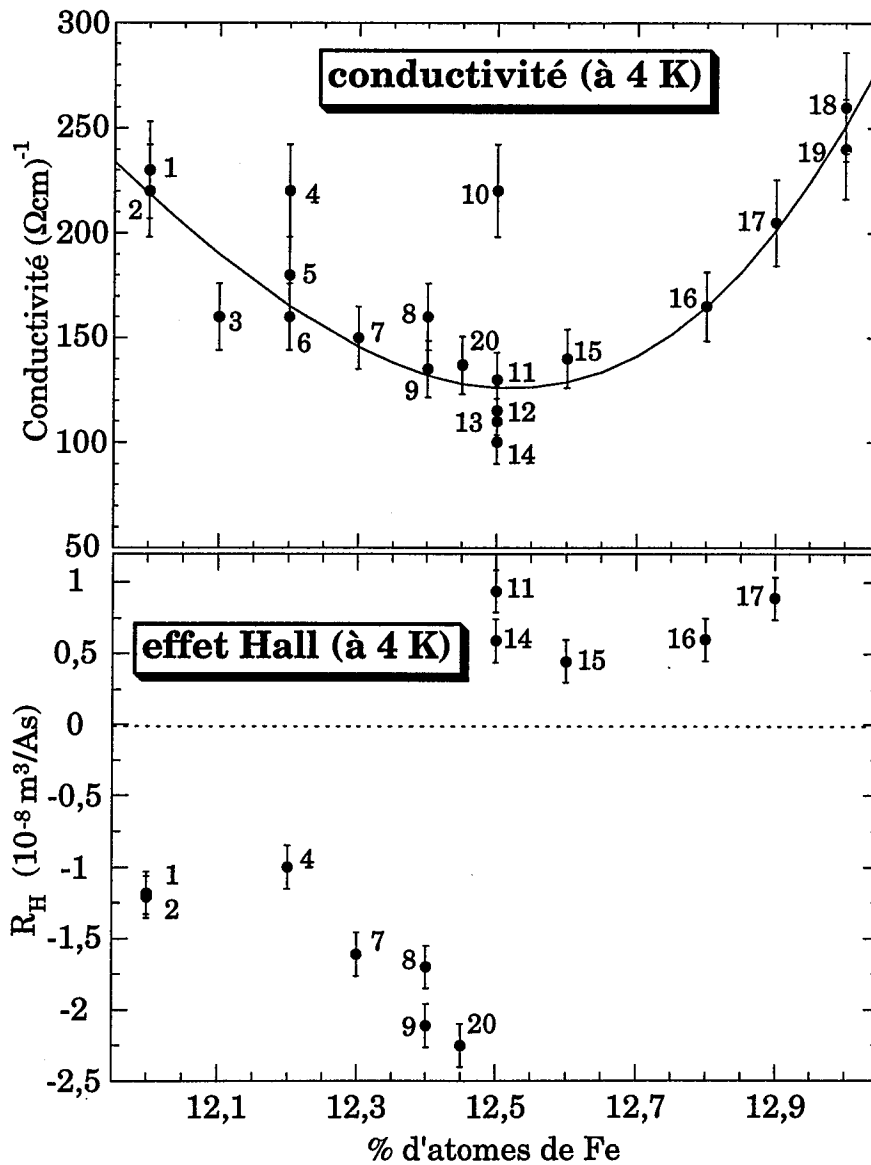


Figure I-15 : Effet de la concentration de Fer sur la conductivité et l'effet Hall dans *i*-AlCuFe (d'après Réf. 91) :

- | | | | |
|---|--|---|---|
| (1) Al ₆₃ Cu ₂₅ Fe ₁₂ | (2) Al _{62,5} Cu _{25,5} Fe ₁₂ | (3) Al ₆₂ Cu _{25,9} Fe _{12,1} | (4) Al _{62,6} Cu _{25,2} Fe _{12,2} |
| (5) Al _{61,8} Cu ₂₆ Fe _{12,2} | (6) Al _{62,1} Cu _{25,7} Fe _{12,2} | (7) Al ₆₂ Cu _{25,7} Fe _{12,3} | (8) Al _{62,3} Cu _{25,3} Fe _{12,4} |
| (9) Al _{62,8} Cu _{24,8} Fe _{12,4} | (10) Al ₆₃ Cu _{24,5} Fe _{12,5} | (11) Al ₆₂ Cu _{25,5} Fe _{12,5} | (12) Al _{62,6} Cu _{24,9} Fe _{12,5} |
| (13) Al _{62,7} Cu _{24,8} Fe _{12,5} | (14) Al _{62,5} Cu ₂₅ Fe _{12,5} | (15) Al _{62,1} Cu _{25,3} Fe _{12,6} | (16) Al _{62,3} Cu _{24,9} Fe _{12,8} |
| (17) Al _{62,5} Cu _{24,6} Fe _{12,9} | (18) Al _{62,5} Cu _{24,5} Fe ₁₃ | (19) Al _{62,6} Cu _{24,4} Fe ₁₃ | (20) Al _{62,5} Cu _{25,05} Fe _{12,45} |

3. Approche théorique de la structure électronique et de la stabilité des Quasicristaux

3.1. Les alliages de Hume-Rothery

a) Règles de Hume-Rothery

Les règles de Hume-Rothery^{93,94} corrélient la structure cristalline et le nombre moyen d'électrons par atome (noté e/a). Expérimentalement^{95,96}, ces règles gouvernent la stabilité des matériaux métalliques pour lesquels l'énergie électronique est le terme prédominant de l'énergie totale. Les conditions empiriques pour qu'un matériau vérifie les règles de Hume-Rothery sont les suivantes :

- (i) Faible différence de taille entre les différents constituants de l'alliage. Généralement : $(R_A - R_B) / R_A < 0,15$, où R_A et R_B sont les rayons des atomes A et B.
- (ii) Faible différence d'électronégativité entre ces mêmes constituants.

Initialement, les règles de Hume-Rothery ont été formulées pour les alliages de métaux nobles (Cu, Ag et Au) contenant des métaux polyvalents (Al, Si, Zn,...). En particulier la phase Cu-Zn a été largement étudiée.⁹⁵ Ces règles permettent de connaître la structure cristalline d'après le nombre moyen d'électrons de valence par atome : e/a . Pour les métaux nobles les électrons d ne sont pas pris en compte. En effet, ils sont localisés autour des atomes et ne contribuent que faiblement à la bande de valence. Les domaines de stabilité généralement admis de ces phases cristallines sont résumés dans le tableau I-16. Ces règles empiriques ont été vérifiées expérimentalement dans de nombreux composés (quelques exemples sont présentés dans le tableau I-17).

En outre, dans chacun de ces domaines structuraux, les règles de Hume-Rothery prévoient une évolution du paramètre de maille en fonction de la concentration e/a . Cela a été vérifié, par exemple, dans le système Mg-Li.⁹⁵

Tableau I-16 : Domaine de stabilité empirique des alliages métalliques de métaux nobles et polyvalents, d'après les règles de Hume-Rothery. (d'après Réf. 95)

(la phase γ a une structure complexe avec 52 atomes par maille)

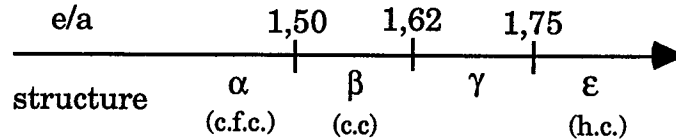


Tableau I-17 : Nombre d'électrons par atome (e/a) dans quelques composés métalliques. (d'après Réf. 95)

alliages	limite de la phase α	limite de la phase β	limite de la phase γ	limite de la phase ϵ
Cu – Zn	1 – 1,38	1,48 –	1,58 – 1,66	1,78 – 1,87
Cu – Al	1 – 1,41	1,48 –	1,63 – 1,77	
Cu – Ga	1 – 1,41			
Cu – Si	1 – 1,42	1,49 –		
Cu – Ge	1 – 1,36			
Cu – Sn	1 – 1,27	1,49 –	1,60 – 1,63	1,73 – 1,75
Ag – Zn	1 – 1,38		1,58 – 1,63	1,67 – 1,90
Ag – Cd	1 – 1,42	1,50 –	1,59 – 1,63	1,65 – 1,82
Ag – Al	1 – 1,41			1,55 – 1,80

b) Energie de bande

La première interprétation théorique des règles de Hume-Rothery a été proposée par Jones^{97,98} à partir d'un modèle d'électrons presque libres.

Les électrons presque libres sont des électrons libres diffusés par un pseudo-potentiel faible (noté V).⁷² Le Hamiltonien H de ce système s'écrit :

$$H = H_{0c} + V \quad (14)$$

$$\text{avec } H_{0c} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \text{ énergie cinétique des électrons libres.}$$

Dans l'approximation locale des pseudo-potentiels, V est donné par la formule :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}, \quad (15)$$

où $\mathbf{K}$ est un vecteur du réseau réciproque. Le coefficient de Fourier $V_{\mathbf{K}}$ du potentiel couple les ondes planes $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle$. Considérons le bord de zone de Brillouin, que l'on appellera plan de Bragg, associé au vecteur $\mathbf{K}$. Ce plan est défini comme étant l'ensemble des points $\mathbf{K}/2 + \mathbf{k}_{\perp}$ dans l'espace réciproque (où $\mathbf{k}_{\perp}$ est un vecteur quelconque perpendiculaire à $\mathbf{K}$). Les énergies cinétiques des ondes planes $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle$ sont voisines lorsque $\mathbf{k}$ est proche du plan de Bragg associé à $\mathbf{K}$. Le mélange entre $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle$ est donc fort au voisinage de ce plan de Bragg. Par ailleurs, ce mélange est fort lorsque $|V_{\mathbf{K}}|$ est élevé. Or c'est le même effet qui détermine la diffraction des rayons X. Ainsi, la diffraction des électrons par les plans de Bragg est forte pour les plans de Bragg associés à des pics intenses du cliché de diffraction.

Considérons maintenant l'effet d'un plan de Bragg (associé à $\mathbf{K}$) sur une onde plane $|\mathbf{k}\rangle$. Lorsque $\mathbf{k}$ est proche du plan de Bragg, nous négligeons l'effet des autres plans de Bragg en ne considérant que la composante $V_{\mathbf{K}}$ du potentiel qui couple uniquement les états $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle$ (modèle à deux bandes). Les relations de dispersion d'un tel système sont représentées schématiquement sur la figure I-18. Il y a formation d'états liants et anti-liants dans la bande d'électrons libres. Cela se traduit par l'apparition de deux singularités de Van Hove dans la densité d'états qui forment successivement un pic suivi d'un creusement. Ce creusement est généralement appelé **pseudogap**.

Dans la limite des potentiels faibles on peut montrer que le minimum du pseudogap (à 3 D) se situe à l'énergie $(E^0(\mathbf{K}/2) + |V_{\mathbf{K}}|)$ (Réf. 72 p. 171).

Connaissant la densité d'états $n(E)$, il est possible de calculer l'énergie électronique de bande E_B par la formule :

$$E_B = \int_0^{E_F} E n(E) dE \quad (16)$$

La discussion de Jones⁹⁸ pour déterminer les phases stables en fonction de la concentration électronique (e/a) est basée sur la comparaison des énergies E_B . Considérons par exemple une phase 1 dont la densité d'états est celle des électrons libres et une phase 2 dont la densité d'états a un pseudogap (électrons presque libres). Dans un modèle de bandes rigides, un changement de la concentration électronique moyenne (e/a) se traduit par un décalage du niveau de Fermi (E_F). Il est donc possible de calculer la différence d'énergie

Effet de la diffraction de Bragg sur les bandes électroniques

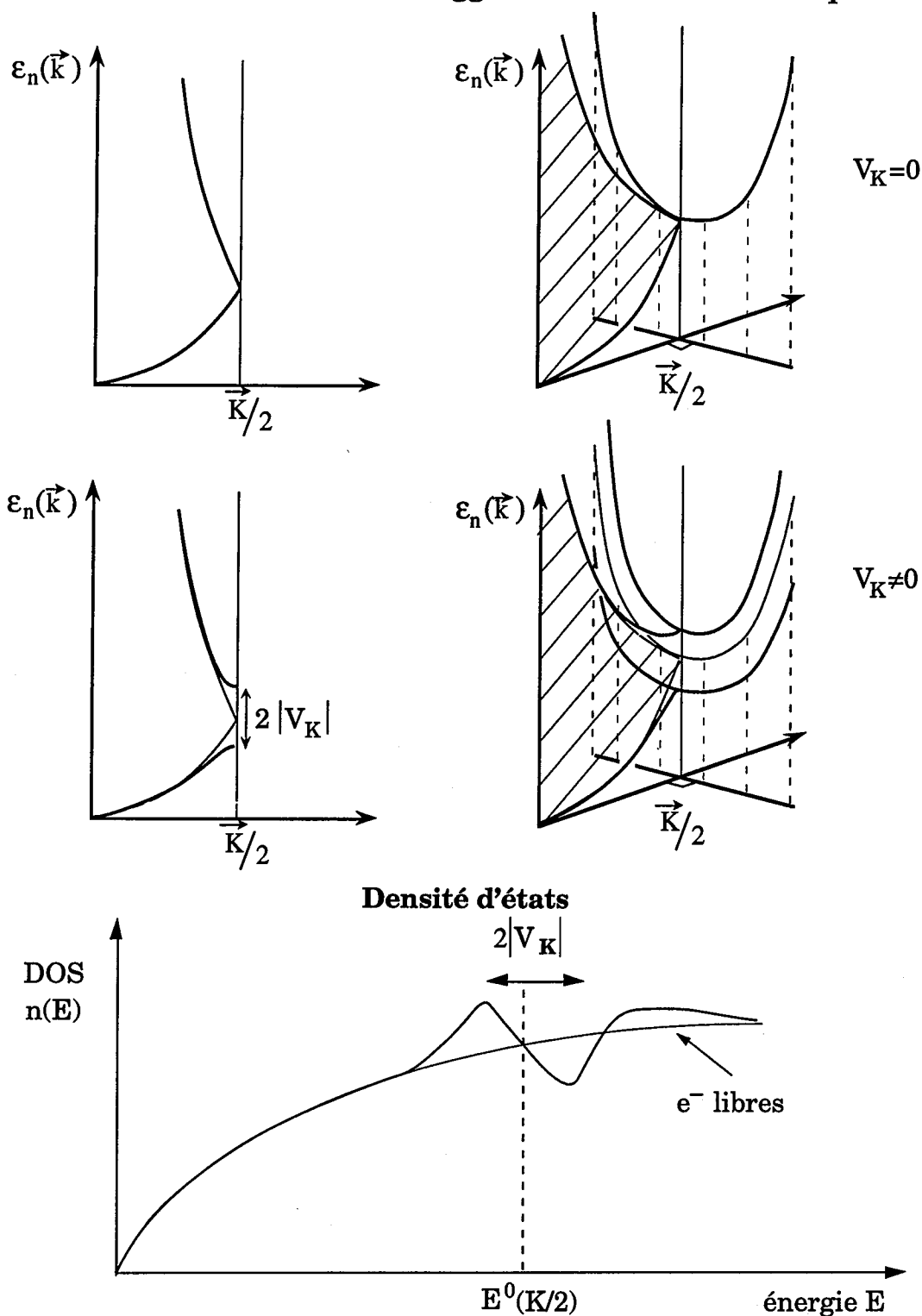


Figure I-18 : Electrons presque libres : Effet de la diffraction des électrons libres par un plan de Bragg ($\mathbf{K}$) sur les relations de dispersion et la densité d'états.

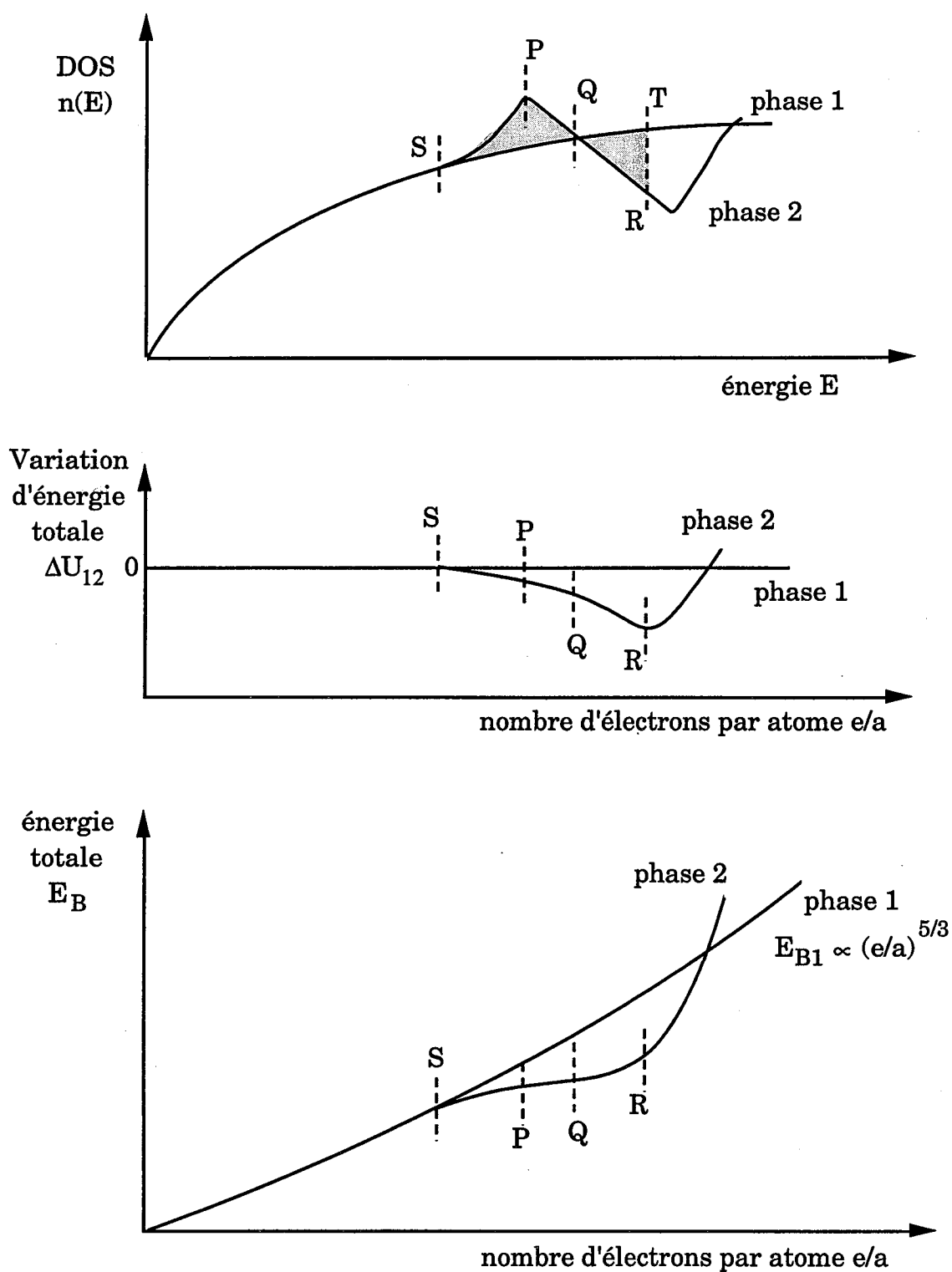


Figure I-19 : Illustration du modèle de Jones : Stabilité relative entre les phases 1 (électrons libres) et 2 (d'électrons diffusés par un plan de Bragg) (d'après Réf. 96).

ΔU entre les phases 1 et 2 en fonction de e/a . Sur la figure I-19, nous avons représenté schématiquement les densités d'états des ces deux phases ainsi que ΔU en fonction de e/a . Il est facile de montrer que le minimum de ΔU_{12} correspond à $E_F = E_R$, où E_R est tel que les aires SQP et QRT soient égales. Ainsi, le cas le plus stable pour la phase 2 correspond à E_F localisé dans le pseudogap. Il est important de remarquer que E_F n'est pas forcément exactement au minimum de la DOS ; cependant il est proche de ce minimum. Cette condition sur E_F s'écrit dans l'espace réciproque :

$$2k_F \approx K \quad (17)$$

où $\mathbf{K}$ est le vecteur du réseau réciproque, associé au plan de Bragg qui est à l'origine du pseudogap dans la densité d'états.

Si l'on considère plusieurs plans de Bragg, la condition (17) traduit le fait que la surface de Fermi jouxte une **zone de Brillouin prédominante** (ou **zone de Jones**) dont les facettes sont supportées par les plans de Bragg correspondant à des pics intenses du cliché de diffraction.

c) Interprétation en termes de pseudo-potentiels

A. Blandin⁹⁹ proposa une explication des règles de Hume-Rothery à partir de la théorie des pseudo-potentiels¹⁰⁰. Dans ce modèle, il calcule l'énergie du système en tenant compte des interactions électron – électron dans l'approximation de Hartree-Fock. Dans ce cas, l'énergie totale est la somme d'un terme E_0 , qui ne dépend que de la densité électronique et d'un terme E_1 , qui dépend de la position des atomes :

$$E = E_0 + E_1. \quad (18)$$

E_0 , qui représente 80 à 90% de l'énergie totale, est fixée par la densité atomique moyenne. En revanche, de faibles variations de structure ou du remplissage électronique peuvent modifier fortement E_1 . Dans l'espace réciproque E_1 s'écrit au deuxième ordre du potentiel :⁷⁸

$$E_1 = \sum_{\mathbf{K} \neq 0} |V_{\mathbf{K}}|^2 \left(\frac{1}{\epsilon(\mathbf{K})} - 1 \right) |S(\mathbf{K})| \quad \text{avec} \quad S(\mathbf{K}) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} e^{i\mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \quad (19)$$

où $\epsilon(\mathbf{K})$ est la fonction diélectrique en $\mathbf{K}$ et $S(\mathbf{K})$ le facteur de structure.

Or, la constante diélectrique présente une anomalie (anomalie de Kohn) en $K = 2k_F$. Dans le cas d'alliages dilués celle-ci conduit à un minimum local de l'énergie totale (E) en fonction de k_F pour $K = 2k_F$.⁹⁹ Cela correspond à la même condition de stabilité que dans le modèle de H. Jones.⁹⁸

Il est aussi intéressant de constater que dans l'espace réel l'énergie E_1 s'écrit exactement en fonction des potentiels de paire $w(\mathbf{r}_{ij})$ entre les deux sites i et j . La forme asymptotique de $w(\mathbf{r}_{ij})$ est donnée par les oscillations de Friedel :¹⁰¹

$$w(r) \approx w_0 \frac{\cos(2k_F r + \Phi)}{r^3} \quad (20)$$

w_0 est une constante indépendante de la structure et Φ est un déphasage rendant compte des potentiels diffuseurs forts (métaux de transition,...) (Réf. 101, voir aussi chapitre IV). Schématiquement, les positions des atomes énergétiquement favorables correspondent aux minima des potentiels de paire ; ce qui introduit une corrélation entre la longueur d'onde au niveau de Fermi (λ_F) et une distance (d_i) caractéristique des distances inter-atomiques : $\lambda_F \approx d_i$. Dans l'espace réciproque, ceci correspond à la condition de stabilité : $2k_F \approx K$. C. W. Krause et J. W. Morris¹⁰² ont étudié la stabilité relative des réseaux simples (c.f.c.), (c.c.) et (h.c.) en utilisant la forme asymptotique des potentiels de paire (équation (20)). Ces résultats sont tout à fait comparables aux règles empiriques de Hume-Rothery (tant que Φ est petit).

Les approches de Jones et de Blandin de la stabilité des intermétalliques sont assez différentes, mais elles conduisent à une même condition de stabilisation. L'approche de Blandin en terme de pseudo-potentiels est¹⁰³ plus rigoureuse que celle de Jones. En particulier, elle tient compte directement des phénomènes d'écrantage, qui sont importants⁷² dans les électrons libres. Cependant, Blandin a lui-même suggéré que ces deux approches peuvent contenir une "physique" assez proche lorsque $K \approx 2k_F$.⁹⁹

d) Interaction entre la surface de Fermi et la zone de Brillouin prédominante

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que les règles de Hume-Rothery se traduisent par la condition $2k_F \approx K_p$ qui indique que la sphère de Fermi est très proche de la zone de Brillouin prédominante constituée par les plans de Bragg associés à certains vecteurs K_p .

H. Jones appliqua cette condition pour déterminer les domaines de stabilité des réseaux simples cubique face centrée (c.f.c.), cubique centré (c.c.) et hexagonal compact (avec un rapport idéal entre les paramètres de maille $c/a = 1,68$; h.c.). Nous avons tracé sur la figure I-20 les zones de Brillouin prédominantes considérées dans ces trois cas. Pour les réseaux (c.f.c.) et (c.c.), il s'agit de la première zone de Brillouin. En revanche, pour le réseau (h.c.) H. Jones considère une zone de Brillouin prédominante constituée de facettes appartenant à la première ou à la deuxième zone de Brillouin.¹⁰⁴ Cette zone prédominante, appelée zone de Jones, est plus sphérique que la première zone de Brillouin et permet une meilleure interaction avec la sphère de Fermi.

La sphère de Fermi est tangente aux zones de Brillouin prédominantes lorsque e/a est égal à 1,36 ; 1,48 et 1,63 pour les trois réseaux (c.f.c.), (c.c.) et (h.c.) respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec les règles empiriques de Hume-Rothery énoncées dans le tableau I-16. Elles sont cohérentes avec le fait que ces alliages sont stabilisés par l'interaction entre la sphère de Fermi et une zone de Brillouin prédominante.

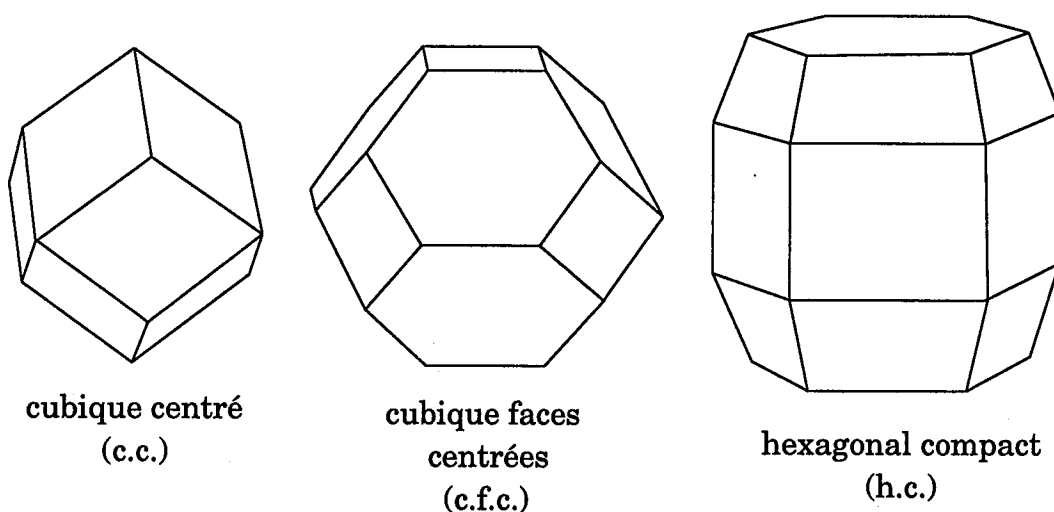


Figure I-20 : Zones de Brillouin prédominantes dans les réseaux simples :
1^{ère} zone de Brillouin des réseaux c.c. et c.f.c
et zone de Jones du réseau h.c.

e) Autres exemples d'alliages de Hume-Rothery

La stabilité des matériaux contenant des métaux de transition en faible concentration a été étudié par Raynor.¹⁰⁵ Il a montré que ces alliages peuvent être considérés comme des alliages de Hume-Rothery à condition d'attribuer

une "valence négative" apparente aux métaux de transition. La notion de valence négative des métaux de transition sera étudiée en détail dans le chapitre III. Cette théorie fût appliquée pour l'étude des cristaux Al_6Mn ¹⁰⁶, $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ¹⁰⁷, Al_9Co_2 ^{108,109}, Al_5Co_2 ¹⁰⁹ et Al_3Ni ¹⁰⁸. Pour ces cas, la zone de Brillouin prédominante n'est pas la première zone de Brillouin mais une zone de Jones appropriée constituée par des plans de Bragg proches de la sphère de Fermi et associés à des taches intenses du clichés de diffraction.

Nagel et Tauc¹¹⁰ ont proposé d'appliquer les règles de Hume-Rothery à l'étude de la stabilisation des amorphes métalliques contenant des métaux nobles et des éléments des colonnes IV ou V. Partant d'un modèle d'électrons presque libres, ils considèrent que ces amorphes sont plus stables lorsque $2k_F = q_p$, où q_p est la valeur q des vecteurs d'onde associés au premier pic du facteur de structure $S(q)$. $S(q)$ ayant la symétrie sphérique, cette condition est remplie pour un remplissage électronique précis. Ceci pourrait expliquer la méta-stabilité de ces amorphes par rapport aux structures cristallines. Comme pour les cristaux, ce modèle suppose la présence d'un creusement de la densité d'états au niveau de Fermi.

Les règles de Hume-Rothery ont aussi été observées dans les composés de type p (V, VI et VII).¹¹¹ Leur énergie de cohésion est dominée par l'hybridation entre orbitales p, et leur structure apparaît comme des distorsions d'un réseau cubique simple. En effet, le réseau cubique simple offre un recouvrement maximal des orbitales p. Ces distorsions proviennent d'une minimisation de l'énergie électronique par l'apparition de distorsions de Peierls dans certaines directions.¹¹¹ Or les conditions d'apparition des distorsions de Peierls sont dépendantes du remplissage électronique et sont donc similaires aux règles de Hume-Rothery à une dimension.^{112,78}

3.2. Les Quasicristaux comme alliages de Hume-Rothery ?

a) Interaction entre la sphère de Fermi et une pseudo-zone de Brillouin

Après leur découverte, les Quasicristaux et leurs approximants ont été rapidement considérés comme des alliages de Hume-Rothery.^{113,114,115,116}

En particulier, J. Friedel et F. Dénoyer¹¹⁴ ont montré que la phase icosaoédrique AlLiCu est stabilisée par une interaction entre la sphère de Fermi des électrons de valence et une "pseudo-zone" de Brillouin (zone de Jones). Celle-ci est construite à partir des plans de Bragg correspondant à certaines taches intenses du cliché de diffraction. La figure I-21 présente deux

exemples de pseudo-zone de Brillouin de la phase icosaoédrique. La stabilisation de $i\text{-AlCuFe}$, fait intervenir la pseudo-zone A, et celle de $i\text{-AlLiCu}$ la pseudo-zone B.⁶⁰

Comme nous l'avons vu précédemment, l'interaction entre la zone de Brillouin et la sphère de Fermi crée un pseudogap dans la densité électronique des électrons de conduction. Ce pseudogap a été observé par des calculs *ab-initio* dans de nombreux approximants (par exemples $\alpha\text{-AlMnSi}$ ¹¹⁷, AlCuLi ¹¹⁸, AlFe ¹¹⁹, AlZnMg ¹²⁰, AlPdMn ¹²¹) et expérimentalement par des mesures de densité d'états par photoémission et de chaleur spécifique (voir paragraphe I-2.1).

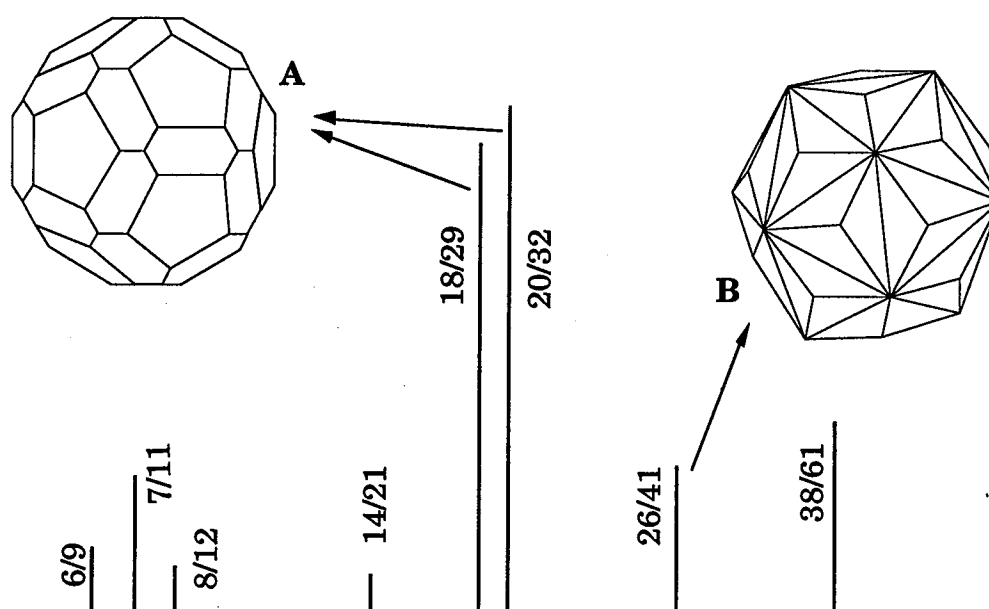


Figure I-21 : Exemples de Pseudo-zone de Brillouin de la phase icosaoédrique.

A : 42 (30+12) facettes (pseudo-zone prédominante pour AlCuFe , AlPdMn),

B : 60 facettes (pseudo-zone prédominante pour AlLiCu). (d'après Réf. 60.)

b) Comparaison Amorphe - Cristal - Quasicristal

L'interaction entre la sphère de Fermi et la pseudo-zone de Brillouin est d'autant plus importante que celles-ci sont proches l'une de l'autre. Ainsi la stabilisation d'un alliage suivant les règles de Hume-Rothery est favorisée lorsque la pseudo-zone (ou la zone) de Brillouin est plus sphérique, c'est à dire lorsque son nombre de facettes est grand. Or, certaines taches de diffraction des Quasicristaux ont une multiplicité élevée par rapport aux cas des cristaux.

Il apparaît donc possible d'obtenir avec les Quasicristaux des pseudo-zones de Brillouin plus sphériques que les zones de Brillouin prédominantes des cristaux. Et on s'attend à une stabilisation par les règles de Hume-Rothery plus forte dans les Quasicristaux que dans les cristaux. A. P. Smith et N. W. Ashcroft¹¹⁵ ont montré cette différence en comparant un modèle hypothétique de Quasicristal d'Al et un cristal d'Al (c.f.c.). Pour cela ils ont calculé la densité d'états totale dans un modèle de pseudo-potentiel (Figure I-22). Le pseudogap proche du niveau de Fermi est plus prononcé dans le Quasicristal que dans le cristal.

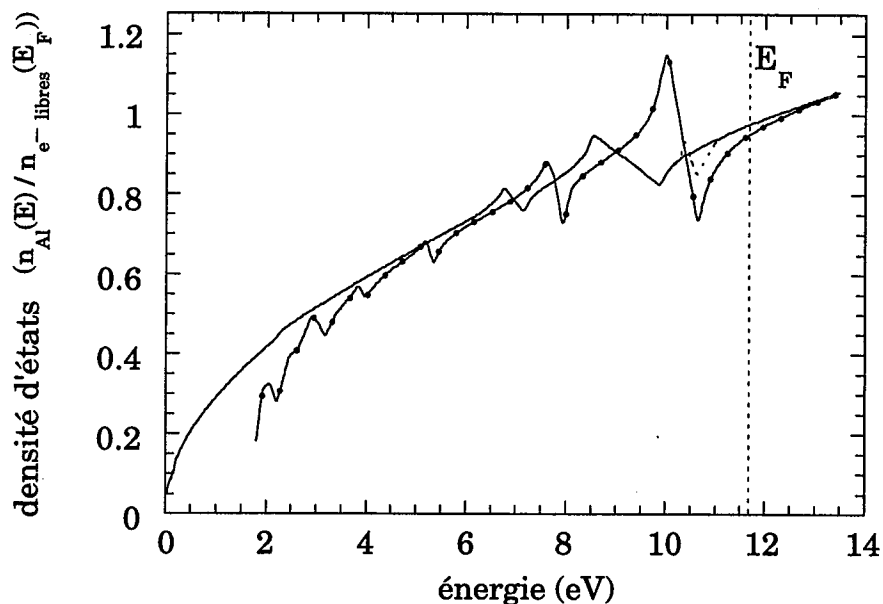


Figure I-22 : Densité d'états de l'Al dans un modèle à deux bandes (Réf. 115) :

- structure quasicristalline (modèle) : trait plain avec points ;
- structure c.f.c. : trait plain seul (le trait pointillé correspond à un effet à trois bandes qui n'est pas pris en compte dans le cas quasicristallin).

Dans le cas des amorphes on peut aussi s'attendre à un faible creusement dans la densité d'états au niveau de Fermi (voir § précédent). Par des mesures de chaleur spécifique, J. Hafner et M. Krajci¹²² ont comparé les densités d'états d'un amorphe et d'un approximant quasicristallin de même composition dans le système GaZnMg. Le léger creusement au niveau de Fermi est présent dans l'amorphe, mais il est beaucoup moins prononcé que le pseudogap de l'approximant.

c) Importance du nombre d'électrons par atome (e/a)

Dans les alliages de Hume-Rothery, le nombre d'électrons de valence par atome (e/a) est un paramètre critique. En effet pour une structure cristallographique donnée, la condition de Hume-Rothery ($2k_F = K$) est satisfaite pour e/a fixé. Pour des alliages sp (électrons de valence presque libres), une faible variation de concentration, sans modification importante de la structure, entraînera une variation de e/a et donc une variation de la position de niveau de Fermi dans la bande de valence (modèle de bande rigide). Ainsi, une faible variation de concentration peut conduire à des modifications de l'interaction entre la sphère de Fermi et les plans de Bragg, ce qui peut modifier la densité d'états au niveau de Fermi. De plus, on s'attend aussi à ce qu'une variation plus importante de concentration conduise à une modification du paramètre de réseau afin que la condition de Hume-Rothery soit toujours respectée.

Du point de vue théorique, A. P. Smith¹²³ a étudié la stabilité d'un alliage sp, constitué d'un seul atome effectif, en fonction de la densité e/a qui peut varier continûment. Les interactions entre atomes sont traitées au deuxième ordre dans l'approximation locale des pseudo-potentiels (interaction de paires). Il ressort de cette étude que les stabilités relatives de certains approximants et Quasicristaux dépendent directement de e/a .

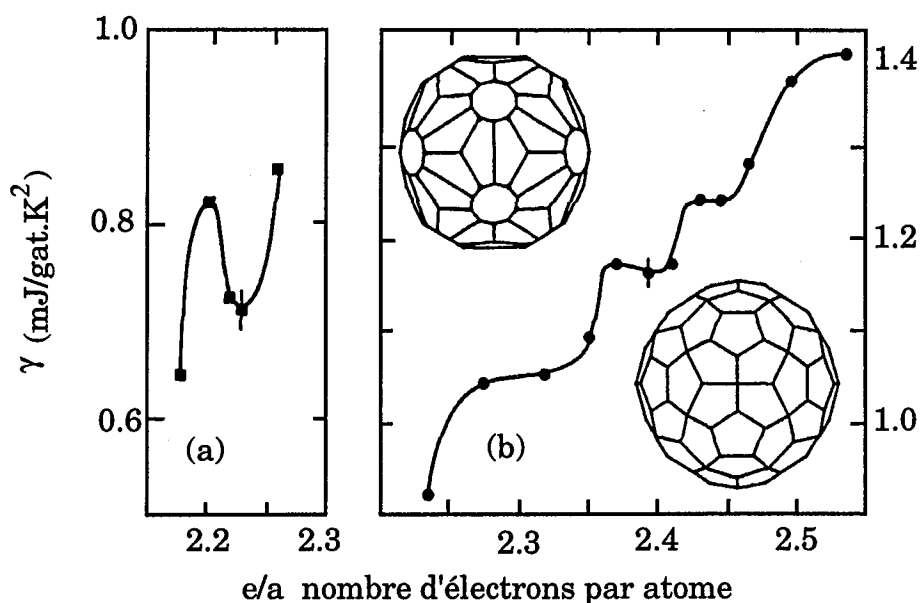


Figure I-23 : Chaleur spécifique (γ) en fonction de e/a dans Quasicristaux sp :
(a) GaZnMg et (b) AlCuMg (Réf. 57).

Expérimentalement, J. L. Wagner *et al.*⁵⁷ ont observé ces anomalies de la densité d'états et de l'effet Hall en analysant l'évolution du terme γ de la chaleur spécifique et de l'effet Hall en fonction de e/a , pour les alliages GaZnMg et AlCuMg (figure I-23). Sur ces courbes on distingue des minima locaux correspondant au croisement de la sphère de Fermi et d'une pseudo-zone de Brillouin particulière.

Nous avons vu (tableau I-5) que les Quasicristaux sp-d peuvent aussi être classés en fonction de leur rapport e/a . En particulier, il a été montré que le domaine icosaédrique dans le diagramme de phase AlCuFe se situe le long d'une droite.⁹² En attribuant une valence négative au Fe, cette droite est définie par une équation $e/a \approx \text{constante}$; par exemple avec une valence négative de -2 on obtient $e/a \approx 1,86$.^{124,92}

Par des mesures de R.M.N., F. Hippert *et al.*¹²⁵ ont récemment étudié la structure électronique locale de plusieurs phases AlCuFe dont la composition varie de quelques % et qui sont réparties le long de deux droites parallèles et voisines dans le diagramme de phases. Ces deux droites correspondent à deux domaines $e/a = \text{constante}$. La première est dans le domaine stable icosaédrique à basse température. Le long de la seconde droite, on trouve des phases icosaédriques métastables et des approximants stables et métastables (rhomboédriques, orthorhombiques, pentagonaux). Il ressort de cette étude que les phases réparties le long d'une même droite ($e/a = \text{constante}$) ont une structure électronique locale très semblable. En revanche, celle-ci change notablement lorsque l'on passe d'une droite à l'autre. Ces résultats suggèrent que la structure électronique locale dans les Quasicristaux AlCuFe et leurs approximants est corrélée à la structure cristalline par un mécanisme de type Hume-Rothery.

Cependant, une étude effectuée au laboratoire sur de faibles variations de composition (quelques 0,1 %) de i-AlCuFe stable a montré l'absence de corrélation directe entre les propriétés de transport (conductivité et effet Hall) et e/a (Réfs. 60,87, § I-2.5). Les mécanismes de Hume-Rothery qui semblent "gouverner" la stabilité et la structure électronique locale sur des variations de composition relativement grandes (quelques %) ne suffisent donc pas à expliquer les comportements particuliers des propriétés de transport sur des variations de concentration plus faibles (quelques 0,1 %).

d) Conclusion

Il existe aujourd'hui de nombreux arguments tant expérimentaux que théoriques, pour considérer les Quasicristaux comme des alliages de Hume-

Rothery. Pour ces alliages, la stabilité provient essentiellement d'une minimisation de l'énergie de bande par une corrélation entre le remplissage électronique de la bande de valence et la structure atomique.

Cependant, comme nous l'avons évoqué à la fin du paragraphe précédent, ce mécanisme de Hume-Rothery ne suffit pas à expliquer l'ensemble des comportements des Quasicristaux, en particulier certaines propriétés de transport électronique. En outre cette approche en terme d'alliages de Hume-Rothery, assez classique, peut paraître contradictoire avec certaines spécificités de la structure électronique des structures quasicristallines telles que les états "critiques" que nous allons décrire brièvement dans le prochain paragraphe.

Du point de vue de la densité d'états électronique, le mécanisme de Hume-Rothery s'accompagne d'un creusement important au voisinage du niveau de Fermi, appelé pseudogap. Celui-ci est plus marqué dans les Quasicristaux et les approximants que dans les cristaux "normaux" à petite maille. Toutefois nous verrons dans le chapitre II que l'importance de ce pseudogap n'est ni la seule, ni la principale différence entre les Quasicristaux (ou les approximants) et les cristaux à petites mailles.

3.3. Propriétés spécifiques des Quasicristaux

a) Spectres quasipériodiques

La structure électronique de plusieurs modèles quasipériodiques (chaîne de Fibonacci, ...) à 1 dimension a été déterminée exactement et présente les caractéristiques générales suivantes (voir par exemple Réfs. 126, 119 et 77). Le spectre est singulier continu *i.e.* le nombre d'états d'énergie inférieure à une énergie E augmente continûment avec E mais n'est jamais dérivable en E (fonction de Cantor). La densité d'états n'est donc pas bien définie dans une chaîne quasipériodique à 1 D. Parmi les fonctions d'ondes d'une chaîne à 1 D ils en existent une infinité qui ne sont ni localisées ni étendues. Elles sont dites "critiques". Ces fonctions ont une structure très compliquée. En particulier, elles ont une propriété de résurgence qui vient du fait qu'un environnement local donné se retrouve une infinité de fois dans un pavage quasipériodique. En outre, l'amplitude de leur enveloppe a souvent une décroissance en loi de puissance.

Dans la plupart des modèles quasipériodiques à 2 D (Penrose à 2 D, pavages octogonal,...), il n'est pas possible de résoudre exactement le

Hamiltonien. En général ce problème est contourné en étudiant les propriétés de très grands approximants périodiques des structures quasipériodiques.^{119,77} Ces études suggèrent qu'il existe aussi dans ces systèmes de nombreuses fonctions d'onde critiques. Un exemple de fonction d'onde critique calculée dans un pavage octogonal est représenté sur la figure I-24. La densité d'états électronique des pavages approximants à 2 D est très "piquée" avec parfois des gaps.^{77,127}

Très récemment, T. Fujiwara *et al.*¹²⁸ ont présenté des calculs *ab-initio* de la répartition spatiale des états propres dans de grands approximants réalistes de la phase décagonale AlCuCo contenant jusqu'à 4414 atomes par cellule unité. Certains états propres sont repartis sur des groupes d'atomes et ont des propriétés de résurgence qui rappellent les états critiques. De plus, il semble que l'amplitude moyenne de leur l'enveloppe obéissent à une loi de puissance.

Dans le cas des Quasicristaux à 3 D, les seuls résultats connus concernent des approximants réels (Réfs. 117, 118 et Chap. II). Leur densité d'états est très piquée et il semble raisonnable de penser que certaines fonctions d'ondes soient critiques.^{119,77}

La présence de ces fonctions d'ondes critiques se traduit aussi par des relations de dispersion particulières pour les approximants. Ainsi pour une taille L de la cellule unité, la largeur d'une bande ΔE varie comme $\Delta E \propto 1/L^\alpha$ où $\alpha > 1$ est un exposant qui dépend de l'énergie et des paramètres du Hamiltonien. La vitesse de groupe $v = (1/\hbar)(\partial E/\partial k)$ a donc aussi un comportement particulier puisque l'on obtient $v \propto 1/L^{\alpha-1}$. Ceci montre que pour des grandes tailles de la cellule unité la vitesse tend vers zéro et les relations de dispersion sont très plates. Nous retrouverons cet aspect dans l'étude d'approximants réels présentée au chapitre II. Associé à cette dépendance de v par rapport à la taille de la cellule unité, on peut s'attendre à une propagation non balistique des électrons dans un potentiel quasipériodique. Cela a été confirmé numériquement sur certains modèles à deux dimensions⁷⁷ et à trois dimensions¹³⁹. Ce comportement non balistique pourrait avoir des conséquences intéressantes notamment sur les propriétés de transport.^{78,77,127,129,139}

Pour conclure, on peut noter que les fonctions d'ondes critiques, qui sont caractéristiques des Quasicristaux, tendent à avoir une amplitude importante sur certains groupes d'atomes (agrégats) de taille variable, la propagation d'un groupe à l'autre pouvant alors être vue comme un "effet tunnel"¹¹⁹. Ceci nous amène naturellement à discuter du rôle des agrégats dans les propriétés des Quasicristaux.

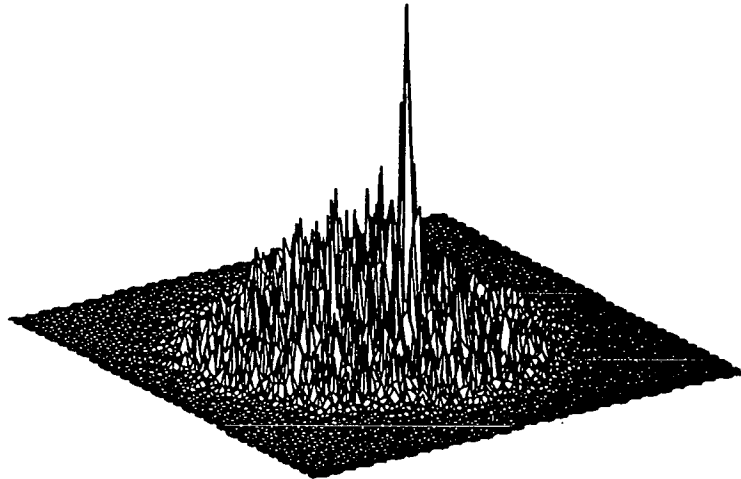


Figure I-24 : Exemple d'un état "critique" dans un pavage octogonal.
(Amplitude de l'état propre d'un grand approximant) Réf. 129.

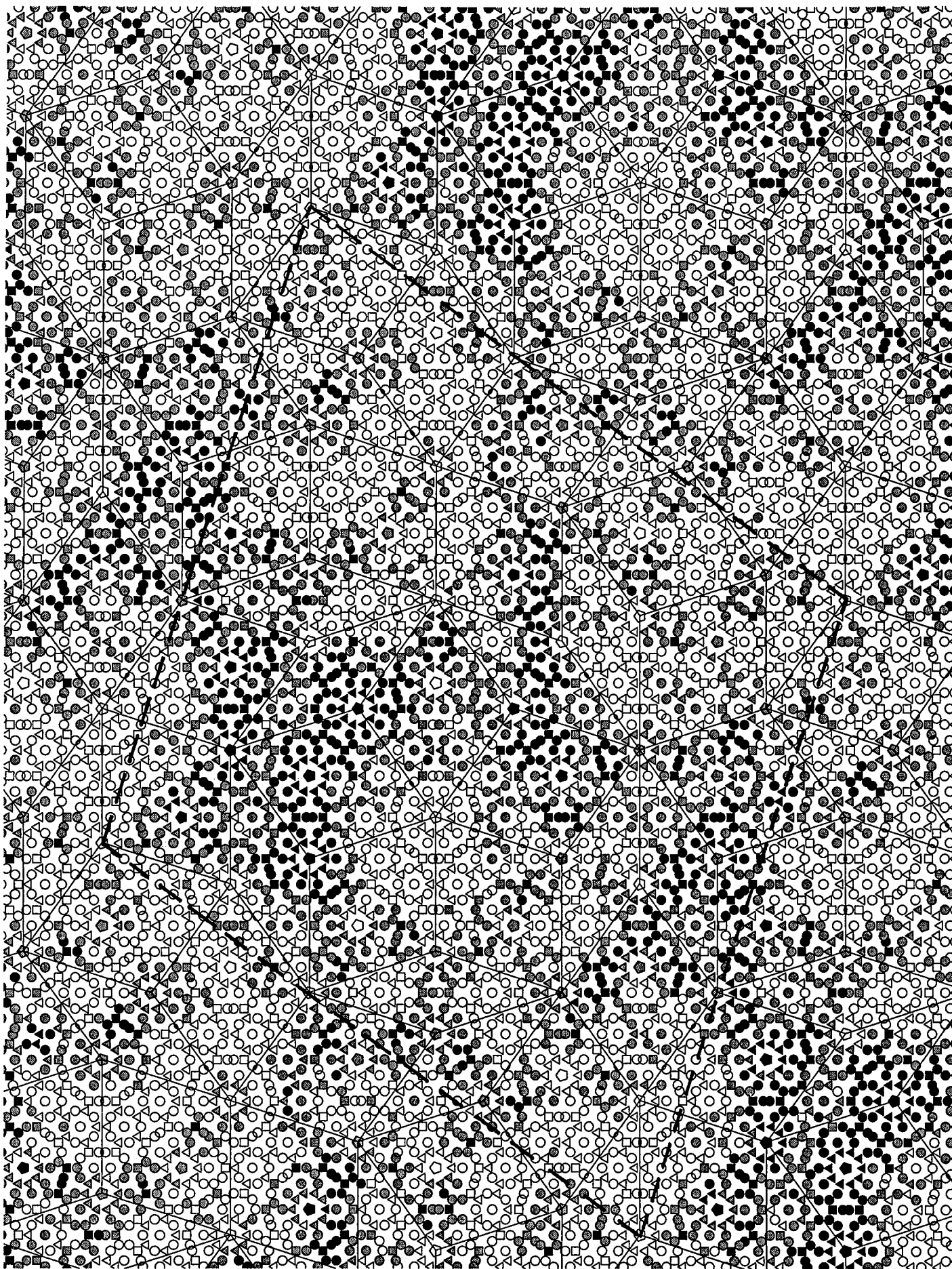
Figure I-25 : Exemple typique de la **répartition spatiale d'un état propre** au voisinage de E_F dans la maille primitive d'un approximant réaliste de la phase décagonale **AlCuCo**. Réf. 128.

Cet approximant hypothétique, de composition voisine de $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{28}\text{Co}_{12}$, contient 2728 atomes par maille primitive : les atomes de Al (symbole O), Cu (Δ) et Co ($\square$) sont répartis sur deux plans perpendiculaires à l'axe périodique (axe 10).

Les symboles ($\diamond$) représentent des sphères vides.

(— — —) : maille primitive.

Les atomes dont le symbole est noir sont ceux sur lesquels le poids de l'état propre est le plus fort, ils contiennent 60 % de poids total de l'état propre. Les atomes noirs plus les atomes en gris contiennent ensemble 90 % du poids total de l'état propre.



b) Importance de l'ordre atomique local

Les Quasicristaux contiennent des agrégats atomiques, plus ou moins bien définis, qui sont souvent considérés comme les “briques” élémentaires permettant de décrire leur structure (§I-1). Les deux grandes familles de Quasicristaux (Quasicristaux sp et sp-d, tableau I-5) sont chacune caractérisées par un type d'agrégat. Cependant, bien que l'on puisse définir des agrégats dans leur structure, les Quasicristaux ne sont pas simplement des “assemblées d'agrégats”. En effet il est souvent possible de définir plusieurs types d'agrégats qui souvent se recouvrent fortement, et obéissent à des règles spécifiques des structures quasicristallines : règles d'inflation...

Le rôle de ces agrégats est de plus en plus discuté dans l'étude des propriétés électroniques et de la stabilité des Quasicristaux et leur approximants.

Du point de vue de la stabilité des structures modèles, on peut citer les travaux de H. C. Jeong et P. J. Steinhardt¹³⁰ qui ont étudié la stabilité d'un pavage par minimisation de l'énergie libre en attribuant à différents agrégats des énergies différentes. Ils ont ainsi montré qu'il est possible d'obtenir un pavage de Penrose ou un pavage aléatoire par une description en terme d'agrégats. Par ailleurs, P. Quemerais¹³¹ a montré par un modèle de croissance (à 1 D) qu'il est possible d'obtenir une structure quasipériodique à partir de deux entités élémentaires distinctes (deux agrégats) (voir aussi § I-3.3d).

Il existe actuellement peu d'études de l'importance des agrégats sur la stabilité des Quasicristaux réels. Par des calculs *ab-initio* de la structure électronique de la phase approximante α -AlMnSi, T. Fujiwara¹¹⁷ a mis en évidence l'importance des atomes “liants” pour “stabiliser” le réseau des icosaèdres de Mackay qui sont les briques élémentaires de cette phase. Cela montre, entre autre, qu'il est important de ne pas considérer les agrégats comme “isolés”.

Du point de vue des propriétés électroniques, l'interprétation de la conductivité en terme de sauts proposé par D. Mayou *et al.* (voir § I-2.2d), suppose que les agrégats atomiques ont un potentiel suffisamment fort pour localiser les fonctions d'onde. De même, la notion d'états critiques est étroitement liée à des environnements locaux particuliers.

C. Janot et M. de Boissieu^{132,133} ont relancé le débat en proposant un modèle dans lequel les Quasicristaux sont décrits comme une assemblée d'agrégats isolés et hiérarchisés. Dans ce modèle, la composition et la structure

sont gouvernées par des règles particulières de remplissage des agrégats par des nombres "magiques" d'électrons. La principale difficulté de cette approche provient du fait que ces règles de remplissage se déduisent du caractère isolé des agrégats. Or la répartition des atomes dans les Quasicristaux est assez homogène et les agrégats ne sont pas isolés : il y a des recouvrements possibles entre agrégats, des atomes liants, ...

Ces différentes études qui suggèrent l'importance des agrégats, nous ont conduit à étudier l'effet du confinement électronique par un agrégat. Dans notre approche, présentée au chapitre IV, cet agrégat n'est pas isolé mais dans un environnement métallique.

c) Stabilité par entropie de phasons

A température finie, l'énergie libre F d'un alliage est donnée par :

$$F = U - TS \quad (21)$$

où U est l'énergie interne, S l'entropie et T la température.

Jusqu'à présent nous avons considéré différents phénomènes susceptibles de contribuer à la stabilisation des Quasicristaux en abaissant l'énergie interne U . Cependant, dans le cadre de la description des Quasicristaux à l'aide des pavages aléatoires, M. Widom *et al.*¹³⁴ ont aussi proposé un modèle de stabilisation thermique de la structure quasipériodique basé sur une augmentation de l'entropie. Une des particularités des structures quasipériodiques est l'existence de phasons, *i.e.* de réarrangements locaux qui ne perturbent pas l'ordre quasipériodique à longue distance. Ainsi, un pavage aléatoire proche des Quasicristaux, *i.e.* sans règles particulières d'empilement mais qui a néanmoins des pics de Bragg, peut avoir un grand nombre de configurations énergétiquement équivalentes et donc une forte entropie. Il est légitime de penser que le terme d'entropie (équation I-21) puisse stabiliser les structures quasicristallines à haute température. À partir de calculs numériques sur un pavage de type octogonal, R. Mosseri *et al.*¹³⁵ ont montré, que l'augmentation de l'entropie de configuration par la présence de phasons peut être importante.

Il est difficile de déterminer exactement l'importance relative de l'énergie interne et du terme entropique dans les Quasicristaux réels. Le fait que leur domaine de stabilité soit en général plus grand à haute température semble montrer le rôle important de l'entropie. En revanche, l'existence de

Quasicristaux stables à basse température suggère une stabilisation des phases quasipériodiques indépendamment de l'entropie.

Très récemment, F. Gähler¹³⁶ a étudié par une simulation Monte Carlo la stabilisation à température finie de pavages binaires (Penrose et octogonal) à 2D et 3D obéissant aux "matching rules".

Aujourd'hui ce débat entre pavage quasipériodique intrinsèque, stabilisé par l'énergie interne, et pavage aléatoire, stabilisé par l'entropie, n'est pas encore tranché. L'existence d'alliages quasipériodiques "parfaits" à température nulle reste donc une question très ouverte.

d) Processus de croissance

Le processus de croissance d'un Quasicristal est particulièrement difficile à imaginer car chaque environnement atomique est unique. Ceci dit, il semble possible de définir des règles locales de croissance d'un pavage quasipériodique, comme cela a été fait pour le pavage de Penrose.¹³⁷ Cependant, ces règles de sélection sont géométriques et on peut se demander¹³¹ dans quelle mesure elles sont reliées à des considérations énergétiques, et donc aux Quasicristaux réels.

Un modèle de croissance basé sur un processus électronique pour les alliages ayant un ordre chimique à longue portée a été développé au laboratoire par P. Quémerais.¹³¹ Ce modèle repose sur des considérations énergétiques pendant la croissance d'un "grain" lors de la solidification. Considérons un système composé de deux types d'atomes (ou deux types d'agrégats atomiques) A et B. Pendant la croissance du grain, il y a une compétition entre deux réactions chimiques correspondant respectivement à l'ajout d'un A ou d'un B. Cette compétition définit une règle de croissance susceptible de créer un ordre à longue distance. En particulier dans le cas d'un modèle alliage binaire décrit par un Hamiltonien en liaison forte, ce modèle prévoit¹³¹ l'existence de phases quasipériodiques et approximantes dans le diagramme de phases.

Récemment, V. E. Dmitrienko et S. B. Astafev¹³⁸ ont aussi proposé un modèle de croissance de Quasicristaux binaires (à trois dimensions). Leur modèle fait apparaître la compétition entre un ordre local à courte distance et des interactions inter-atomiques oscillantes à moyenne portée.

Conclusion du chapitre I

Il existe maintenant de nombreux Quasicristaux (i-AlCuFe, i-AlPdMn, i-AlPdRe,...) de très grande qualité structurale dont les propriétés de transport sont remarquables et très différentes des comportements habituels des autres alliages : métaux, amorphes ou semi-conducteurs... Une propriété très spectaculaire est leur très faible conductivité électrique qui de plus diminue avec la température et la qualité structurale. Aujourd'hui, il est permis de dire que ces caractéristiques proviennent de la structure quasipériodique elle-même.

Plusieurs explications de ces propriétés ont été proposées. Par exemple leur structure électronique contient des états "critiques", ni localisés ni étendus, qui induisent des modes de diffusion électronique inhabituels. Cependant, de nombreux points restent obscurs, en particulier le rôle crucial des métaux de transition dans le transport, et le rôle de l'ordre atomique local.

La stabilité des Quasicristaux réels a été abordée par plusieurs aspects apparemment contradictoires. Il semble maintenant acquis que les Quasicristaux sont des alliages de Hume-Rothery pour lesquels l'énergie totale est minimisée par une corrélation forte entre le remplissage électronique et l'ordre orientationnel à longue distance. Mais des mécanismes plus spécifiques aux Quasicristaux doivent aussi jouer un rôle important : présence des d'agrégats atomiques, entropie des pavages...

Références du chapitre I

1. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
2. D. Shechtman et I. Blech, *Metall. Trans. A* **16A**, 1005 (1985).
3. M. Duneau et A. Katz, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2688 (1985).
4. V. Elser, *Acta Cryst.* **42**, 36 (1985).
5. C. Janot, "*Quasicrystals : A Primer*" (Oxford Science Publication, Clarendon Press, Oxford, 1992).
M. de Boissieu, P. Guyot et M. Audier, "*Lecture on Quasicrystals*", éditeurs F. Hippert et D. Gratias (Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1994), p. 1.
6. A. Katz and D. Gratias, *J. Non-Cryst. Solids* **153&154**, 187 (1993) ; *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, éditeurs C. Janot et R. Mosseri (World Scientific, Singapore, 1995), p. 164.
7. R. Mosseri, *Cours de Physique de Solide*, 1996.
8. R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.* **10**, 226 (1974).
9. P. Lanco, *thèse de l'université Joseph Fourier*, L.E.P.E.S. – Novembre 1993.
10. A. Gozlan, *thèse de l'université Joseph Fourier*, L.E.P.E.S. – Grenoble 1991.
11. L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1461 (1985).
12. N. Wang, H. S. Chen et K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1010 (1987).
13. I. Ishimasa, H. U. Nissen et Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 511 (1985).
14. F. C. Frank et J. S. Kasper, *Acta Cryst.* **11**, 184 (1958) ; **12**, 483 (1959).
15. S. Suryanarayana et H. Jones, *Int. J. Rapid.* **3**, 253 (1989).
16. H. S. Chen, J. C. Philips, P. Villard, A. R. Kortan et A. Inoue, *Phys. Rev. B* **35**, 9326 (1987).
17. J. C. Holzer, F. K. Kelton, L. E. Levine et P. C. Gibbons, *Scripta Met.* **23**, 961 (1989) ; F. K. Kelton, P. C. Gibbons et P. N. Sabe, *Phys. Rev. B* **38**, 7810 (1988).
18. P. Saintfort et B. Dubost, *J. Phys. (colloq.)* **47**, C3-321 (1986).
19. A. P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1505 (1987).
20. Y. Calvayrac, A. Quivy, A. Bessière, S. Lefebvre, M. Cornier-Quiquandon et D. Gratias, *J. Phys.* **51**, 417 (1990) ; K. Hiraga, B. P. Zhang, M. Hirakoyaski et A. Inoue, *J. Phys. Appl. Phys.* **27**, L951 (1988).
21. C. A. Guryan, A. I. Goldman, P. W. Stephens, K. Hiraga et T. Masumoto, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2409 (1989).
22. A. P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Mat. Transact. JIM* **31**, 98 (1990).
23. M. Durand-Charre et M. Audier, réunion thématique "*Stabilité des quasicristaux*", ILL - Grenoble (1993).

24. Z. Zhang, K. Urban, *Scripta Met.* **23**, 767 (1989) ; A. P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Mat. Transact. JIM* **30**, 300 (1989) ; A. P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Mat. Transact. JIM* **30**, 463 (1989) ; A. P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Phil. Mag. Lett.* **64**, 163 (1990).
25. C. L. Henley et V. Elser, *Phil. Mag. B* **35**, L59 (1985).
26. C. Berger, "Lecture on Quasicrystals", éditeurs F. Hippert et D. Gratias (Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1994), p. 463.
27. A. P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *SCI. REP. RITU A* **36**, 99 (1991).
28. P. Guyot et M. Audier, *Phil. Mag. B* **5**, L15 (1985) ; V. Elser et C. L. Henley, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2883 (1985).
29. M. Audier, J. Pannetier, M. Leblanc, C. Janot, J.-M. Lang et B. Dubost, *Physica B* **153**, 136 (1988).
30. A. L. Mackay, *Acta Cryst.* **15**, 916 (1962).
31. A. Inoue, A. P. Tsai et T. Masumoto, "Quasicrystals", éditeurs T. Fujiwara et T. Ogawa (Springer-Verlag, Berlin, 1990) p. 80.
32. S. J. Poon, *Adv. Phys.* **41**, 303 (1992).
33. J. Y. Veuillen, *Séminaire L.E.P.E.S.* (1991) ; *Communication privée*.
34. D. Lollman, *thèse de l'université Joseph Fourier*, L.E.P.E.S. – juillet 1992.
35. C. Bonnelle, The Royal Society of Chemistry, *Ann. Rep. C* 201 (1987).
36. A. Traverse, L. Dumoulin, E. Belin et C. Sénémaud, "Quasicrystalline Materials" (*Institut Laue-Langevin CODEST Workshop*), éditeurs C. Janot et J.-M. Dubois (World Scientific, Singapore, 1988) p. 399 ; E. Belin et A. Traverse, *J. Phys. Cond. Matter* **3**, 2157 (1991).
37. E. Belin, J. Kojnok, A. Sadoc, A. Traverse, M. Harmelin, C. Berger et J.-M. Dubois, *J. Phys. Cond. Matter* **4**, 1057 (1991).
38. M. Mori S. Matsuo, T. Ishimasa, T. Matsuura, K. Kamiya, H. Inokuchi et T. Matsukawa, *J. Phys. Cond. Matter* **3**, 767 (1991).
39. E. Belin, Z. Dankházi, A. Sadoc, Y. Calayrac, T. Klein et J.-M. Dubois, *J. Phys. Cond. Matter* **4**, 4459 (1992).
40. E. Belin, Z. Dankházi, A. Sadoc et J.-M. Dubois, *J. Phys. Cond. Matter* **6**, 8771 (1994).
41. G. W. Zhang, Z. M. Stadnik, A. P. Tsai et A. Inoue, *Phys. Rev. B* **50**, 6696 (1994).
42. E. Belin-Ferré, *communication privée* ; E. Belin-Ferré, Z. Dankházi, V. Fournée, A. Sadoc, C. Berger, H. Müller et H. Kirchmayr, *Phys. Rev. B* (1996) (*à paraître*).
43. Z. M. Stadnik, G. W. Zhang, A. P. Tsai et A. Inoue, *Phys. Rev. B* **51**, 11358 (1995).
44. J. Friedel, *Can. J. Phys.* **34**, 1190 (1956).

45. F. Cyrot-Lackmann, D. Mayou, D. Nguyen Manh, *Mat. Sci. Eng.* **99**, 245 (1988).
46. T. Klein, C. Berger, D. Mayou et F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2907 (1991).
47. K. Kimura, H. Iwahashi, T. Hashimoto, S. Takeushi, S. Mizutani, S. Ohashi et G. Itoh, *J. Phys. Soc. Jpn* **58**, 2472 (1989) ; Y. Akahama, Y. Mori, M. Kobayashi, H. Kawamura, K. Kimura et S. Takeuchi, *J. Phys. Soc. Jpn* **58**, 2231 (1989).
48. B. D. Biggs, S. J. Poon et N. R. Munirathnam, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2700 (1990).
49. F. S. Pierce, Q. Guo et S. J. Poon, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2220 (1994).
50. F. Hippert, L. Kandel, Y. Calvayrac et B. Dubost, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2086 (1992).
51. E. Belin, Z. Dankházi, A. Sadoc et J.-M. Dubois, *Europhys. Lett.* **26**, 677 (1994).
52. E. Belin, Z. Dankházi et A. Sadoc, *Mat. Sci. Eng.* **A181/A182**, 717 (1994).
53. U. Mizutani, Y. Sakabe et T. Matsudo, *J. Phys. Cond. Matter.* **2**, 6153 (1990) ; C. Berger, G. Fourcaudot, A. Gozlan, F. Cyrot-Lackmann et J. C. Lasjaunias, *Physica Scripta* **T35**, 90 (1991).
54. C. Berger, *thèse de l'université Joseph Fourier*, L.E.P.E.S. – Grenoble 1986.
55. C. Berger, J. C. Lasjaunias, J. L. Tholence, D. Pavuna et P. Germi, *Phys. Rev. B* **37**, 6525 (1988).
56. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
57. U. Mizutani, Y. Sakabe et T. Mastuda, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 6153 (1990) ; J. L. Wagner, B. D. Biggs et S. J. Poon, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3085 (1988) ; Y. Akahama, Y. Mori, M. Kabayashi, H. Kawamura, K. Kimura et S. Takeuchi, *J. Phys. Soc. Jpn* **58**, 2231 (1989).
58. J. L. Wagner, B. D. Biggs et S. J. Poon, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 203 (1990).
59. K. Wang, P. Garoche et Y. Calvayrac, *J. Phys. Colloq. France* **49**, C8-237 (1988) ; J. L. Wagner, B. D. Biggs, K. M. Wong et S. J. Poon, *Phys. Rev. B* **38**, 7436 (1988).
60. T. Klein, *thèse de l'université Joseph Fourier*, L.E.P.E.S. – Octobre 1992.
61. *"Handbook of Chemistry and Physics"*, 76^{ème} édition, éditeurs D. R. Lide et al., (CRC Press, Boca Raton New York London Tokyo, 1995), p12-46.
62. J. B. Dunlop, G. Gruner, A. D. Caplin, *J. Phys. F Metal Phys.* **4**, 2203 (1974).
63. P. Lanco, T. Klein, T. Berger, F. Cyrot-Lackmann, G. Fourcaudot et A. Sulpice, *Europhys. Lett.* **18**, 227 (1992).
64. C. Gignoux, *thèse de l'université Joseph Fourier*, L.E.P.E.S. – en préparation.
C. Gignoux, C. Berger, G. Fourcaudot, J. C. Grieco et F. Cyrot-Lackmann,

- Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, éditeurs C. Janot et R. Mosseri (World Scientific, Singapore, 1995), p. 452.
65. H. Akiyama, Y. Honda, T. Hashimoto, K. Edagawa et S. Takeuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1003 (1993) ; F. S. Pierce, S. J. Poon et Q. Guo, *Science* **261**, 737 (1993) ; C. Berger, T. Grenet, P. Lindqvist, P. Lanco, J.C. Grieco, G. Fourcaudot et F. Cyrot-Lackmann, *Solid States Comm.* **87**, 977 (1993).
66. K. Kimura et S. Takeushi, "*Quasicrystals : The State of the Art*", éditeurs : D. P. Di Vincenzo et P. J. Steinhardt (World Scientific, Singapore, 1991), p. 313.
67. S. Martin, A. F. Hebard, A. R. Kortan et F. A. Thiel, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 719 (1991).
68. B. D. Biggs, Y. Li et S. J. Poon, *Phys. Rev. B* **43** 8747 (1991).
69. N. F. Mott, "*Metals-Insulator Transition*" 2^{ème} édition (Taylor and Francis, London, 1990).
70. J. H. Mooij, *Phys. Stat. Sol. A* **17**, 231 (1973).
71. D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein et P. Lanco, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3915 (1993).
72. N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, "*Solid States Physics*" (Sauders College, Philadelphia, 1976).
73. "*Handbook of Electrical resistivities of binary metallic alloys*" éditeur K. Schröder (CRC Press, Boca Raton, 1983).
74. N. F. Mott, "*Conduction in Non-Crystalline Materials*" (Clarendon Press, Oxford, 1987).
75. T. Klein, A. Gozlan, C. Berger, C. Cyrot-Lackmann, Y. Calvayrac et A. Quivy, *Europhys. Lett.* **13**, 129 (1990) ; T. Klein, H. Rakoto, C. Berger, G. Fourcaudot et F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. B* **45**, 2046 (1992) ; A. Sahnoune, J. O. Ström-Olsen et A. Zaluska, *Phys. Rev. B* **46** 10629 (1992).
76. T. Fujiwara, S. Yamamoto et G. Trambly de Laissardière, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4166 (1993).
77. C. Sire, "*Lecture on Quasicrystals*", éditeurs F. Hippert et D. Gratias (Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1994), p. 505.
78. D. Mayou, "*Lecture on Quasicrystals*", éditeurs F. Hippert et D. Gratias (Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1994), p. 417.
79. C. C. Homes, T. Timusk, X. Wu, Z. Althounian, A. Sahnoune et J. O. Stöm-Olsen, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2694 (1991).
80. L. Degiorgi, M. A. Chernikov, C. Beeli et H. R. Ott, *Solid States Comm.* **87**, 721 (1993).
81. X. Wu, C. C. Homes, S. E. Burkov, T. Timusk, F. S. Pierce, S. J. Poon, S. L. Cooper et M. A. Karlow, *J. Phys. Cond. Matter* **5**, 5975 (1993).

82. D. N. Basov, F. S. Pierce, P. Volkov, S. J. Poon et T. Timusk, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1865 (1994).
83. D. N. Basov, T. Timusk, F. Barakat, J. Greedan et B. Grushko, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1937 (1994).
84. S. E. Burkov, T. Timusk et N. W. Aschroft, *J. Phys. Cond. Matter* **4**, 9447 (1992).
85. D. N. Basov, S. J. Poon et T. Timusk, *preprint* (1995).
86. B. D. Biggs, F. S. Pierce et S. J. Poon, *Europhys. Lett.* **19**, 415 (1992).
87. C. Berger, C. Gignoux, O. Tjernberg, P. Lindqvist, F. Cyrot-Lackmann et Y. Calvayrac, *Physica B* **203**, 44 (1995).
88. K. Edagawa, N. Naito et S. Takeuchi, *Philos. Mag. B* **65**, 1011 (1992).
89. K. Wang, C. Scheidt, P. Garoche et Y. Calvayrac, *J. phys. I France* **2**, 1553 (1992).
90. Y. Honda, K. Edagawa, S. Takeuchi, A. P. Tsai et A. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 2415 (1995).
91. P. Lindqvist, C. Berger, T. Klein, P. Lanco et F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. B* **48**, 630 (1993).
92. D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Harmelin, A. Quivy et P. A. Bancel, *J. of Non-Cryst. Solids* **153&154**, 482 (1993) ; M. Quiquandon, A. Quivy, F. Faudot, N. Sâadi, Y. Calvayrac, S. Lefebvre et M. Bessière, *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, éditeurs C. Janot et R. Mosseri (World Scientific, Singapore, 1995), p. 152.
93. W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.* **35**, 295 (1926).
94. W. Hume-Rothery et G. V. Raynor, *"The Structure of Metals and Alloys"* (Inst. of Metals, London, 1954).
95. C. Kittel, *"Introduction à la physique de l'état solide"* (1958), p. 322.
96. T. B. Massalski et U. Mizutani, *Prog. Mater. Sci.* **22**, 151 (1978).
97. H. Jones, *Proc. Phys. Soc.* **49**, 250 (1937).
98. H. Jones, *J. Phys. Radium, Paris* **23**, 637 (1962).
99. A. Blandin, *"Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solutions"*, éditeur T. B. Massalski (Gordon and Breach Science Publishers, New-York Londre Paris, 1963) p.50.
100. W. A. Harrison, *"Pseudopotential in the théorie of Metals"* (Benjamin, New-York, Amsterdam, 1966).
101. J. Friedel, *Adv. Phys.* **3**, 446 (1954).
102. C. W. Krause et J. W. Morris, Jr, *Acta Metall.* **22**, 767 (1974).
103. J. Friedel, *Helv. Phys. Acta* **61**, 538 (1988).
104. H. Jones, *Proc. Roy. Soc. (Londres) A* **147**, 396 (1934).

105. G. V. Raynor, *J. Inst. Met.* **70**, 507 (1944) ; G. V. Raynor, *Progress in Metal Physics* **1**, 531 (1949).
106. A. D. I. Nicol, *Acta Cryst.* **6**, 285 (1953).
107. M. G. Bown et P. J. Brown, *Acta Cryst.* **9**, 911 (1956).
108. G. V. Raynor et M. B. Waldron, *Phil. Mag.* **40**, 198 (1949).
109. A. M. B. Douglas, *Acta Cryst.* **3**, 19 (1950).
110. S. R. Nagel et J. Tauc, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 380 (1975).
111. J.-P. Gaspard et R. Ceólin, *Solid State Commun.* **84**, 839 (1992).
112. C. Sire, *J. Phys. A Math. Gen.* **24**, 5137 (1991).
113. P. A. Bancel et P. A. Heiney, *Phys. Rev. B* **33**, 7917 (1986).
114. J. Friedel et F. Dénoyer, *C. R. Acad. Sci. Paris t.* **305**, Série II, 171 (1987).
115. A. P. Smith et N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1365 (1987).
116. V. G. Vaks, V. V. Kamysenko et G. D. Samolyuk, *Phys. Lett. A* **132**, 131 (1988).
117. T. Fujiwara, *Phys. Rev. B* **40**, 942 (1989).
118. T. Fujiwara et T. Yokokawa, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 333 (1991).
119. T. Fujiwara et H. Tsunetsugu, "*Quasicrystals : The states of the Art*"; éditeurs D. P. Di Vincenzo et P. J. Steinhart (World Sci, 1991), p. 343.
120. J. Hafner et M. Krajcí, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2321 (1992).
121. M. Krajcí, M. Windisch, J. Hafner et G. Kresse, *Phys. Rev. B* **51**, 17355 (1995).
122. J. Hafner et M. Krajcí, *Phys. Rev. B* **47**, 11795 (1993).
123. A. P. Smith, *Phys. Rev. B* **43**, 11 635 (1990).
124. C. Dong, A. Perrot, J. M. Dubois et E. Belin, *Mat. Sci. Forum* **150-151**, 403 (1994).
125. F. Hippert, R. A. Brand et J. Pelloth, *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, éditeurs C. Janot et R. Mosseri (World Scientific, Singapore, 1995), p. 464.
126. M. Kohmoto, L. P. Kadanoff et C. Tang, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1870 (1983) ; M. Kohmoto, B. Sutherland et C. Tang, *Phys. Rev. B* **35**, 1025 (1987).
127. S. Yamamoto et T. Fujiwara, *Phys. Rev. B* **51**, 8841 (1995).
128. T. Fujiwara, T. Mitsui et S. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **53**, R2910 (1996).
129. B. Passaro, C. Sire et V. G. Benza, *Phys. Rev. B* **46**, 13751 (1992).
130. H. C. Jeong et P. J. Steinhart, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1943 (1994).
131. P. Quémerais, *Colloque français sur les Quasicristaux*, livre de résumés 2, éditeur C. Janot (Grenoble – juin 1993), p. 42 ; *J. Phys I (France)* **4**, 1669 (1994).
132. C. Janot et M. de Boissieu, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1674 (1994).
133. C. Janot, *Phys. Rev. B* **53**, 181 (1996).

-
134. M. Widom, D. P. Deng et C. L. Henley, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 310 (1989).
 135. R. Mosseri et F. Bailly, *Int. J. of Mod. Phys. B* **7** 1427 (1993) ; R. Mosseri, *"Lecture on Quasicrystals"*, éditeurs F. Hippert et D. Gratias (Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1994), p. 335.
 136. F. Gálher, *Réunion thématique du GDR-CINQ : "Diffusion et défauts dans les Quasicristaux"*, (CIRM, Marseille-Luminy, 8-10 janvier 1996) ; *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, éditeurs C. Janot et R. Mosseri (World Scientific, Singapore, 1995), p. 236.
 137. G. Y. Onoda, P. J. Steinhart, D. P. Di Vincenzo et J. E. S. Socolar, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2653 (1988).
 138. V. E. Dmitrienko et S. B. Astafev, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1538 (1995).
 139. S. Roche, *Thèse de l'Université Joseph Fourier, L.E.P.E.S. en préparation.*
 140. A. Quivy, M. Quiquandon, Y. Calvayrac, F. Faudot, D. Gratias, C. Berger, R. A. Brand, V. Simonet et F. Hippert, *J. Phys. : Cond. Matter* **8**, 4223 (1996).

Chapitre II

Intermétalliques à base d'aluminium : cristaux de petites mailles et approximants

La structure électronique d'alliages cristallins, a priori non approximants, et d'approximants cristallins de Quasicristaux stables a été calculée par la méthode *ab-initio* L.M.T.O.-A.S.A. ("*Linear Muffin-Tin Orbital*" – "*Atomic Sphere Approximation*").

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux aspects caractéristiques de ces densités d'états afin de mieux comprendre les différences entre la structure électronique des cristaux à "petites mailles" (par rapport aux approximants), qui ont des propriétés électroniques d'alliages métalliques classiques, et celles des approximants (ou des Quasicristaux). La figure I-9, présentée au chapitre I, illustre bien la différence entre ces deux catégories d'alliages en ce qui concerne la conductivité électrique.

1. Présentation des alliages et du calcul

1.1. Structures cristallines des alliages

Les alliages Al-métaux de transition que nous avons étudiés peuvent être divisés en trois catégories :

- Des **cristaux à petites mailles** que l'on appellera aussi "**normaux**". Ils ont une structure relativement simple avec moins de 44 atomes par maille primitive. A priori ces alliages sont "non approximants". Leurs propriétés de transport sont celles d'alliages métalliques classiques (voir chapitre I, figure I-9).
- Deux **cristaux semi-métalliques** Al_2Ru et Ga_2Ru . Les mesures de conductivité de ces deux alliages montrent un comportement semi-conducteur avec un gap de $0,17 \text{ eV}^1$ et $0,42 \text{ eV}^2$ pour Al_2Ru et Ga_2Ru respectivement.
- Deux **approximants cristallins** des Quasicristaux stables icosaédrique AlCuFe et décagonal AlCuCo . Ces alliages ont plus de 100 atomes par maille primitive. La structure de ces alliages est modélisée mais semble assez réaliste.

Les structures cristallines de ces alliages sont détaillées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Structures cristallographiques des alliages étudiés :

Cristaux métalliques "normaux"									
Alliage [référence]	Système cristallin	Groupe d'espace	nb atomes*	Paramètres de maille (Å)	Positions atomiques				
					x	y	z		
Al ₃ Ti [Réf. a p.1023]	tetragonal	D0 ₂₂ I4/mmm	4	a = 3,84 c/a = 2,234	Ti 2a Al1 2b Al2 4d				
Al ₁₀ V [Réf. a p.1030]	cubique	Fd $\bar{3}$ m	44	a = 14,492	V 16c Al1 16d Al2 48f Al3 96g lacune 8b	500 996 055	500 125 055	500 125 026	
Al ₃ V [Réf. a p.1029]	tetragonal	D0 ₂₂ I4/mmm	4	a = 3,772 c/a = 2,202	V 2a Al1 2b Al2 4d				
Al ₁₂ Cr (**)	cubique	Al ₁₂ W Im $\bar{3}$	13	a = 7,507	Cr 2a Al 24g		184	309	
Al ₁₂ Mo [Réf. a p.926]	cubique	Al ₁₂ W Im $\bar{3}$	13	a = 7,5773	Mo 2a Al 24g		185	308	
Al ₁₂ Mn (**)	cubique	Al ₁₂ W Im $\bar{3}$	13	a = 7,47	Mn 2a Al 24g		184	309	
Al ₆ Mn [Réf. a p.912]	orthorhom- bique	D2 _h Cmcm	14	a = 7,5518 b/a = 0,8604 c/a = 1,1746	Mn 4c Al1 8e Al2 8f Al3 8g	457 324 140 317		898 284	
Al ₇ Cu ₂ Fe (phase ω) [Réf. a p.759]	tetragonal	P4/mnc	40	a = 6,336 c/a = 2,347	Fe 4e Cu 8h Al1 4e Al2 8g Al3 16i	278 165 198	088	299 134 100	
Al ₈ Mg ₃ Si ₆ Fe [Réf. a p.823]	hexagonal	P $\bar{6}$ 2m	18	a = 6,62 c/a = 1,20	Fe 1a Mg 3g Si 6i Al1 1b Al2 3f Al3 4h	444 750 403		022 231	
Al ₉ Co ₂ [Réf. b p.109]	monoclinic	P2 ₁ /c	22	a = 6,2130 b/a = 1,0124 c/a = 1,3772 β = 94,760°	Co 4e Al1 2a Al2 4e Al3 4e Al4 4e Al5 4e	264 404 089 389 216	615 962 290 193 615	333 268 231 999 042	
Al ₅ Co ₂ [Réf. a p.717]	hexagonal	D ₈ 11 P6 ₃ /mmc	28	a = 7,656 c/a = 0,9918	Co1 2d Co2 6h Al1 2a Al2 6h Al3 12k	127 470 194		942	

Al ₃ Ni [Réf. a p.949]	orthorhom- bique	DO ₂₂ Pnma	16	a = 6,5982 b/a = 1,1142 c/a = 0,7278	Ni 4c 869 945 Al1 4c 011 415 Al2 8d 174 053 856
Al ₂ Cu (phase θ) [Réf. b p.111]	tetragonal	C16 I4/mcm	6	a = 6,066 c/a = 0,8035	Cu 4a Al 8h 160
Cristaux semi-conducteurs					
Alliage [référence]	Système cristallin	Groupe d'espace	nb atomes*	Paramètres de maille (Å)	Positions atomiques x y z
Al ₂ Ru [Réf. b]	orthorhom- bique	C54 Fddd	6	a = 8,015 b/a = 0,589 c/a = 1,095	Ru 8a Al 16e 333
Ga ₂ Ru [Réf. b]	orthorhom- bique	C54 Fddd	6	a = 8,18 b/a = 0,58 c/a = 1,06	Ru 8a Ga 16e 333
Approximants quasicristallins (cristaux)					
Alliage [référence]	Système cristallin	Groupe d'espace	nb atomes*	Paramètres de maille (Å)	composition (***)
1/1 AlCuFe [Réf. d]	cubique	P2 ₁ 3	128	a = 12,30	Al ₈₀ Cu ₃₂ Fe ₁₆
AlCuCo [Réf. c]	orthorhom- bique	Cc2m	110	a = 31,885 b = 23,166 c = 4,123	Al ₆₆ Cu ₃₀ Co ₁₄

(*) Nombre d'atomes par maille primitive.

(**) Structure de Al₁₂(Mn,Cr) (Réf. [b] p. 111).

(***) Ces structures sont des **structures approximantes hypothétiques**. Elles ont une structure complexes et contiennent de nombreux sites atomiques inéquivalents (voir section I-3).

Références : [a] : Réf. 3; [b] : Réf. 4; [c] : Réf. 5,6; [d] : Réf. 7.

1.2. Calculs L.M.T.O.

Les méthodes *ab-initio* de calcul de la structure électronique permettent d'obtenir la structure électronique auto-cohérente d'un alliage périodique sans introduire de paramètres autres que les positions atomiques et la nature des atomes. Ces méthodes sont en général basées sur l'approximation de la densité fonctionnelle qui permet de traiter un système à N électrons comme un système à un électron. Une de ces méthodes la **L.M.T.O. - A.S.A.** ("*Linear Muffin-Tin Orbital*" - "*Atomic Sphere Approximation*") fut développée en 1975 par O. K. Andersen^{8,9} (voir annexe A). Elle est particulièrement bien adaptée à l'étude des systèmes périodiques compacts qui n'ont pas de gros transferts de charge inter-atomique. La L.M.T.O. a été installée au laboratoire par J.-P.

Julien et L. Magaud à partir d'un code développé par l'équipe de O. K. Andersen (M.P.I., Stuttgart)

Nous avons calculé la structure électronique des alliages cités dans le tableau II-1 par la méthode L.M.T.O. - A.S.A. Dans le cadre de l'approximation A.S.A. il est nécessaire de fixer le rayon des sphères de chaque atome de façon à ce que la somme des volumes des sphères soit égale au volume de l'alliage (voir annexe A). Ces rayons (tableau II-2) sont choisis afin d'avoir un recouvrement entre deux sphères voisines le plus faible possible pour éviter des erreurs dues à l'A.S.A. Ici, il est toujours inférieur à 35% du rayon atomique moyen, ce qui est correct.⁹ D'ailleurs nous avons constaté qu'une forte variation de ces rayons (variation de 10%) ne modifie pas la densité d'états totale des alliages étudiés. Enfin, les calculs de la densité d'états se font dans la première zone de Brillouin (méthode des tétraèdres¹⁰). Le nombre de points k dans la première zone de Brillouin utilisée pour ce calcul doit être suffisamment grand afin qu'une forte augmentation de celui-ci ne modifie par la structure électronique.

Pour étudier les effets dus à l'hybridation sp-d, il est possible de supprimer les termes de couplage sp-d dans le Hamiltonien L.M.T.O., en annulant les facteurs de structures correspondants (voir annexe A § A-3c et Réf. 23). Cela nous permet de calculer la densité d'états sans prendre en compte l'hybridation sp-d, mais en utilisant le potentiel auto-cohérent calculé exactement (avec le Hamiltonien complet).

- *Calculs en spins polarisés*

Les calculs auto-cohérents de la structure électronique effectués en spins polarisés montrent l'absence de moment magnétique de bandes dans les alliages étudiés. Cela était attendu car expérimentalement, les alliages Al_3Ti , Al_3V , $Al_{10}V$, Al_6Mn , Al_9Co_2 et Al_3Ni sont paramagnétiques.¹¹ Dans la suite de ce rapport nous présenterons donc les structures électroniques auto-cohérentes calculées en spins non polarisés (cas paramagnétique).

- *Propriétés de cohésion*

La L.M.T.O. étant une méthode de calcul auto-cohérente de l'énergie totale, il est possible de calculer certaines propriétés de cohésion des alliages (voir annexe A § A-3e). Dans l'approximation muffin-tin, il n'est

Tableau II-2 : Paramètres de calculs L.M.T.O. :

Alliage	Nb de points k dans la 1 ^{ère} zone de Brillouin	Rayons des sphères muffin-tin (Å)
Al (c.f.c.)	1728	$R_{Al} = 1,57$
Al_3Ti	1728	$R_{Al} = 1,55, R_{Ti} = 1,59$
$Al_{10}V$	17576	$R_{Al1} = 1,77, R_{Al3} = 1,53, R_{Al3} = 1,60, R_{lacune} = 1,45$
Al_3V	1728	$R_{Al} = 1,57, R_V = 1,50$
$Al_{12}Cr$	1000	$R_{Al} = 1,58, R_{Cr} = 1,46$
$Al_{12}Mo$	1000	$R_{Al} = R_{Mo} = 1,59$
$Al_{12}Mn$	1000	$R_{Al} = 1,57, R_{Mn} = 1,50$
Al_6Mn	552	$R_{Al} = 1,57, R_{Mn} = 1,41$
Al_7Cu_2Fe	384	$R_{Al} = 1,55, R_{Cu} = 1,48, R_{Fe} = 1,39$
$Al_8Mg_3Si_6Fe$	1728	$R_{Al} = 1,58, R_{Mg} = 1,77, R_{Si} = 1,52, R_{Fe} = 1,38$
Al_9Co_2	512	$R_{Al} = 1,56, R_{Co} = 1,41$
Al_5Co_2	1000	$R_{Al} = 1,52, R_{Co} = 1,40$
Al_3Ni	512	$R_{Al} = 1,55, R_{Ni} = 1,40$
Al_2Cu	1000	$R_{Al} = 1,58, R_{Cu} = 1,42$
Al_2Ru	640	$R_{Al} = 1,52, R_{Ru} = 1,43$
Ga_2Ru	640	$R_{Ga} = 1,53, R_{Ru} = 1,43$
1/1 AlCuFe	125	$R_{Al} = 1,53$ ou $1,58$ $R_{Cu} = 1,42, R_{Fe} = 1,38$
AlCuCo	360	$R_{Al} = 1,55$ ou $1,40$ $R_{Cu} = 1,40, R_{Co} = 1,35, R_{lacune} = 1,68$

malheureusement possible que de comparer l'énergie totale de structures se déduisant les unes des autres par une compression ou une dilatation isotrope.

Sur la figure II-3, quatre exemples de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille sont présentés. Nous avons ainsi calculé l'énergie de cohésion, le paramètre de maille et le module de compressibilité des cristaux à petites mailles étudiés (tableau I-4).

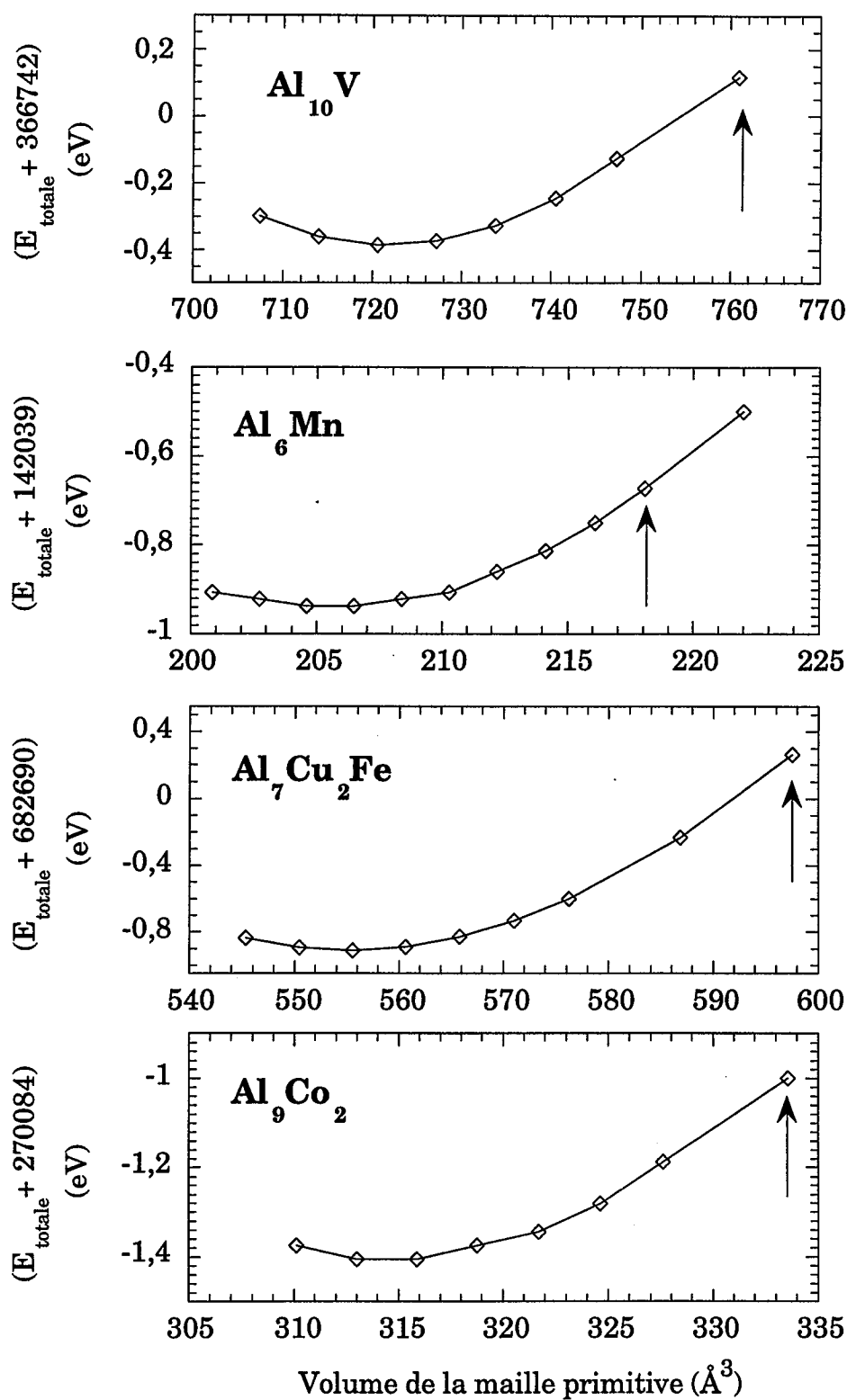


Figure II-3 : *Energie totale calculée en fonction du volume de la maille primitive (la flèche indique le volume de la maille expérimentale).*

Les paramètres de maille calculés sont très proches des valeurs expérimentales. L'énergie de cohésion (enthalpie de formation) est la différence entre l'énergie totale de l'alliage et la somme des énergies de chaque élément pur le constituant (avec le bon coefficient de multiplicité) (annexe A). Les énergies ainsi calculées ont le même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales, mais l'accord calcul / expérience n'est pas très bon. Cela n'est

Tableau II-4 : Paramètres de cohésion calculés et expérimentaux (exp.) :

Paramètre de maille : $a_{\text{calculé}}$ et $\Delta a = (a_{\text{calculé}} - a_{\text{exp}}) / a_{\text{exp}}$; module de compressibilité et énergie de cohésion (valeurs expérimentales à 298 K).

(Les formules utilisées pour ces calculs sont donnée dans l'annexe A)

Alliage	Paramètre de maille		Module de compressibilité (GPa)		Energie de Formation (eV / atome)	
	$a_{\text{calculé}}$ (Å)	Δa (%)	$B_{\text{calculé}}$	$B_{\text{exp.}}$	$E_{\text{calculée}}$	$E_{\text{exp.}}$
Al (c.f.c.)	3,987	- 1,5	86 (a)	85,2 (c)	-----	-----
Al ₃ Ti	3,797 (b)	- 1,1	113 (b)	105,6 (d)	- 0,35 (b)	- 0,38 (e)
Al ₁₀ V	14,240	- 1,7	96		- 0,12	
Al ₃ V	3,723	- 1,3	139		- 0,30	- 0,29 (e)
Al ₁₂ Cr	7,393	- 1,5	105		- 0,06	
Al ₁₂ Mo	7,474	- 1,4	109		- 0,13	- 0,16 (e)
Al ₁₂ Mn	7,357	- 1,5	107		- 0,11	
Al ₆ Mn	7,408	- 1,9	121		- 0,24	- 0,16 (f)
Al ₇ Cu ₂ Fe	6,185	- 2,4	132		- 0,37	- 0,25 (h)
Al ₈ Mg ₃ Si ₆ Fe	6,507	- 1,7	094		- 0,26	
Al ₉ Co ₂	6,089	- 2,0	108		- 0,46	- 0,31 (e)
Al ₅ Co ₂	7,524	- 1,7	153		- 0,69	- 0,43 (e)
Al ₃ Ni	6,481	- 1,8	132		- 0,56	- 0,39 (e)
Al ₂ Cu	5,915	- 2,5	124	105 (g)	- 0,28	- 0,16 (h)
Al ₂ Ru	8,015	0,0	190			
Ga ₂ Ru	8,02	- 0,2	186			

Valeurs théoriques : (a) d'après Réf. 9 $B_{\text{calculé}} = 89,8$ GPa ;

(b) d'après Réf. 12 : $a_{\text{calculée}} = 3,811$ Å, $B_{\text{calculée}} = 110$ GPa, $E_{\text{calculée}} = 0,42$ eV / atome.

Valeurs expérimentales : (c) Réf. 13; (d) Réf. 14; (e) à 298 K et (f) à 600 K, Réf. 15;

(g) Réf. 16 ; (h) Réf. 17.

pas surprenant car les calculs en L.D.A. induisent des erreurs importantes sur l'énergie totale. De plus, l'approximation muffin-tin le potentiel a la symétrie sphérique dans les sphères de Wigner-Seitz de chaque atome. Cette approximation ne permet pas de rendre compte correctement des contributions dues aux arrangements locaux.

1.3. Caractère métallique des alliages

Selon la façon dont se répartissent les électrons des couches externes des atomes, l'alliage a un caractère métallique, covalent ou ionique. Dans les systèmes considérés ici la coordinence de chaque atome est élevée. On ne s'attend donc pas à obtenir des systèmes covalents qui s'observent plutôt pour des structures ouvertes. L'analyse du transfert de charge permet alors de discuter le caractère métallique ou ionique.

Les transferts de charge entre les sphères atomiques et entre les différentes orbitales muffin-tin d'un même atome sont donnés dans le tableau I-5. Ces transferts de charge ne sont pas exactement des transferts de charges entre atomes et entre orbitales. En effet, les transferts entre les sphères atomiques calculées par la L.M.T.O. dépendent du choix des rayons des sphères atomiques. En outre, les orbitales muffin-tin ont la symétrie des orbitales atomiques uniquement dans la sphère muffin-tin. Quelques commentaires qualitatifs peuvent malgré tout être donnés à partir de ces résultats.

Le transfert entre sphères atomiques est très faible (inférieur à 0.02 électron par atome dans la plupart des alliages étudiés). Comme il a été dit précédemment, ce transfert dépend du rapport entre les rayons des sphères muffin-tin que nous avons choisis. Cependant dans notre calcul, ces rapports sont très proches des rapports entre les rayons covalents des atomes ; ainsi le faible transfert de charge entre sphères muffin-tin correspond bien à un faible transfert de charge entre atomes.

Le transfert de charge entre deux orbitales d'un même atome est faible et semble indépendant de la structure cristalline. En effet, le nombre d'électrons sur les orbitales s, p et d de chaque atome est très proche de celui des éléments purs (voir par exemple les calculs par la méthode A.P.W. Réf. 18). Dans le cas des métaux de transition, il y a un faible transfert de charge sur l'orbitale d. Ce transfert est positif ou négatif selon les atomes, mais il reste inférieur à 0,8 électron par atome. Remarquons aussi la présence de quelques électrons ayant la symétrie d sur les sites d'Al. Ces électrons ne sont pas à proprement parler

des électrons d d'aluminium. Cependant le développement de la queue des orbitales p d'un atome d'Al sur les orbitales atomiques des atomes voisins nécessite la présence d'harmoniques sphériques d sur ces voisins.⁹

Ces remarques permettent de conclure que les alliages étudiés ont un caractère essentiellement métallique.

Tableau I-5 : Répartition des électrons :*(Δe^- : transfert de charge par rapport à un atome isolé)*

Alliage	Atome	Nombres d'électrons sur les orbitale (e^- /atome)			Transfert de charge (e^- /atome) Δe^-
		s	p	d	
Al (c.f.c.)	Al	1,14	1,45	0,41	0,00
Al ₃ Ti	Ti	0,49	0,71	2,81	0,01
	Al	1,10	1,55	0,34	- 0,00
Al ₁₀ V	V	0,45	0,60	3,73	- 0,22
	Al	1,12	1,53	0,37	0,00
	lacune	0,17	0,15	0,04	0,36
Al ₃ V	V	0,42	0,56	3,70	- 0,32
	Al	1,08	1,62	0,41	0,10
Al ₁₂ Cr	Cr	0,48	0,64	4,77	- 0,11
	Al	1,12	1,51	0,38	0,01
Al ₁₂ Mo	Mo	0,53	0,68	4,74	- 0,05
	Al	1,12	1,50	0,38	0,00
Al ₁₂ Mn	Mn	0,52	0,67	5,81	0,00
	Al	1,11	1,51	0,38	0,00
Al ₆ Mn	Mn	0,51	0,66	5,77	- 0,06
	Al	1,11	1,50	0,41	0,01
Al ₇ Cu ₂ Fe	Fe	0,56	0,73	6,78	0,07
	Cu	0,79	0,91	9,48	0,18
	Al	1,08	1,47	0,39	- 0,06
Al ₈ Mg ₃ Si ₆ Fe	Fe	0,54	0,74	6,78	0,06
	Mg	0,81	0,95	0,42	0,18
	Si	1,42	2,13	0,38	- 0,07
	Al	1,12	1,46	0,40	- 0,02
Al ₉ Co ₂	Co *	0,62	0,78	7,74	0,14
	Al	1,09	1,47	0,40	- 0,03
Al ₅ Co ₂	Co	0,60	0,73	7,77	0,13
	Al	1,03	1,51	0,41	- 0,05
Al ₃ Ni	Ni	0,68	0,81	8,63	0,12
	Al	1,08	1,48	0,40	- 0,04
Al ₂ Cu	Cu	0,75	0,88	9,44	0,07
	Al	1,13	1,44	0,39	- 0,04
Al ₂ Ru	Ru	0,44	0,59	6,62	-0,34
	Al	1,04	1,60	0,52	0,16
Ga ₂ Ru	Ru	0,52	0,76	6,92	0,20
	Ga	1,16	1,41	0,33	- 0,10

Pour les atomes d'Al les valeurs de ce tableau sont les moyennes sur les différents sites d'Al.

(*) moyenne sur les sites Co1 et Co2.

2. Les cristaux à petites mailles

Dans cette section, nous présentons les densités d'états électroniques des métaux cristallins "normaux" : Al_3Ti , Al_3V , Al_{10}V , Al_{12}Cr , Al_{12}Mo , Al_{12}Mn , Al_6Mn , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_9Co_2 , Al_5Co_2 , Al_3Ni et Al_2Cu et des semi-métaux Al_2Ru et Ga_2Ru (§ 2.1). L'origine du pseudogap dans la densité d'états est discutée au § 2.2 et la structure fine observée dans Al_{10}V est discutée au § 2.3.

2.1. Densité d'états

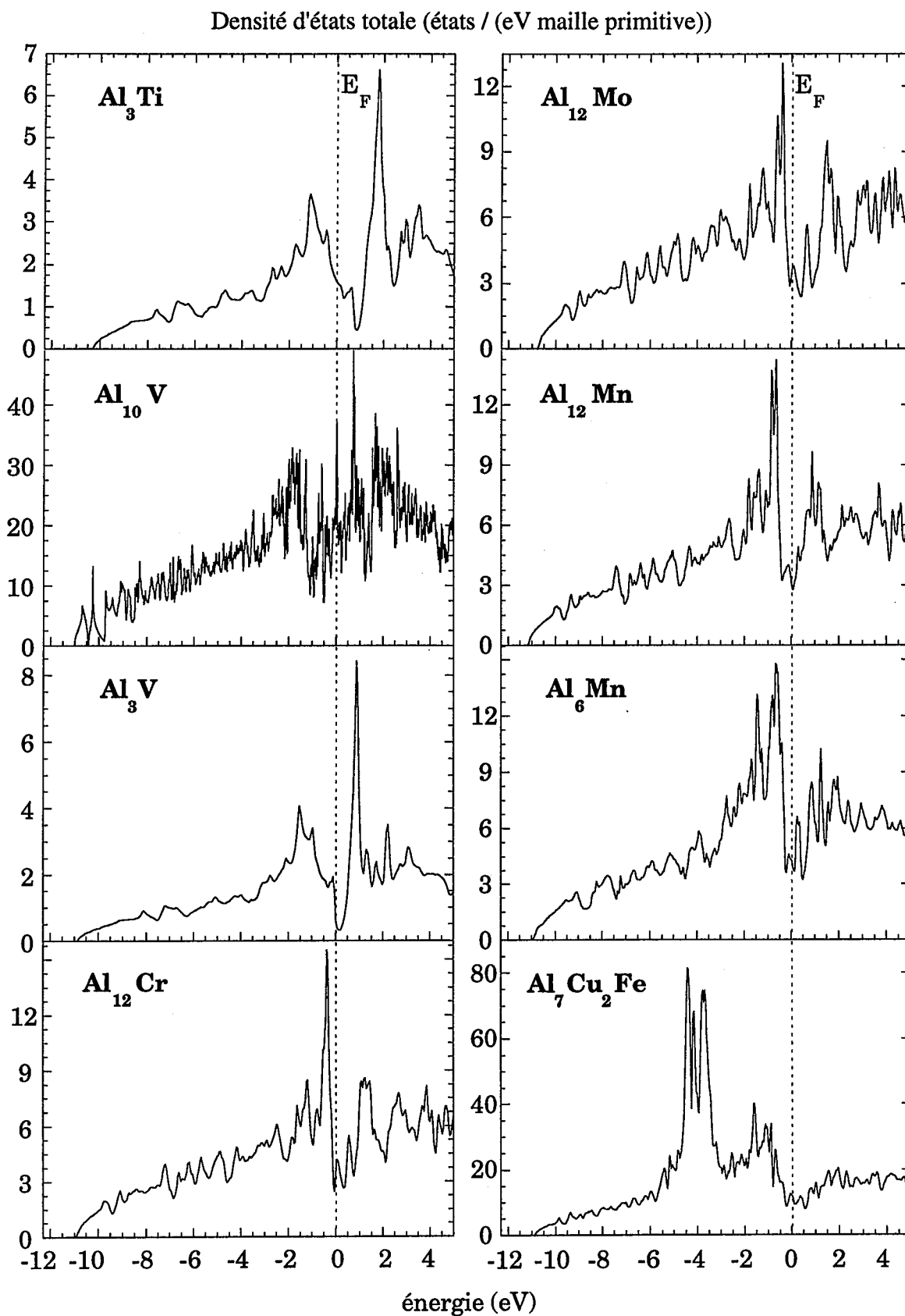
a) Aspects généraux de la densité d'états totale des systèmes métalliques

Les alliages étudiés ont des structures atomiques très différentes les unes des autres et appartiennent à différentes familles cristallines : cubique, quadratique, hexagonale et monoclinique. Cependant leur densités d'états totales se ressemblent et il est possible de dégager quelques propriétés générales qui sont indépendantes de la famille cristalline. Bien entendu, la densité d'états dépend de la structure cristalline, mais cette dépendance est complexe et son étude nécessiterait une analyse plus fine qu'une simple comparaison entre familles cristallines (cubique, orthorhombique, quadratique...).

Sur la figure II-6, sont reportées les densités d'états totale de la plupart des alliages étudiés. La densité d'états totale est en fait la somme des densités d'états 3s, 3p et 3d de Al, Si et Mg ; 4s, 4p et 4d de Ga ; 4s, 4p et 3d de MT (MT = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) ; 4s, 4p, 3d de Cu ; et 5s, 5p et 4d de Mo et Ru.

• Niveau de Fermi E_F et bas de bande

Les énergies au niveau de Fermi (E_F), calculées à partir du bas de la bande 3s de l'Al sont proches du niveau de Fermi de l'aluminium ($E_F = 12,1 \text{ eV}$) (tableau II-7). A faible énergie ($-12 \text{ eV} < E < -5 \text{ eV}$), la principale contribution à la densité d'états totale provient des états 3s de l'Al. Dans cette gamme d'énergie on observe pour la plupart des alliages, une densité d'états totale presque parabolique, correspondant à des électrons libres ou presque libres.



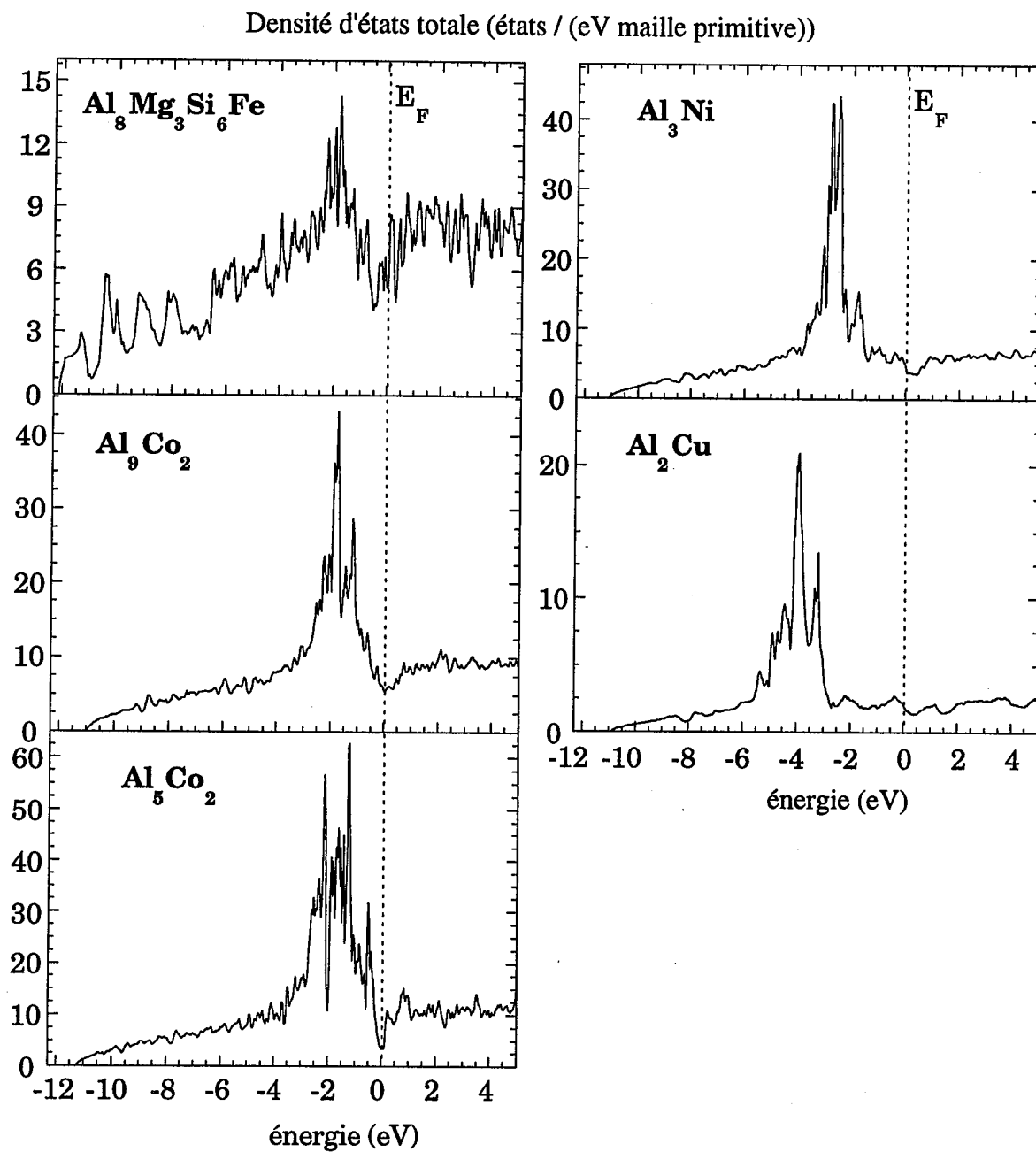


Figure II-6 : Densités d'états totales (L.M.T.O.)

Tableau II-7 : Résultats L.M.T.O. :

Alliages	E_F (eV)	$n(E_F)$ (états/eV. atome)	$n_{MT}(E_F)$		$n_{Al}(E_F)$	
			(états/eV. atomes de MT)	(% of $n(E_F)$)	(états/eV. atomes de Al)	(% of $n(E_F)$)
Al (c.f.c.)	12.1	0.30	———	———	0.30	100
Al ₃ Ti	10.3	0.40	1.02	64	0.19	36
Al ₁₀ V	11.0	0.5 (*)	1.6 (*)	30 (*)	0.4 (*)	70 (*)
Al ₃ V	10.9	0.13	0.44	84	0.03	16
Al ₁₂ Cr	10.9	0.31	0.89	22	0.26	78
Al ₁₂ Mo	10.7	0.25	0.55	17	0.22	83
Al ₁₂ Mn	11.1	0.24	0.87	28	0.19	72
Al ₆ Mn	10.9	0.31	1.04	48	0.19	52
Al ₇ Cu ₂ Fe	10.9	0.29	0.72	25	0.24	58
Al ₈ Mg ₃ Si ₆ Fe	12.1	0.28	1.31	26	0.32	51
Al ₉ Co ₂	11.0	0.25	0.41	30	0.21	70
Al ₅ Co ₂	11.2	0.13	0.29	63	0.07	37
Al ₃ Ni	11.1	0.28	0.28	25	0.28	75
Al ₂ Cu	11.1	0.35	———	———	0.36	68

(*) Ces valeurs ne sont pas très réalistes. En effet dans Al₁₀V, E_F est dans un pic fin ce qui semble défavorable énergétiquement. Or la DOS de Al₁₀V étant piquée ; un petit écart en composition par rapport à la stoechiométrie semble suffisant pour que E_F ne soit pas dans le pic.

La similitude des densités d'états calculées avec celle de l'Al n'est pas surprenante compte tenu du caractère métallique de ces alliages et de la forte proportion d'Al. Cependant au voisinage de E_F , la densité d'états totale des alliages Al-MT est très différente de celle de l'Al pur.

• Rôle des états électroniques d

Au voisinage du niveau de Fermi nous observons le pic 3d des métaux de transition (Ti, V, Cr, Mn, Mo, Fe, Co, ou Ni). Ce pic d est très proche de E_F , et la densité partielle d des métaux de transition contribue fortement à la densité d'états totale à E_F (de 20% à 80% selon les alliages, voir tableau II-7). Dans

$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ et Al_2Cu , le pic 3d de Cu se situe au milieu de la bande sp (vers $E = -4$ eV), et les orbitales 3d du Cu ont une influence négligeable au niveau de Fermi.

- *Pseudogap au niveau de Fermi*

Dans tous les alliages étudiés, exceptés Al_3Ni et Al_2Cu , la densité d'états totale est caractérisée par la présence d'un creusement important au voisinage de E_F . Ce creusement dans la densité d'états totale, appelé **pseudogap**, est généralement attribué à la diffraction des électrons de conduction par certains plans de Bragg associés à des pics de diffraction intenses (voir chapitre I et § II-2.2 de ce chapitre). La largeur du pseudogap varie entre 0,4 et 1 eV selon les alliages. Sa profondeur varie beaucoup en fonction de l'alliage : dans certains cas tels que Al_3V et Al_5Co_2 , la densité d'états au niveau de Fermi est environ 1/3 de celle de l'Al pur ; alors que dans les autres cas, elle reste proche ou légèrement inférieure à celle de l'Al pur (la DOS de Al pur c.f.c. est présentée figure II-8).

En conclusion des ces remarques préliminaires, il convient de noter que la densité d'états des alliages de Hume-Rothery étudiés est proche de celle de l'Al pur pour des énergies éloignées du niveau de Fermi. Par contre au voisinage du niveau de Fermi, la densité d'états diffère fortement de celle de Al pur du fait de la présence d'un pseudogap marqué et de l'importance de la bande des états 3d provenant des métaux de transition.

b) Densité d'états locales et partielles des systèmes métalliques

La densité d'états locale sur un site atomique donné dépend de l'environnement de ce site. Il faut donc pour chaque alliage distinguer les sites atomiques inéquivalents. L'étude de la densité d'états locale permet, entre autre, de discuter la stabilité locale d'un atome dans l'alliage ou de comparer plusieurs environnements locaux entre différents alliages. Une telle étude a été menée dans le cas de l'alliage Al_6Mn en comparaison avec les densités d'états expérimentales d'une phase i-AlMn (voir Réf. 19).

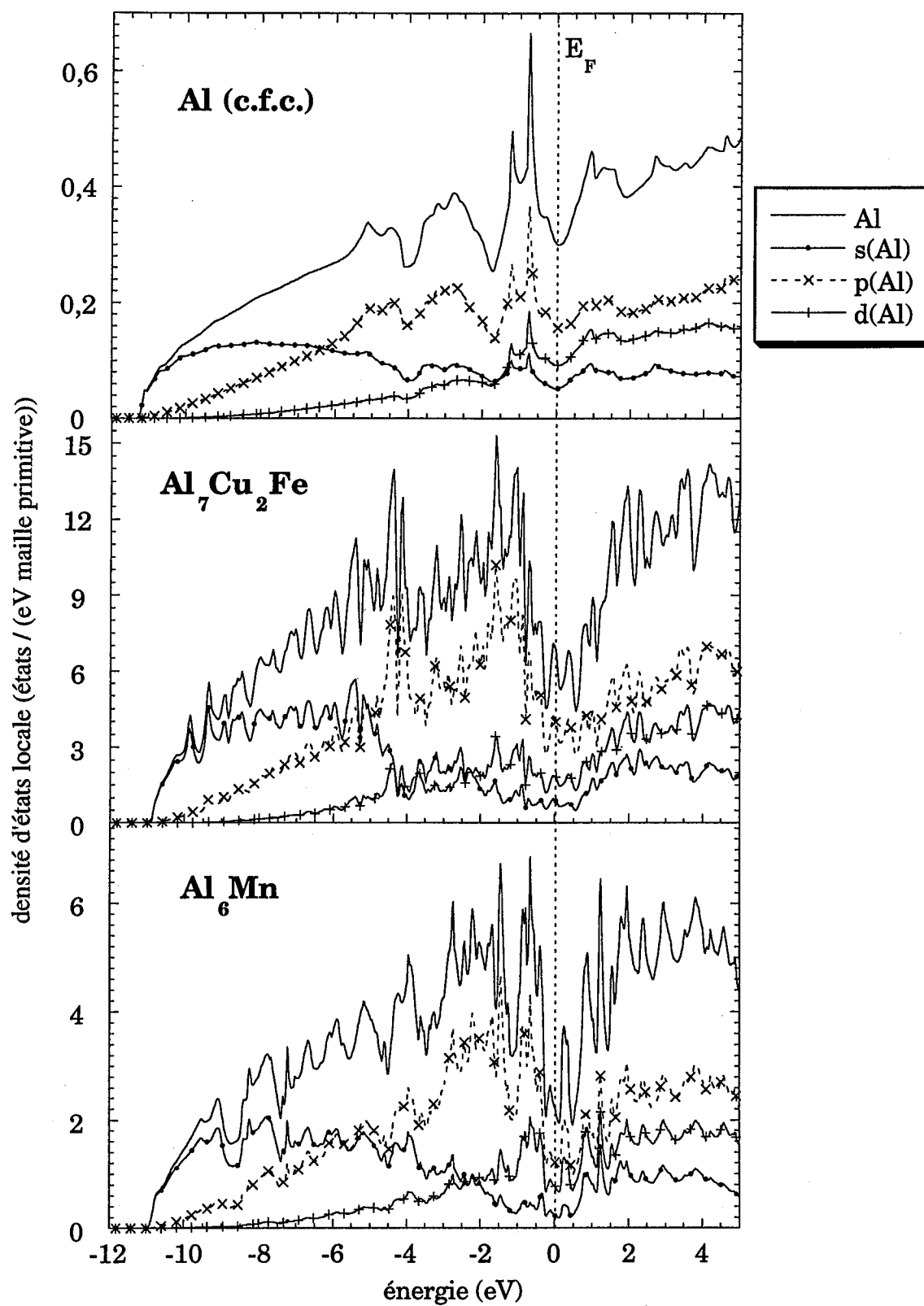


Figure II-8 : Densités d'états locales et partielles sur les sites d'Al dans les alliages : Al(c.f.c.) , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ et Al_6Mn .

- *Densité d'états des Al : "électrons presque libres"*

Tous les alliages étudiés ont des densités locales sur les Al qui sont comparables. A titre d'exemple nous présentons sur la figure II-8 les cas de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ et Al_6Mn . La contribution principale de la densité d'états locale sur les sites d'Al provient des états 3s et 3p des Al. La bande 3s se situe en bas de bande (à des énergies inférieures à -4 eV sous E_F), et est très proche de celle de l'Al pur. La bande 3p est plus proche E_F ($E > -4$ eV). Le pseudogap au niveau de Fermi est très marqué dans cette bande.

Il est intéressant de remarquer que la DOS locale 3d sur les sites de Al n'est pas négligeable. Dans tous les alliages que nous avons étudiés cette densité d'états d-Al contient environ 0,4 électrons, ce qui est tout à fait comparable au calcul de l'Al pur (tableau I-5). Ces états ne correspondent pas à des états électrons d des Al, mais sont nécessaires pour développer correctement les orbitales muffin-tin sur les orbitales atomiques.⁹

Considérons maintenant la densité d'états locale sur les sites de d'Al (3s+3p+3d) (figures II-8). Cette bande est très proche de la bande d'électrons presque libres de l'Al. La principale différence étant la présence des creusements dans la densité d'états plus marqués que dans l'Al en particulier au voisinage de E_F .

- *Densité d'états des métaux de transition : "bande d'électrons d localisés"*

Sur les sites de métaux de transition, les partielles 3s et 3p sont négligeables devant la partielle 3d. Les densités d'états 3d des métaux de transition de certains alliages sont présentées sur la figure II-9. Schématiquement, il est possible de les caractériser par deux paramètres : la position de pic principal (E_d) et la largeur de la DOS d (Γ).

Pour la plupart des métaux de transition, l'énergie E_d est proche de E_F . En particulier, les MT du milieu de la série d (Cr, Mo, Mn et Fe) sont tels que $|E_d - E_F| < 1$ eV. Cela s'accompagne d'une forte contribution de la densité d'états partielle d(MT) à la densité d'états totale (tableau II-7). Dans $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ et Al_2Cu , le pic d du cuivre est situé environ à -4 eV sous E_F , ce qui permet de négliger l'effet du cuivre au niveau de Fermi.

L'examen des DOS montre que Γ varie entre ~ 2 et ~ 4 eV selon le métal de transition et l'alliage. L'origine de cet étalement peut être soit l'hybridation sp-d (état lié virtuel), soit le recouvrement entre les orbitales d des métaux de transition (formation d'une bande d).

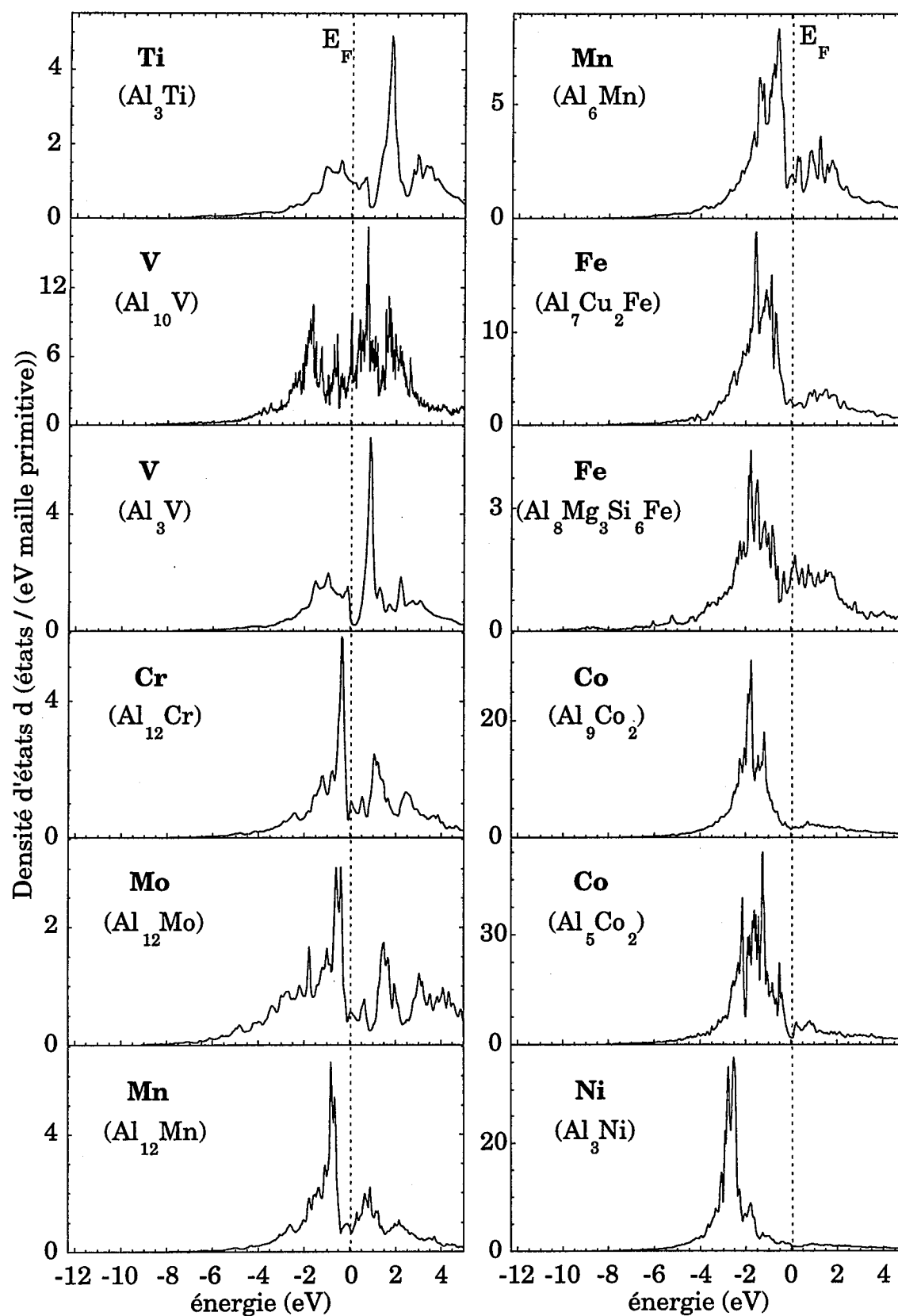


Figure II-9 : Densités d'états locales partielles d des métaux de transition.

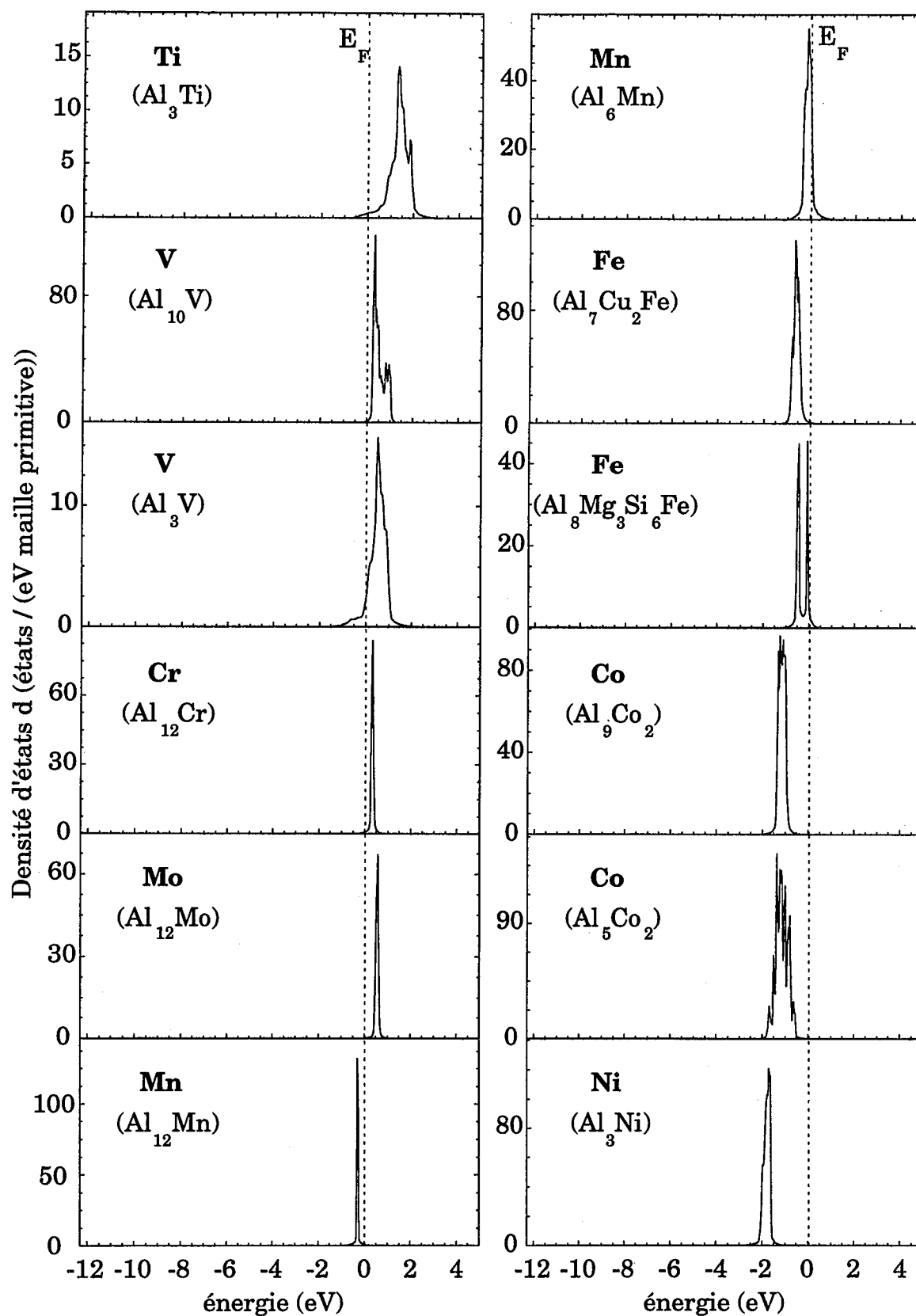


Figure II-10 : DOS partielles d des métaux de transition sans hybridation sp-d.

Comme ces MT ne sont jamais premiers voisins on s'attend à ce que le recouvrement entre orbitales d-d soit faible et donc que l'étalement de la DOS d soit dû à l'hybridation sp-d. Nous avons calculé la DOS d en supprimant les termes d'hybridation sp-d dans le Hamiltonien mais en conservant les termes d-d et sp-sp (voir § II-1.2, et annexe A-3c). Ces résultats, présentés figure II-10, confirment que l'effet du recouvrement entre orbitales d est très faible. De plus, ils montrent que l'effet du champ cristallin est faible et donc que les orbitales d de chaque MT sont presque dégénérées (sauf pour $\text{Al}_8\text{Mg}_3\text{Si}_6\text{Fe}$).

- *Hybridation sp-d*

Malgré le faible transfert de charge entre atome, il y a une forte hybridation sp-d entre les orbitales atomiques des Al et des MT. Cela se traduit par un étalement important de la bande d des MT et par la présence de pics analogues et aux mêmes énergies dans les bandes p(Al) et d(MT).

L'hybridation s(Al) - d(MT $\neq$ Cu) est faible car ces états n'ont pas les mêmes énergies. En revanche, dans $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ et Al_2Cu l'hybridation s(Al) - d(Cu) repousse les états 3s(Al) vers les basses énergies ce qui crée un large pseudogap dans la densité d'états s(Al) sous le niveau de Fermi.

c) Comparaison avec des résultats expérimentaux de photoémission

Les densités d'états calculées de plusieurs alliages étudiés ont été comparées avec des résultats d'expériences de photoémission (décrites au chapitre I). Ces comparaisons ont été réalisées en collaboration avec Esther Belin (Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement, Paris), qui a effectué les investigations expérimentales. Nous avons ainsi étudié les alliages Al_6Mn ¹⁸, $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ ²⁰, Al_5Co_2 ²¹ et Al_2Cu ²⁰. Dans ce manuscrit nous ne détaillons pas l'ensemble de ce travail de confrontation théorie/expérience, mais nous en rappelons très brièvement les principaux résultats communs à tous les alliages ainsi étudiés.

De façon générale, il existe un très bon accord entre les densités d'états calculées et expérimentales. En particulier la position et la largeur des pics des métaux de transition et des principales structures de la densité d'états sont analogues. De plus, le creusement de la densité d'états de conduction au niveau de Fermi est aussi mesuré dans les partielles p Al. Enfin, la forte hybridation sp-d est aussi observée expérimentalement et semble jouer un rôle important dans la stabilité des alliages.

d) Les cristaux "quasi" semi-conducteurs Al_2Ru et Ga_2Ru

Parmi les alliages Al – Métaux de transition que nous avons étudiés, Al_2Ru et Ga_2Ru sont très particuliers car expérimentalement ils sont semi-conducteurs. Ils ne peuvent donc pas être considérés comme des alliages de Hume-Rothery. Cependant leurs constituants ont une faible différence de rayon et d'électronégativité, ce qui permet de supposer que l'énergie électronique de bande joue un rôle important dans leur stabilité. En outre, le transfert de charge inter-atomique est très faible (tableau II-5).

Les densités d'états de Al_2Ru et Ga_2Ru calculées en L.M.T.O. sont présentées sur la figure II-11. Ces calculs prédisent la présence d'un pseudogap très important au niveau de Fermi. La densité d'états au minimum du pseudogap est extrêmement faible : $2,3 \cdot 10^{-4}$ états/(eV maille primitive) pour Al_2Ru et $1,5 \cdot 10^{-4}$ états/(eV maille primitive) pour Ga_2Ru . La structure de bande (figure II-12) montre que cette faible densité d'états au niveau de Fermi provient du recouvrement entre le maximum de la bande de valence situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction situé entre Γ et Y. D'après ce calcul Al_2Ru et Ga_2Ru sont donc des semi-métaux.

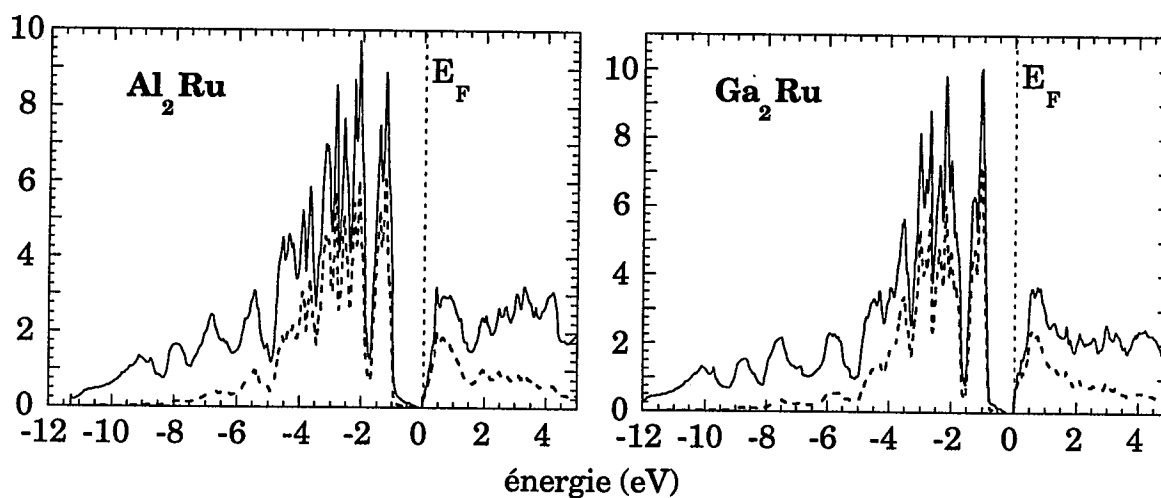


Figure II-11 : Densités d'états (L.M.T.O.) (états / (eV maille primitive)) dans Al_2Ru et Ga_2Ru : (—) DOS totale, (---) DOS d(Ru).

Le détail de la densité d'état totale suggère la présence d'un "quasi-gap" au niveau de Fermi. La largeur de ce quasi-gap est de 0,14 eV et 0,23 eV pour Al_2Ru et Ga_2Ru respectivement. Ces valeurs semblent correspondre au gap

semi-conducteur observés expérimentalement par des mesures de conductivité. La largeur de ces gaps expérimentaux est 0,17 eV et 0,42 eV pour Al_2Ru ¹ et Ga_2Ru ² respectivement. La différence entre la largeur des quasi-gaps calculés et expérimentaux n'est pas surprenante car l'utilisation de l'approximation de la densité locale (L.D.A.) lors du calcul L.M.T.O. introduit généralement une erreur par défaut dans la détermination des gaps.^{22,23}

L'observation des partielles au voisinage du quasi-gap, nous montre que les états de valence et de conduction proches de E_F sont essentiellement p(Al) et d(Ru). En outre, ces états sont fortement couplés entre eux.

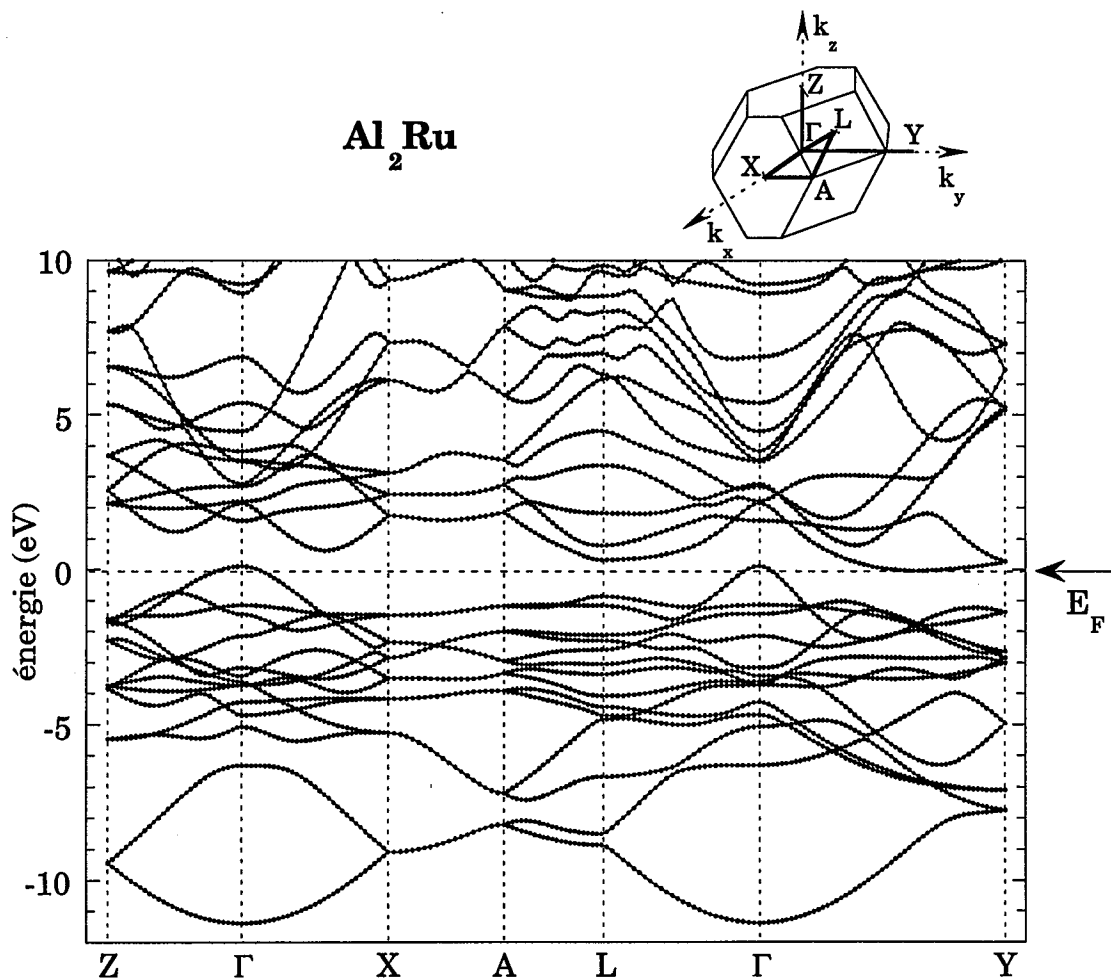


Figure II-12 : Structure de bandes dans Al_2Ru :

Energies des bandes en fonction du vecteur d'onde (les points indiquent les énergies calculées). En insert : première zone de Brillouin de Al_2Ru . (La structure de bandes de Ga_2Ru est très proche de celle-ci, Réf. 24.)

2.2. Origine du pseudogap

Dans cette section, nous analysons qualitativement l'origine du pseudo-potentiel qui diffuse les électrons de conduction sp (figure II-13) et forme les creusements (pseudogaps) dans la densité d'états.

Pour cela nous rappellerons l'effet de la diffraction par les plans de Bragg sur les électrons de conduction (électrons sp dans nos alliages), puis nous étudierons le rôle des états d dans les calculs *ab-initio*. Cela nous permettra de discuter l'origine du pseudo-potentiel qui diffuse les électrons de conduction.

a) Diffraction des électrons de conduction par les plans de Bragg

La diffraction des électrons libres par les plans de Bragg du réseau cristallin conduit à la formation d'états liants et anti-liants dans la bande de conduction (chapitre I). Dans l'approximation du modèle à deux bandes la composante du potentiel associée à un plan de Bragg $V_{\text{Bragg}}(\mathbf{K}_i)$ couple les états $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k} - \mathbf{K}_i\rangle$ en formant des états liants et anti-liants ($\mathbf{K}_i$ étant le vecteur du réseau réciproque associé au plan de Bragg considéré). L'effet du couplage est fort lorsque les énergies des états $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k} - \mathbf{K}_i\rangle$ sont proches, c'est à dire lorsque :

$$E^0(\mathbf{k}) \approx E^0(\mathbf{k} - \mathbf{K}_i) \approx E^0(\mathbf{K}_i/2) \quad (E^0 \text{ est l'énergie des électrons libres})$$

Ainsi, il y a formation d'états liants et anti-liants autour du plan de Bragg considéré et creusement de la densité d'états de conduction en $E^0(\mathbf{K}_i/2)$. On s'attend donc à un creusement de la densité d'états de conduction (électrons sp) pour toutes les énergies $E^0(\mathbf{K}_i/2)$ associées à une tache intense du diagramme de diffraction ($V_{\text{Bragg}}(\mathbf{K}_i)$ fort).

A trois dimensions et dans la limite des potentiels faibles, le minimum de la densité d'états est situé à l'énergie $E^0(\mathbf{K}_p/2) + V_{\text{Bragg}}(\mathbf{K}_i)$ ($V_{\text{Bragg}}(\mathbf{K}_i) \ll E^0(\mathbf{K}_p/2)$) (Réf. 25, p. 171).

Les densités d'états sp calculés en L.M.T.O. (Figures II-13) présentent bien des creusements, qu'ils devraient donc être possible d'indexer en fonction des tâches intenses de diffraction. Dans le cas de Al_3Ti et Al_3V cette indexation est possible. Sur la densité d'états sp de Al_3Ti nous avons indiqué

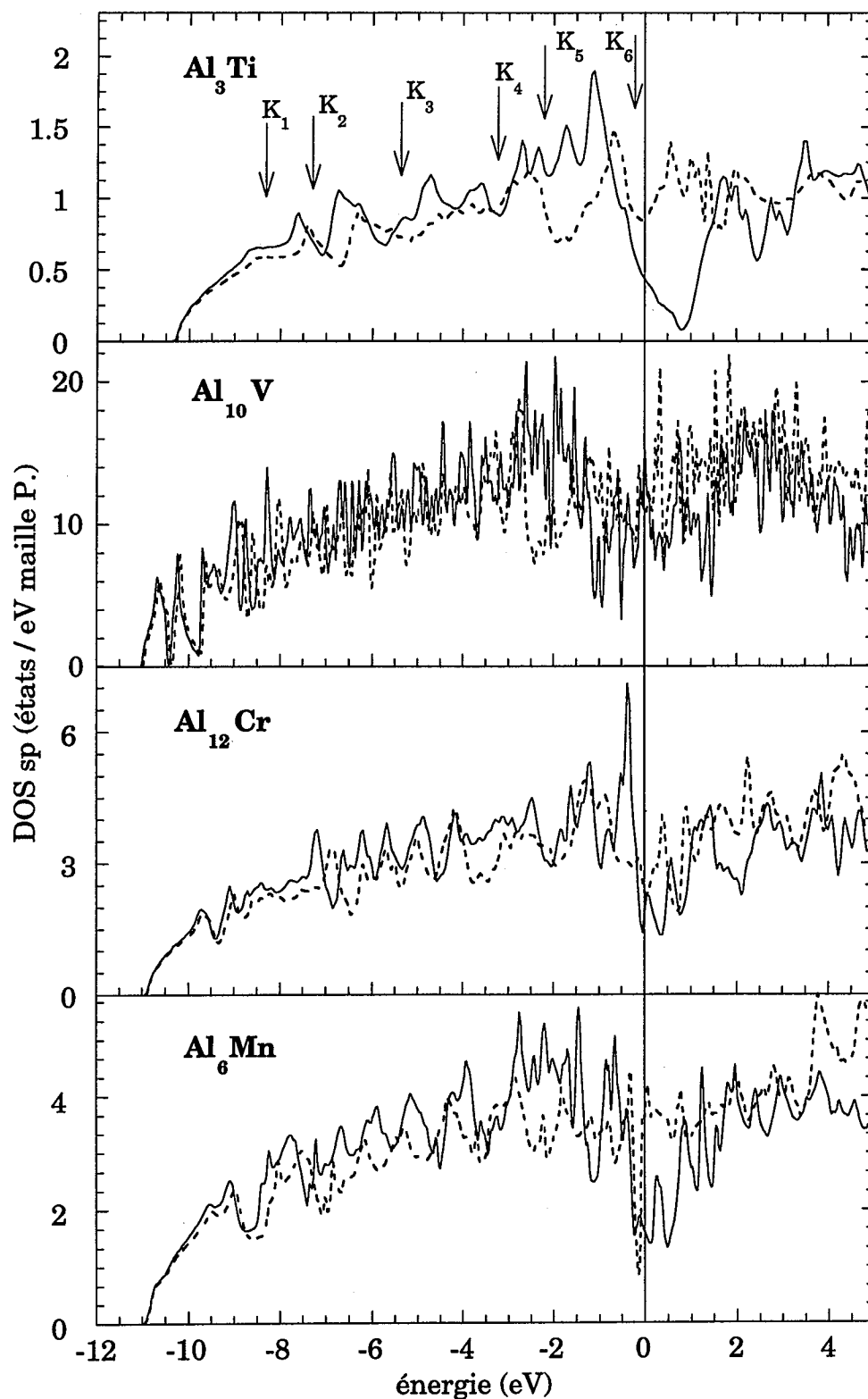


Figure II-13a : Densités d'états partielles *sp* (L.M.T.O.) : (—) calcul normal (n_{sp}), (----) calcul sans l'hybridation *sp-d* (n_{sp}') (voir texte). $E_F = 0$ eV.

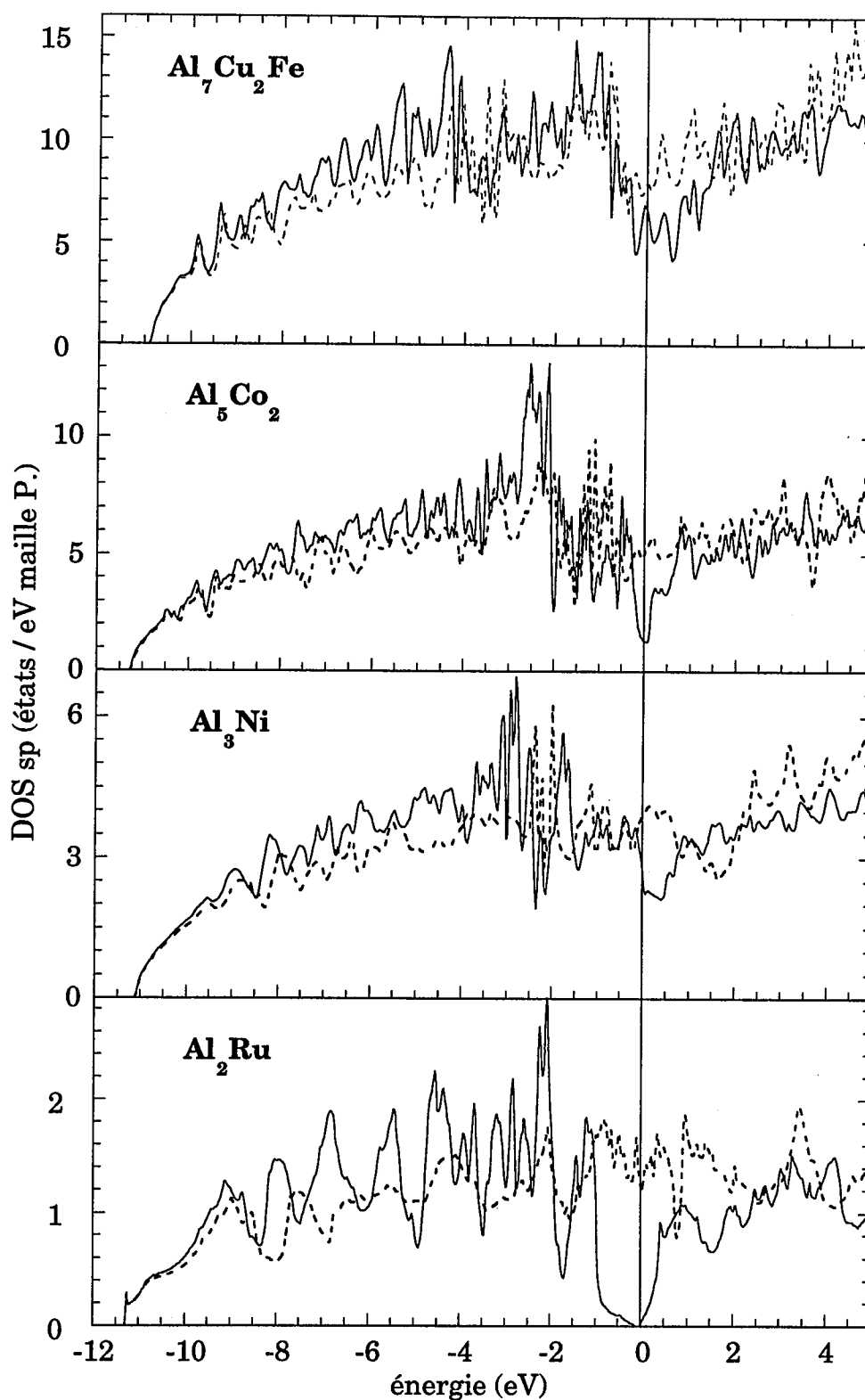


Figure II-13b : Densités d'états partielles sp (L.M.T.O.) : (—) calcul normal (n_{sp}), (----) calcul sans l'hybridation sp-d (n_{sp}') (voir texte). $E_F = 0$ eV.

par des flèches verticales les énergies $E^0(K_i/2)$ calculées à partir des positions des raies de diffraction intenses (tableau II-14). La correspondance entre ces énergies et certains creusements est assez bonne, en particulier au voisinage de E_F , ce qui confirme l'importance de la diffraction par les plans de Bragg. Dans le cas des autres alliages étudiés les clichés de diffraction ont un grand nombre de pics intenses et une telle comparaison est difficile.

Tableau II-14 : Raies intenses du diagramme de diffraction de Al_3Ti :

$E^0(K/2)$ est calculé d'après K_i en supposant une bande d'électrons libres.

	Indice (hkl)	Intensité des taches de diffraction	$K_i/2 = \pi/d_{hkl}$ ($\text{\AA}^{-1}$)	$E^0(K/2)$ (eV) par rapport au bas de la bande 3s (Al)
K ₁	002	15%	0,73	2,04
K ₂	101	30%	0,89	3,04
K ₃	110	15%	1,16	5,12
K ₄	112,103	100%	1,36	7,10
K ₅	004	50%	1,46	8,17
K ₆	200	95%	1,63	10,1

b) Influence des états d

Parmi les creusements de la densité d'états, le plus prononcé et le plus large est toujours le pseudogap situé au voisinage du niveau de Fermi. Or, nous avons vu que E_F est proche du niveau d'énergie E_d , que la densité d'états partielle d est importante en E_F et que l'hybridation sp-d est forte. Il semble donc intéressant d'étudier le rôle particulier des états d sur le pseudogap via l'hybridation sp-d.

En supprimant l'hybridation sp-d dans le Hamiltonien L.M.T.O. (§ II-1.2 et annexe A-3c), nous avons calculé la densité d'états sans prendre en compte l'hybridation sp-d. Sur les Figures II-13, nous avons tracé la densité d'états partielle sp (noté n_{sp}'), calculée en présence du potentiel exact (potentiel auto-cohérent avec l'Hamiltonien complet), sans prendre en compte l'hybridation sp-d.

La comparaison entre la densité d'états exacte (n_{sp}) et n_{sp}' conduit aux remarques suivantes : Les densités d'états sans hybridation sp-d (n_{sp}') présentent comme les densités d'états exactes (n_{sp}) des creusements

caractéristiques de la diffraction des électrons de conduction par les plans de Bragg. Par exemple dans le cas de Al_3Ti , les creusements de n_{sp}' correspondent assez bien avec les flèches indiquant l'énergie des plans de Bragg principaux du diagramme de diffraction. Cela confirme l'importance de la diffraction des électrons de conduction par le réseau (cf. § précédent). Cependant, n_{sp}' et n_{sp} sont assez différentes ce qui montre l'importance des états d dans la densité d'états de conduction réelle (n_{sp}). En particulier, le pseudogap au niveau de Fermi diminue fortement si l'on supprime cette hybridation.

La différence entre n_{sp} et n_{sp}' au voisinage de E_F dépend des alliages et l'on peut grossièrement distinguer deux cas. Dans certains alliages (Al_3Ti , Al_3V , Al_{12}Cr , Al_{12}Mn , Al_{12}Mo , Al_6Mn , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$) le pseudogap au voisinage de E_F est déjà présent dans la densité d'états de conduction sans hybridation sp-d, mais il est accentué par l'hybridation sp-d. Cela est particulièrement le cas dans Al_6Mn , où l'hybridation sp-d élargie fortement le pseudogap. En revanche, d'autres alliages (Al_3Ni , Al_5Co_2 , Al_2Ru , Ga_2Ru) n'ont pas de pseudogap prononcé dans n_{sp}' , ce qui suggère que le pseudogap dans n_{sp} provient des états d via l'hybridation sp-d. Ce dernier cas est exacerbé dans les semi-métaux Al_2Ru et Ga_2Ru où le quasi-gap disparaît complètement lorsque l'on supprime l'hybridation sp-d (figure I-15).²⁴

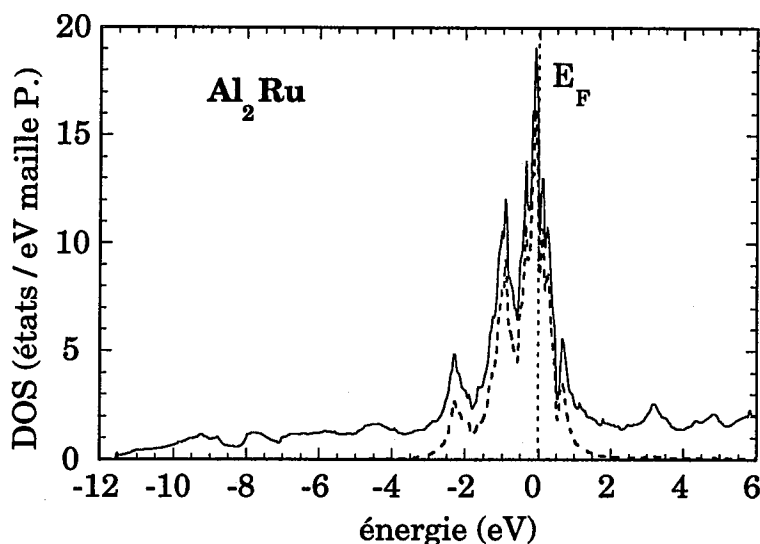


Figure I-15 : Densité d'états calculée sans hybridation sp(Al) – d(Ru) de Al_2Ru (calcul auto-cohérente) : (—) DOS totale, (---) DOS d(Ru).

Le cas de Ga_2Ru est semblable.²⁴

c) Hamiltonien effectif vu par les électrons de conduction (sp)

Dans les deux paragraphes précédents nous avons vu à partir des calculs *ab-initio* l'importance conjointe de la diffraction par les plans de Bragg et de l'hybridation sp-d dans la formation du pseudogap de la densité d'états des alliages de Hume-Rothery contenant des métaux de transition. Pour comprendre qualitativement ces résultats nous allons maintenant nous intéresser au potentiel effectif vu par les électrons de conduction (électrons sp).

Considérons un système composé d'états de conduction (orbitales s et p) couplés à des orbitales d d'énergie E_d . Le Hamiltonien effectif "vu" par les électrons de conduction est le suivant (annexe B) :

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{sp}}^0 + V_{\text{eff}} \quad \text{avec} \quad V_{\text{eff}} = V_{\text{Bragg}} + \frac{|\langle \beta_i | H_{\text{sp-d}} | d_i \rangle|^2}{E - E_d} \sum_i |\beta_i\rangle \langle \beta_i| \quad (1)$$

H_{sp}^0 est l'énergie cinétique des électrons libres, et V_{eff} un potentiel diffuseur. $H_{\text{sp-d}}$ est le terme d'hybridation entre les orbitales de conduction et les orbitales d. $|\beta_i\rangle$ est la combinaison linéaire d'ondes planes qui est couplée à l'orbitale d_i par l'Hamiltonien.

En effectuant une transformée de Fourier, le potentiel effectif peut s'écrire :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\text{Bragg}}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} + V_d(E) \sum_i e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (2)$$

$$\text{avec} \quad V_d(E) = \frac{|\langle \beta_i | H_{\text{sp-d}} | d_i \rangle|^2}{E - E_d} \langle \mathbf{k} - \mathbf{K} | \beta_i(o) \rangle \langle \beta_i(o) | \mathbf{k} \rangle \quad (3)$$

$|\beta_i(o)\rangle$ est la combinaison linéaire d'états de conduction qui serait couplée à une orbitale d_i située en $\mathbf{r}_i = 0$. L'expression (2), qui représente un potentiel effectif local dans l'espace réel, est valable si l'on peut négliger la dépendance de l'expression (3) par rapport à $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle$ dans la gamme d'énergie considérée. Qualitativement, elle représente bien l'effet de la diffusion par les états d et devient exacte dans la limite où l'on néglige l'extension des orbitales d par rapport à la longueur d'onde des électrons de conduction. Les deux termes de (2) correspondent respectivement aux deux termes de (1). Dans le second terme (de (2)), il apparaît le facteur de structure du sous-réseau des métaux de transition. Ce terme du potentiel effectif provient donc de la diffusion des électrons de conduction par le réseau de MT, et il peut être fort pour des

énergies proches de E_d (sur une gamme d'énergie Γ égale à la largeur de la bande d).

En conclusion, la diffraction par les plans de Bragg, qui est à l'origine du creusement de la densité d'états de conduction, est due soit à la diffraction directe des électrons par le réseau, soit à un effet de résonances multiples des électrons de conduction par les réseaux des potentiels localisés des métaux de transition. Dans les deux cas il s'agit d'une diffraction par les plans de Bragg, mais celle induite par la présence des états d dépend de l'énergie et n'est importante qu'au voisinage du niveau E_d . Or nous avons vu que E_d est proche de E_F . Cela nous montre donc clairement que les métaux de transition peuvent avoir un rôle déterminant dans la formation du pseudogap au voisinage du niveau de Fermi tout particulièrement dans le cas des métaux de transition du milieu de série tels que Cr, Mn et Fe. Dans le cas des semi-métaux Al_2Ru et Ga_2Ru , l'hybridation sp-d est à l'origine de gap.

2.3. Le "cas" $Al_{10}V$

La plupart des alliages étudiés ont une densité d'états totale et partielle assez lisse. En revanche la densité d'états de $Al_{10}V$, et dans une moindre mesure celle de $Al_8Mg_3Si_6Fe$, est composée d'un nombre important de pics fins. Nous avons vérifié que ces pics ne sont pas des artefacts de calculs en augmentant considérablement le nombre de points k dans la zone de Brillouin pendant le calcul de la densité d'états. Les calculs auto-cohérents effectués avec 729 et 17576 points k dans la première zone de Brillouin donnent des densités d'états presque identiques.

Les pics fins correspondent à des bandes électroniques dont la dispersion énergétique dans l'espace réciproque est faible (Figure II-16). On parle donc de "*bandes plates*" ou presque plates.

Les pics fins, d'une largeur comprise approximativement entre 30 meV et 100 meV, sont présents dans la densité d'états totales mais aussi dans les densités d'états locales partielles s, p et d et ne peuvent pas être directement attribués à un atome ou une orbitale. Cependant, ils sont plus nombreux et plus marqués dans la gamme d'énergie comprise entre - 2,5 et 3,5 eV où la contribution des états 3d du V à la densité d'états totale est forte. Ces pics et les creusements qui leur sont associés sont différents des creusements dus à la diffraction par les plans de Bragg qui sont plus larges (0,4 à 1 eV, pseudogaps de Hume-Rothery).

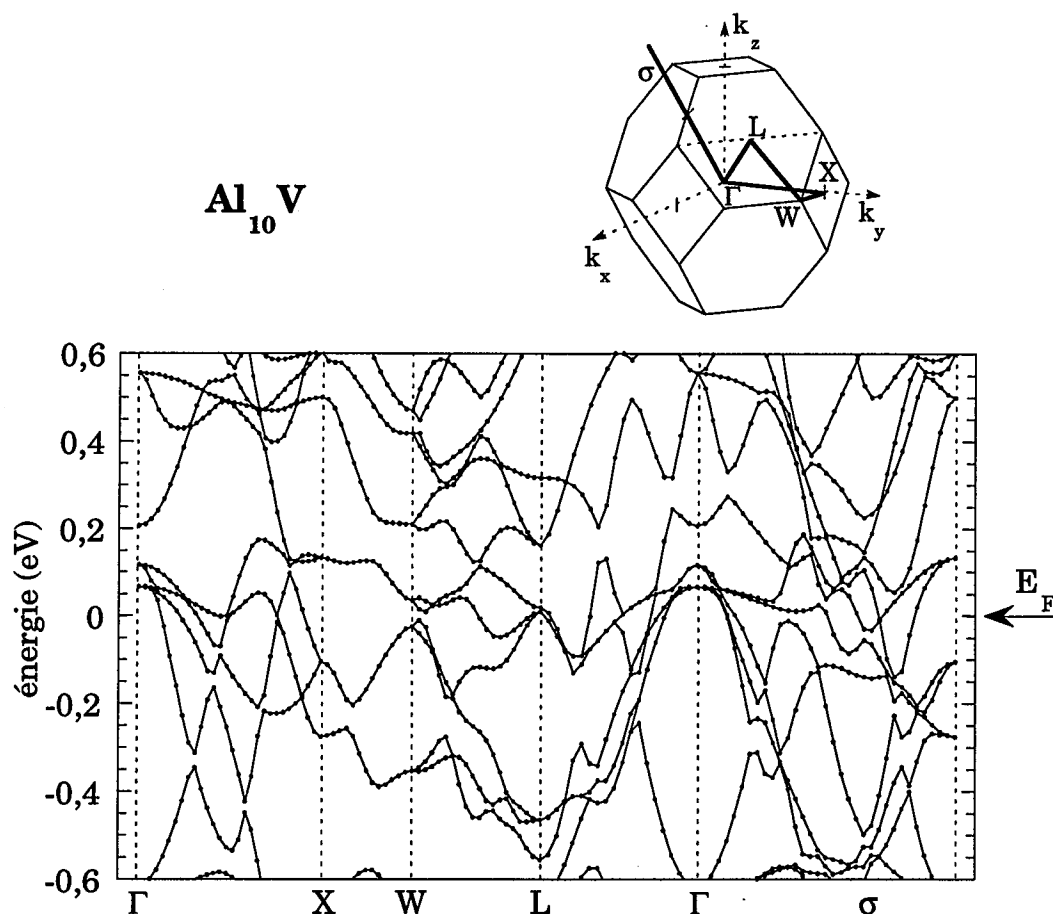


Figure II-16 : énergies des bandes en fonction du vecteur d'onde pour le cristal Al_{10}V . Les points sont les valeurs calculées. $E_F = 0 \text{ eV}$. En insert : 1^{ère} zone de Brillouin (structure c.f.c.).

Il nous semble intéressant de remarquer que la structure fine dans la densité d'états de Al_{10}V rappelle celle des approximants de Quasicristaux icosaédriques $\alpha\text{-AlMnSi}$ ^{26,27}, AlCuFe (§ II-3), AlLiCu ²⁸, AlZnMg ²⁹ et AlPdMn ³⁰. En effet, comme nous le verrons dans les sections suivantes, la densité d'états des approximants est caractérisée par une structure fine marquée qui est liée aux propriétés de transport très particulières des approximants et des Quasicristaux. On peut d'ailleurs se demander si cette structure fine est une caractéristiques spécifiques des structures icosaédrique et approximantes. Mais alors, Al_{10}V est-il un approximant d'une phase icosaédrique ?

L'origine des pics fins dans la densité d'états, n'est pas bien déterminée. Cependant, ils doivent provenir de propriétés particulières de la structure atomique. Or, la structure de Al_{10}V se distingue de celle des autres alliages étudiés. Elle est en effet moins homogène car elle contient une grosse lacune et un agrégat compact.³¹ Celui-ci est composé de quatre V dont chacun est entouré d'un icosaèdre d'Al. La distance inter-atomique Al-V dans cet agrégat est un peu plus faible que celle généralement observée dans les autres alliages contenant des icosaèdres d'Al ayant MT en leur centre. Ainsi, cet agrégat semble être un élément compact et "stable" qui est à l'origine de la structure complexe (44 atomes dans une maille cubique) de Al_{10}V .³¹

Il nous semble que les pics fins dans la densité d'états peuvent être la signature d'états résonnants provenant de cet agrégat. Cette constatation, ainsi que d'autres études montrant l'importance des agrégats dans les Quasicristaux, nous ont conduit à étudier les effets de confinement électronique par des agrégats dans une matrice métallique. Cette étude est présentée au chapitre IV.

Notons enfin qu'au niveau expérimental Al_{10}V présente aussi des propriétés très particulières avec notamment un mode de phonon non dispersif de très basse énergie (22K).³²

3. Les approximants des Quasicristaux

Pendant mon Service National, j'ai été "coopérant-chercheur" à l'université de Tokyo dans le laboratoire du professeur Takeo Fujiwara.

Pendant ce séjour, d'un an et demi, nous avons étudié la structure électronique et les propriétés de transport de deux modèles d'approximants de Quasicristaux stables : un modèle d'approximant de la phase décagonale $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$ proposé par S. E. Burkov,^{5,6} et un modèle d'approximant de la phase icosaédrique $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{16}$ proposé par E. Cockayne *et al.*⁷ Ces alliages n'existent pas mais ce sont des approximants de modèles quasicristallins réalistes. Ainsi, leur structure, en particulier au niveau local, est proche de celle des Quasicristaux réels. En étudiant la structure électronique de ces approximants, nous espérons donc dégager des propriétés caractéristiques des Quasicristaux. Cette démarche est justifiée par le fait que la structure électronique est une propriété qui ne dépend que de l'ordre à courte et moyenne distance.

La structure électronique a été calculée par la méthode L.M.T.O.. La version utilisée n'inclut pas les corrections qui permettent de corriger l'approximation A.S.A. ("*combined correction*"). Cela n'a en fait que peu d'importance car l'approximation A.S.A. est justifiée puisque les structures étudiées sont compactes et que le recouvrement entre les sphères atomiques est faible. La conductivité de bande a été calculée en théorie de Boltzmann à partir des bandes L.M.T.O. à l'aide d'un programme développé par T. Fujiwara.

Dans cette section j'ai reporté deux articles publiés dans "*Physical Review*" qui donnent les principaux résultats de ces études.

Les principaux résultats de cette étude sont aussi présentés dans la section II-4 en comparaison avec les cristaux "normaux" à petites mailles primitives.

Electronic structure and transport in a model approximant of the decagonal quasicrystal Al-Cu-Co

Guy Trambly de Laissardière* and Takeo Fujiwara

Department of Applied Physics, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

(Received 17 February 1994)

The electronic structure and conductivity in a model approximant $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$ of decagonal quasicrystals Al-Cu-Co is presented theoretically. As in most quasicrystals and approximants, the density of states exhibits a well pronounced pseudogap at the Fermi level, commonly attributed to the Hume-Rothery phenomenon. From the local density of states and band dispersion, wave functions of eigenstates at the Fermi level are analyzed. They are very flat bands, located on a specific group of atoms, and of p - d symmetry. This suggests the importance of hybridization between transition metals and aluminum in quasicrystals. The intraband electronic conductivity at $T = 0$ K, calculated in Boltzmann theory, agrees quantitatively with experimental values. Its temperature dependence is also discussed. The strong anisotropy of decagonal phases has a crucial effect on all aspects of the electronic structure and then on transport properties and stability.

I. INTRODUCTION

The decagonal (d) quasicrystals form a new class of anisotropic materials with a crystalline axis perpendicular to a quasiperiodic plane with fivefold symmetry. This phase includes metastable (Al-Mn, Al-Fe, Al-Pd) and stable (Al-Cu-Co, Al-Ni-Co, Al-Pd-Mn) decagonal systems. Since the discovery of the first stable decagonal phase in Al-Cu-Co system¹ many experimental investigations have been performed to understand their structures. Now, several structural models have been proposed (for a review of models of d phase, see, for instance, Ref. 2), but the real atomic positions are not completely established.

Many quasicrystals are closely related to crystalline approximants with similar composition. For instance, the d -phase $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ is stable at high temperatures and at reduced temperatures it transforms to microcrystalline structure composed of one or more approximants of large unit cells.^{3,4} Local orders in quasicrystals are expected to be similar with those in their crystalline approximants.⁵ This is the case for the d -phase Al-Cu-Co and the crystalline phases η - $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$ (Ref. 6) and Al_5Co_2 . Then the study of crystalline approximants can give useful results to understand the quasicrystalline properties in itself.

The origin of quasicrystalline stability, as well as the importance of phasons and other defects in it, is still an open question. Nevertheless real aluminum based quasicrystals are commonly considered as Hume-Rothery alloys.⁷ They are stabilized when the number of conduction electrons per atom is such that the Fermi sphere touches the pseudo-Jones zone constructed by several principal peaks of diffraction pattern. Consequently, the density of states (DOS) exhibits a well pronounced valley, called pseudogap, in the vicinity of the Fermi energy E_F .⁸⁻¹¹ This pseudogap was observed experimentally.¹² The width of the pseudogap is 0.03–0.08 Ry.^{10,11} Moreover, the electronic structure of icosahedral (i) approximants consists of a set of very spiky peaks of a width

of ≈ 0.001 Ry, called “spiky structure” which originates from long-range correlated cluster packing and the high symmetry of clusters.^{10,11} This fine structure of the DOS, characteristic of quasicrystals, seems less important in stability but should be crucial for transport properties.¹³

The electrical transport properties have been studied intensively. For review articles, see Refs. 14 and 15. Very low conductivity, increasing conductivity with temperature, strong composition dependence of transport coefficients, anomalous Hall conductivity, thermoelectric power, diamagnetic susceptibility, and optical conductivity have been observed in the stable i phases Al-Mn-Si,¹⁴ Al-Cu-Fe,¹⁶ Al-Cu-Ru,¹⁷ and Al-Pd-Mn.¹⁸ Recently, a very low conductivity at low temperatures, much smaller than the minimum metallic Mott value, was reported in a stable i -Al-Pd-Re.¹⁹ In particular, in the case of the d phase, transport properties of metastable Al-Mn (Ref. 20) are similar to those of the amorphous phase, and anisotropic transport has been measured in several stable phases. For d -Al-Ni-Co and d -Al-Cu-Co,^{14,21,22} the ratio of the electrical conductivity along periodic and quasiperiodic directions ranges from 4 to 12. The conductivity along quasicrystalline directions increases with temperature as in the stable i phase. But the temperature dependence along the crystalline direction depends on the composition. Anisotropic behaviors are also found in thermal conductivity,²³ Hall conductivity,²⁴ and thermoelectric power²⁵ measurements.

The origin of the abnormal behaviors of perfectly ordered icosahedral and decagonal quasicrystals is still not clear. Experimentally, temperature and magnetic-field dependence of conductivity at low temperatures in i quasicrystals seems to be well described by quantum interference effects.^{16,26,27} In the two-dimensional quasiperiodic lattice²⁸ the competition between localization and delocalization due to nonperiodicity and self-similarity of the lattice seems to lead to a new kind of wave functions, called critical states, as in a one-dimensional Fibonacci

lattice.²⁹ Recently, Mayou *et al.*³⁰ proposed a new explanation of the temperature dependence of transport properties in terms of interband transitions. Theoretical calculations of transport properties¹³ based on the calculated band structure show that the spiky structure of the density of states is very essential for absolute value of transport and its abnormal temperature and randomness dependence.

Despite several theoretical investigations,^{8,31–33} the contribution and the importance of transition metals (TM's) in quasicrystalline properties are not completely understood. New experimental measurements^{34,35} show the remarkable role of TM ions in quasicrystals in electrical conductivity and Hall effects. In *i*-Al-Cu-Fe and *i*-Al-Mn, it is known from soft-x-ray and photoelectron spectroscopic measurements¹² that *d* states of TM's are present at the Fermi level and are strongly hybridized with the *sp* states of Al. The Hume-Rothery pseudogap of the conduction band is also observed in *d* band. This is in good agreement with *ab initio* calculations performed in crystalline approximants^{10,11} and Hume-Rothery alloys³² containing TM's.

In this paper we present the calculated electronic structure and conductivity in a hypothetical approximant of *d*-Al-Cu-Co: Al₆₆Cu₃₀Co₁₄. Electronic structure of this approximant is calculated self-consistently by the linear-muffin-tin-orbital method in an atomic sphere approximation (LMTO-ASA).³⁶ Crystalline structure and the density of states of the studied approximant are presented in Secs. II and III. Then, from these results, we analyze the nature of the wave functions (Sec. IV) and the effect of anisotropy (Sec. V) in the decagonal quasicrystal. In Sec. VI, former considerations are used to discuss transport coefficients in approximant and decagonal phases.

II. STRUCTURE AND COMPUTATIONAL DETAILS

We study a hypothetical approximant Al₆₆Cu₃₀Co₁₄ of decagonal phase Al-Cu-Co. This crystal is an approximant³⁷ of the quasicrystalline structure proposed by Burkov for decagonal Al-TM's,³⁸ which was constructed on the basis of x-ray-diffraction and high-resolution electron-microscopy data.^{6,39} The structure, shown in Fig. 1, can be viewed as a periodic approximant of a binary tiling decorated by large and small clusters centered on the odd and even vertices, respectively, of the binary tiling. In the original model by Burkov, the Cu atoms are treated as TM atoms, but during calculation Cu and Co sites have to be distinguished to get a stable self-consistent electronic structure (see Sec. III B). The space group of the approximate crystal is the face-centered-orthorhombic *Cc2m*. The centered face contains two pseudoquasiperiodic axes and is perpendicular to the pseudoperiodic axis. In the following, to simplify the notation, the pseudoquasiperiodic axes and pseudoperiodic axis will be respectively referred to as "quasiperiodic" axes and "periodic" axis. Each unit cell contains 110 atoms distributed among two equivalent layers perpendicular to the periodic axis. Lattice parameters of

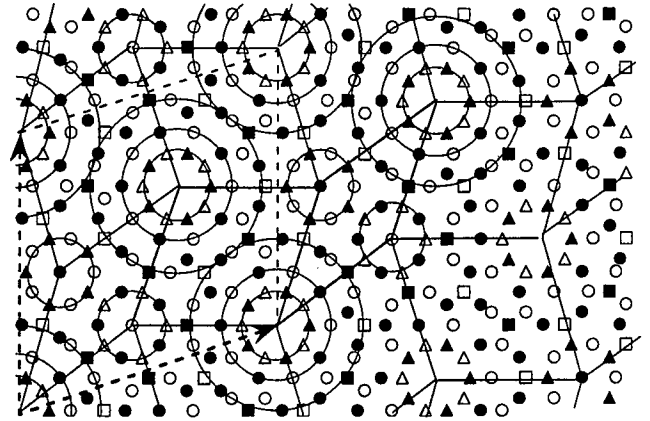


FIG. 1. Atomic structure of the model approximant Al₆₆Cu₃₀Co₁₄. The periodic axis is perpendicular to the figure. The dashed lines show the unit cell, two arrows show the vectors $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ and $(\mathbf{a} - \mathbf{b})/2$, where $\mathbf{a}$ and $\mathbf{b}$ are the basis vectors of the Bravais lattice (see text in Sec. II). In a unit cell, 110 atoms are distributed on two pseudoquasiperiodic layers: white atoms on $z = 0$, and black atoms on $z = c/2$. Circles are aluminum sites, triangles copper sites, and squares cobalt sites. The binary tiling is shown with lines. Large clusters (three shells) and small clusters (one shell) are centered, respectively, at odd and even vertices of the tiling.

the orthorhombic lattice are $a = 31.8848 \text{ \AA}$, $b = 23.1656 \text{ \AA}$, and $c = 4.12328 \text{ \AA}$. There are two equivalent large clusters, two equivalent small clusters in a unit cell, and no glue atoms. A large cluster contains 40 atoms distributed on three shells: 10 Co atoms on the inner shell, 10 Al atoms on the middle shell, and 20 Al plus 14 Co atoms on the outer shell. A small cluster is a single shell of five Al and five Co atoms, centered by one Al atom.

Self-consistent calculations are performed using 45 *k* points in a $1/8$ reduced Brillouin zone. The number of *k* points in the reduced Brillouin-Zone is chosen so that its increase does not change significantly the resulting electronic structure. For all kinds of atoms, Al, Cu, and Co, *s*, *p*, and *d* states are included during the self-consistent procedure. In a unit cell, there are two large vacancies *V*, located at the center of the large clusters. Only *s* and *p* states of these vacancies are included in the calculation. The radius of the overlapping atomic sphere is chosen to have a small charge transfer (less than 0.25 electrons per atomic sphere) and only small overlap between two spheres. For the calculation the radius Cu, Co, and *V* spheres are 1.40 $\text{\AA}$, 1.35 $\text{\AA}$, and 1.68 $\text{\AA}$, respectively. The radius of most of the Al spheres is 1.55 $\text{\AA}$, but we adopt atomic spheres of 1.40- $\text{\AA}$ radius for 10 Al atoms in a unit cell, which have one first neighbor atom of a distance shorter than the others.

III. DENSITY OF STATES

A. Total density of states

The DOS in Al₆₆Cu₃₀Co₁₄ is shown in Fig. 2. At low energies (less than -0.5 Ry) the DOS is of the free elec-

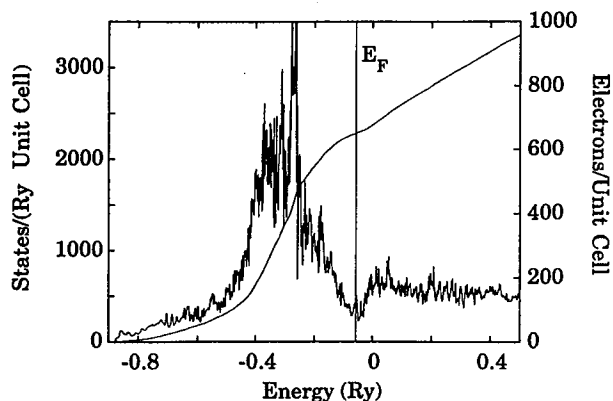


FIG. 2. Total density of states (DOS) and integrated DOS in $Al_{66}Cu_{30}Co_{14}$. The Fermi energy E_F is indicated by a vertical line.

tron s band of Al. This is also confirmed from the energy dispersion curves $E(k)$. The main peak in DOS is a d peak of Cu and its right shoulder is a d peak of Co. The self-consistent Fermi energy E_F is -0.057 Ry, the d peak of Cu is located between -0.40 Ry and -0.23 Ry, and the d peak of Co between -0.25 Ry and -0.13 Ry. A large pseudogap is formed near the Fermi level. This pseudogap, commonly observed in several quasicrystals,³¹ is due to the electron scattering by the Bragg planes of a pseudo-Jones zone constructed by the principal peaks of diffraction pattern.⁴⁰ This phenomenon, known as Hume-Rothery mechanism, stabilizes the quasicrystalline structure (see Sec. I).

B. Local density of states

The 110 atoms in a unit cell of the approximant are classified into 29 inequivalent types. These atomic types can be grouped into several kinds of *almost-equivalent* atoms, which have similar local DOS (LDOS). In the large clusters we find 2 vacancies V , 20 copper atoms $Cu(L)$, 54 aluminum atoms $Al(L)$, 14 cobalt atoms, 6 $Co(La)$ atoms located between two large clusters, and 8 $Co(Lb)$ atoms near small clusters, per unit cell. In the small clusters we find 12 aluminum atoms $Al(S)$ and 10 copper atoms $Cu(S)$ per unit cell. The LDOS's are rather different in large and small clusters, as presented in Ref. 40. Indeed, atomic orbitals are more strongly hybridized with each other in the large clusters than in the small clusters. The origin of this mixing is the high local symmetry or contacting arrangement in large clusters. Strong hybridizations could also exist between some $Al(S)$ sp bands and $Co(L)$ d bands or $Cu(S)$ d bands. On the other hand, the main peak of LDOS in small clusters is located at lower energy than the main peak in LDOS in large clusters. These two points claim to consider small clusters as a kind of "glue clusters" stabilizing the network of large clusters.

Another important point is the crucial effect of transition metals (Co) on the DOS,⁴⁰ which makes us choose the present set of positions of Cu and Co atoms. Oth-

erwise, the system would be energetically unstable. In the present calculation of $Al_{66}Cu_{30}Co_{14}$ approximant we can easily distinguish two kinds of almost-equivalent Co, $Co(La)$, and $Co(Lb)$, with very different LDOS. That can be understood qualitatively with a simple model³² developed to study nearly free electrons coupled with d impurity. The main result of this model is that both effects of sp electrons scattered by the lattice and $sp-d$ hybridization lead to DOS depending on TM positions. In approximants of quasicrystal—and then in quasicrystals—containing transition metals, whereas the scattering of sp -electrons by the Bragg planes is important, such DOS and stability dependence on TM atomic position should be crucial.

IV. NATURE OF WAVE FUNCTIONS

In this section, we discuss in great detail the nature of the wave functions at the energies near the Fermi level. As we focus on the energy range in the vicinity of the Fermi level, s states of aluminum have no strong effects.

A. Strong $p-d$ hybridization

The partial LDOS around E_F on different kinds of atoms in percentage of the total DOS are shown in Fig. 3. The LDOS on Al sites have essentially p symmetry and LDOS on Co sites have d symmetry. Furthermore, the rather large value of d LDOS on Al sites should be stressed. Al d LDOS at low energies and in the vicinity of E_F is not actually Al 3d electrons, but the d -symmetric tail of Al neighbors with overlapping atomic spheres. More details about the role of Al d states are given elsewhere.⁴¹ Total DOS at the Fermi level is mainly $p(Al)$ 30%, $d(Co)$ 24% and $d(Al)$ 16%. Analysis of components of the wave functions around E_F shows that most of the wave functions are similar and result from strong hybridization between atomic orbitals in similar proportion of $p(Al)$, $d(Co)$, and $d(Al)$ to the total DOS. Together with this strongly hybridized character, the dis-

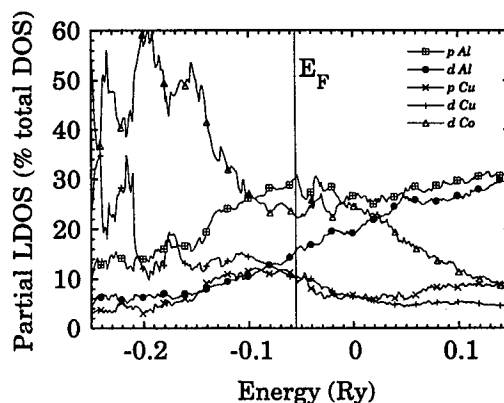


FIG. 3. Partial average local density of states (LDOS) on Al, Cu, and Co sites. Partial LDOS are given in percentage of the total DOS.

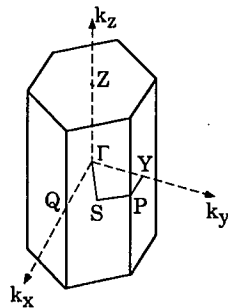


FIG. 4. First Brillouin zone of the $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$ structure. Periodic direction is k_z and quasiperiodic layers are parallel to the (k_x, k_y) plane.

tribution of the wave functions is extended only on several atomic sites; typically, 50% of a charge density of an eigenstate is located on about 25 atoms (Al and/or Co) in a unit cell, or even less atoms for a few states. Then the wave function in the vicinity of the Fermi level in $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$ is located on a specific group of atoms, with a p - d symmetry.

B. Band dispersion

Band dispersion along three symmetric lines of the first Brillouin zone (Fig. 4) of $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$ is presented in Fig. 5. Free-electron-band dispersion along the periodic direction in the same structure is also drawn for comparison [Fig. 5(c)]. The strong anisotropy between periodic (ΓZ) and quasiperiodic (ΓS and SP) directions will be discussed later, but we focus first on the nature of wave functions.

The parabolic free-electron bands [Fig. 5(c)] can be

grouped into three classes of bands, as shown in the figure. The bands of class *A* are associated with the reciprocal lattice points on the layer perpendicular to the periodic axis ΓZ and containing the Γ point. The bands of classes *B* and *C* are associated with layers perpendicular to the ΓZ axis containing the points Z (001) and (00 $\bar{1}$), respectively.

In the LMTO band dispersion, the numbers of calculating k points are 6, 5, and 46 along the symmetric lines ΓS , SP [Fig. 5(a)], and ΓZ [Fig. 5(b)], respectively. The full lines, connecting calculated $E(k, k)$ values, are chosen by numerating the bands, at every k point, from the lowest-energy band to the highest one, without considering the symmetry. It is possible to recognize on Fig. 5(b) some bands as one of three-band classes originated from free-electron bands. For instance, the points m_i delimit three examples of approximately parabolic bands that should correspond to nearly-free-electron bands as follows: *A* band (m_1, m_2), *B* band (m_2, m_3), and *C* band (m_4, m_5). These *A*-, *B*-, and *C*-self-consistent bands are free- (or nearly-free-) electron-like. However, they have a p - d symmetry, as we saw previously, and, furthermore, both in periodic and quasiperiodic directions, the width of the energy dispersion of *A*-, *B*-, and *C*-self-consistent bands is smaller than that of *A*-, *B*-, and *C*-free-electron bands. For example, an effective mass of *A*-self-consistent bands along the crystalline axis is more than twice that of the free-electron mass. Such a difference comes from the d -character of the self-consistent bands.

Considering the strong hybridization characterizing the wave functions near the Fermi level, we should say that most of the *A*-, *B*-, and *C*-like bands are hybridized with each other and split themselves into very flat bands. As a consequence, the band dispersion curves are very flat and hardly identified with *A*-, *B*-, and *C*-free- (or nearly-free-) electron-band types.

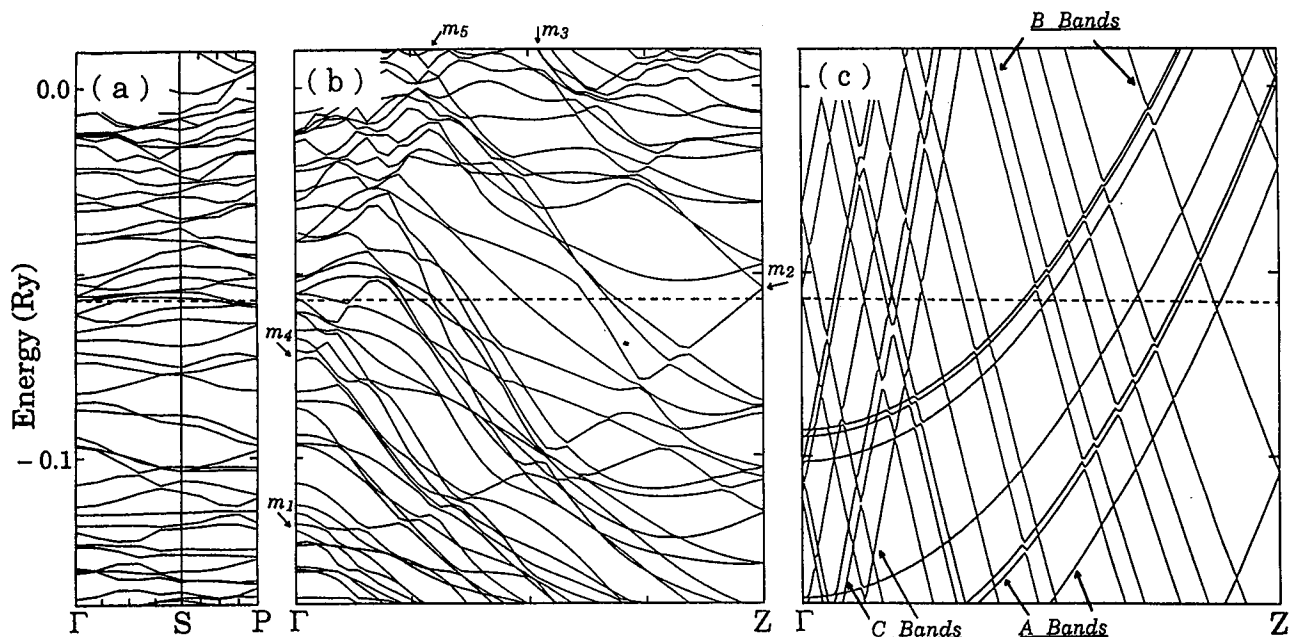


FIG. 5. Self-consistent band dispersion in $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$, $E(k)$ curves, along (a) the quasiperiodic directions ΓS and SP , and (b) along a periodic direction ΓZ . (c) shows the free electron bands in the same structure along the periodic direction ΓZ .

To summarize, considering $E(\mathbf{k})$ curves and partial DOS, a large number of eigenstates consists of a linear combination of A , B , and C bands. These eigenstates have p - d symmetry together with a small dispersion and are located on specific groups of atoms (about 25 atoms in the case of $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$).

C. Fermi surface

It is very interesting how the Fermi surface is in quasicrystals. Upon the Hume-Rothery point of view, the electrons near Fermi energy are strongly scattered by the Bragg planes of the pseudo-Jones zone. Stability is achieved when the Fermi surface touches the pseudo-Jones zone. The resulting Fermi surface is very spherical with a hole at the center of the facet of the pseudo-Jones zone.⁸ Experimental investigations from Hall effect measurements²⁴ seem to agree with this analysis.

From a self-consistent band structure we draw a section of the reduced Fermi surface in the first Brillouin zone of $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$ in Fig. 6. As for $E(\mathbf{k})$ curves, the points of the Fermi surface are actually calculated but curves linking them are just guided by eye. In the free electron case [see Fig. 5(c)], the equivalent figure consists of a set of arcs of circle with the same radius. Such arcs of circle can be found in the LMTO Fermi surface, for instance those drawn by full lines in Fig. 6. Many bands seem to be parallel to the k_x - k_y plane, but some points of the LMTO Fermi surface cannot be fitted by an arc of circle. This leads us to conclude that a number of bands are not free- (or nearly-free-) electron-like, such as the proposed ones drawn with a dashed line. A future study should be to investigate the shape of the Fermi surface of quasicrystals.

V. EFFECTS OF ANISOTROPY

The strong anisotropy of the decagonal structure has an important effect on electronic properties. This anisotropy is easily seen in the $E(\mathbf{k})$ curves (Fig. 5). Indeed, bands in the quasiperiodic directions (ΓS and

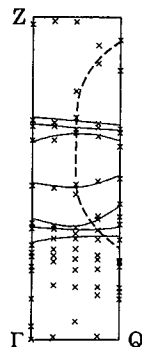


FIG. 6. Section of the Fermi surface of $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$, calculated from LMTO $E(\mathbf{k})$ curves, in the layers (Γ , Q , Z). Points are the calculated ones of the Fermi surface, and lines are guided by eye (see the text).

SP) have a very small dispersion compared to those in the periodic directions (ΓZ). In fact, the bands in the quasiperiodic direction are very much dispersionless and similar to those found in a two-dimensional Penrose lattice.²⁸ In the two-dimensional case, the very small band dispersion leads to a very spiky DOS. Furthermore, in an infinite periodic limit, the quasiperiodic lattice causes exotic energy spectrum and wave functions. But in the present case this spikiness of the DOS, which should result from the two dimensional quasiperiodic layer, is strongly attenuated or smeared by the effect of the periodic direction. Indeed, in periodic direction (ΓZ) the dispersion is very large as compared with the quasiperiodic directions (ΓS and SP), and the number of bands at the same energy is larger in quasiperiodic directions than in periodic direction. For instance, the Fermi level crosses over one band along the directions ΓS and SP , whereas it crosses over about 12 bands along ΓZ .

Usually decagonal quasicrystals Al-Cu-Co and Al-Ni-Co have two quasiperiodic layers in a periodic unit along the periodic axis, the c axis.² Then, the periodicity along c axis is about 4 Å. In other decagonal phases,² c periodicity can be 8 Å ($d\text{-Al-Co}$ and $d\text{-Al-Ni}$), 12 Å ($d\text{-Al-Mn}$ and $d\text{-Al-Pd-Mn}$), 16 Å ($d\text{-Al-Pd}$ and $d\text{-Al-Cu-Fe}$), 24 Å and 36 Å, corresponding, respectively, to 4, 6, 8, 12, and 18 layers. Here it should be mentioned that icosahedral quasicrystals can be regarded as a special case of infinitely long c period. The most anisotropic case is two layers. In $d\text{-Al-Cu-Co}$ and $d\text{-Al-Ni-Co}$, two layers seems necessary to be more stabilized to some extent. A possible preliminary explanation from the $E(\mathbf{k})$ curves of the approximant in $d\text{-Al-Cu-Co}$ is as follows. Considering free-electron bands [Fig. 5(c)] along the periodic direction (for instance, along ΓZ , but it is also true along other periodic directions), bands of the C class are located in the vicinity of the quasiperiodic axis enclosing the Γ point near the Fermi level. So the density of bands is not uniform along periodic direction (for instance ΓZ). That comes directly from the presence of only two layers. In the cases of four layers or more, the C bands spread more uniformly along periodic directions because the number of C bands is proportional to the number of quasiperiodic layers in the periodic unit. The bands located near the Γ point at E_F contribute less to the DOS. As consequence of the nonuniform density of bands along the periodic direction in the two-layer case, compared with four or more-layer cases, a Hume-Rothery pseudogap near Z should be more easily open in the two-layer case than in other cases. Then, for some specific composition and structures, it seems possible for decagonal phases to be more stable with two layers in periodic direction than with four or more layers. This seems to be the case in $d\text{-Al-Cu-Co}$ and $d\text{-Al-Ni-Co}$.

VI. TRANSPORT

A. Resistivity at $T = 0$ K

The transport coefficients are calculated in the Boltzmann theory from the LMTO self-consistent band struc-

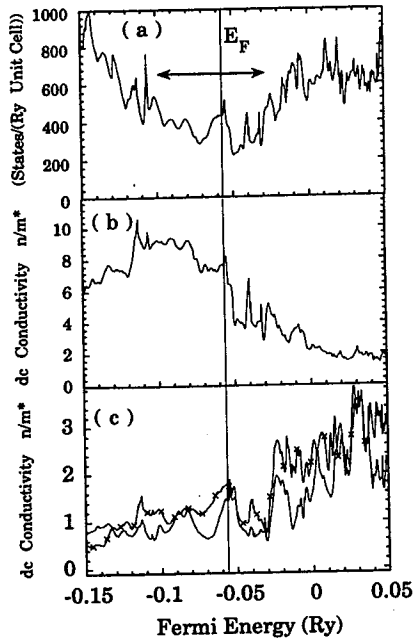


FIG. 7. (a) Total DOS in the vicinity of E_F . Resistivity [actually the value of (n/m^*)] at $T = 0$ K, calculated in Boltzmann theory from LMTO electronic structure; (b) shows resistivity ρ_p along periodic, and (c) shows resistivity ρ_{qp} along two quasiperiodic directions ΓQ (x) and ΓY (no marks).

ture as in the previous work.¹³ Figure 7 shows conductivity calculated in periodic and quasiperiodic directions as a function of the Fermi energy in a rigid-band scheme. In this figure the self-consistent Fermi level is shown by the vertical line. A small variation of atomic composition can shift the Fermi energy E_F and then sensitively the absolute values of transport coefficients. Unit of conductivity here is the effective (n/m^*) , where n is the effective number of electrons per unit cell and m^* the effective mass. The intraband conductivity can be calculated by the formula, $\sigma = (n/m^*)\Omega\tau^{-1}$, where (n/m^*) is directly deduced from the self-consistent band structure (Fig. 7), Ω is the unit cell size of $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$, $\Omega = (abc)/2 = 1522.80 \text{ \AA}^3$, and τ is the scattering time. In quasicrystals, the notion of scattering time is not very clear. We do not claim to solve this question here but in the case of an approximant—especially the case of a relatively small approximant—the scattering time can be defined. Scattering time of pure crystalline Al is $6.5 \times 10^{-14} \text{ s}$ (at 77 K), a typical value for amorphous is 10^{-15} s , and analysis of conductivity at low temperatures in quasicrystals in terms of the quantum interference effect²⁷ gives a scattering time of 10^{-13} s in several icosahedral quasicrystals. For the approximant $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$ one can expect a scattering time between 10^{-15} and 10^{-13} s . Considering a scattering time of 10^{-14} s , the resistivity ($\rho = \sigma^{-1}$) along the periodic direction ρ_p and quasiperiodic directions ρ_{qp} are $\rho_p = 69 \mu\Omega \text{ cm}$ and $\rho_{qp} = 340 \mu\Omega \text{ cm}$. These absolute values are comparable with experimental results.^{14,21,22} For instance, Martin *et al.*²¹ found, in $d\text{-Al}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{20}$ phase, $\rho_p = 32 \mu\Omega \text{ cm}$ and $\rho_{qp} = 341 \mu\Omega \text{ cm}$ at very low

temperature. The theoretical ratio ρ_{qp}/ρ_p is 5, whereas experimental ratios fluctuated from 4 to 10 with composition and structural quality. The large difference between ρ_p and ρ_{qp} is mainly due to the small energy dispersions along the quasiperiodic directions compared with the periodic direction (see Sec. V).

It is interesting to remark how the shape of resistivity as a function of the Fermi energy can be understood by the analysis of the $E(\mathbf{k})$ curves (Fig. 5). Above -0.06 Ry , ρ_p decreases with the Fermi energy because bands along the periodic direction become more flat. Below -0.1 Ry , bands along the periodic direction are also more flat compared with bands around -0.06 Ry , and then ρ_p increases with Fermi energy. On the other hand, the increase of ρ_{qp} above -0.04 Ry is due to an increase of the number of bands, whereas their flatness does not change significantly. Below -0.04 Ry , ρ_{qp} is almost constant. Another important remark is the fact that the Hume-Rothery pseudogap (Sec. III A), shown with an arrow in Fig. 7, has no direct effect on conductivity along quasiperiodic and periodic directions.

B. Temperature-dependence of resistivity

Experimentally,^{14,21,22} a large anisotropy has been found in temperature-dependent transport in decagonal quasicrystals. Along the periodic axis the resistivity ρ_p is metallic and increases with temperature over the entire temperature range. The behavior of ρ_p is qualitatively accounted for by the semiclassical Bloch-Grüneisen theory electron-phonon scattering in $d\text{-Al-Cu-Co}$ and $d\text{-Al-Cu-Ni}$.²¹ On the other hand, in most experimental results, the resistivity in quasiperiodic planes ρ_{qp} decreases with temperature, sometimes with a saturation at low temperature, and in few results ρ_{qp} increases with temperature. This behavior was interpreted in terms of phonon-assigned tunneling,²¹ or in terms of multiphonon scattering.²²

The energy difference between bands at the Fermi level is about 0.001 Ry along the ΓS and SP directions. Therefore, the temperature increase can easily smear out several different bands and electron transport on the quasiperiodic plane can be enhanced so this mechanism can be assisted by electron-electron inelastic scattering.

VII. CONCLUSION

In this paper, we presented the self-consistent electronic structure in an approximant of decagonal quasicrystals $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$. The atomic structure was proposed by Burkov for decagonal Al transition metal, and we have to distinguish Co and Cu sites to get a stable electronic structure.

The resulting electronic structure is characterized by two principal aspects. First a Hume-Rothery pseudogap, due to the diffraction of conduction electrons by the lattice, is created near the Fermi level. The correlation between atomic structure and electron valency per atom

stabilizes the alloys, but does not have an important effect on electrical conductivity. Second, wave functions of eigenstates at the Fermi energy result essentially from a strong mixing of Al p - and Co d -atomic orbitals. They have very flat energy dispersion and are located on a specific group of atoms. Such an unusual character of wave functions is essential to understand the abnormal transport properties observed in quasicrystals at $T = 0$ K and at finite temperatures.

Based upon the self-consistent band structure in $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$ and Boltzmann theory, the calculated intraband conductivity at $T = 0$ K is in good agreement with experiments. At finite temperatures, interband transition between flat bands separated by a few mRy should dominate the conductivity.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to S.E. Burkov for kindly providing the structure of the d -quasicrystalline approximant. We also thank M. Arai and S. Yamamoto for fruitful discussions. This work is supported by Special Coordination Funds for Promoting Science and Technology and the numerical calculation was carried out by the computer facilities at the Institute of Molecular Science at Okasaki and the Computer Center of the University of Tokyo. G.T.L. thanks the Ministry of Education, Science and Culture of Japan (MONBUSHO) for financial support, and the Department of Applied Physics of the University of Tokyo for its hospitality.

* Present address: Laboratoire d'Etude des Propriétés Electronique des Solides, Centre National de la Recherche Scientifique, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France.

¹ J. X. He, Y. K. Wu, and K. H. Kuo, *J. Mater. Sci. Lett. B* **7**, 1284 (1988).

² C. L. Henley, *J. Non-Cryst. Solids* **153&154**, 172 (1993).

³ P. Launois, M. Audier, F. Dénoyer, C. Dong, J. M. Dubois, and M. Lambert, *Europhys. Lett. B* **13**, 629 (1990).

⁴ K. Hiraga, W. Sun, F. J. Lincoln, M. Kaneko, and Y. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2028 (1991).

⁵ S. Song and E. R. Ryba, *Philos. Mag. Lett.* **65**, 85 (1992).

⁶ W. Steurer and K. H. Kuo, *Acta Crystallogr. B* **46**, 703 (1990).

⁷ W. Hume-Rothery and G. V. Raynor, *The Structure of Metals and Alloys* (Institute of Metals, London, 1954).

⁸ J. Friedel, *Helv. Phys. Acta* **61**, 538 (1988).

⁹ A. P. Smith and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1365 (1987).

¹⁰ T. Fujiwara and T. Yokokawa, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 333 (1991).

¹¹ T. Fujiwara, *Phys. Rev. B* **40**, 942 (1989).

¹² E. Belin and A. Traverse, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 2157 (1991); M. Mori, S. Matsuo, T. Ishimasa, T. Matsuura, K. Kamiya, H. Inokuchi, and T. Matsukawa, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 767 (1991).

¹³ T. Fujiwara, S. Yamamoto, and G. Trambly de Laissardiére, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4166 (1993).

¹⁴ K. Kimura and S. Takeuchi, in *Quasicrystal: The State of the Art*, edited by D. P. DiVincenzo and P. J. Steinhardt (World Scientific, Singapore, 1991), p. 313.

¹⁵ S. J. Poon, *Adv. Phys.* **41**, 303 (1992).

¹⁶ T. Klein, C. Berger, D. Mayou, and F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2907 (1991).

¹⁷ B. D. Biggs, S. J. Poon, and N. R. Munirathnam, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2700 (1990).

¹⁸ P. Lanco, T. Klein, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, G. Fourcaudot, and A. Sulpice, *Europhys. Lett.* **18**, 227 (1992).

¹⁹ H. Akiyama, Y. Honda, T. Hashimoto, K. Edagawa, and S. Takeuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1003 (1993); F. S. Pierce, S. J. Poon, and Q. Guo, *Science* **261**, 737 (1993); C. Berger, T. Grenet, P. Lindqvist, P. Lanco, J. C. Grieco, G. Fourcaudot, and F. Cyrot-Lackmann, *Solid States Commun.* **87**, 977 (1993).

²⁰ A. Gozlan, C. Berger, G. Fourcaudot, J. C. Grieco, F.

Cyrot-Lackmann, and P. Germi, *Solid States Commun.* **73**, 417 (1990).

²¹ S. Martin, A. F. Hebard, A. R. Kortan, and F. A. Thiel, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 719 (1991).

²² W. Yun-ping and Z. Dian-lin, *Phys. Rev. B* **49**, 13 204 (1994); W. Yun-ping, L. Li, and Z. Dian-Lin, *J. Non-Cryst. Solids* **153&154**, 361 (1993).

²³ D. L. Zhang, S. C. Cao, Y. P. Wang, L. Lu, and X. M. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2778 (1991).

²⁴ Y. P. Wang, D. J. Zhang, and L. F. Chen, *Phys. Rev. B* **48**, 10 542 (1993).

²⁵ S. Y. Li, X. M. Wang, L. Lu, D. L. Zhang, L. X. He, and K. X. Kuo, *Phys. Rev. B* **41**, 9625 (1990).

²⁶ K. Kimura, H. Iwahashi, T. Hashimoto, S. Takeuchi, U. Mizutani, S. Ohashi, and G. Itoh, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 2472 (1989).

²⁷ T. Klein, H. Rakoto, C. Berger, G. Fourcaudot, and F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. B* **45**, 2049 (1992); A. Sahnoune, J. O. Ström-Olsen, and A. Zaluska, *ibid.* **46**, 10 629 (1992).

²⁸ H. Tsunetsugu, T. Fujiwara, K. Ueda, and T. Tokihiro, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 1420 (1986).

²⁹ M. Kohomoto, B. Sutherland, and C. Tang, *Phys. Rev. B* **35**, 1020 (1987).

³⁰ D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein, and P. Lanco, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3915 (1993).

³¹ T. Fujiwara and H. Tsunetsugu, in *Quasicrystal: The State of the Art*, edited by D. P. DiVincenzo and P. J. Steinhardt (World Scientific, Singapore, 1991), p. 343.

³² G. Trambly de Laissardiére, D. Mayou, and D. Nguyen Manh, *Europhys. Lett.* **21**, 25 (1993); D. Mayou, F. Cyrot-Lackmann, G. Trambly de Laissardiére, and T. Klein, *J. Non-Cryst. Solids* **153&154**, 412 (1993).

³³ L. Do Phuong, D. Nguyen Manh, and A. Pasturel, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 372 (1993).

³⁴ F. S. Pierce, P. A. Bancel, B. D. Biggs, Q. Guo, and S. J. Poon, *Phys. Rev. B* **47**, 5670 (1993).

³⁵ P. Lindqvist, C. Berger, T. Klein, P. Lanco, and F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. B* **48**, 630 (1993).

³⁶ O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).

³⁷ S. E. Burkov (private communication).

³⁸ S. E. Burkov, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 614 (1991); *J. Phys. I France* **2**, 695 (1992).

³⁹ K. Hiraga, W. Sun, and F. J. Lincoln, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L302 (1991).

⁴⁰ G. Trambly de Laissardière and T. Fujiwara, Mater. Sci. Eng. A **179/180**, 722 (1994). The electron structure of $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$ presented in this paper is calculated using 36 k-points in the first Brillouin zone without considering all symmetries of the lattice. The present calculation

with 45 k points in a 1/8 reduced Brillouin zone is more precise. However, principal features of self-consistent electronic structure in these two cases are similar.

⁴¹ T. Fujiwara, G. Trambly de Laissardière, and S. Yamamoto, Mater. Sci. Eng. A **179/180**, 118 (1994).

Electronic structure and conductivity in a model approximant of the icosahedral quasicrystal Al-Cu-Fe

Guy Trambly de Laissardière* and Takeo Fujiwara

Department of Applied Physics, University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

(Received 23 March 1994)

We present the calculated self-consistent electronic structure and conductivity in a hypothetical model [1/1] approximant of the icosahedral phases Al-Cu-Fe. Two main features characterize the density of states. First, a well-pronounced pseudogap, commonly attributed to electron scattering by the lattice structure (the Hume-Rothery phenomenon), is found in the vicinity of the Fermi level. That pseudogap stabilizes the quasicrystalline structure but does not have a strong effect on the transport properties. Its width is about 0.035 Ry. Second, the density of states consists of a set of very fine spiked peaks. The width of each peak is about 0.001 Ry. The origin of this structure is the strong hybridization between atomic orbitals, due to the high local symmetry of quasicrystalline structure, and the variation in the height and width of the spikes is accentuated by the presence of the *d* states of the transition metals. Such a fine structure has little effect on the energetic stability but is crucial for the transport properties, both for their absolute values at 0 K and for their temperature dependence.

I. INTRODUCTION

Since the discovery of the quasicrystal in 1984 by Schechtman *et al.*,¹ the structural, thermodynamic, and transport properties of quasicrystals have been investigated thoroughly. The stability mechanism and quasicrystal growth are two of the most important subjects. Electronic structures and transport properties in quasicrystals are also another important subject for analysis.² Recent discoveries of stable quasicrystals of highly ordered structure has permitted experimental determination of the main aspects of the abnormal transport properties in the icosahedral phases of Al-Mn-Si,³ Al-Cu-Fe,⁴ Al-Cu-Ru,⁵ Al-Pd-Mn,⁶ and Al-Pd-Re,⁷ and decagonal phases of Al-Cu-Co and Al-Ni-Co.^{3,8,9} One of the most surprising properties is the very low conductivity at low temperature near the Mott minimum metallic value, or even much lower in Al-Pd-Re,⁷ together with a weak density of states at the Fermi level and a small number of carriers.^{4,10} Moreover, in the icosahedral case, the conductivity increases with temperature and structural disorder. This temperature dependence may be described at low temperatures by quantum interference effects.¹¹ The existence of critical states,^{12,13} neither extended nor localized, may have a crucial influence on transport. In this scheme, a recent qualitative explanation of the temperature and randomness dependence of the abnormal conductivity was proposed in terms of interband transition processes.^{14,15}

Recent experimental measurements^{16,17} show the remarkable role of transition metals in the transport properties of quasicrystals, but in spite of several theoretical investigations^{13,18–20} the effect of transition metals is not clearly understood.

Many stable quasicrystals are closely related to crystalline approximants with similar composition.^{21,22} Moreover, the transport properties of some approximants, e.g., Al-Mn-Si and Al-Cu-Fe, are also similar to those of the corresponding quasicrystals. Thus theoretical investiga-

tions on approximant crystals can give interesting information on the properties of quasicrystals themselves.

In this paper, we will present the results of *ab initio* calculations of electronic structure and electronic conductivity in a crystalline model approximant of icosahedral Al-Cu-Fe. After comparison of these results with other approximants studied previously, we will try to discuss several aspects of electronic structure, stability, and transport properties which are characteristic of stable quasicrystalline alloys containing transition metals.

II. STRUCTURE AND COMPUTATIONAL DETAILS

The self-consistent electronic structure is calculated in a hypothetical model [1/1] approximant, corresponding to the approximate rational number 1/1 for the golden ratio, of the icosahedral quasicrystal Al-Cu-Fe, provided by Cokayne *et al.*²³ This structural model was constructed by simulated annealing to partition types of atoms among the distinct sites, and relaxation of the position of the atoms, using pair potentials.

This model approximant contains 128 atoms in a simple cubic cell ($P2_13$), its lattice parameter is 12.30 Å and its composition $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{16}$. The building block of this structure is the Bergman cluster (33 atoms) consisting of a central atom of Cu surrounded by a distorted icosahedral shell of nine Al and three Fe atoms and a distorted dodecahedral shell of 13 Cu and seven Al atoms. Each cluster is joined to six other clusters through a shared pair of Cu atoms. Each unit cell contains four clusters and 20 glue atoms: 16 Al and four Fe.

The electronic structure is calculated self-consistently by using the linear muffin-tin orbital method in the atomic sphere approximation (LMTO-ASA).²⁴ Orbitals up to angular momentum $l=2$ are used and the valence states are Al 3s, 3p, 3d, Cu 4s, 4p, 3d, and Fe 4s, 4p, 3d. The distribution of atoms is homogeneous and the structure is compact so that no empty spheres are necessary to fill up the space within the atomic sphere approximation. The

radius of atomic spheres are chosen to have the overlap between two atomic spheres less than 35% of the atomic sphere radius and the charge transfer in each atomic sphere is less than 0.2 electrons per atom. For the total density of states (DOS) calculation the energy mesh is 0.0001 Ry and for local DOS calculations 0.001 Ry. 35 *k* points in the irreducible zone are included during the self-consistent procedure. Further increase of the number of *k* points does not change the electronic structure significantly, especially the sharp peaks of the DOS.

III. DENSITY OF STATES

The total DOS and the integrated DOS are presented in Fig. 1. The tail of the band at low energy (less than -0.5 Ry) is mainly the nearly free electron *s* band of Al. At higher energy, three main peaks, named *A*, *B*, and *C* in Fig. 1, are distinguished. The peaks *A* and *C* are mainly from *d* electrons of Cu and Fe, respectively, and the peak *B* is mainly from *p* electrons of Al. The self-consistent Fermi level E_F is located just above the *d* peak of Fe at the energy -0.077 Ry. A pseudogap is observed in the vicinity of E_F ; the width is about 0.035 Ry and the DOS at its minimum is 1.57 states/(Ry atom), i.e., about 30% of the pure aluminum value. This pseudogap, called the Hume-Rothery pseudogap,²⁵ originates from the strong diffraction of valence electrons by the lattice. Moreover, the DOS is very sharply peaked, and the width of one narrow peak is about 0.001 Ry. The sharp-peaked structure in the DOS is observed from -0.42 Ry to 0.04 Ry, which corresponds to the energy range where the *d* local DOS of copper and iron is large.

The general aspect of this DOS is similar to the DOS's of other icosahedral approximants previously studied: α -Al-Mn-Si,²⁶ R-Al-Cu-Li, and $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$.²⁷ In the case of the decagonal approximant Al-Cu-Co,²⁸ the Hume-Rothery pseudogap is also found near the Fermi level, but the presence of a periodic direction smears out the sharp peaks of the DOS in quasiperiodic planes.

The model structure of $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{16}$ contains 14 inequivalent classes of atoms. Furthermore, some of these inequivalent atoms have similar atomic environment and

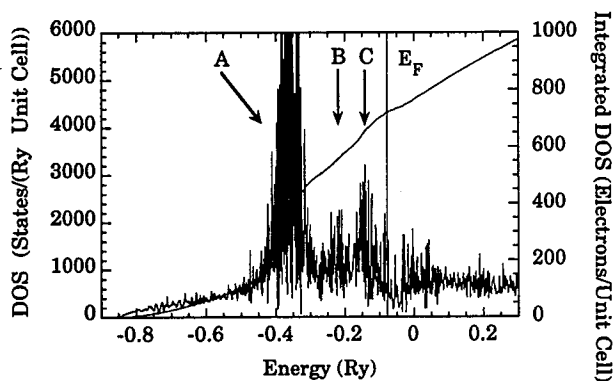


FIG. 1. Total density of states (DOS) and integrated density of states in the [1/1] icosahedral approximant $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{16}$. (For the DOS calculation the energy mesh is 0.0001 Ry.) The peaks *A* and *C* are mainly from *d* states of Cu and Fe, respectively, and the peak *B* is mainly from Al *p* states.

local density of states. Thus we group them into several almost equivalent classes of atoms as follows: three kinds of almost equivalent aluminum atoms, 46 Al(*i*), 30 Al(*d*), and 16 Al(*g*) per unit cell, corresponding to the Al in the icosahedral shell, the dodecahedral shell, and glue atoms, respectively; one kind of almost equivalent copper atoms, 32 Cu per unit cell; and two kinds of almost equivalent iron atoms, 12 Fe(*i*) in the icosahedral shell and four Fe(*g*) glue atoms per unit cell. The average partial *s*, *p*, and *d* local DOS's on almost equivalent atoms are presented in Figs. 2, 3, and 4, respectively.

If we do not take into account the sharp structure of the DOS, the *s* band at very low energy (less than -0.5 Ry) is the parabolic band of free electrons. Secondly, a very wide valley in the DOS is observed from -0.4 Ry to -0.04 Ry in the partial *s* DOS. The right-hand part of this valley, above E_F , is clearly due to the Hume-Rothery phenomenon of electron diffraction by the lattice, but the valley below E_F , which is not observed in *p* and *d* bands, results from a strong resonance effect between *s* states of Al and *d* states of Cu and Fe. This effect pushes down the *s* states of Al to lower energy, and then stabilizes the structure energetically. The Cu atoms, which have the *d* peak located at lower energy than the Fe atoms, have the predominant stabilizing effect. This may be related to the fact that the most stable highly ordered quasicrystals always contain Cu atoms. A similar resonance effect was also found in the crystalline phase ω - $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$.²⁹ Experi-

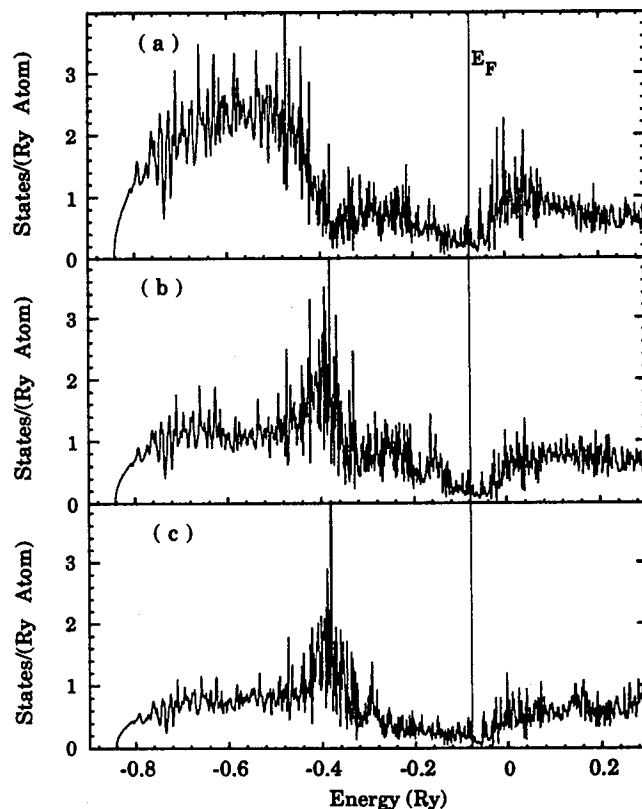


FIG. 2. Average partial *s* local density of states in the atomic spheres of (a) Al, (b) Cu, and (c) Fe sites. (For the DOS calculation the energy mesh is 0.001 Ry.)

mentally, the large pseudogap in the Al s band was observed by soft x-ray and photoelectron spectroscopic measurements in $i-Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ and $\omega-Al_7Cu_2Fe$.³⁰ Experimental results show that the resonance is more pronounced in quasicrystals than in crystals.

In the case of p bands (Fig. 3) we distinguish the three kinds of Al atoms mentioned above. The p peaks of Al(i) and Al(d) are located at about -0.23 Ry, and the p peak of Al(g), which is strongly hybridized with the d peak of Fe(g) [Fig. 4(d)], at about -0.16 Ry.

The d local DOS of Al [Fig. 4(a)] is not negligible. Nevertheless, the d band, from low energy to the vicinity

of E_F , is not actually the $3d$ electrons of Al, but corresponds to the tail of the d band of Cu and Fe near neighbors of the Al.³¹

The two inequivalent iron atoms, Fe(i) and Fe(g), have very different d local DOS's [Figs. 4(c) and 4(d)]. That is correlated with their very different chemical environment. The nearest neighbor atoms of Fe(i) are four Cu and two Al; and the nearest neighbor atoms of Fe(g) are seven Al(d). As Fe(i) has few Al near neighbors, the Fe(i) d states are not strongly hybridized with Al states; nevertheless a small coupling is found with Al(i) p and also with Cu p local DOS's. The d band of Fe(g) has two main peaks: peaks 1 and 2 located at about -0.22 Ry and -0.16 Ry, respectively. The position of peak 2 is similar to the position of the Fe(i) peak and corresponds to the atomic level of Fe. This peak is observed in the Al(g) p band. The peak 1, which is easily found in the Al(d) p band, seems to come from a chemical bonding between Fe(g) d and Al(d) p states. Such a chemical bond does not exist in the Fe(i) electronic structure. This suggests the stabilizing effect of glue atoms, mainly Fe atoms. Such a stabilization effect of glue atoms has been observed al-

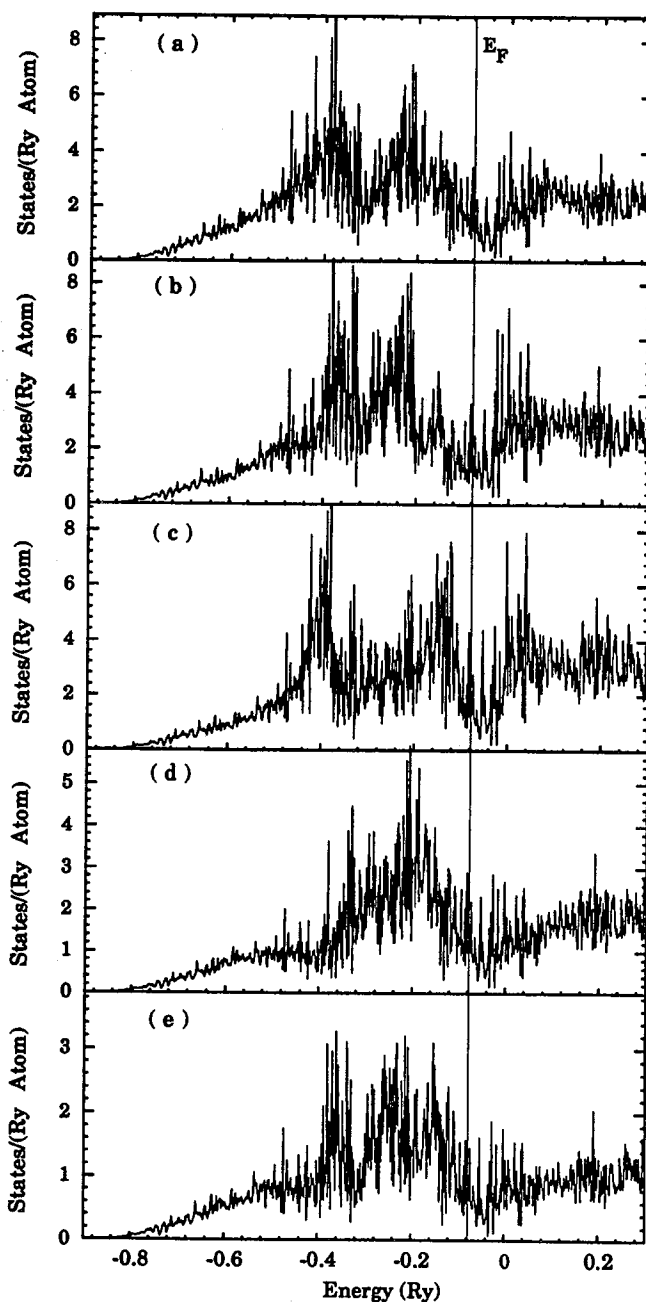


FIG. 3. Average partial p local density of states in the atomic spheres of (a) Al(i), (b) Al(d), (c) Al(g), (d) Cu, and (e) Fe sites. (For the DOS calculation the energy mesh is 0.001 Ry.)

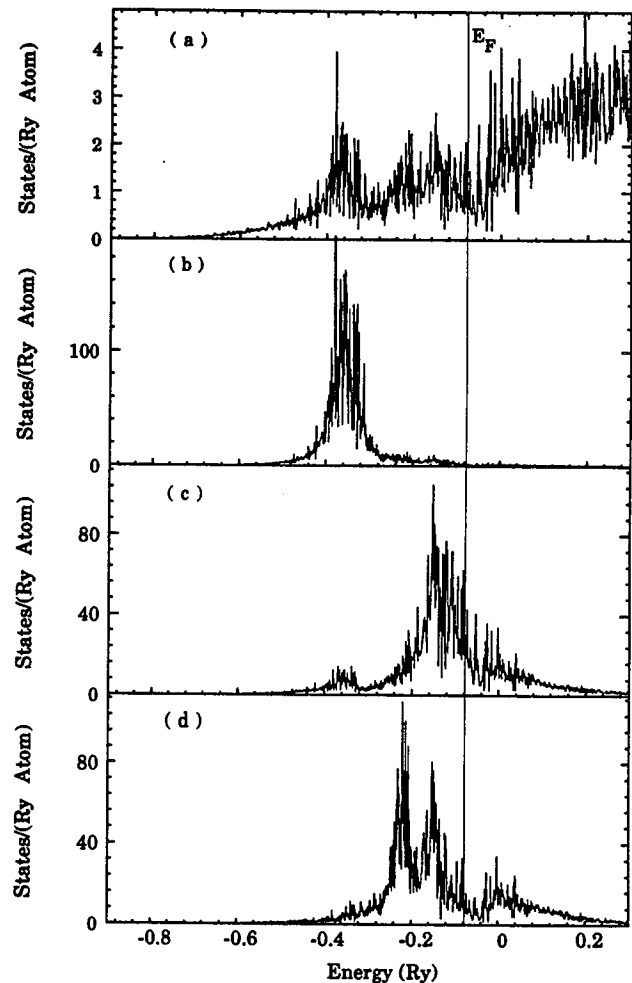


FIG. 4. Average partial d local density of states in the atomic spheres of (a) Al, (b) Cu, (c) Fe(i), and (d) Fe(g) sites. (For the DOS calculation the energy mesh is 0.001 Ry.)

ready in the approximants of icosahedral Al-Mn-Si (Ref. 26) and decagonal Al-Cu-Co (Ref. 28) quasicrystals. The values of the d local DOS of Fe(i) and Fe(g) at E_F are 20 states/(Ry atom) and 7.8 states/(Ry atom), respectively. The high value of the d local DOS on Fe located in the icosahedral shell suggests a possible local instability of Fe atoms at these positions in the present hypothetical approximant.

IV. BAND DISPERSION AND TRANSPORT PROPERTIES

The enlarged self-consistent bands [$E(\mathbf{k})$ curves] of the approximant $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{16}$ in the vicinity of E_F are shown in Fig. 5. Details of these bands as well as the exact position of the Fermi level depend strongly on the atomic structure and the chemical order, and may not be exactly the actual ones in real approximants. Moreover, the notion of $E(\mathbf{k})$ curves in quasicrystals, without translation periodicity, is meaningless. Meanwhile, several general aspects of the $E(\mathbf{k})$ curves in icosahedral approximants can be discussed from the present results. These aspects are similar to those found in the approximant $\alpha\text{-Al-Mn}$.³² As several approximants have transport properties comparable to high quality quasicrystals, we expected that the general aspects of $E(\mathbf{k})$ will give significant information on one-electron spectra in quasicrystals themselves.

The dispersion of $E(\mathbf{k})$ curves is very small, typically about 0.01 Ry or even less. That originates mainly from the large number of atoms in a unit cell and the strong hybridization between atomic orbitals discussed in the previous section. From analysis of the components of the wave functions, each band results from a strong coupling between atomic orbitals, chiefly Fe d and Al p orbitals. As a consequence of this flatness of bands, the Fermi level crosses only a very small number of bands. Another

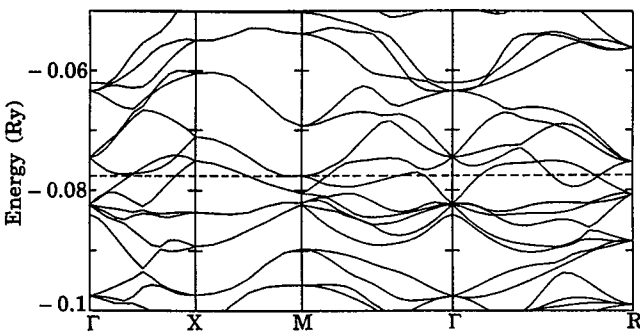


FIG. 5. Self-consistent band dispersion in $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{16}$ crystalline approximant. The horizontal dashed line shows the position of the self-consistent Fermi level E_F . The number of calculated $\mathbf{k}$ points along ΓX , XM , MT , and ΓR symmetric lines is 13, 7, 18, and 22, respectively. Full lines connecting these points are chosen by numbering band energies, at every $\mathbf{k}$ point, from the lowest to the highest band. Like this, some band crossings may be missed. But considering the present $E(\mathbf{k})$ curves, the number of undetermined crossings is rather small and does not change significantly the general aspect of the $E(\mathbf{k})$ curves.

important remark is that some bands are very close to each other at some specific $\mathbf{k}$ points or symmetric lines. The energy difference between the two nearest bands is often about 2 mRy (≈ 300 K) at the same $\mathbf{k}$ point or even less between different $\mathbf{k}$ points. That argues for the existence and importance of interband transitions in the transport properties of realistic quasicrystals.^{14,15}

The dc conductivity can be decomposed into intraband and interband conductivity as

$$\sigma = \sigma_{\text{intra}} + \sigma_{\text{inter}}. \quad (1)$$

These two terms have completely different absolute values ($T=0$ K), temperature dependence, and structural quality dependence.

At zero temperature, a transition between two bands should be very small. Using the self-consistent electronic structure and the Boltzmann theory the intraband contribution at $T=0$ K, σ_{intra}^0 , is calculated. Computational details are given in Ref. 15. In these calculations an important term is the effective (n/m^*) , where n is the effective number of electrons per unit cell at the Fermi energy and m^* the effective mass. The quantity (n/m^*) , which is a function of the Fermi energy, is determined directly from the LMTO self-consistent calculation. The enlarged total DOS and the factor (n/m^*) are presented in Fig. 6. In the Boltzmann theory, the intraband dc conductivity at $T=0$ K is

$$\sigma_{\text{intra}}^0 = (n/m^*) \Omega \tau^{-1}, \quad (2)$$

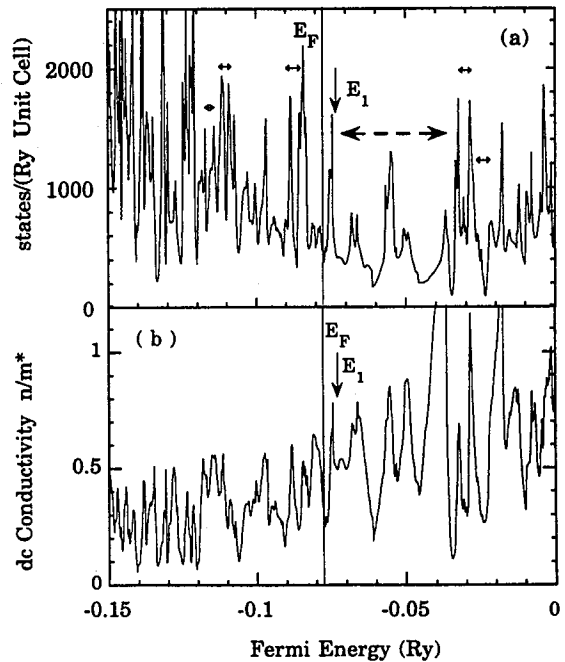


FIG. 6. (a) Total DOS in the vicinity of self-consistent Fermi energy E_F . The widths, indicated by a dashed horizontal double arrow and small horizontal double arrows, show approximately the position of the Hume-Rothery pseudogap and several small pseudogaps originating from the sharp-peaked structure, respectively. (For the DOS calculation the energy mesh is 0.0001 Ry.) (b) dc conductivity, actually the value (n/m^*) at $T=0$ K.

where Ω is the unit cell size of $Al_{80}Cu_{32}Co_{16}$, $\Omega = 1866.09 \text{ \AA}^3$, and τ is the average intraband scattering time. The parameter (n/m^*) as a function of Fermi energy fluctuates very rapidly between 0.2 and 0.6. Though the notion of scattering time in quasicrystals is not clear, it can be defined in quasicrystalline approximants. The exact value of the scattering time is still unknown but a reasonable value may be between 10^{-15} s (amorphous case) and 10^{-13} s .¹¹ Assuming a value of $\tau = 10^{-14} \text{ s}$, the intraband conductivity fluctuates between 300 and $1000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, without any simple correlation with the fluctuating DOS. For instance, the DOS's at E_F and E_1 (indicated in Fig. 6) are almost the same, but the conductivities are very different, $0.30(n/m^*)$ and $0.52(n/m^*)$, respectively. The reason for the small intraband conductivity is the small number density of electrons at the Fermi energy and the large value of the effective mass originating from the flatness of the bands.

In a rigid band scheme, a very small variation of atomic composition of the alloys may shift the position of the Fermi energy (from stability arguments the Fermi energy cannot be located on top of a sharp peak), and cause a strong deviation of the conductivity even if the density of states does not change significantly. Typically, the difference of the number of electrons between two nearest valleys in the DOS is of the order of one electron (for instance, the Fermi level shifts from E_F to E_1 by an addition of three electrons in a unit cell) and corresponds roughly to a variation of the atomic composition of the order of several percent or less.

At finite temperatures, both intraband $\sigma_{\text{intra}}(T)$ and interband $\sigma_{\text{inter}}(T)$ transitions are possible. In the case of crystals, especially crystals with a small unit cell, the interband transition is neglected at low temperatures. Nevertheless, in quasicrystals or approximants of large unit cells, the distance between two bands in reciprocal space (Fig. 5) is often very small and interband transitions are possible even at very low temperature. Thus, $\sigma_{\text{inter}}(T)$ should dominate the temperature dependence and the structural quality dependence of the transport properties.^{14,15} As a consequence, the sharp-peaked structure should smear out and the conductivity increase with increase of temperature or structural disorder.

It should be mentioned that the nonsmooth abnormal DOS could be the limit, in infinite periodicity, of the sharp-peaked structure of the DOS in crystalline approximants. Actually, if the approximant structure is chemically disordered, the electronic bands would be folded infinite times and still the crossed bands would be repulsively separated due to hybridization effects, forming flat and dispersionless bands. As already discussed in previous papers^{15,28} the extent of the eigenfunctions near the Fermi energy is not homogeneous but selectivity chooses specific atomic sites, which may be a generalization of the critical wave function in low-dimensional cases. Therefore we expect that the infinitesimally small conductivity may be generic in chemically ordered perfect quasicrystals. As a matter of fact, both the crystalline approximants and actual quasicrystals contain several kinds of disorder, e.g., random phason and chemical disorder. Our understanding above is not complete, and even in the

finite crystalline approximants the scattering time should be clarified more from a basic viewpoint.

V. DISCUSSION AND CONCLUSION

The total density of states of the studied approximant is similar to those calculated previously (α -Al-Mn, Al-Li-Cu, Al-Fe) and is characterized by two main features: a Hume-Rothery pseudogap and a sharp-peaked structure, associated respectively with two very different kinds of valleys in the DOS. The well-pronounced Hume-Rothery pseudogap is commonly attributed to strong conduction electron scattering by the lattice structure.^{18,27,33} Its width is about 0.05 Ry, and the DOS at the minimum of this pseudogap can go down to 30% of the pure aluminum value. Hume-Rothery alloys are alloys with small differences of electronegativities and radii between constituents, and thus the band energy has a crucial effect on their stability. In these alloys, the electronic energy is minimized when the Fermi surface just touches a pseudo-Jones-zone constructed by the Bragg planes created by the main peaks of the diffraction pattern. This correlation between the atomic structure and the conduction electron density is summarized by the equation

$$k_F \simeq K_p / 2, \quad (3)$$

where k_F is the Fermi momentum and K_p the reciprocal vector of the main peaks in the diffraction pattern. On the DOS curve, the Fermi level is thus located in the vicinity of the minimum of the Hume-Rothery pseudogap. In a simple rigid band model, a small variation of the electron per atom ratio (e/a) shifts the position of E_F in the Hume-Rothery pseudogap, the DOS at the Fermi level, and the electrical conductivity at $T=0 \text{ K}$. This results in a simple correlation between conductivity at $T=0 \text{ K}$ and the factor (e/a). This phenomenon has often been observed experimentally, for instance, in the case of Al-Mg-Zn and Ga-Mg-Zn alloys,³⁴ but it is not observed in a small composition range in i -Al-Cu-Fe quasicrystals.¹⁷ Finally, the effect of the Hume-Rothery pseudogap on the temperature-dependent conductivity should be rather small, because the temperature characteristic of the pseudogap is very large (several thousand kelvin).

The other important feature of the DOS is the very fine sharp-peaked structure. Its energy range is about 0.001 Ry. This structure is associated with a large number of nondegenerate flatbands in quasicrystals. Flatbands were also observed numerically in several approximants of icosahedral and decagonal quasicrystals. They originate from the strong hybridization between atomic orbitals, due to the long-range correlated cluster packing and the high local symmetry of the quasicrystalline structure. Moreover, the presence of transition metal atoms, which increases the density of the bands, accentuates the structure of the DOS. The energy associated with the sharp-peaked structure is difficult to evaluate but it should be rather small compared to other energetically significant effects such as the Hume-Rothery phenomenon and resonance between the s states of Al and the d states of Cu and Co. The presence of the sharp-peaked structure can

explain the very low intraband conductivity (at $T=0$ K). When this structure is important, namely, in icosahedral quasicrystals containing transition metals, its effect on transport properties should be stronger than the effect of the Hume-Rothery pseudogap and little simple correlation between the conductivity and the structural factor (e/a) is expected, as was observed in i -Al-Cu-Fe.¹⁷ Moreover, by considering interband transitions at finite temperature, the temperature and structural quality dependence of the conductivity can be described qualitatively.

Finally, it is important to stress the crucial role of Cu and transition metals (Fe in the present case) on electronic structure. Several effects of Cu and transition metals are observed on stability. First, a strong resonance between the d bands of Cu and Fe and the s band of Al pushes down the Al s band and stabilizes the structure. This phenomenon does not depend directly on the position of Cu and transition metal atoms. On the other hand, the DOS at the Fermi level is mainly the d local DOS of transition metals. For instance, the d local DOS's of the transition metal in $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{16}$, α -Al-Mn, and $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$ are 51%, 50%, and 24% of the total DOS, respectively. Moreover, the shape of the transition

metal d local DOS, especially the shape of the sharp-peaked structure, depends strongly on the positions of the transition metal atoms. As a consequence, some local instability may occur (because of the high d local DOS of the transition metal at E_F) and transport properties should depend strongly on the position of the transition metal atoms.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to M. Arai and S. Yamamoto for fruitful discussions. We also thank E. Cokayne and R. Phillips for useful comments on their atomic structure model. This work is supported by Special Coordination Funds for Promoting Science and Technology and the numerical calculation was carried out by the computer facilities at the Institute of Molecular Science at Okasaki and the Computer Center of the University of Tokyo. G.T.L. thanks the Ministry of Education, Science and Culture of Japan (MONBUSHO) for financial support, and the Department of Applied Physics of the University of Tokyo for its hospitality.

*Present address: Laboratoire d'Etude des Propriétés Electronique des Solides, Centre National de la Recherche Scientifique, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France.

¹D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2477 (1984).

²S. J. Poon, *Adv. Phys.* **41**, 303 (1992).

³K. Kimura and S. Takeuchi, in *Quasicrystal: The State of the Art*, edited by D. P. DiVincenzo and P. J. Steinhardt (World Scientific, Singapore, 1991), p. 313.

⁴T. Klein, C. Berger, D. Mayou, and F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2907 (1991).

⁵B. D. Biggs, S. J. Poon, and N. R. Munirathnam, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2700 (1990).

⁶P. Lanco, T. Klein, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, G. Fourcaudot, and A. Sulpice, *Europhys. Lett.* **18**, 227 (1992).

⁷H. Akiyama, Y. Honda, T. Hashimoto, K. Edagawa, and S. Takeuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1003 (1993); F. S. Pierce, S. J. Poon, and Q. Cuo, *Science* **261**, 737 (1993); C. Berger, T. Grenet, P. Lindqvist, P. Lanco, J. C. Grieco, G. Fourcaudot, and F. Cyrot-Lackmann, *Solid State Commun.* **87**, 977 (1993).

⁸S. Martin, A. F. Hebard, A. R. Kortan, and F. A. Thiel, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 719 (1991).

⁹W. Yun-ping and Z. Dian-lin (unpublished); W. Yun-ping, L. Li, and Z. Dian-lin, *J. Non-Cryst. Solids* **153&154**, 361 (1993).

¹⁰E. Belin and A. Traverse, *J. Phys. Condens. Matter.* **3**, 2157 (1991); M. Mori, S. Matsuo, T. Ishimasa, T. Matsuura, K. Kamiya, H. Inokuchi, and T. Matsukawa, *ibid.* **3**, 767 (1991).

¹¹T. Klein, H. Rakoto, C. Berger, G. Fourcaudot, and F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. B* **45**, 2049 (1992); A. Sahnoune, J. O. Ström-Olsen, and A. Zaluska, *ibid.* **46**, 10629 (1992).

¹²H. Tsunetsugu, T. Fujiwara, K. Ueda, and T. Tokihiro, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 1420 (1986).

¹³T. Fujiwara and H. Tsunetsugu, in *Quasicrystal: The State of the Art* (Ref. 3), p. 343.

¹⁴D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein, and P. Lanco, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3915 (1993).

¹⁵T. Fujiwara, S. Yamamoto, and G. Trambly de Laissardière, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4166 (1993).

¹⁶F. S. Pierce, P. A. Bancel, B. D. Biggs, Q. Guo, and S. J. Poon, *Phys. Rev. B* **47**, 5670 (1993).

¹⁷P. Lindqvist, C. Berger, T. Klein, P. Lanco, and F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. B* **48**, 630 (1993).

¹⁸J. Friedel, *Helv. Phys. Acta* **61**, 538 (1988).

¹⁹G. Trambly de Laissardière, D. Mayou, and D. Nguyen Manh, *Europhys. Lett.* **21**, 25 (1993); D. Mayou, F. Cyrot-Lackmann, G. Trambly de Laissardière, and T. Klein, *J. Non-Cryst. Solids* **153&154**, 412 (1993).

²⁰L. Do Phuong, D. Nguyen Manh, and A. Pasturel, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 372 (1993).

²¹F. Spaepen, L. C. Chen, S. Ebalard, and W. Ohashi, in *Proceedings of the Anniversary Adriatico Research Conference on Quasicrystals*, edited by M. V. Jarić and S. Lundqvist (World Scientific, 1989), p. 1.

²²P. Launois, M. Audier, F. Dénoyer, C. Dong, J. M. Dubois, and M. Lambert, *Europhys. Lett.* **B 13**, 629 (1990); K. Hiraga, W. Sun, F. J. Lincoln, M. Kaneko, and Y. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2028 (1991).

²³E. Cokayne, R. Phillips, X. B. Kan, S. C. Moss, J. L. Robertson, T. Ishimasa, and M. Mori, *J. Non-Cryst. Solids* **153&154**, 140 (1993).

²⁴O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).

²⁵W. Hume-Rothery and G. V. Raynor, *The Structure of Metals and Alloys* (Institute of Metals, London, 1954).

²⁶T. Fujiwara, *Phys. Rev. B* **40**, 942 (1989).

²⁷T. Fujiwara and T. Yokokawa, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 333 (1991).

²⁸G. Trambly de Laissardière and T. Fujiwara (unpublished).

²⁹G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen Manh, and D. Mayou (unpublished).

³⁰E. Belin and D. Mayou, Phys. Scr. **T49**, 356 (1993).

³¹T. Fujiwara, G. Trambly de Laissardière, and S. Yamamoto, Mater. Sci. Eng. A **179/180**, 118 (1994).

³²T. Fujiwara (unpublished).

³³A. P. Smith and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **59**, 1365 (1987).

³⁴J. L. Wagner, B. D. Biggs, and S. J. Poon, Phys. Rev. Lett. **65**, 203 (1990).

4. Comparaison cristal & approximant

Dans cette section nous allons comparer les principaux résultats sur les alliages de Hume-Rothery Al – métaux de transition à petites mailles “normaux” (voir § II-1.1.) et les approximants cristallins des Quasicristaux.

Pour illustrer notre propos nous regarderons plus particulièrement trois systèmes :

- Le système (Al,Si)–Mn en comparant la phase à petite maille Al_6Mn et la phase $\alpha\text{-AlMn}$, qui est un approximant 1/1 de $i\text{-AlMnSi}$. La structure électronique de $\alpha\text{-AlMn}$ a été initialement calculée par T. Fujiwara²⁶ sans prendre en compte les orbitales 3d de Al dans le développement des orbitales muffin-tin, et a été récemment recalculée avec les orbitales 3d de Al.²⁷ Nous présentons ici ces derniers résultats. Cette phase contient 138 atomes dans une maille cubique simple répartis en 114 Al et 24 Mn.
- Le système Al–Cu–Fe en comparant $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ avec l'approximant 1/1 de $i\text{-AlCuFe}$ noté 1/1 AlCuFe et de composition $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ (soit $\text{Al}_{80}\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{16}$ par maille primitive). La phase $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ a une composition assez proche de certains Quasicristaux $i\text{-AlCuFe}$ mais n'est pas un approximant de la phase icosaédrique.
- Le système Al–Cu–Co en comparant Al_5Co_2 et l'approximant de la phase décagonale AlCuCo noté d-AlCuCo de composition $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{27.27}\text{Co}_{12.73}$ (soit $\text{Al}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Co}_{14}$ par maille primitive).

3.1. Aspects généraux de la densité d'états

La structure cristallographique et le nombre d'atomes par maille primitive de ces alliages est donnée dans le tableau II-1. Le nombre d'atomes dans la maille est un premier critère de distinction entre les cristaux “normaux” et les approximants qui ont des propriétés cristallographiques (ordre à petite et moyenne distances) et de transport proches de celles des Quasicristaux. Cependant, comme nous le verrons par la suite, ce critère n'est pas suffisant.

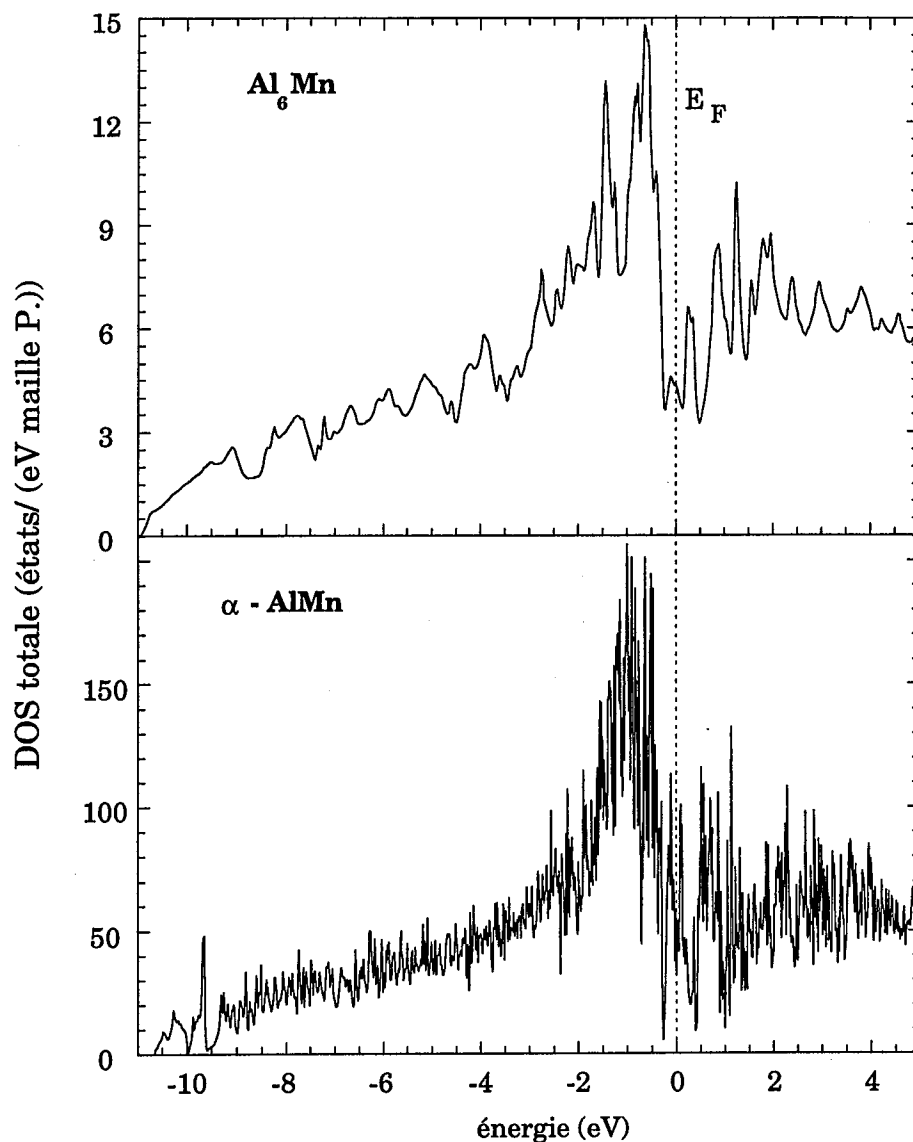


Figure II-17 : Densités d'états totales du cristal Al_6Mn et de l'approximant $\alpha\text{-Al}_{114}\text{Mn}_{24}$. DOS de $\alpha\text{-AlMn}$ d'après Réf. 27. La phase réelle est $\alpha\text{-(Al,Si)Mn}$. Dans le calcul les Si sont remplacés par des Al. En tenant compte du fait que la valence de Si est 4 et celle de Al 3, on s'attend à ce que E_F soit dans le pseudogap (dans l'hypothèse d'une bande rigide).
(Les échelles des DOS ne sont pas comparables directement car le nombre d'atomes par maille est différent)

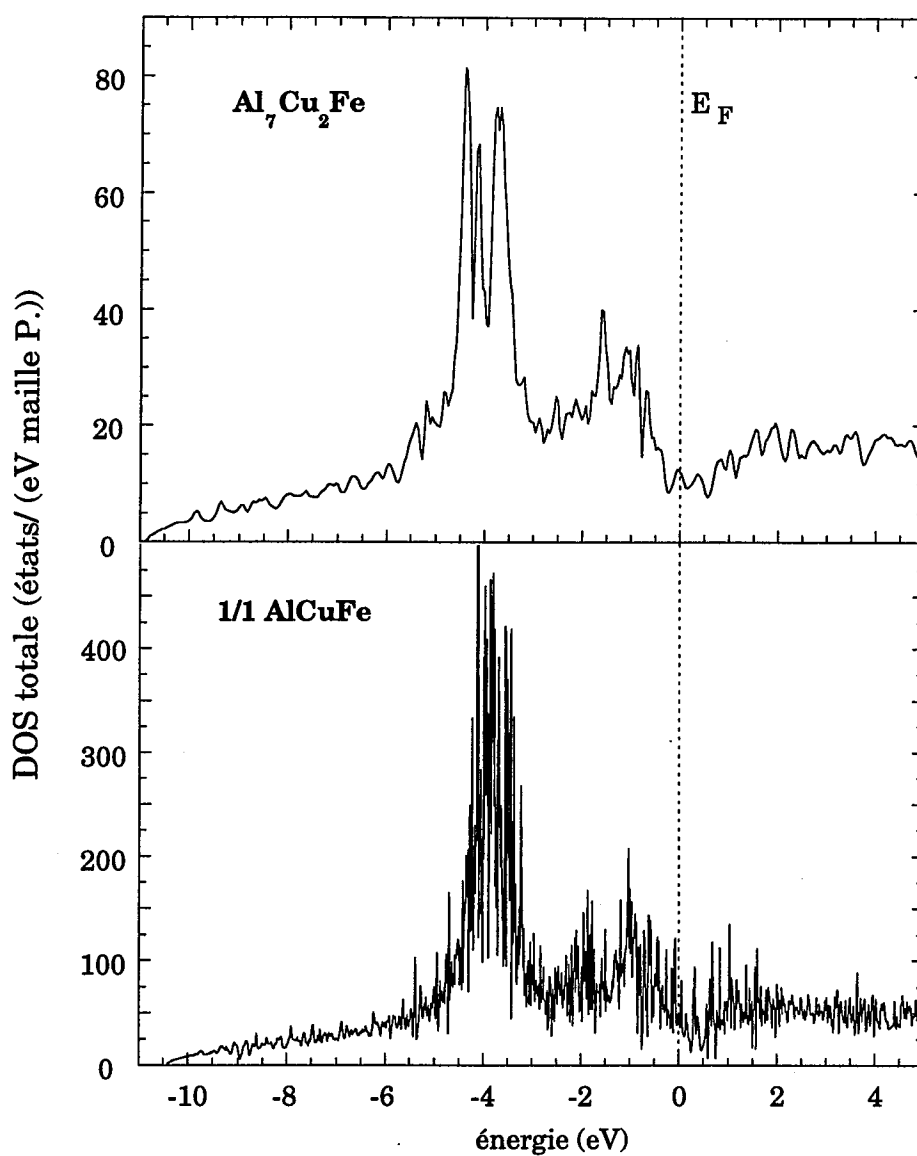


Figure II-18 : Densités d'états totales du cristal $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ et de l'approximant icosaédrique $1/1 \text{ Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ ($\text{Al}_{80}\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{16}$).
(Les échelles des DOS ne sont pas comparables directement car le nombre d'atomes par maille est différent)

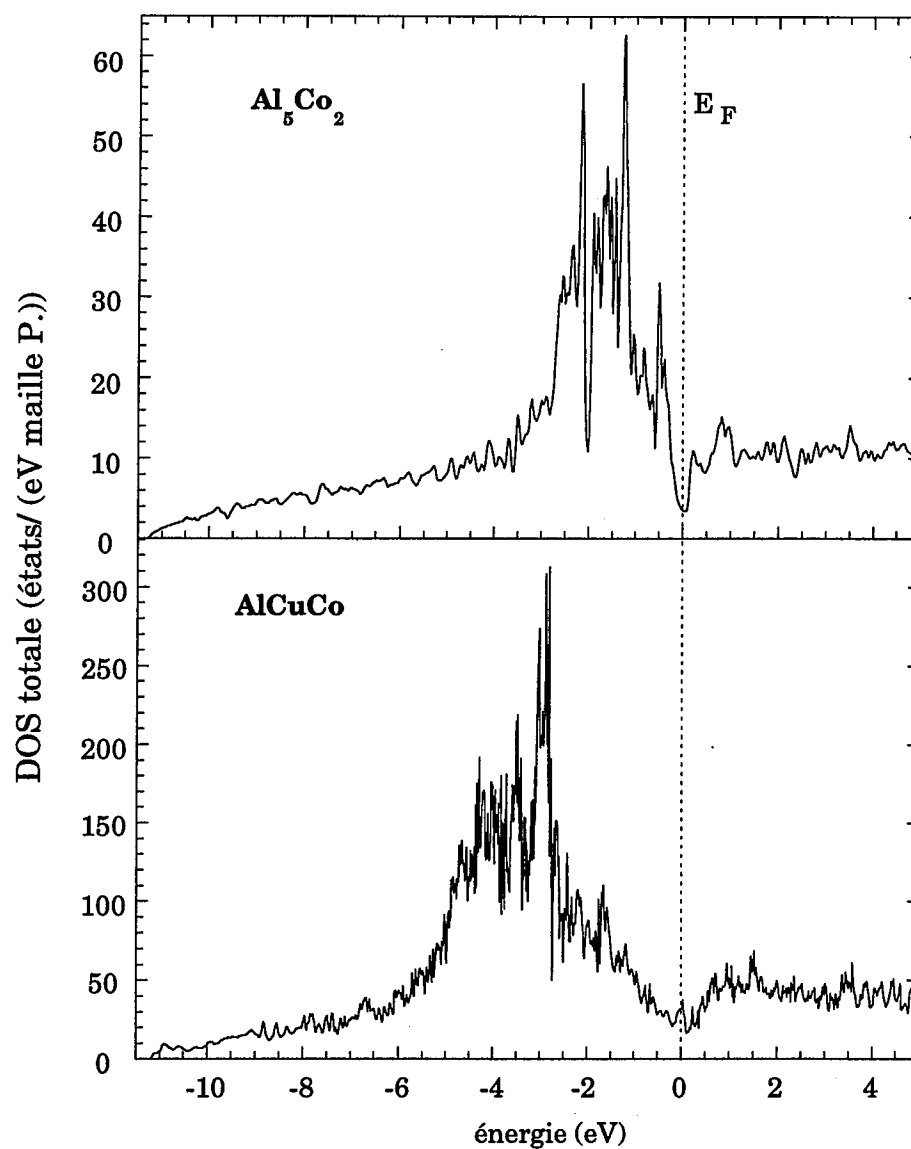


Figure II-19 : Densité d'états totales du cristal Al_5Co_2 et de l'approximant décagonal ($Al_{66}Cu_{30}Co_{14}$).

(Les échelles des DOS ne sont pas comparables directement car le nombre d'atomes par maille est différent)

Les densités d'états totales des 6 alliages considérés sont présentés dans les figures II-17, II-18, II-19 (voir aussi figure II-20). Exceptée la structure fine observée dans les approximants de la phase icosaoédrique, les densités d'états du cristal et de l'approximant sont très proches pour les 3 systèmes. Le bas de bande et la position des pics 3d des métaux de transition sont peu modifiés. Dans les cristaux et les approximants un pseudogap bien prononcé se situe au voisinage du niveau de Fermi (E_F).

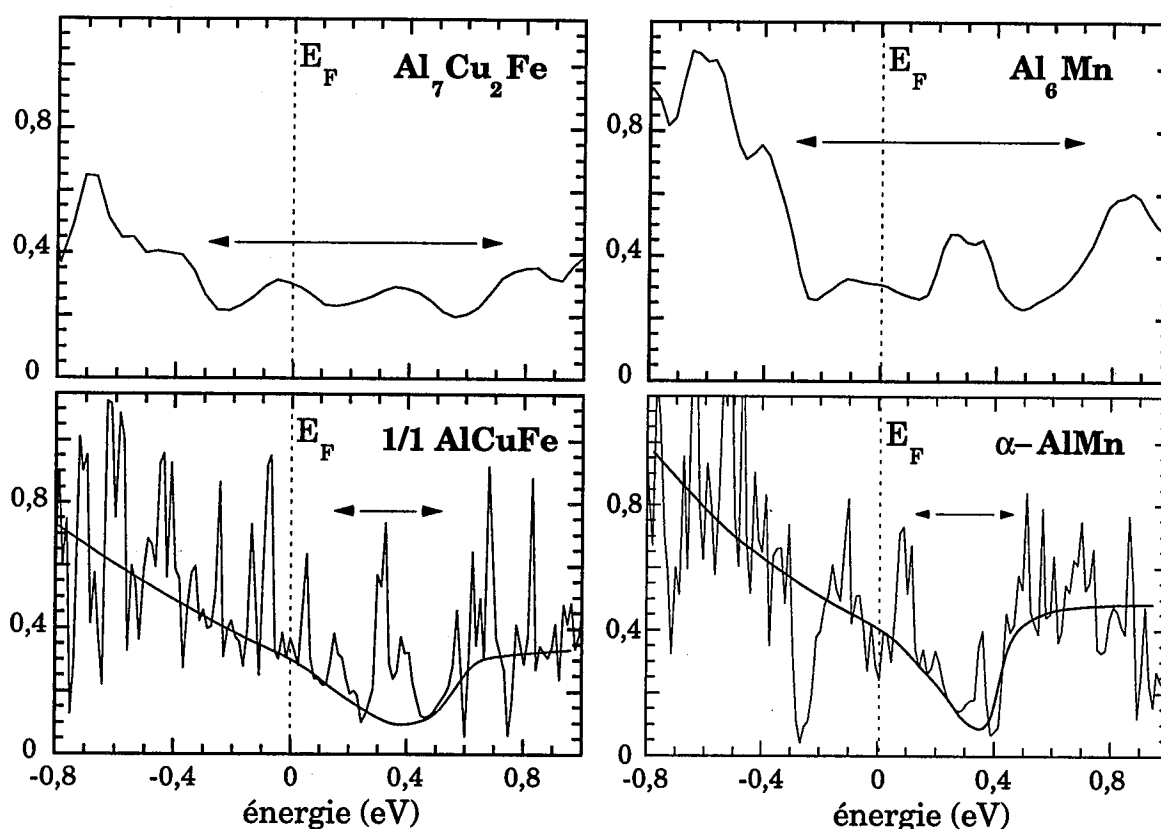


Figure II-20 : Densité d'états totale (états / eV atome)
autour du minimum du pseudogap :

Cristaux à petites mailles : $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (40 atomes/mailles), Al_6Mn (14 atomes/mailles),
Approximants : $1/1 \text{ Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ (128 atomes/mailles), $\alpha\text{-AlMn}$ (138 atomes/mailles) (Réf. 27).

◄—► : Largeur estimée du pseudogap de Hume-Rothery en oubliant la structure fine (Ce pseudogap se voit mieux sur les figures II-17, II-18).

Le trait épais montre schématiquement le fond continu de la DOS autour de pseudogap dans les approximants.

Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant le pseudogap n'est pas exactement identique dans des cristaux et les approximants, cependant la principale différence entre les densités d'états totales des cristaux et des approximants est la présence d'une structure fine très marquée dans la densité d'états des approximants icosaédriques.

3.1. Le pseudogap

Dans le tableau II-21, sont reportées plusieurs données caractéristiques du pseudogap : la largeur et les densités d'états locales sur les atomes d'Al et MT (MT = Mn, Fe, Co) au minimum du pseudogap. La largeur est mesurée de façon approximative sur les densités d'états totales sans tenir compte de la structure fine de la DOS. Les densités d'états locales sont respectivement données en (états par atomes d'Al) et en (états par atomes de MT) afin de comparer les différentes structures.

Dans tous les cas la densité d'états locale des atomes d'Al est réduite par rapport à l'Al pur (c.f.c.). Cela est dû à la diffraction des électrons de conduction (électrons sp) par le plan de Bragg de la zone de Brillouin prédominante de ces alliages (chapitre I). Le pseudogap est moins profond dans le cas des cristaux que dans les approximants. En revanche, il semble plus large dans les cristaux. Cette différence cristal (à petite maille) / approximant est analogue à la différence cristal / Quasicristal décrite par A. P. Smith et N. W. Ashcroft³³ à partir d'un calcul de la densité d'états dans un modèle de structure icosaédrique d'Al (voir chapitre I, § I-3.2b). Considérons les composantes du potentiel $V_{\text{Bragg}}(\mathbf{K})$ associées aux bords de zone de la zone de Brillouin prédominante (voir chapitre I § I-3). Dans le modèle de A. P. Smith et N. W. Ashcroft, $V_{\text{Bragg}}(\mathbf{K})$ du Quasicristal est plus petit que $V_{\text{Bragg}}(\mathbf{K})$ du cristal (c.f.c.) (à cause du facteur de structure) ; donc le pseudogap du Quasicristal est plus étroit (voir figure I-18, chapitre I). En revanche, la pseudo-zone de Brillouin de la structure quasipériodique est plus sphérique que celle de la structure cristalline, donc le pseudogap est plus creusé dans le Quasicristal. Cette explication, qui est claire dans le modèle de A. P. Smith et N. W. Ashcroft, semble être encore valable dans les cas réels.

La présence d'un pseudogap dans la densité d'états totale au niveau de Fermi confirme que les alliages Al-MT cristallins et quasicristallins sont des alliages de Hume-Rothery. Ainsi, l'interaction forte entre la zone de Brillouin prédominante et la surface de Fermi, qui minimise l'énergie électronique, contribue à la stabilité de ces alliages (voir chapitre I).

Tableau II-21: Pseudogap : énergie au minimum du pseudogap ($E_{\min}$), largeur du pseudogap et densité d'états au minimum du pseudogap : totale (n_t) et locales sur les sites d'Al et de MT (n_{Al} et n_{MT}). ($E_F = 0$ eV)

	Al	Al – Mn		Al – Cu – Fe		Al – Cu – Co	
	(c.f.c.)	Al ₆ Mn	α -AlMn	Al ₇ Cu ₂ Fe	1/1 AlCuFe	Al ₅ Co ₂	d-AlCuCo
$E_{\min}$ (eV)	0,0	0,0	0,2	~ 0,1	0,23	0,0	0,1
largeur (eV)	0,6	1 (*)	0,35 (*)	1 (*)	0,4 (*)	0,4 (*)	0,8 (*)
$n_t(E_{\min})$ (états/eV atome)	0,3	0,26	0,07	0,22	0,10	0,15	0,15
$n_{Al}(E_{\min})$ (états/eV atome d'Al)	0,3	0,19	0,04	0,2	0,06	0,29	0,12
$n_{MT}(E_{\min})$ (états/eV atome de MT)		1,04	0,2	Fe : 0,6 Cu : 0,2	Fe : 0,37 Cu : 0,05	0,07	Co : 0,31 Cu : 0,13

(*) Mesures très approximatives effectuées directement sur les densités d'états totales en ne tenant pas compte de la structure fine de la DOS.

3.2. Pics fins dans la densité d'états et dispersion des bandes

Les pics très fins dans la densité d'états des approximants icosaédriques (α -AlMn et 1/1 AlCuFe) ont aussi été observés dans les densités d'états (calculées) des approximants i-AlCuLi²⁸, i-Al₁₃Fe³⁴, i-AlZnMg²⁹ et i-AlPdMn³⁰. Expérimentalement des résultats récents de mesure de courant tunnel par S.T.M. sur i-AlCuFe^{35,36}, i-AlPdRe³⁶, α -AlMnSi³⁶, indiquent la présence d'une structure fine dans la densité d'états alors que Al₇Cu₂Fe³⁶ n'en a pas. Ces structures pourraient être celles obtenues par les calculs L.M.T.O.³⁶

Ces pics dont la largeur varie de quelques meV à ~ 100 meV se superposent aux creusements de la densité d'états (pseudogaps) dus à la diffraction par des plans de Bragg qui sont plus larges (entre ~ 0,4 et 1 eV). Ils sont associés à des bandes plates i.e. une dispersion énergétique faible dans l'espace réciproque.

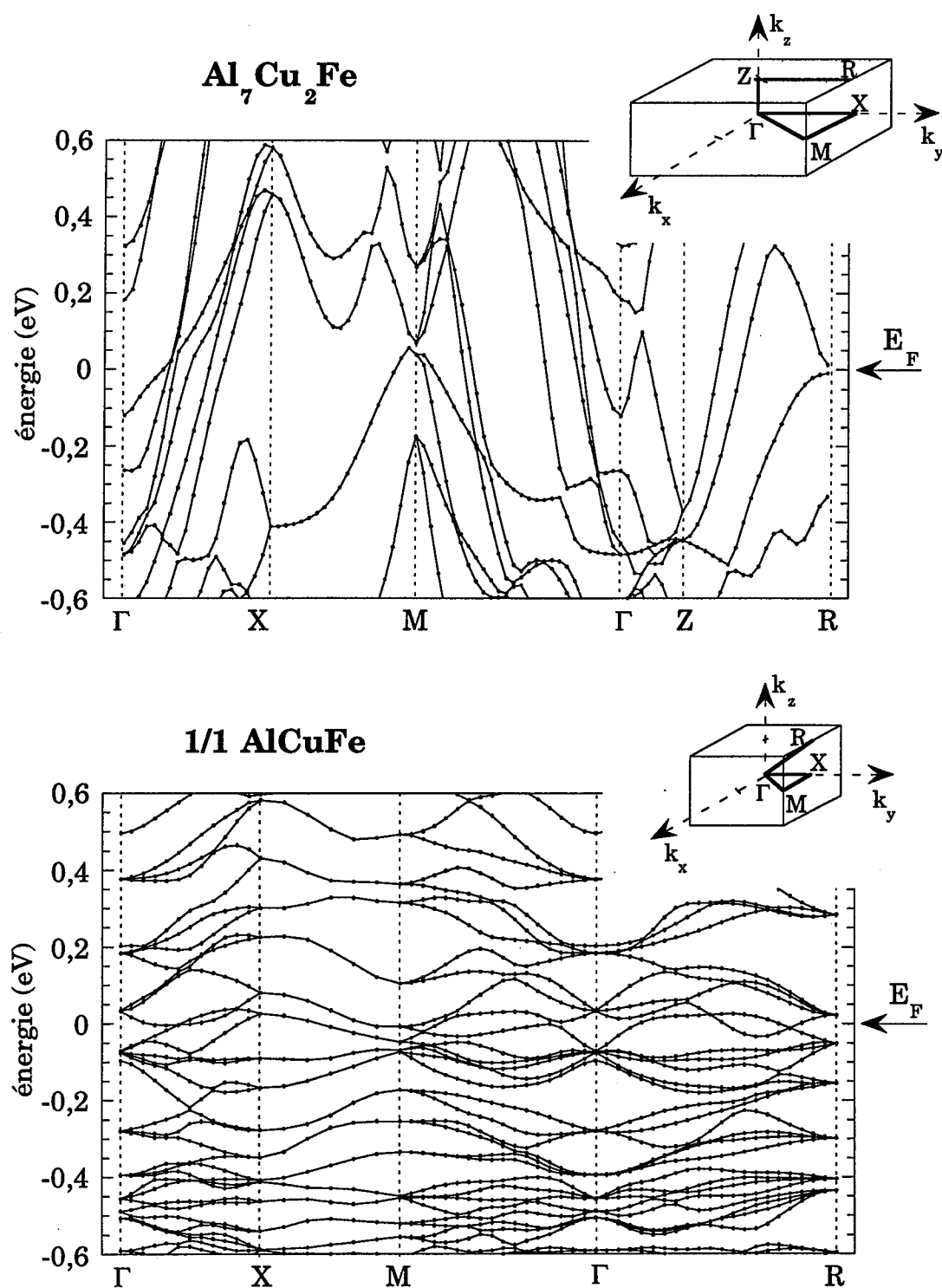


Figure II-22 : énergies des bandes en fonction du vecteur d'onde pour le cristal Al_7Cu_2Fe et l'approximant 1/1 AlCuFe ($Al_{80}Cu_{32}Fe_{16}$). Les points sont les valeurs calculées. $E_F = 0$ eV. En insert : 1^{ère} zone de Brillouin.

Sur la figure II-22 nous avons tracé les bandes de dispersion $E(\mathbf{k})$ au voisinage du niveau de Fermi de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ et $1/1 \text{ AlCuFe}$ (Al_6Mn et $\alpha\text{-AlMn}$ ont des bandes semblables à celles-ci).

Dans le cas de la phase décagonale (figure II-23), la densité d'états de l'approximant AlCuCo est lisse. Cependant, les courbes $E(\mathbf{k})$ montrent une très forte anisotropie. Elles sont très plates dans les directions quasipériodiques et c'est la forte dispersion dans la direction périodique qui "lisse" la densité d'états.

L'observation de ces courbes de dispersion permet les remarques suivantes :

(i) La faible dispersion des courbes $E(\mathbf{k})$ dans les approximants par rapport aux cristaux est en partie due à la réduction de la zone de Brillouin lorsque l'on passe du cristal à l'approximant. Cet effet est directement lié à la taille de la maille primitive. Cependant cela ne suffit pas à expliquer la différence. En effet, la pente des courbes $E(\mathbf{k})$ est plus faible dans les approximants que dans les cristaux. En d'autres termes la vitesse de groupe $v_g = (1/\hbar)\partial E/\partial \mathbf{k}$ du paquet d'ondes est fortement diminuée dans le cas des approximants par rapport aux cristaux "normaux".

(ii) Du fait de la faible dispersion des bandes, le nombre de bandes que l'on intercepte à une énergie donnée est faible. Par exemple, dans le cas de $1/1 \text{ AlCuFe}$ on ne trouve qu'une ou deux bandes à certaines énergies proches de E_F . Ce qui permet de dire que chaque pic fin dans la densité d'états correspond approximativement à une bande plate.

(iii) Ces pics fins sont très marqués uniquement dans la gamme d'énergies où la densité d'états d des MT est importante.

L'origine de la structure fine dans la densité d'états n'est pas clairement définie. Il est probable que la forte hybridation $sp-d$ observée joue un rôle important. Cependant d'autres effets, caractéristiques de la structure quasicristalline sont à prendre en compte. La comparaison de ces résultats avec les pics fins dans la structure électronique de Al_{10}V , suggère que les agrégats atomiques jouent un rôle important dans ces pics. Cette hypothèse est testée dans le chapitre IV par l'étude des propriétés de diffusion d'un agrégat de Mackay. Cette étude montre que celui-ci semble capable de confiner des électrons de conduction. Ce qui se traduit par des pics étroits dans la densité d'états.

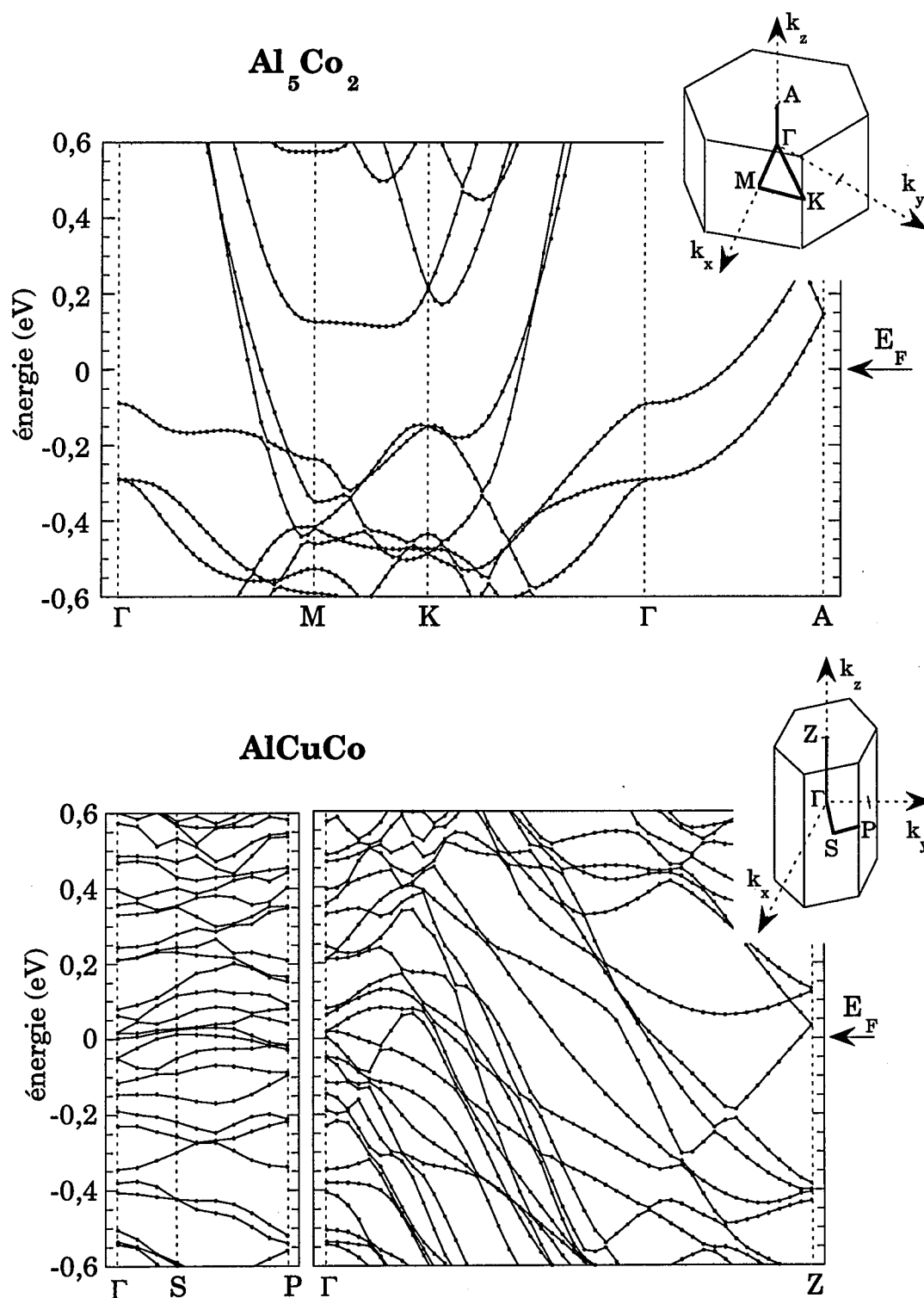


Figure II-23 : énergies des bandes en fonction du vecteur d'onde pour le cristal Al_5Co_2 et l'approximant $AlCuCo$ ($Al_{66}Cu_{30}Co_{14}$). Les points sont les valeurs calculées. $E_F = 0$ eV. En insert : 1^{ère} zone de Brillouin.

3.4. Conséquences sur la conductivité

L'analyse des propriétés de transport dans les Quasicristaux et leurs approximants est complexe et fait appel à de nombreux phénomènes : conduction de bandes, diffusion anormale, localisation faible, mécanisme de saut..., dont l'importance relative n'est pas encore bien établie. Dans ce paragraphe nous ne considérons pas tous ces phénomènes, mais nous discutons brièvement les coefficients de transport électroniques calculés en théorie de Boltzmann (dans l'approximation du temps de relaxation) et la conductivité optique.

Ces calculs ont été effectués à l'Université de Tokyo avec T. Fujiwara. Les formules calculées sont données dans l'annexe A et la Réf. 27.

a) Conductivité électronique intra-bande

Les conductivités intra-bandes des approximants 1/1 AlCuFe (§ II-3.2) et α -AlMn ²⁷, calculées en théorie de Boltzmann avec une durée de vie moyenne réaliste de 10^{-14} s, sont faibles. De plus, elle varient très rapidement entre 300 et $1000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ selon la position du niveau de Fermi dans la DOS. Or, la DOS totale pour les mêmes valeurs de E_F reste à peu près constante. Cela confirme que la faible conductivité des Quasicristaux provient essentiellement de leur faible diffusivité (voir chapitre I).

Cela s'explique bien d'après les relations de dispersion qui montrent que la vitesse des électrons au niveau de Fermi (v) est beaucoup plus faible dans le cas des approximants que dans le cas des cristaux "normaux".

Le cas de l'approximant de la phase décagonale est intéressant car il permet de mettre en évidence l'anisotropie entre les directions quasipériodiques et périodique. Cette anisotropie est bien visible sur la dispersion des bandes (figure II-23) et donc sur la vitesse des électrons. Dans le tableau II-24, la conductivité de Boltzmann dans ces deux directions (§ II-3.1) est donnée pour une durée de vie de 10^{-14} s (déduite d'après des mesures de conductivité optique, § I-2.3).

Les valeurs calculées sont assez comparables aux valeurs expérimentales de S. Martin *et al.* ³⁷ (bien que les compositions soient différentes) (tableau II-24). Par ailleurs, le rapport entre les conductivités calculées dans les directions quasipériodiques et périodique vaut environ 5 ; alors que les valeurs

expérimentales de ce rapport dans les phases décagonales AlCuCo et AlNiCo sont généralement comprises entre 4 et 10 (voir § I-2.2b(iv)).

Tableau II-24 : Conductivité de Boltzmann dans l'approximant décagonal AlCuCo ($\tau = 10^{-14}$ s).

	Calculée pour l'approximant d-Al ₆₀ Cu _{27.27} Co _{12.73} (Ωcm) ⁻¹	Expérimentale pour la phase décagonale Al ₆₅ Cu ₁₅ Co ₂₀ (Ωcm) ⁻¹ [Réf. 37]
Direction périodique	1478	3125
Directions quasipériodiques	295	293

b) Effet Hall et pouvoir thermoélectrique

Le coefficient de Hall l'approximant 1/1 AlCuFe est donné sur la figure II-25. On constate qu'une très faible variation du niveau de Fermi, qui peut être induite par un petit changement de composition, peut conduire à un changement de signe du coefficient de Hall.

Sur la figure II-26, le pouvoir thermoélectrique de l'approximant 1/1 AlCuFe est tracé pour différentes valeurs du niveau de Fermi autour de la valeur calculée en L.M.T.O.. Ces valeurs correspondent toutes à des minima locaux de la densité d'états totale. Une faible variation de E_F introduit des modifications importantes dans l'allure du pouvoir thermoélectrique.

c) Conductivité optique

La conductivité optique inter-bande de la phase 1/1 AlCuFe obtenue à partir des dispersions des bandes calculées en L.M.T.O. est présentée sur la figure II-27. Le cas de α -AlMn est très semblable à celui-ci.²⁷ Ce calcul fait intervenir les transitions inter-bandes en incluant les règles de sélection.

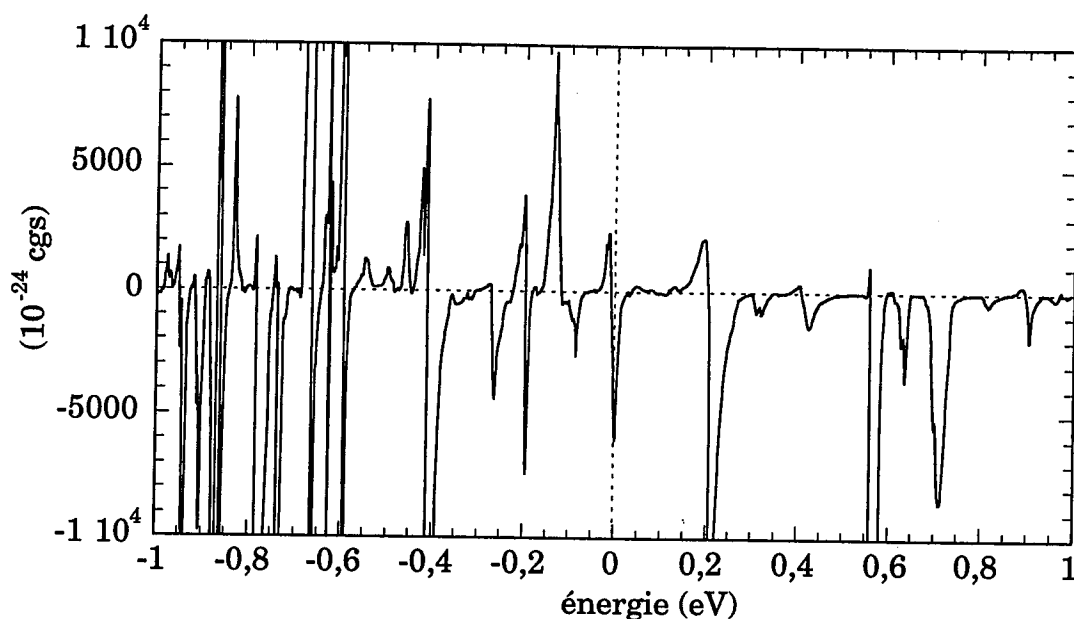


Figure II-25 : Coefficient de Hall (R^H_{xyz}) dans l'approximant 1/1 AlCuFe.
 Une très faible variation de E_F peut changer le signe de R^H_{xyz} .
 Le trait vertical en pointillés montre la valeur de E_F calculée
 en L.M.T.O. ($E_F = 0$) (§ II-3.2).

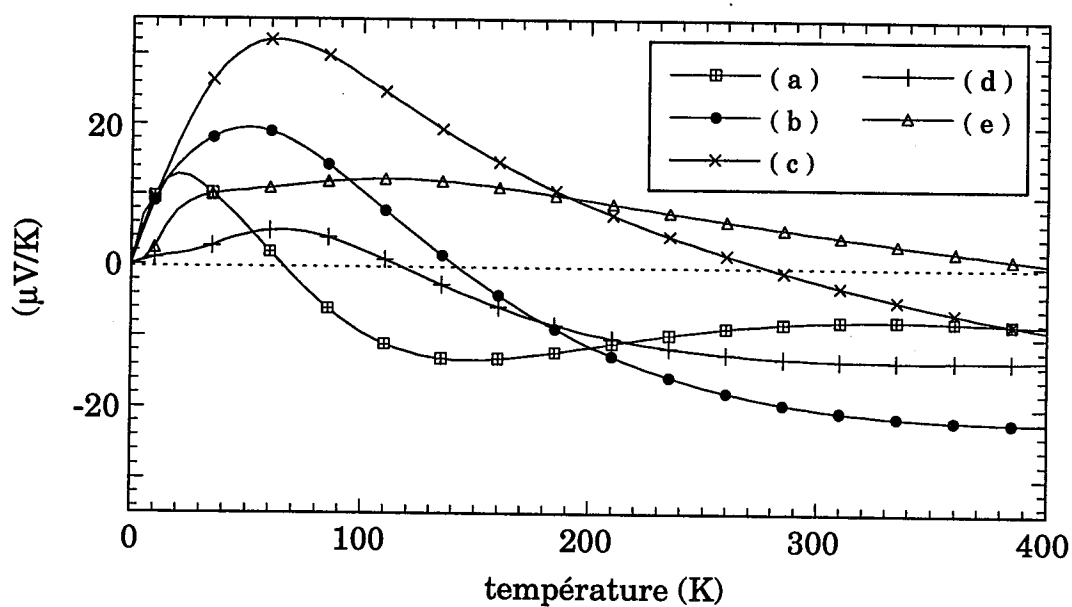


Figure II-26 : Pouvoir thermoélectrique (S_{xx}) dans l'approximant 1/1 AlCuFe
 pour différentes valeurs de E_F autour de la valeur calculée en
 L.M.T.O. ($E_F = 0$) : (a) $E_F = -0,197$ eV; (b) $E_F = -0,137$ eV;
 (c) $E_F = 0$ eV; (d) $E_F = 0,043$ eV; (e) $E_F = 0,211$ eV.

Pour les énergies $\hbar\omega > \hbar/\tau$ (τ est le temps de relaxation) les contributions inter-bandes dominant la conductivité optique. On observe un large pic vers 3 eV qui est assez comparable à celui observé expérimentalement (§ I-2.3). Le pseudogap de Hume-Rothery dans la DOS totale peut peut-être y contribuer. Cependant, la position et la largeur de ce pic est aussi assez sensible aux densités d'états partielles au voisinage de E_F . Nous avons constaté que les orbitales d jouent un rôle important via des transitions p-d.²⁷

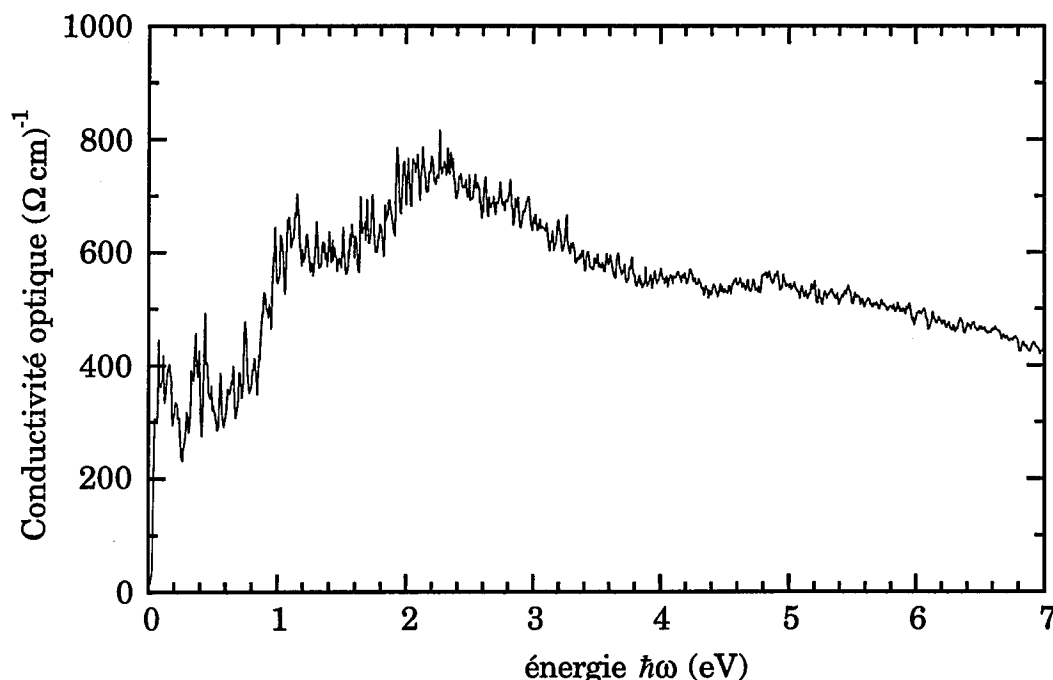


Figure II-27 : Conductivité optique inter-bande dans l'approximant 1/1-AlCuFe. pour un temps de relaxation de transition inter-bande infini.

Conclusion du chapitre II

Ce chapitre est consacré à l'étude comparée de la structure électronique d'alliages de Hume-Rothery et d'approximants de Quasicristaux par des calculs *ab-initio* (L.M.T.O.). Cela nous a permis de dégager quelques propriétés qui semblent caractéristiques de la structure quasipériodique. En particulier, la densité d'états électronique présente deux échelles d'énergies associées à des phénomènes physiques différents :

- Comme les alliages de Hume-Rothery, les Quasicristaux ont un creusement de la densité au niveau de Fermi, qui provient de l'interaction entre la surface de Fermi et une pseudo-zone de Brillouin prépondérante. Ce pseudogap, qui est plus creusé dans les cas des Quasicristaux que dans les cristaux simples, doit avoir un rôle important dans leur stabilité. Sa largeur varie entre $\sim 0,4$ et 1 eV.
- La densité d'états des Quasicristaux présente une structure plus fine sous la forme de pics fins de largeur comprise entre quelques meV et 100 meV. Celle-ci traduit une très faible dispersion des bandes électroniques et donc une faible vitesse de groupe des électrons. Cette caractéristique particulière aux Quasicristaux a des conséquences importantes sur le transport électronique (faible conductivité intra-bande,...)

En outre, les calculs *ab-initio* montrent l'importance des atomes de transition via l'hybridation sp-d sur la structure électronique.

Références du chapitre II

1. F. S. Pierce, S. J. Poon et Q. Guo, *Science* **261**, 737 (1993).
2. J. Evers, G. Oehlinger et H. Meyer, *Mat. Res. Bull.* **19**, 1177 (1984).
3. P. Villars et L. D. Calvet, "Pearson's Handbook of Crystallography data for intermetallic Phase" deuxième édition, Vol. 1, (Materials Park, OH44073 - ASM international, 1991).
4. W. P. Pearson, "Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals", Vol. 2, (Pergamon Press, 1967).
5. S. E. Burkov, *communication privée* (1993).
6. S. E. Burkov, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 614 (1991) ; S. E. Burkov *J. Phys. I France* **2**, 695 (1992).
7. E. Cockayne, R. Phillips, X. B. Kan, S. C. Moss, J. L. Robertson, T. Ishimasa et M. Mori, *J. of Non-Cryst. Solids* **153&154**, 140 (1993).
8. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
9. O. K. Andersen, "Muffin Tin Orbital Theory", Miniworkshop sur les méthodes de calcul de la structure électronique, (Trieste, 10-21 Août 1992), *non publié*.
10. O. Jepsen et O. K. Andersen, *Solid State Commun.* **82**, 329 (1992).
11. J. B. Dunlop, G. Gruner et A. D. Caplin, *J. Phys. F Metal Phys.* **4**, 2203 (1974).
12. T. Hong et A.J. Freeman, *J. Mater. Res.* **6**, 330 (1991) ; J.-H. Xu et A.J. Freeman, *J. Mater. Res.* **6**, 1188 (1991) ; A.T. Paxton et D.G. Pettifor, *Scripta Metallurgica* **26**, 529 (1992).
13. Y. Sato-Sorensen et L.B. Sorensen, *Phys. Rev. B* **39**, 2654 (1989).
14. M. Nakamura et K. Kimura, *J. Mat. Science* **26**, 2208 (1991).
15. F.R. de Boer et D.G. Pettifor (éditeurs), "Cohesion in Metals", Vol.1, p. 130,153, 202, 273, 309,416 (North-Holland, 1988).
16. U. Koster *et al.*, *J of Non-Cryst. Solid.* **153&154**, 446 (1993).
17. N. Saâdi, F. Faudot, D. Gratias et B. Legendre, *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, éditeurs C. Janot et R. Mosseri (World Scientific, Singapore, 1995), p. 656.
18. D. A. Papaconstantopoulos, "Handbook of The Band Structure of Elemental Solids", (Plenum Press, New York, 1986).
19. Z. Dankházi, G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen Manh, E. Belin et D. Mayou, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 3339 (1993).
20. G. Trambly de Laissardière, Z. Dankházi, E. Belin, A. Sadoc, D. Nguyen Manh, D. Mayou, M. A. Keegan et D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **51**, 14035 (1995).
21. P. Pêcheur, E. Belin, G. Toussaint, G. Trambly de laissardière, D. Mayou, Z. Dankhazi, H. Müller et H. Kirchmayr, *Proceedings of the 5th*

- International Conference on Quasicrystals*, éditeurs C. Janot et R. Mosseri (World Scientific, Singapore, 1995), p. 501.
22. D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662 (1979).
 23. N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **30**, 5733 (1984) ; G. B. Bachelet et N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **31**, 879 (1985) ; A. Blacha et N. E. Chrsitensen, *Phys. Rev. B* **33**, 2413 (1986).
 24. D. Nguyen Manh, G. Trambly de Laissardière, J. P. Julien, D. Mayou et F. Cyrot-Lackmann, *Solid State Comm.* **82**, 329 (1992).
 25. N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, "*Solid States Physics*" (Sauders College, Philadelphia, 1976).
 26. T. Fujiwara, *Phys. Rev. B* **40**, 942 (1989).
 27. T. Fujiwara, S. Yamamoto et G. Trambly de Laissardière, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4166 (1993).
 28. T. Fujiwara et T. Yokokawa, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 333 (1991).
 29. J. Hafner et M. Krajci, *Europhys. Lett.* **17**, 145 (1992).
 30. M. Krajci, M. Windisch, J. Hafner, G. Kresse et M. Mihalkovic, *Phys Rev B* **51**, 17355 (1995).
 31. P. J. Brown, *Acta Cryst.* **10**, 133 (1957).
 32. A. D. Caplin, G. Grüner et J. B. Dunlop, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1138 (1973).
 33. A. P. Smith et N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1365 (1987).
 34. T. Fujiwara et H. Tsunetsugu, "*Quasicrystals : The states of the Art*", p. 343, éditeurs D. P. Di Vincenzo et P. J. Steinhart, (World Sci, 1991).
 35. T. Klein, O. G. Symko, D. N. Davydov et A. G. M. Jansen, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3656 (1995).
 36. D. N. Davydov, D. Mayou, C. Berger, C. Gignoux, A. Neumann, A. G. M. Jensen et P. Wyder, *à paraître*
 37. S. Martin, A. F. Hebard, A. R. Kortan et F. A. Thiel, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 719 (1991).

Chapitre III

Analyse du rôle des métaux de transition dans les alliages de Hume-Rothery

Dans les chapitres précédents nous avons vu que les Quasicristaux et leurs approximants peuvent être considérés comme des alliages de Hume-Rothery. En effet certains aspects de leur structure électronique, tel que le pseudogap au niveau de Fermi, ne sont pas spécifiques aux Quasicristaux mais se retrouvent dans de nombreux intermétalliques de Hume-Rothery (cristaux & Quasicristaux).

En outre, des résultats théoriques (voir chapitre I et chapitre II) et expérimentaux (voir chapitre I) montrent l'importance cruciale des métaux de transition dans la structure électronique et les propriétés de transport des Quasicristaux et particulièrement les nouveaux Quasicristaux stables i-AlCuFe, i-AlPdMn, i-AlPdRe. Un des résultats les plus spectaculaires est la dépendance simple existant entre la conductivité d'un Quasicristal i-AlCuFe et la concentration en Fe sur une gamme de composition inférieure au % (Réf. 1, voir aussi chapitre I). Malgré de nombreuses études théoriques, de tels résultats restent encore inexpliqués et l'effet des métaux de transition sur la structure électronique et le transport des alliages de Hume-Rothery et des Quasicristaux est une question très ouverte.

Dans ce chapitre nous analysons les résultats *ab-initio* à partir d'une généralisation du modèle d'état lié virtuel de Friedel-Anderson.

Dans la première section (III-1) nous discutons le choix d'un Hamiltonien modèle pour traiter les alliages sp-d. Cela nous conduit à considérer un modèle d'atome de transition en impureté dans un milieu effectif qui tient compte de la diffraction par les plans de Bragg. Dans la section III-2, nous étudions ce modèle et montrons l'effet important de l'hybridation sp-d dans le creusement de pseudogap. Enfin, nous terminerons ce chapitre en discutant l'origine de la valence négative des métaux de transition ainsi que ses conséquences possibles sur la conduction optique des phonons et le magnétisme de spin électronique (section III-3).

1. Choix d'un modèle

La structure des alliages de Hume-Rothery sp est bien décrite en termes d'électrons presque libres c'est à dire d'électrons libres diffusés par un potentiel faible (chapitre II). En outre, dans les alliages cristallins ou quasicristallins sp-d, les calculs *ab-initio* présentés au chapitre II montrent que les électrons sp gardent leur caractère d'électrons presque libres malgré la présence d'états d. Les états d sont localisés autour des atomes de transition et sont intermédiaires entre des états de cœur et des états de conduction (états sp). Ainsi, une façon naturelle d'étudier les atomes de transition dans les alliages de Hume-Rothery consiste à traiter les états sp comme des ondes planes et les états d comme des états orbitaux.^{2,3,4,5}

Nous discutons maintenant le choix d'un modèle basé sur cette description des états sp et des états d.

1.1. L'état lié virtuel

Le modèle de l'état lié virtuel proposé par J. Friedel,⁶ décrit un atome de transition en impureté dans une matrice d'électrons libres (électrons de conduction sp). Ce modèle néglige donc les effets de la diffraction de Bragg sur l'hybridation sp-d. Initialement J. Friedel étudia la diffusion des électrons libres par un potentiel localisé fort (théorie de la diffusion, voir chapitre IV et annexe C). P. W. Anderson³ étudia la même situation par un modèle contenant une orbitale d couplée à des électrons libres. Nous rappelons ici ce modèle en le restreignant au cas paramagnétique, car dans les alliages que nous étudions les métaux de transition sont en général non-magnétiques. Le Hamiltonien s'écrit alors :

$$H = H_{sp}^0 + H_d + H_{sp-d} \quad (1)$$

$$H_{sp}^0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}) |\mathbf{k}\sigma\rangle \langle \mathbf{k}\sigma| \quad \text{avec} \quad E_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (2)$$

$$H_d = E_d \sum_{\sigma} |d\sigma\rangle \langle d\sigma| \quad (3)$$

$$H_{\text{sp-d}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (V_{\mathbf{d}\mathbf{k}} |d\sigma\rangle \langle \mathbf{k}\sigma| + V_{\mathbf{d}\mathbf{k}}^* | \mathbf{k}\sigma\rangle \langle d\sigma|) \quad (4)$$

Les vecteurs $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ sont les états d'ondes planes de moment $\mathbf{k}$ et d'énergie $E_{\mathbf{k}}$, les états $|d\sigma\rangle$ sont les orbitales d dégénérées de spin σ . H_{sp}^0 et H_d sont respectivement les termes d'énergie cinétique des états de conduction et d'énergie des orbitales d. L'énergie de site E_d est déterminée de façon auto-cohérente en fonction de l'énergie des orbitales d'un atome de transition isolé E_d^0 . Dans l'approximation de Hartree :

$$E_d = E_d^0 + U(N_d - N_d^0) \quad (5)$$

où N_d^0 et N_d sont respectivement le nombre d'électrons sur les orbitales d d'un atome isolé (supposé paramagnétique) et d'un atome de l'alliage. U est l'interaction entre deux électrons de l'orbitale d et vaut approximativement 5 eV.³ $H_{\text{sp-d}}$ est le terme d'hybridation entre les états de conduction $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ et les états orbitaux $|d\sigma\rangle$.

La densité d'états (DOS) partielle $n_d(E)$ est alors une Lorentzienne de largeur Γ (figure III-1). Γ dépend de l'intensité du couplage sp-d :

$$\Gamma = \pi |\langle d | V_{\mathbf{d}\mathbf{k}} | \mathbf{k} \rangle|^2 n_0(E_F) \quad (6)$$

où $|\mathbf{k}\rangle$ est une onde plane d'énergie voisine de E_d . $n_0(E_F)$ est la densité d'états totale ("up" + "down") des états de conduction en E_F avant le couplage. Par ailleurs, la densité d'états de la bande de conduction est peu modifiée par la présence de l'orbitale d (théorème de compensation).

Le modèle de l'état lié virtuel peut aussi décrire une impureté magnétique où les spins "up" et "down" ont des DOS partielles qui sont des Lorentziennes décalées l'une par rapport à l'autre.

Les conséquences sur le transport de l'état lié virtuel ont été largement étudiées. En particulier dans des alliages Al-MT dilués et des amorphes intermétalliques on observe⁷ une augmentation de la DOS au niveau de Fermi et de la résistivité avec la concentration en MT. Cependant, dans le cas des alliages de Hume-Rothery et des Quasicristaux de bonne qualité structurale contenant des métaux de transition, ce modèle ne permet pas de rendre compte correctement de la structure électronique et des propriétés de transport. Par exemple, l'état lié virtuel entraîne une augmentation de la DOS en E_F par rapport au cas de l'Al pur (électrons libres) qui n'est pas observée dans les alliages de Hume-Rothery (chapitre II). Les propriétés des Quasicristaux sont encore plus opposées au modèle de l'état lié virtuel car leur DOS en E_F vaut

$\sim 1/3$ (ou moins) de celle de l'Al pur (pour i-AlCuFe, i-AlPdMn..., voir chapitre I). De plus, leur résistivité n'augmente pas avec la concentration en MT (voir i-AlCuFe, § I-2.5).

Ces différents points suggèrent donc que le modèle de l'état lié virtuel n'est pas adapté à l'étude des alliages de Hume-Rothery et des Quasicristaux contenant des métaux de transition. D'une part, car il y a beaucoup d'atomes de transition et que le réseau qu'ils forment peut avoir un effet important. Et

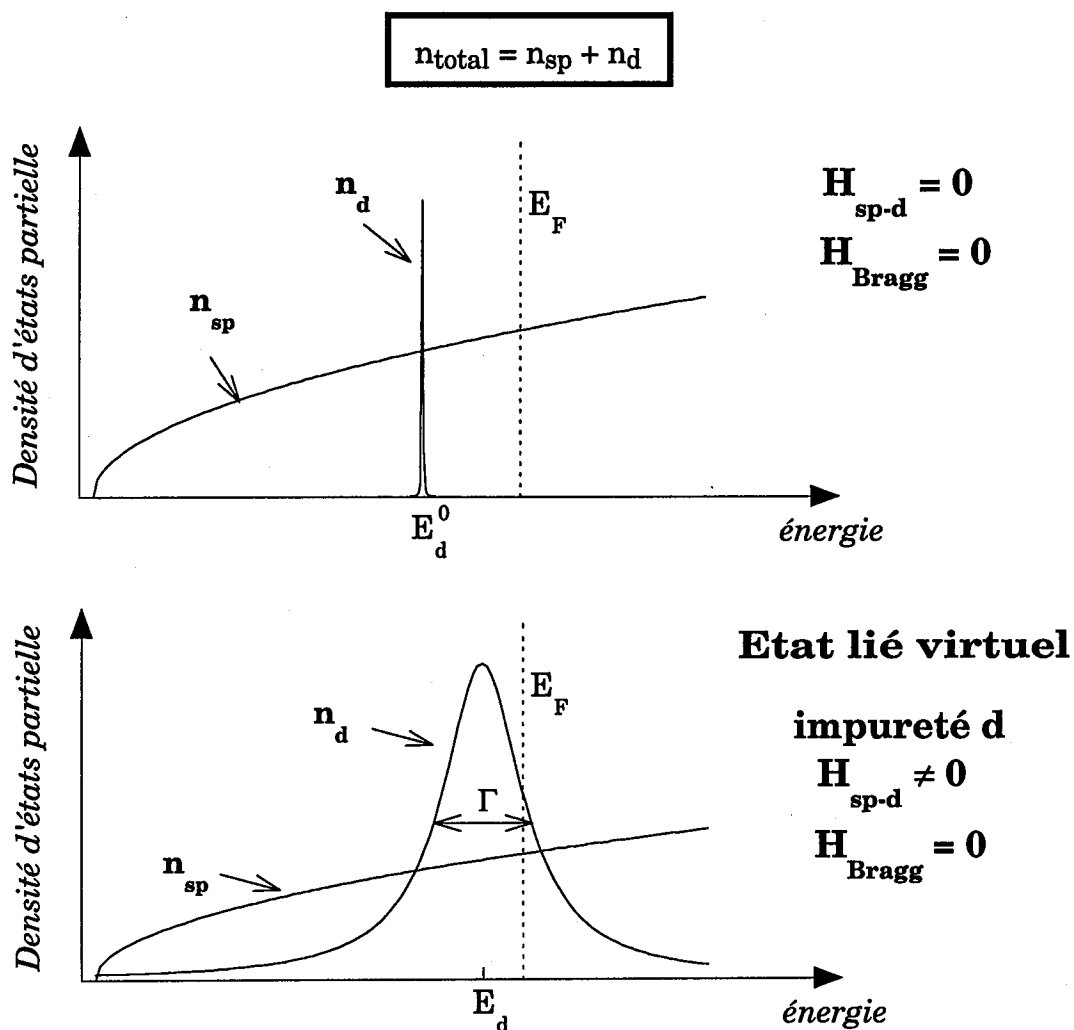


Figure III-1 : Etat lié virtuel d'un impureté 3d dans des électrons libres (sp).
(les unités sont arbitraires et différentes pour n_{sp} , n_{d} et entre les 2 cas).

d'autre part car le modèle de l'état lié virtuel ne tient pas compte de la diffraction par les plans de Bragg.

1.2. Diffusion par un réseau d'atomes de transition

Récemment J. Friedel^{8,9} a proposé un modèle d'hybridation sp-d incluant l'effet du réseau des métaux de transition. Les hypothèses principales sont les suivantes. Le pseudo-potential des atomes d'Al est négligé. Ainsi, les électrons de conduction (sp), qui proviennent essentiellement des Al, sont traités comme des électrons libres sans diffraction de Bragg (avant l'hybridation sp-d). De plus on suppose qu'il y a un atome de transition par maille primitive portant 5 orbitales d dégénérées. Enfin, le couplage direct d-d est négligé.

Dans ce cas il existe une bande d qui est l'ensemble des ondes de Bloch :

$$|k_d\rangle = \sum_i \frac{e^{ik \cdot r_i}}{N} |d_i\rangle, \quad (7)$$

lorsque k varie dans la première zone de Brillouin. i est un indice de site qui désigne les atomes de transition. Chaque onde $|k_d\rangle$ est couplée à l'ensemble des ondes planes de la bande de conduction $|k+K\rangle$ où K est un vecteur quelconque du réseau réciproque.

Pour simplifier considérons qu'il n'y a qu'un seul atome de transition (avec 5 orbitales dégénérées) par maille primitive. Les résultats de ce modèle dépendent de la taille de la maille primitive et on peut distinguer les trois cas suivants :

- *Grande maille*

Si la maille primitive est grande les vecteurs K du réseau réciproque peuvent être petits en module. Il existe donc un grand nombre d'ondes planes $|k+K\rangle$ telles que :

$$\left| \frac{\hbar^2}{2m} |k+K|^2 - E_d \right| < \frac{\Gamma}{2}, \quad (8)$$

Γ est donnée par la formule (6). Ainsi chaque état $|k_d\rangle$ est couplé de façon résonante à un grand nombre d'états de conduction. On retrouve alors le cas

limite de l'état lié virtuel d'impureté et l'effet du réseau des orbitales d est négligeable pour la structure électronique.

- *Petite maille*

Lorsque la maille est suffisamment petite, le nombre d'orbitales d est proche du nombre d'états de conduction et éventuellement plus grand. On peut considérer par exemple un modèle à deux bandes : une bande d et une bande d'électrons libres (sp). L'hybridation sp-d peut conduire à l'ouverture d'un gap dans la DOS, et éventuellement à des états non-liants (figure III-2).

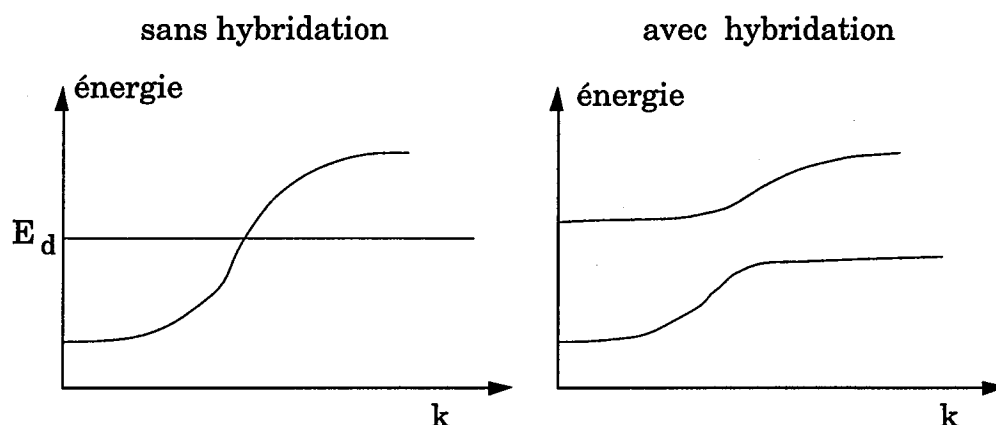


Figure III-2 : Représentation schématique du modèle à deux bandes : d et sp.

- *Maille intermédiaire*

Pour des mailles primitives de taille intermédiaire entre les deux cas précédents, le nombre d'états de conduction couplés de façon résonnante aux états d peut varier. Dans son article récent (Réf. 9), J. Friedel a supposé que seuls les états $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k} - \mathbf{K}_p\rangle$ sont couplés avec les états $|\mathbf{k}_d\rangle$. $\mathbf{K}_p$ est un vecteur de réseau réciproque qui correspond à une des facettes de la zone de Brillouin prédominante. Les autres états de conduction sont hors de la résonance. Ce modèle à trois bandes peut conduire à la formation d'un ou deux pseudogaps (ou gaps) dans la DOS.

Il faut cependant remarquer que ce modèle à trois bandes n'est plus valable proche de E_d . En effet, comme nous considérons un réseau d'orbitales d,

il nous faut considérer l'effet de ce réseau sur les électrons de conduction. Pour cela nous pouvons reprendre le potentiel effectif des électrons de conduction que nous avons utilisé au chapitre II (§ II-2.2c) (voir aussi annexe B) :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\text{Bragg}}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} + V_d(E) \sum_i e^{i\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{r}} \quad (9)$$

$$\text{avec } V_d(E) = \frac{|\langle \beta_i | H_{\text{sp-d}} | d_i \rangle|^2}{E - E_d} \langle \mathbf{k} - \mathbf{K} | \beta_i(o) \rangle \langle \beta_i(o) | \mathbf{k} \rangle \quad (10)$$

Ici V_{Bragg} , qui est le terme des diffraction par les plans de Bragg des électrons de conduction en l'absence du couplage sp-d, est négligé. En revanche, le second terme de V_{eff} couple des états de conduction $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle$, où $\mathbf{K}$ est un vecteur du réseau réciproque des métaux de transition. Il s'agit d'un couplage effectif via l'hybridation sp-d.

Lorsque E est suffisamment loin de E_d , l'intensité de ce potentiel ($\sim V_d(E)$) est faible. Le mélange des états $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle$ ne sera important que si ils ont des énergies cinétiques proches, *i.e.* lorsque $\mathbf{k}$ est voisin du plan de Bragg associé à $\mathbf{K}$. Il est alors possible de restreindre $\mathbf{K}$ aux $\mathbf{K}_p$ de la zone de Brillouin prédominante, et d'utiliser un modèle à deux bandes pour traiter les électrons de conduction.

Cependant, $V_d(E)$ diverge en $E = E_d$ pour tout $\mathbf{K}$. Dans ce cas, on ne peut plus se restreindre à un modèle à deux bandes pour traiter les électrons de conduction, car V_{eff} pourra introduire une hybridation importante entre des états dont la différence d'énergie cinétique est grande, de l'ordre de $V_d(E)$.

- *Cas réels*

Ce modèle pourrait peut-être décrire la physique de certains alliages, en particulier ceux qui ont une forte concentration en MT et pour lesquels l'hybridation sp-d est à l'origine de pseudogap ou du gap. Les résultats du chapitre II (§ II-2.1) montrent que les semi-métalliques Al_2Ru et Ga_2Ru sont de bons candidats pour ce modèle dans le cas d'une petite maille primitive où d'une maille intermédiaire.

Cependant, ce modèle est difficile à traiter car l'effet du réseau des orbitales d sur les électrons de conduction est très complexe surtout au voisinage de E_d . Cela provient du fait que le Hamiltonien effectif des électrons de conduction dépend de l'énergie et n'est pas calculable simplement (voir

annexe B). Pour analyser l'hybridation sp-d de façon réaliste, nous sommes donc conduits à utiliser une autre approche qui consiste à étudier les propriétés de couplage entre une impureté d et un milieu effectif qui simule les effets que l'on veut prendre en compte : diffraction par les plans de Bragg, réseau de métaux de transition,...

1.3. Atomes de transition dans un milieu effectif

Pour traiter l'hybridation sp-d, nous considérons chaque atome de transition dans un milieu effectif. A priori, ce milieu effectif peut tenir compte de tous les effets pertinents pour la structure électronique des alliages : diffraction des électrons de conduction par les plans de Bragg et par le réseau des métaux de transition.

a) Le Hamiltonien

L'Hamiltonien général (paramagnétique) de ce système est de la forme :

$$H = H_{sp}^0 + H_d + H_{sp-d} + V_{Bragg} \quad (11)$$

$$H_{sp}^0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} E_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}) |\mathbf{k}\sigma\rangle \langle \mathbf{k}\sigma| \quad \text{avec} \quad E_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (2)$$

$$H_d = E_d \sum_{i, \sigma} |i\sigma\rangle \langle i\sigma| \quad (12)$$

$$H_{sp-d} = \sum_{i, \mathbf{k}, \sigma} \left(V_{d, \mathbf{k}} |i\sigma\rangle \langle \mathbf{k}\sigma| + V_{d, \mathbf{k}}^* |\mathbf{k}\sigma\rangle \langle i\sigma| \right) \quad (13)$$

$$V_{Bragg}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \quad (14)$$

Par rapport au Hamiltonien d'Anderson (équations (1), (2), (3) et (4)), ce modèle contient plusieurs atomes de transition (d'indice i), et les électrons de conduction sp sont diffractés par des plans de Bragg (potentiel V_{Bragg}).

Comme dans le cas de l'état lié virtuel, chaque atome de transition ne porte pas de moment magnétique et contient 5 orbitales dégénérées d'énergie E_d (formule (5)). Cela est justifié car dans les alliages étudiés la coordinence des métaux de transition est souvent élevée. En outre, les interactions directes d-d entre atomes de transition sont négligées. Cette dernière hypothèse est justifiée à condition que les atomes de transition d soient suffisamment éloignés les uns des autres pour que leurs orbitales ne se recouvrent pas. C'est le cas dans les alliages que nous étudions car les atomes de transition ne sont pas premiers voisins. D'ailleurs cela a été confirmé par l'analyse de l'hybridation sp-d sur la DOS calculées en L.M.T.O. présentée au chapitre II (§ II-2.1).

Le dernier terme (V_{Bragg}) est essentiel dans les alliages de Hume-Rothery car, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, la diffraction par les plans de Bragg est à l'origine de la stabilité des alliages de Hume-Rothery.

b) Fonction de Green et énergie propre

Le système étudié n'étant pas périodique, nous utilisons le formalisme des fonctions de Green pour le calcul de la structure électronique.¹⁰ Considérons les densités d'états $n_{di}(E)$ et $n_{\text{eff}}(E)$ qui sont respectivement la densité d'états locale d du $i^{\text{ème}}$ atome de transition, et la densité d'états du reste du système (milieu effectif) (annexe D) :

$$n_{\text{totale}} = n_{di} + n_{\text{eff}} \quad (15)$$

$n_{di}(E)$ et $n_{\text{eff}}(E)$ sont calculées par :

$$n_x = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} G_x(E + i\epsilon) \quad (x = di, \text{eff}) \quad (16)$$

G_{di} et G_{eff} sont les fonctions de Green à un électron dans les sous espaces des orbitales $|di\rangle$ et des autres états (états de conduction + $|dj\rangle$ avec $j \neq i$). Elles peuvent être calculées facilement à partir de l'énergie propre σ_i qui caractérise le couplage sp- d_i :

$$G_{di} = \frac{1}{z - E_{di} - \sigma_i(z)} \quad (17)$$

$$G_{\text{eff}} = G_{\text{eff}}^0 + \Delta G_{\text{eff}} \quad \text{avec} \quad \Delta G_{\text{eff}} = -G_{di}(z) \frac{d}{dz} \sigma_i(z)$$

$G_{0\text{eff}}$ est la fonction de Green des états du milieu effectif (autres que $|d_i\rangle$) sans couplage sp-d_i. L'énergie propre se calcule exactement par la formule (annexe D) :

$$\sigma_i(z) = \sum_{\alpha} \frac{|\langle d_i | V_{\text{sp-d}} | \alpha \rangle|^2}{z - E_{\alpha}} \quad (18)$$

$|\alpha\rangle$ et E_{α} sont les états propres et les énergies propres du milieu effectif sans couplage sp-d_i mais avec diffraction par les plans de Bragg.

c) Choix du milieu effectif

L'étude de l'origine du pseudogap dans les alliages de Hume-Rothery présentée dans le chapitre II a montré que celui-ci peut être attribué soit à la diffraction des électrons de conduction par les plans de Bragg (terme V_{Bragg} du Hamiltonien), soit à la diffusion des électrons de conduction par le réseau des orbitales d.

Dans la section suivante nous ne considérons qu'un terme V_{Bragg} indépendant de l'énergie (voir aussi Réfs. 14 et 15). Il s'agit donc d'un modèle contenant une impureté d couplée à des électrons de conduction presque libres. Il nous semble cependant que l'effet des autres métaux de transition appartenant au milieu effectif est pris en compte qualitativement par cette approche. En effet, l'ensemble de la physique d'un couplage entre une impureté et un milieu est contenu dans l'énergie propre du couplage. Or nous verrons dans le paragraphe III-2.3b que l'énergie propre calculée dans ce modèle reproduit assez bien celle calculée à partir des résultats L.M.T.O.. Ainsi ce modèle simple d'impureté d dans des électrons presque libres est susceptible de rendre compte qualitativement de la physique de l'hybridation sp-d dans les alliages de Hume-Rothery.

2. Atome de transition dans une matrice d'électrons presque libres

2.1. Hypothèses et paramètres

Nous considérons Hamiltonien décrit à la fin de la section précédente.

a) Description des électrons de conduction

Les électrons de conduction (électrons sp) sont des électrons libres faiblement diffusés par un potentiel associé aux plans de Bragg de la zone de Brillouin prédominante voisine de sphère de Fermi. Ce potentiel, noté V_{Bragg} , est en fait le potentiel effectif vu par les électrons de conduction qui a été introduit dans la section précédente de ce chapitre. V_{Bragg} est supposé indépendant de l'énergie.

Pour traiter l'effet de ce potentiel nous faisons une hypothèse simplificatrice *i.e.* nous utilisons le modèle à deux bandes, dans lequel on ne considère que les termes de couplage entre deux états : $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle$. Cette hypothèse ne change pas trop la physique d'un système à trois dimensions à condition que V_{Bragg} soit une perturbation faible du Hamiltonien.¹¹ Dans ce modèle V_{Bragg} s'écrit :

$$V_{\text{Bragg}} = \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{k}} V_{\text{B}}(\mathbf{K}) |\mathbf{k} - \mathbf{K}\rangle \langle \mathbf{k}| \quad (19)$$

En outre, nous ne considérerons que les termes $V_{\text{B}}(\mathbf{K}_p)$ tels que $\mathbf{K}_p$ sont les vecteurs du réseau réciproque associés aux plans de Bragg constituant la zone de Brillouin prédominante. Les n_f facettes de cette zone de Brillouin sont supposées identiques.

La bande des électrons de conduction est stabilisée par les règles de Hume-Rothery ainsi le niveau de Fermi se trouve dans le creux du pseudogap créé par la diffraction par les plans de Bragg $\mathbf{K}_p$. Nous supposons que E_F est au minimum du pseudogap, cette condition s'écrit (voir § I-3.1b) :

$$E_F = E^0(\mathbf{K}_p/2) + V_{\text{B}}(\mathbf{K}_p) \quad (20)$$

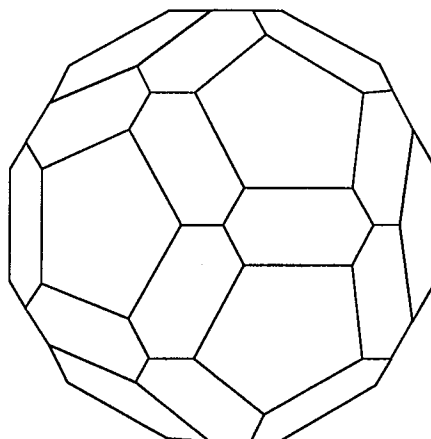


Figure III-3 : Pseudo-zone de Brillouin prédominante dans les phases icosaédriques AlCuFe et AlPdMn. (42 facettes : 12 pentagones correspondant aux raies de diffraction de symétrie 5 et 30 hexagones correspondant aux raies de symétrie 2.)

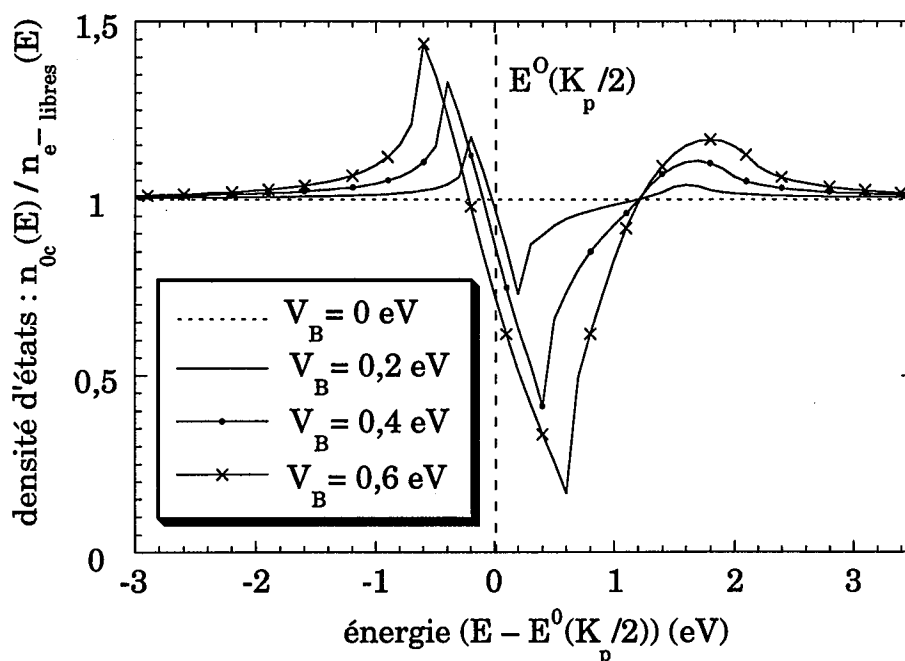


Figure III-4 : Densité d'états de conduction (n_0) sans hybridation $sp-d$ ($V_{sp-d} = 0$) et avec diffraction par les plans de Bragg associés à une pseudo-zone de Brillouin icosaédrique (figure III-3, $n_f = 42$).

$$\text{avec } E^0(K_P/2) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{K_P}{2} \right)^2,$$

Enfin, la largeur de la bande de conduction étant grande devant la largeur de l'état lié virtuel et le potentiel V_{Bragg} , il est possible de considérer que la densité d'états des électrons libres est constante au voisinage du niveau Fermi.

$V_B(K_P)$ (noté V_B) et la géométrie de la zone de Brillouin prédominante sont les seuls paramètres décrivant les électrons de conduction (sans couplage sp-d). Pour une zone de Brillouin donnée (figure III-3), V_B est choisi de façon à obtenir un creusement donné de la densité d'états de conduction sans couplage sp-d (notée n_{0c}). La densité d'états de conduction sans couplage sp-d est tracée sur la figure III-4, pour plusieurs valeurs de V_B dans le cas d'une zone de Brillouin contenant 42 facettes (simulant la zone de Brillouin de la phase i-AlCuFe). Dans la suite de ce chapitre, nous prendrons $n_f = 42$ et $V_B = 0,4$ eV, ce qui entraîne un creusement d'environ 50% de n_{0c} en E_F par rapport aux électrons libres. Cette valeur de V_B est comparable aux valeurs classiques de pseudo-potentiel couramment utilisées dans les alliages à base d'aluminium.¹²

b) Description des électrons d

Les états localisés d des métaux de transition sont traités comme des états discrets d'énergie E_d . Dans les alliages que nous avons étudiés, les métaux de transition ne sont pas premiers voisins et il est possible de négliger le couplage direct d-d entre deux MT. De plus, nous supposons que les 5 orbitales d sont dégénérées.

Dans l'approximation de Hartree, le niveau E_d peut être calculé de façon auto-cohérente en fonction du nombre d'électrons d par métaux de transition (N_d). N_d est un paramètre de notre modèle.

Pour quantifier le couplage sp-d nous supposons que son intensité est la même que dans le cas de l'état lié virtuel. Ainsi, c'est la largeur de l'état lié virtuel, et non $V_{\text{sp-d}}$, qui est un paramètre de notre modèle.

Les seuls paramètres décrivant les électrons d et leur couplage avec les électrons de conduction (sp) sont donc la largeur de l'état lié virtuel : Γ et le nombre d'électrons d sur les orbitales d : N_d .

2.2. Nature du couplage sp-d (énergie propre $\sigma(E)$)

Les équations permettant de calculer la densité d'états de ce système, données dans le paragraphe § III-1.3b, montrent que sa structure électronique est entièrement déterminée par l'énergie propre du couplage sp-d. Celle-ci se calcule à partir de la grandeur $g(E)$:

$$\sigma(z) = \int \frac{g(E)}{z - E} dE \quad (21)$$

avec,

$$\begin{aligned} g(E) &= \frac{1}{2} n_{0c}(E) V(E)^2 = \sum_{\alpha} \left| \langle d | V_{sp-d} | \alpha \rangle \right|^2 \delta(E - E_{\alpha}) \\ &= -\frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \text{Im } \sigma(E + i\varepsilon) \end{aligned} \quad (22)$$

$n_{0c}(E)$ et $V(E)^2$ sont respectivement la densité d'états de conduction (sp) sans hybridation sp-d (Figure III-4) et l'intensité moyenne du couplage entre les orbitales d et les états α d'énergie E .

La quantité $g(E)$, qui est proportionnelle à l'intensité du couplage sp-d, est la **grandeur pertinente** du modèle et elle détermine entièrement les densités d'états partielles n_d et n_{sp} .

a) Discussion qualitative de ce modèle

Dans le cas de l'état lié virtuel (*i.e.* sans diffraction par les plans de Bragg, $V_B = 0$), $n_{0c}(E)$ et $V(E)^2$ varient peu en fonction de l'énergie sur une gamme inférieure à la largeur de la bande de conduction (sur cette gamme d'énergie $g(E) \approx \Gamma/2\pi$). De plus les états libres $|\mathbf{k}\rangle$ ayant une amplitude constante dans tout l'espace, $g(E)$ est indépendante de la position spatiale de l'orbitale d. En considérant $g(E)$ constant autour de E_F et de E_d , il est facile de retrouver d'après les équations ci-dessus la densité d'états de l'état lié virtuel.

En revanche, avec la diffraction par les plans de Bragg ($V_B \neq 0$), $g(E)$ varie rapidement autour de E_F . $n_{0c}(E)$ présente un pseudogap de largeur $\sim 2V_B$ (Figure III-4). Le comportement de $V(E)^2$ est plus complexe et peut être décrit par l'image suivante. Dans le modèle à deux bandes, les deux états $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k} - \mathbf{K}_p\rangle$ d'énergies proches sont couplés par $V_B(\mathbf{K}_p)$ et forment un état liant

$|\alpha_- \rangle$ et un état anti-liant $|\alpha_+ \rangle$. Contrairement à $|\mathbf{k} \rangle$ et $|\mathbf{k} - \mathbf{K}_p \rangle$, l'amplitude de $|\alpha_- \rangle$ et $|\alpha_+ \rangle$. n'est pas uniforme dans l'espace. Par exemple, pour $\mathbf{k}$ appartenant au plan de Bragg $\mathbf{K}_p$, elle est donnée par la formule :

$$|\alpha_{\pm}|^2 = \frac{1 \pm \cos(\mathbf{K}_p \cdot \mathbf{r} + \Phi)}{2} \quad (23)$$

Φ est un déphasage qui dépend de la géométrie du système.

Ainsi une orbitale d, localisée en $\mathbf{r}_d$, sera couplée préférentiellement aux états liants lorsque $|\alpha_+| < |\alpha_-|$ (i.e. $\cos(\mathbf{K}_p \cdot \mathbf{r}_d + \Phi) \approx -1$), et couplée préférentiellement aux états anti-liants lorsque $|\alpha_-| < |\alpha_+|$ (i.e. $\cos(\mathbf{K}_p \cdot \mathbf{r}_d + \Phi) \approx +1$). Avec plusieurs plans de Bragg, $V(E)^2$ dépend de la moyenne de $\cos(\mathbf{K}_p \cdot \mathbf{r}_d + \Phi)$ sur tous plans de Bragg considérés (notée $\langle \cos(\mathbf{K}_p \cdot \mathbf{r} + \Phi) \rangle$). Dans la suite nous considérerons principalement les deux cas limites :

- d couplée aux états de conduction liants : $\langle \cos(\mathbf{K}_p \cdot \mathbf{r} + \Phi) \rangle = -1$
- d couplée aux états de conduction anti-liants : $\langle \cos(\mathbf{K}_p \cdot \mathbf{r} + \Phi) \rangle = 1$

Sur la figure III-5, $-\text{Im}(\sigma(E)) = \pi g(E)$ est tracée dans pour différents couplages. Les deux cas extrêmes ($\langle \cos(\mathbf{K}_p \cdot \mathbf{r} + \Phi) \rangle = \pm 1$) sont très différents. Lorsque $\langle \cos(\mathbf{K}_p \cdot \mathbf{r} + \Phi) \rangle = +1$, $-\text{Im}(\sigma(E))$ est important pour les énergies supérieures à $E^0(K_p/2)$, ainsi l'on retrouve que l'orbitale d est préférentiellement couplée aux états de conduction anti-liants dont l'énergie est supérieure à $E^0(K_p/2)$. De même l'on retrouve que $\langle \cos(\mathbf{K}_p \cdot \mathbf{r} + \Phi) \rangle = -1$, correspond au cas où l'orbitale d est préférentiellement couplée aux états liants.

b) Calcul de l'énergie propre

Concrètement, le calcul de l'énergie propre $\sigma(E)$ nécessite une intégration dans la zone de Brillouin prépondérante. Celle-ci est effectuée dans l'approximation du modèle de cône¹³ qui permet de traiter chaque facette de la zone de Brillouin séparément. Nous supposons que la zone de Brillouin prépondérante contient n_f facettes identiques.

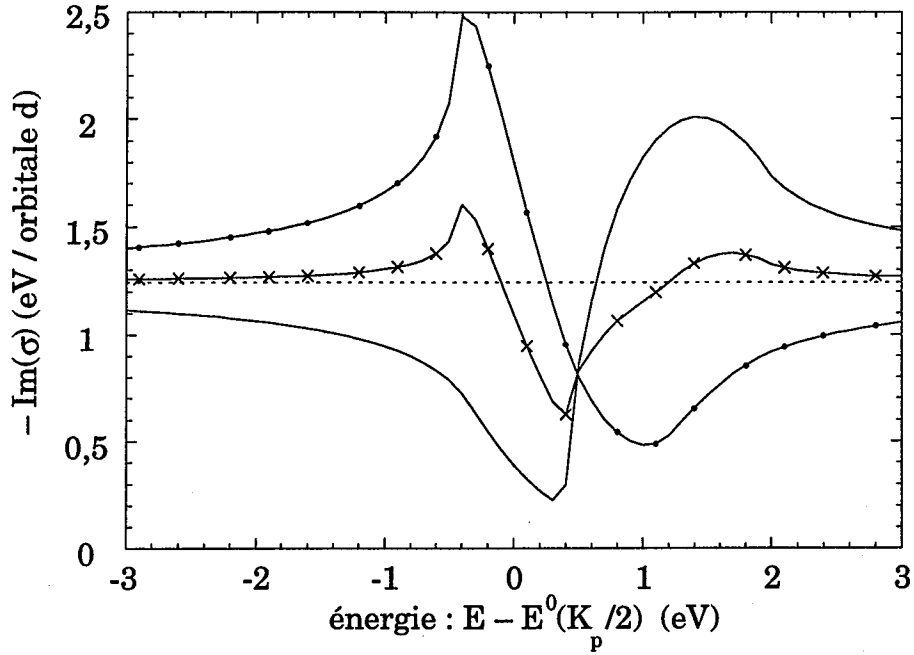


Figure III-5 : Partie imaginaire de l'énergie propre du couplage sp-d :

($\Gamma = 2,5$ eV; $V_B = 0,4$ eV; pseudo-zone icosaédrique $n_f = 42$)

- orbitales d couplées aux états de conduction anti-liants ($\langle \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_d + \Phi) \rangle = 1$),
- orbitales d couplées aux états de conduction liants ($\langle \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_d + \Phi) \rangle = -1$),
- ×— cas intermédiaire $\langle \cos(\mathbf{K}_p \cdot \mathbf{r}_d + \Phi) \rangle = 0$,
- état lié virtuel ($\Gamma = 2,5$ eV; $V_B = 0$).

2.3. Densités d'états partielles

a) Résultats

La densité d'états totale d'un système composé d'une impureté d dans un continuum d'électrons de conduction s'écrit :

$$n_{\text{totale}} = n_d + n_c \quad \text{avec} \quad n_c = n_{0c} + \Delta n_c \quad (24)$$

où n_d et n_c sont respectivement les densités d'états partielles d et de conduction (états sp), n_{0c} est la densité d'états de conduction sans hybridation sp-d et Δn_c , la variation de densité d'états de conduction due à l'hybridation sp-d. Sur la figure (6) et (7), n_d et Δn_c sont tracées dans le cas de l'état lié virtuel ($V_B = 0$) et d'une diffraction par les plans de Bragg qui provoque une diminution de moitié de $n_{0c}(E)$ en E_F ($V_B = 0,4$ eV, figure III-4). Nous considérons encore les deux cas limites où l'orbitale d est respectivement couplée aux états de conduction anti-liants et liants. La largeur de la bande d

est fixée à 2,5 eV et la zone de Brillouin prédominante contient 42 plans de Bragg pour simuler la pseudo-zone de Brillouin de i-AlCuFe et E_F est fixé dans le minimum du pseudogap de la bande conduction (n_{0c}) (équation 20). Nous considérons sur ces figures trois remplissages différents de la bande d.

La densité d'états d, avec diffraction par les plans de Bragg, est très différente de l'état lié virtuel, surtout au voisinage du niveau de Fermi. De plus, elle est très différente selon la nature du couplage sp-d (caractérisé par la valeur de $\langle \cos(\mathbf{K}_p \cdot \mathbf{r} + \Phi) \rangle$). Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent la nature de ce couplage dépend de la position dans le cristal de l'atome de transition. Ainsi, contrairement à l'état lié virtuel, n_d dépend de la position des métaux de transition. Pour un remplissage de 5 et 8 électrons par MT, les positions du métal de transition conduisant à un couplage avec les états liants sont énergiquement défavorables, car elles s'accompagnent d'une forte densité d'états locale au niveau de Fermi. En revanche lorsque les orbitales d sont couplées aux états anti-liants, E_F est dans un pseudogap de n_d ce qui est énergiquement favorable. Pour un remplissage de 3 électrons par métaux de transition cette situation est inversée et le cas favorable semble être lorsque l'orbitale d est couplée aux états de conduction liants.

Contrairement au cas de l'état lié virtuel, la densité d'états de conduction est modifiée par la présence d'un métal de transition. L'ordre de grandeur de cette modification est de quelques (états / (eV atomes de transition)) ce qui peut entraîner un changement important de la structure électronique des électrons de conduction et en particulier augmenter le pseudogap de façon significative. Comme n_d , Δn_c dépend de la position du métal de transition, et le cas énergiquement favorable est le même que pour la densité d'états locale d.

b) Comparaison avec les matériaux réels

Dans les alliages réels, il est possible de calculer l'énergie propre du couplage sp-d ($\sigma(E)$) d'après la densité d'états partielle n_d (formules 16 & 17). Sur la figure III-8, $(-\text{Im}(\sigma(E)))$ est tracée pour certains alliages étudiés (l'énergie propre des autres alliages est donnée Réfs. 14 et 15). En comparant les résultats du modèle et les calculs *ab-initio*, nous constatons schématiquement l'existence de deux cas :

- Pour Ti et V (dans Al_3Ti , Al_3V et Al_{10}V) les orbitales d semblent préférentiellement couplées aux états de conduction liants (énergies inférieures à $E_p = E^0(K_p/2)$).

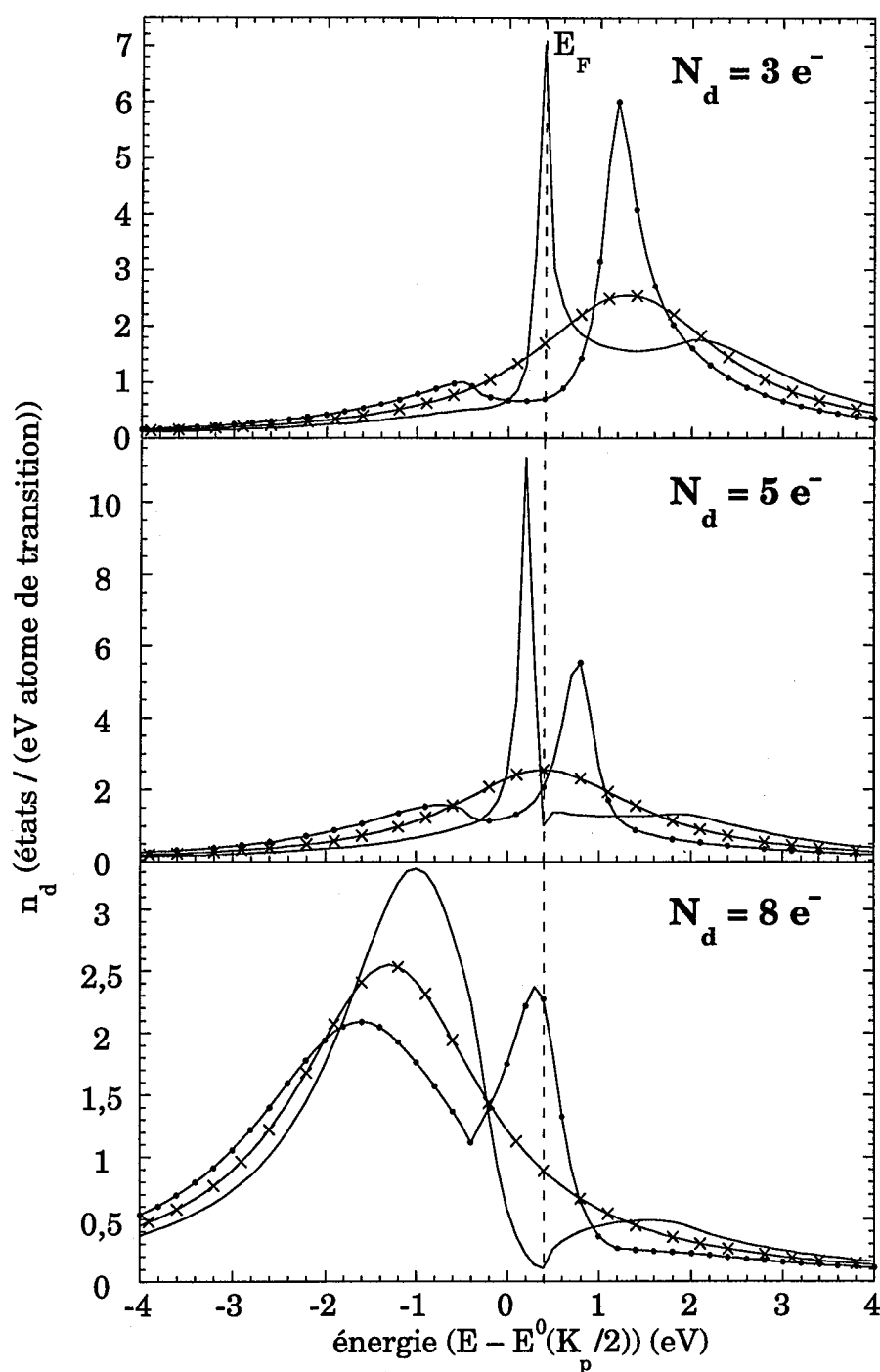


Figure III-6 : Densité d'états d des métaux de transition (n_d) :

($\Gamma = 2,5$ eV; $V_B = 0,4$ eV; pseudo-zone icosaédrique $n_f = 42$)

- orbitales d couplées aux états de conduction anti-liants ($\langle \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_d + \Phi) \rangle = 1$),
- orbitales d couplées aux états de conduction liants ($\langle \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_d + \Phi) \rangle = -1$),
- ×— état lié virtuel ($\Gamma = 2,7$ eV; $V_B = 0$).

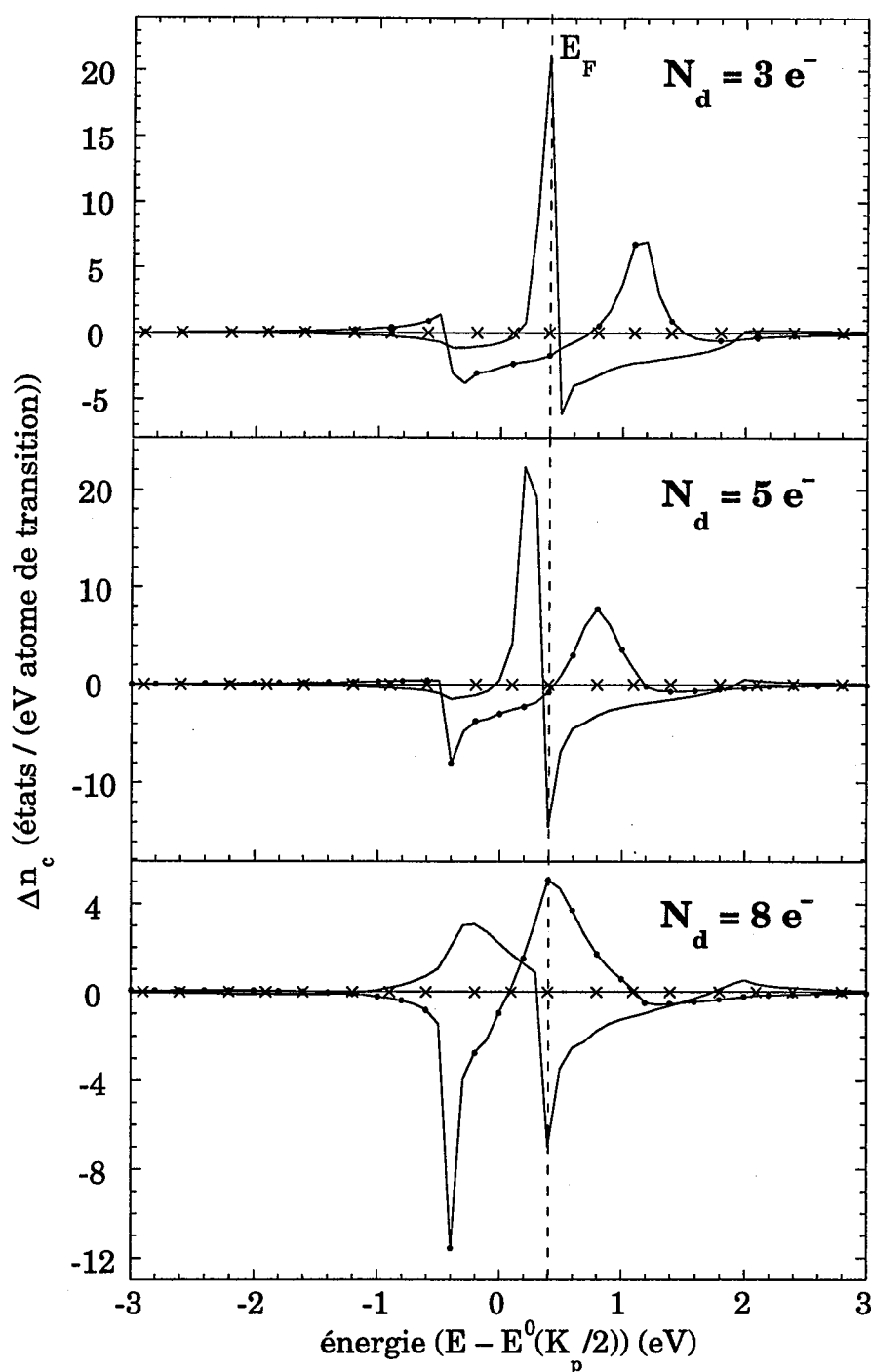


Figure III-7 : Variation de la densité d'états de conduction due à l'hybridation $sp-d$ (Δn_c) ($\Gamma = 2,5$ eV; $V_B = 0,4$ eV; pseudo-zone icosaédrique $n_f = 42$)

- orbitales d couplées aux états de conduction anti-liants ($\langle \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_d + \Phi) \rangle = 1$),
- orbitales d couplées aux états de conduction liants ($\langle \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_d + \Phi) \rangle = -1$),
- ×— état lié virtuel ($\Gamma = 2,7$ eV; $V_B = 0$).

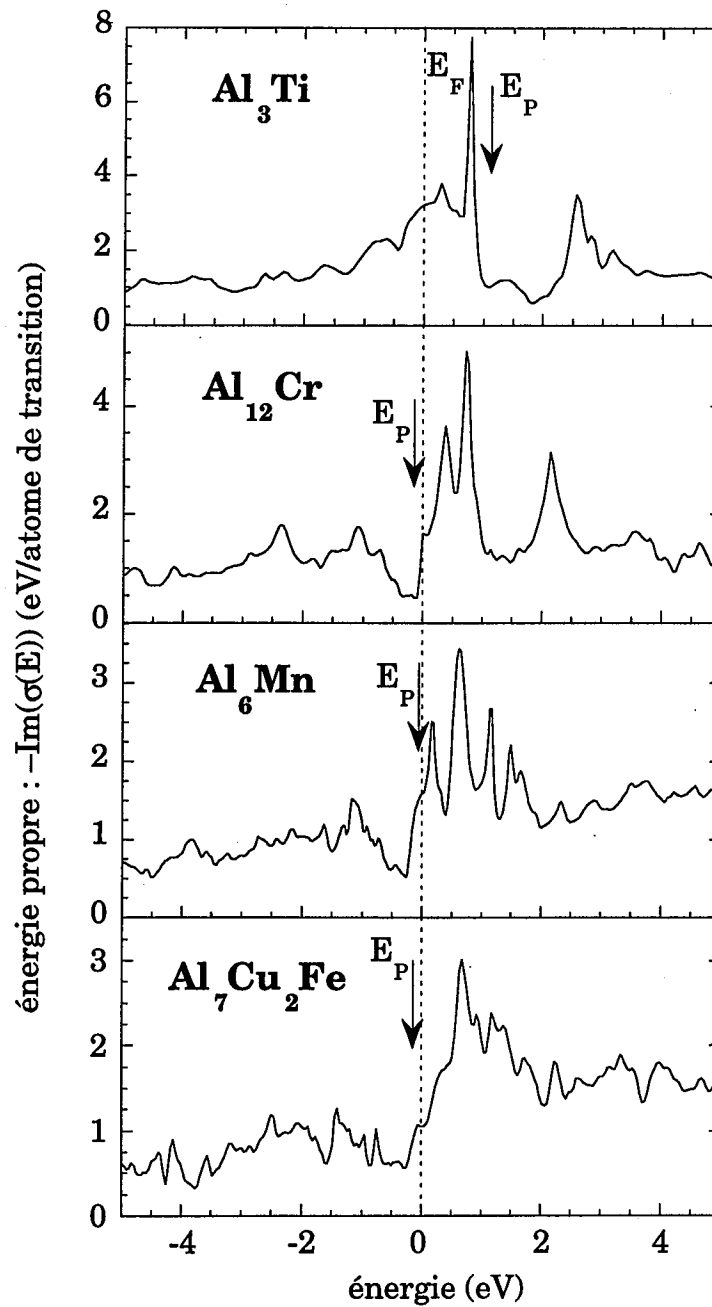


Figure III-8 : *Energie propre du couplage sp-d dans des alliages réels (calculée d'après la densité d'états L.M.T.O. d des métaux de transition : n_d). E_P indique la position de minimum du pseudogap $E_P \approx E^0(K_P/2)$.*

- Pour les autres métaux de transition (dans Al_{12}Cr , Al_{12}Mo , Al_{12}Mn , Al_6Mn , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\text{Al}_8\text{Mg}_3\text{Si}_6\text{Fe}$, Al_9Co_2 , Al_5Co_2 et Al_3Ni) les orbitales d semblent préférentiellement couplées aux états de conduction anti-liants (énergies supérieures à $E_F = E^0(K_F/2)$).

Nous avons aussi comparé les densités d'états d calculées par la L.M.T.O. et le modèle (pour une largeur de bande et un remplissage semblable à ceux donnés par les résultats L.M.T.O.) (figure III-9). Le cas le plus favorable étant celui pour lequel E_F se trouve dans le pseudogap on retrouve bien les deux cas énoncés précédemment suivant la nature du métal de transition.

Il est important de signaler la présence éventuelle de pics d non-liants dans les densités d'états *ab-initio*. Ces états qui ne sont pas décrits dans le modèle d'impureté peuvent exister dans certains alliages. Ils dépendent alors de la symétrie locale autour des métaux de transition et de l'énergie E_d . Pour les alliages Al_3Ti ¹⁶ et Al_{13}Ru ¹⁷, l'existence de ces pics non-liants a pu être montré en calculant leur structure électronique *ab-initio* dans des structures différentes. En outre, il semble que ces pics non-liants sont peu importants dans les alliages de basse symétrie (cristaux, Quasicristaux à deux dimensions) mais sont toujours présents dans les Quasicristaux plus symétriques.¹⁷ Dans notre travail nous ne comparons pas différentes structures pour une composition donnée et nous ne pouvons donc pas conclure sur l'existence de pic non-liants. Cependant, les pics de la densité d'états d (figures II-9 et III-9), situés à des énergies où le couplage $sp-d$ est faible — *i.e.* $-\text{Im}(\sigma(E))$ petit (figure III-8) — peuvent être des pics non-liants.

Il est possible de calculer la variation de densité d'états due à l'hybridation $sp-d$ (Δn_c) d'après les densités d'états L.M.T.O. n_{sp} et n_{sp}' : $\Delta n_c = n_{sp} - n_{sp}'$ (voir § II-2.2). Sur la figure III-10, Δn_c est tracé pour $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (pour les autres alliages Δn_c est similaire). Comme dans le modèle d'impureté, l'hybridation $sp-d$ modifie la densité d'états de conduction et en particulier accentue le pseudogap en E_F . Notons toutefois que le modèle ne prend en compte que les plans de Bragg proches de E_F ; alors que dans les cas réels, l'influence des plans de Bragg sous E_F n'est pas négligeable et entraîne des oscillations de Δn_c sous E_F (voir par exemple le cas de Al_3Ti décrit au § II-2.2).

Ces résultats montrent l'importance de la nature des métaux de transition et de leur position sur la densité d'états au niveau de Fermi et donc sur la stabilité et les propriétés de transport de ces matériaux. Ces effets dus aux métaux de transition sont particulièrement importants lorsque E_d est proche de E_F et que la diffraction par les plans de Bragg est importante ce qui est le cas des Quasicristaux icosaédriques stables contenant du Fe et de Mn.

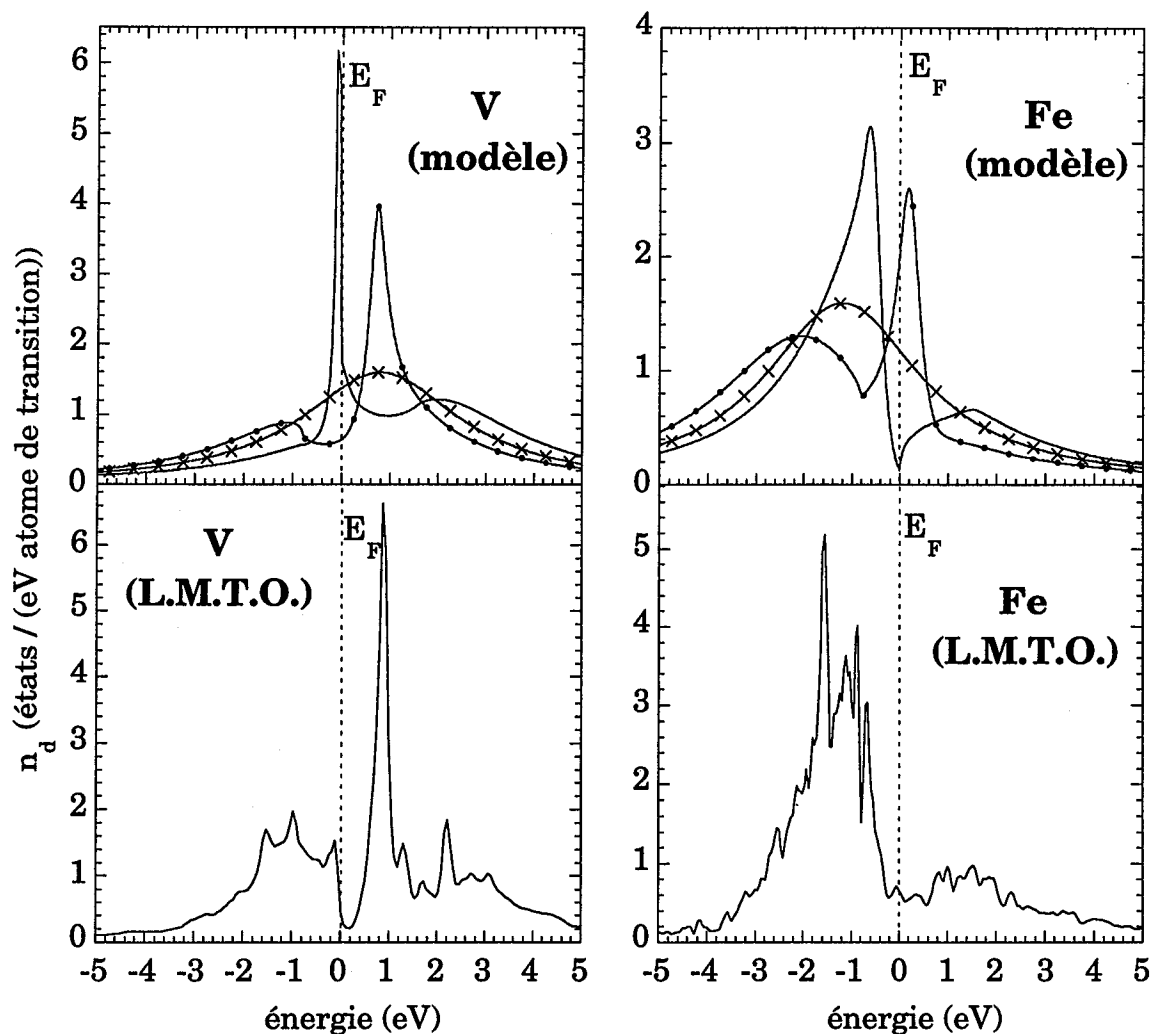


Figure III-9 : Comparaison modèle d'impureté / calculs L.M.T.O. :

Densités d'états partielles d des atomes V et Fe.

- Modèle : $\Gamma = 4$ eV; $V_B = 0,4$ eV; $n_f = 42$; $N_d(V) = 3,7$ e⁻ et $N_d(Fe) = 6,8$ e⁻ :
 - orbitales d couplées aux états de conduction anti-liants,
 - orbitales d couplées aux états de conduction liants,
 - ×— état lié virtuel ($\Gamma = 4$ eV; $V_B = 0$).
- Calculs L.M.T.O. d'après les densités d'états de Al_3V et Al_7Cu_2Fe .

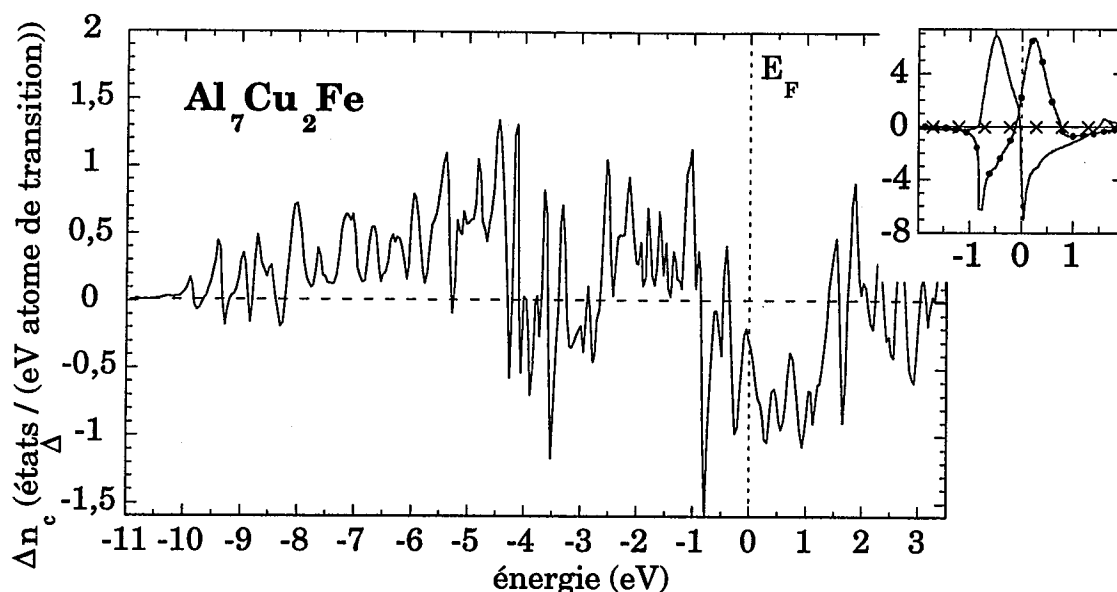


Figure III-10 : Comparaison modèle d'impureté / calculs L.M.T.O. : variation de la densité d'états partielle sp due à l'hybridation $sp-d$: Δn_c .

- Calculs L.M.T.O. d'après les densités d'états Al_7Cu_2Fe .
- En insert : modèle ($2\Gamma = 4$ eV; $V_B = 0,4$ eV; $n_f = 42$; $N_d(Fe) = 6,8 e^-$) :
 - orbitales d couplées aux états de conduction anti-liants,
 - orbitales d couplées aux états de conduction liants,
 - ×— état lié virtuel ($\Gamma = 4$ eV; $V_B = 0$).

c) Position des atomes de transition dans les alliages réels

Dans le modèle que nous venons de présenter la position des atomes de transition est un paramètre crucial pour la densité d'états locale. Certaines positions conduisent à une augmentation de la DOS locale en E_F , ce qui est défavorable énergétiquement ; et d'autres positions conduisent à une faible DOS locale, ce qui est favorable énergétiquement. En outre, ces positions favorables et défavorables dépendent de la nature du MT via le remplissage de la bande d .

Ce comportement des MT, décrit par le modèle étudié, peut être rapproché qualitativement des discussions que nous avons eu sur la DOS locale des MT calculée en L.M.T.O. dans les approximants réalistes $AlCuCo$ et $AlCuFe$ (chapitre II, § II-3.1 et § II-3.2).

- Pour étudier un approximant de la phase décagonale $AlCuCo$, nous avons considéré une structure atomique approximante du modèle de S. E. Burkov¹⁸.

Ce modèle ne distingue pas entre les atomes de Cu et de Co, et il contient de nombreux sites de MT (Cu ou Co) inéquivalents. En plaçant des Co sur tous ces sites de MT on obtient : sur certains sites de MT une DOS locale en E_F très fortes, et sur les autres sites de MT une DOS locale creusée en E_F . Nous retrouvons là, qualitativement, un effet de la position du MT comparable à celui décrit par le modèle d'impureté. Cette constatation nous a conduit à placer un atome de Cu sur chaque site de MT conduisant à une forte DOS locale lorsqu'on y met un Co.

- Le modèle de structure de l'approximant 1/1 AlCuFe (hypothétique)¹⁹ de i-AlCuFe que nous avons étudié contient deux sites de Fer inéquivalents : Fe(i) et Fe(g). Cette structure est composée d'agrégats de Bergman constitué d'un Cu entouré par un icosaèdre déformé de 3 Fe(i) et 9 Al (2^{ème} couche), puis un dodécaèdre déformé de 13 Cu et 7 Al (3^{ème} couche). Les Fe(g) sont des atomes liants. Les DOS locales sur les deux types de Fe sont très différentes. En particulier celle des Fe(i) est anormalement élevée en E_F , ce qui suggèrent que cette position est instable pour des atomes de Fer. Or A. Katz et D. Gratias²⁰ ont récemment montré que la phase i-AlCuFe contient des agrégats de Bergman sans Fer sur la deuxième couche (icosaèdre entourant le Cu central). Le rapprochement de ces deux résultats suggèrent que les arguments provenant de la structure électronique sont pertinents pour discuter de la stabilité locale des MT.

3. Valence négative des métaux de transition

3.1. Notion expérimentale de valence négative “apparente” des métaux de transition

La valence d'un atome est le nombre d'électrons apportés par cet atome à la bande de conduction du matériau. La valence des atomes dont les couches externes sont s ou p est facile à déterminer d'après leur structure électronique atomique : 3 électrons pour Al, 4 pour Si, 1 (ou 1,5) pour Cu, 2 pour Zn... En revanche, pour les métaux de transition autre que le Cu (MT), les électrons d ne peuvent pas être comptés comme des électrons de conduction car ils sont localisés autour des atomes. Cependant, les états d influent sur la bande de conduction (via l'hybridation) et donc sur la valence des métaux de transition.

Une des particularités remarquables des métaux de transition dans les alliages métalliques Al – MT est leur **apparente valence négative**. Cette notion de valence négative a été proposée par G. Raynor²¹ (§ III-3.2a) pour expliquer la stabilité des alliages Al – MT ayant une faible concentration en métal de transition. La détermination expérimentale de cette valence négative est basée sur l'hypothèse que les électrons de conduction (électrons sp) sont des électrons libres malgré la présence de métaux de transition. Dans ce cas, ces alliages sont stabilisés en suivant les règles de Hume-Rothery à condition que l'on attribue une valence négative aux métaux de transition.

Considérons par exemple un alliage $\text{Al}_x\text{MT}_{1-x}$, le nombre d'électrons par atome dans la bande de conduction N_c est (par formule chimique) :

$$N_c = x \cdot \nu_{\text{Al}} + (1-x) \nu_{\text{MT}} \quad (25)$$

où ν_{Al} et ν_{MT} sont les valences de Al et MT. Par ailleurs, en supposant une bande de conduction d'électrons libres $N_c = N_{0c}$ avec :

$$N_{0c} = V \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (26)$$

où V est le volume d'une formule chimique ($\text{Al}_x\text{MT}_{1-x}$). La règle de stabilisation de Hume-Rothery, $k_F \approx K_p/2$ (chapitre I), est respectée à condition que la valence de chaque constituant vérifie l'égalité suivante :

$$N_c = x \cdot \nu_{Al} + (1-x) \nu_{MT} = V \frac{(K_p/2)^3}{3\pi^2} \quad (27)$$

K_p sont les vecteurs réciproques de zone de Brillouin prédominante qui jouxte la sphère de Fermi. K_p sont connus d'après les clichés de diffraction. La valence d'un atome d'aluminium étant de 3 électrons (électrons 3s et 3p), il est possible de déterminer la valence du métal de transition d'après l'équation (27). En général dans les alliages Al – MT, la valence du métal de transition, ainsi calculée, est négative.

La stabilisation des cristaux Al_6Mn ²², Al_7Cu_2Fe ²³, Al_9Co_2 ^{24,25}, Al_5Co_2 ²⁵ et Al_3Ni ²⁴ fût expliquée par les règles de Hume-Rothery à condition d'attribuer aux métaux de transition une valence négative proche de celle proposée par G. Raynor (voir tableau III-11).

Il a été montré expérimentalement que les phases icosaédriques $AlMn$ ²⁶, et $AlCuFe$ ¹ satisfont aux règles de Hume-Rothery avec une valence de Mn et Fe égales – 2,73 et – 2,66 électrons. De même les phases décagonales $AlCuCo$ et $AlCuNi$ satisfont au critère de Hume-Rothery pour des valences négatives de Co et Ni. ^{27,28}

Très récemment, D. N. Basov *et al.* ²⁹ ont mis en évidence un pic d'absorption de phonon à très basse énergie (~ 30 meV) dans des intermétalliques cristallins et quasicristallins (Al_2Ru , i- $AlCuRu$, i- $AlMnSi$, i- $AlCuFe$, i- $AlPdMn$,...), dont la forte intensité n'est pas clairement établie. Les auteurs interprètent ce résultat par un modèle ionique simple faisant intervenir des charges effectives différentes pour les MT et les Al. Les charges effectives des MT ainsi calculées sont très proches des valences négatives proposées par G. Raynor.

3.2. Explication théorique de la valence négative

a) Transfert de charges

Dans son explication originelle, G. Raynor considère que la valence négative des métaux de transition correspond à un transfert de charge de la bande de conduction (bande sp) vers les orbitales d. En effet, en se basant sur des critères de magnétisme, L. Pauling ³⁰ considéra que plus de la moitié des orbitales d (2,56 sur 5) servent à la cohésion du matériau par hybridation sp-d. Les 2,44 orbitales d restantes sont au contraire occupées par des électrons non appariés (orbitale de "cœur") et sont donc responsables du ferromagnétisme et

du paramagnétisme des métaux de transition. Pour les atomes de transition Cr, Mn, Fe Co et Ni, il existe donc des orbitales de "cœur" vacantes qui peuvent être remplies par des électrons de la bande de conduction. Ce transfert de charge correspond aux valences négatives suivantes (nombres d'orbitale de "cœur" vacantes) :

Tableau III-11 : Valences des métaux de transition dans les alliages sp-d proposées par G. Raynor.²⁴

atome de transition	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
valence	- 4,66	- 3,66	- 2,66	- 1,71	- 0,62

Ces valeurs sont comparables aux valences négatives déterminées expérimentalement. Cependant, W. Hume-Rothery et B. Coles³¹, et J. Friedel⁸ ont noté qu'un transfert de charge de cette importance paraît peu probable dans les intermétalliques Al—MT car il introduirait une énergie électrostatique trop forte. De plus, des mesures expérimentales du transfert de charges effectuées par A. Wenger et S. Steinemann³² montrent que ceux-ci sont en général faibles. Enfin, les calculs *ab-initio* présentés au chapitre II donnent des transferts de charges inférieurs à 0,3 électron / atome dans les alliages cristallins et les approximants étudiés. Il semble donc que l'explication de G. Raynor ne soit pas satisfaisante.

En fait, la notion de valence négative de métaux de transition provient directement de l'hypothèse de bande d'électrons libres introduite dans les équations (26) et (27) pour calculer le nombre d'états de conduction sous le niveau de Fermi. Or les calculs *ab-initio* et les discussions des sections précédentes montrent que cette supposition n'est plus valable pour les alliages contenant des métaux de transition même en faible concentration (voir par exemple les cas de Al₁₂Mn ou Al₁₂Cr au § II-2.2).

Pour comprendre l'apparente valence négative il est donc nécessaire de considérer une schématisation plus réaliste de la bande de conduction. Dans cette optique deux explications de la valence négative des MT ont été récemment proposées par J. Friedel et par nous.

b) Proposition de J. Friedel

J. Friedel a montré, à partir du modèle exposé § III-1.2, que la présence des métaux de transition modifie la bande de conduction via l'hybridation sp-d. De plus, il considère que la condition de stabilisation de Hume-Rothery est modifiée par la présence des métaux de transition. La nouvelle condition implique que ces matériaux sont stables lorsque la sphère de Fermi englobe la zone de Brillouin prédominante, alors que la condition classique suppose que la sphère de Fermi est tangente aux facettes de la zone de Brillouin. Ainsi, la condition de stabilisation de J. Friedel s'écrit : $k_F > K_p/2$ au lieu de $k_F = K_p/2$. De ce fait, le nombre d'électrons de conduction dans la sphère de Fermi n'est plus donné par la condition de Hume-Rothery (équation (27)) :

$$N_c = x \cdot \nu_{Al} + (1-x) \nu_{MT} = V \frac{(K_p/2)^3}{3\pi^2} \quad (27)$$

mais par la condition suivante :

$$N_c = x \cdot \nu_{Al} = V \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad \text{avec} \quad k_F > K_p/2 \quad (28)$$

Si l'on utilise toutefois la condition de Hume-Rothery pour en déduire la valence du métal de transition on obtiendra donc une valeur négative puisqu'en fait le système obéit aux équations (28).

c) Electrons de conduction (sp) "associés" aux métaux de transition

Les calculs *ab-initio* présentés au chapitre II et le modèle développé dans la section précédente montrent que l'hybridation sp-d modifie fortement la bande de conduction (bande sp) lorsqu'il y a un pseudogap. Ainsi, le nombre réel d'électrons de conduction (électrons sp) est donné par la formule :

$$N_c = N_{0c} + \Delta N_c \quad \text{avec} \quad \Delta N_c = \int_{-\infty}^{E_F} \Delta n_c(E) dE \quad (29)$$

N_{0c} est calculé en supposant une bande d'électrons libres (équation (26)). Δn_c est la variation de la densité d'états due à l'hybridation sp-d. Dans la plupart des cas étudiés ΔN_c est positif. Ces ΔN_c électrons de conduction proviennent

d'une augmentation du nombre d'états de conduction sous le niveau de Fermi par l'hybridation sp-d en présence d'un pseudogap en E_F .

En supposant une bande d'électrons libres, le nombre d'électrons de conduction se calcule d'après l'équation (27) :

$$N_c = x \cdot \mathcal{V}_{Al} + (1-x) \mathcal{V}_{MT} = V \frac{(K_p/2)^3}{3\pi^2}$$

Cependant, d'après l'équation (29), cette égalité n'est plus vraie car $N_c \neq N_{c0}$. Et le nombre réel d'électrons est donc :

$$N_c = x \cdot \mathcal{V}_{Al} + (1-x) N_{MT(sp)} = V \frac{(K_p/2)^3}{3\pi^2} + (1-x) \Delta N_c \quad (30)$$

$N_{TM(sp)}$ est le nombre d'électrons sur les orbitales s et p des métaux de transition. Le transfert de charge inter-orbitale étant faible (§ II-1.3), $N_{TM(sp)}$ est proche du nombre d'électrons s et p d'un atome isolé, soit 1 ou 1,5 électrons par atome.

En comparant les équations (29) et (30), on constate donc que la valence effective des métaux de transition est :

$$\mathcal{V}_{MT} = -\Delta N_c + N_{MT(sp)} \quad (31)$$

Lorsque ΔN_c est suffisamment grand et positif, la valence effective des métaux de transition est donc négative.

Nous avons calculé ΔN_c d'après les calculs *ab-initio* (§ II-2.2) et d'après le modèle développé dans la section précédente (§ III-2). Ces valeurs sont reportées sur la figure III-12. Pour les métaux de transition Cr, Mo, Mn, Fe, Co et Ni, qui sont préférentiellement couplés aux états anti-liants (§ III-2.3), elles sont similaires à celles déterminées expérimentalement dans les cristaux et les Quasicristaux (§ III-3.1).

Pour comprendre la signification physique de cette explication il est intéressant de considérer le cas limite où il y a un gap en E_F dans la densité d'états de conduction avant et après le couplage sp-d (ce gap peut être créé par la diffraction par les plans de Bragg). Dans ce cas, nous pouvons faire le raisonnement simple suivant. Considérons 10 orbitales d dégénérées d'un MT d'énergie E_d inférieure à E_F . Lorsque $E_d \ll E_F$, le nombre d'états rajoutés sous E_F par l'introduction de ces orbitales est 10. Or, si on déplace continûment E_d vers E_F , les énergies propres du Hamiltonien du système

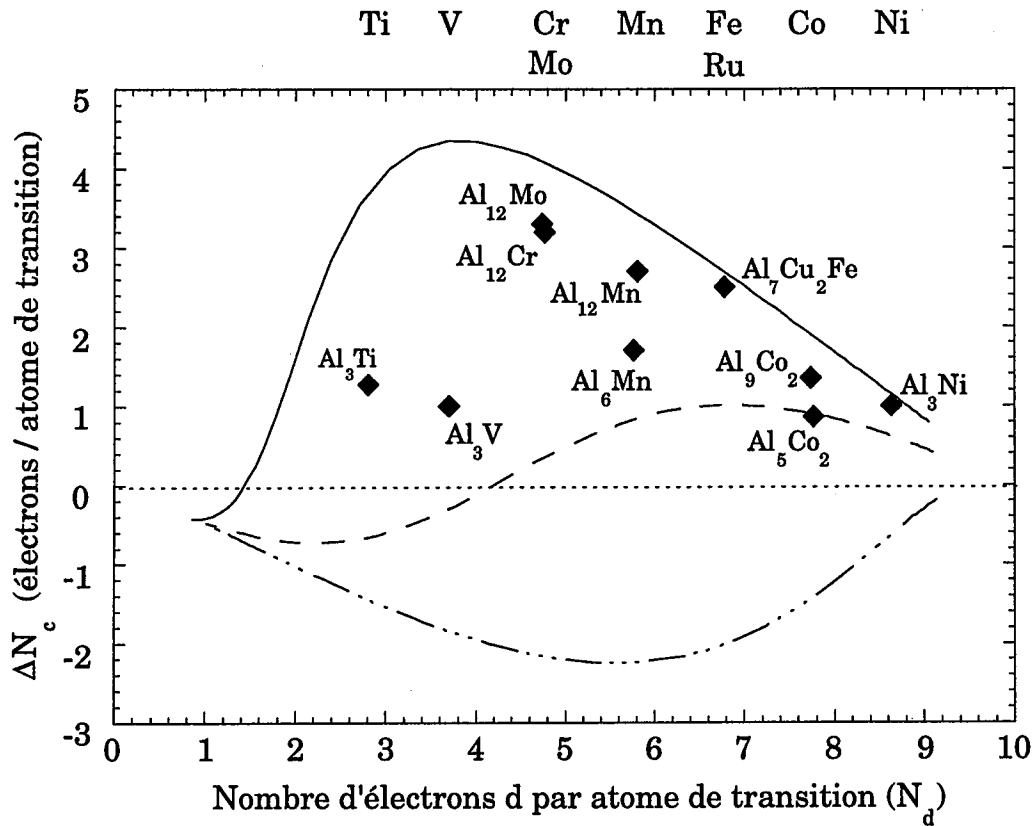


Figure III-12 : Valence négative des métaux de transition :

- **Calculs dans le modèle d'impureté (traits) :**
 $(V_B = 0,4 \text{ eV}, \Gamma = 2,5 \text{ eV}, \text{pseudo-zone de Brillouin icosaoédrique } n_f = 42)$
 - : orbitales d couplées aux états anti-liants,
 - ... : orbitales d couplées aux états liants,
 - : cas intermédiaire : $\langle \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_d + \Phi) \rangle = 0$ (voir texte).
- **Calculs d'après les densités d'états L.M.T.O. (points) : ♦.**

varient aussi continûment. Aucune valeur propre ne peut donc passer d'un côté à l'autre du gap et le nombre d'états rajoutés sous E_F par l'introduction des orbitales d est toujours 10 (tant que E_d reste inférieure à E_F). Ainsi :

$$\Delta N_c + N_d = 10, \text{ pour } E_d < E_F. \quad (32)$$

Dans ce cas, la valence négative apparente des MT ($-\Delta N_d$) a environ la même valeur que celle calculée dans le modèle de G. Raynor (tableau III-11).

Lorsque qu'il n'y a pas de gap on s'attend à ce que cet effet persiste mais soit moins fort :

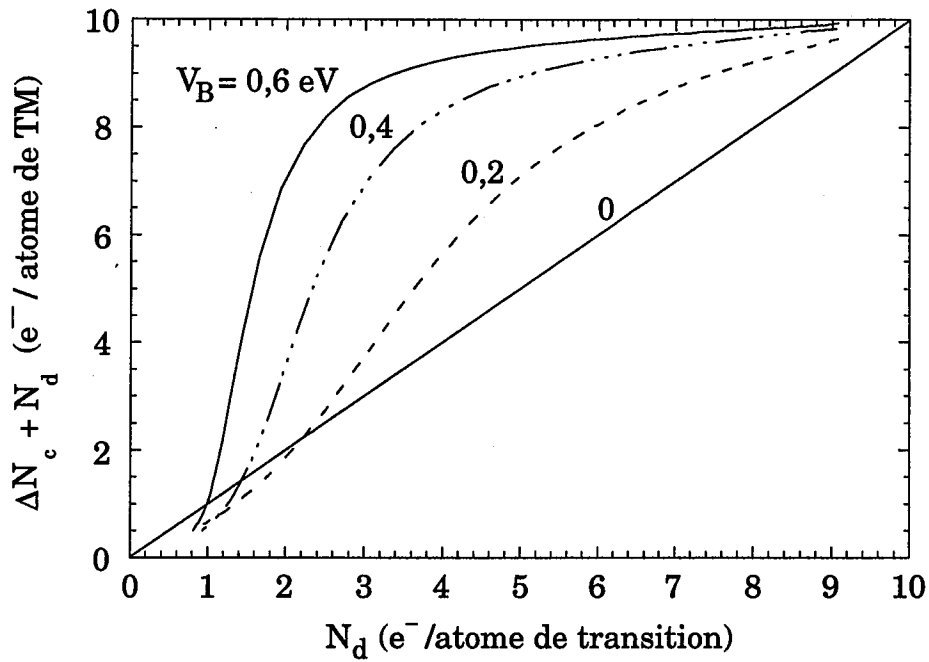


Figure III-13 : Quantité $(\Delta N_{sp} + N_d)$ en fonction du remplissage de la bande d (orbitales d couplées aux états anti-liants, $\Gamma = 2,5$ eV, pseudo-zone de Brillouin icosaédrique $nf = 42$)

$$\Delta N_c + N_d < 10, \text{ pour } E_d < E_F. \quad (33)$$

Sur la figure III-13, la quantité $\Delta N_c + N_d$ est tracée en fonction du nombre d'états N_d pour plusieurs valeurs du potentiel de Bragg et dans le cas d'un couplage des orbitales d avec les états de conduction anti-liants. La relation (33) est bien respectée (pour $E_d < E_F$ i.e. $N_d \geq (\sim 2)$). Pour $V_B = 0,6$ eV, la figure III-4 montre qu'il y a presque un gap dans la densité d'états de conduction avant couplage, et on retrouve presque la condition (33).

Remarquons enfin que lorsqu'il n'y a pas de pseudogap dans la densité d'états de conduction ($V_B = 0$, électrons libres), la valence négative est nulle ($\Delta N_c = 0$).

d) Conclusion

Les deux explications de la valence négative en terme d'hybridation $sp-d$ et de règle de Hume-Rothery (§ III-3.2b et III-3.2c) ne sont pas contradictoires

mais peuvent être complémentaires. En fait, elles affirment toutes les deux que l'apparente valence négative des métaux de transition n'est pas due à un transfert de charge mais à une modification de la bande de conduction par rapport à une bande d'électrons libres. Ainsi, cette valence négative ne dépend pas seulement de la nature du métal de transition mais aussi de la structure de l'alliage ; et l'on doit s'attendre à ce qu'un métal de transition donné puisse avoir des valences négatives différentes selon le matériau dans lequel il se trouve.

3.4. Conséquences de la valence négative

a) Conductivité optique des phonons

L'explication de la valence négative par l'hybridation sp-d et la présence d'un pseudogap dans la densité d'états (§ III-3.2c), ne suppose pas un transfert de charge direct sur les orbitales d des métaux de transition. Cependant, la charge correspondant à cette valence négative est obligatoirement localisée au voisinage du métal de transition. Nous n'avons pas calculé la répartition de charge dans l'espace réel, mais cette charge doit se répartir sur quelques Ångströms autour du MT.

En concentration finie, si les MT sont répartis de façon uniforme dans la structure, il est probable que ces "charges associées" à chaque métal de transition se recouvrent de façon à ce que la densité de charge de conduction reste approximativement constante dans tout l'alliage. Ainsi, il n'y aura pas de transfert de charge apparent dans l'espace réel.

En revanche, lorsqu'un MT se déplace il entraînera avec lui une charge négative égale à sa valence négative (lorsqu'un Al se déplace il entraînera avec lui une charge positive). Ainsi, le déplacement d'un MT est susceptible de créer un dipôle "dynamique" dont la charge effective est sa valence négative. Cette explication semble en bon accord avec les résultats récents de D. Basov sur la conductivité optique de plusieurs Quasicristaux et intermétalliques (tableau III-14). Ceci dit, pour la tester, il sera nécessaire d'effectuer des calculs *ab-initio* de cet éventuel dipôle dynamique sur des alliages réels.

Tableau III-14 : Valence négative des atomes de transition dans des Quasicristaux et des intermétalliques déterminées D. Basov à partir d'absorption optique.²⁹
(i.e. inverse de la charge effective)

(Lorsqu'il y a plusieurs atomes de transition : valeur moyenne)

alliages	Valence des MT
$\alpha\text{-Al}_{72,2}\text{Mn}_{17}\text{Si}_{10,5}$	- 3,69
$i\text{-Al}_{75,5}\text{Mn}_{20}\text{Si}_{4,5}$	- 4,7
$i\text{-Al}_{63,5}\text{Cu}_{24,5}\text{Fe}_{12}$	- 4,3
$i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$	- 3,69
$i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{21,5}\text{Mn}_{8,5}$	- 5,24
$i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$	- 4,9
$i\text{-Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$	- 5,9
Al_2Ru	- 3,3

b) Magnétisme de spin électronique

Le magnétisme des Quasicristaux et des alliages de Hume-Rothery est un sujet très complexe, dont l'étude fait intervenir de nombreux phénomènes : impureté, magnétisme orbital, couplage spin-orbite, corrélation. Dans ce paragraphe nous n'abordons pas toutes ces questions et nous étudions seulement les conséquences de l'apparente valence négative des métaux de transition sur le magnétisme de spin électronique dans une approximation de Hartree-Fock.

Pour cela nous calculons la susceptibilité de spin dans le cas d'un système contenant une bande de conduction (sp, notés c) et une bande d. Les états c et d sont hybridés entre eux. En outre, nous considérons une énergie U d'interaction de Coulomb entre deux électrons d (voir modèle de Anderson § III-1.1).

• Calcul de la susceptibilité

Nous allons calculer les variations d'électrons d et c de spin σ ($\Delta N_{d\sigma}$ et $\Delta N_{c\sigma}$) lorsque l'on applique un faible champ magnétique (h). Ce calcul peut se

faire en deux étapes en introduisant successivement l'effet du champ magnétique (i) et le terme d'interaction entre électrons d (ii).

(i) U est supposé nul. Le champ magnétique décale les bandes de spin "up" et "down" de façon rigide (le niveau de Fermi n'est pas modifié) (voir Figure III-15(i)). Les variations du nombre d'électrons dans les bandes $c\sigma$ et $d\sigma$, par rapport au cas $h = 0$ sont donc : (si h est suffisamment petit)

$$\Delta N_{d\sigma}^{(i)} = \mu h \sigma \frac{n_d(E_F)}{2N_{orb}} \quad \text{et} \quad \Delta N_{c\sigma}^{(i)} = \mu h \sigma \frac{n_c(E_F)}{2N_{orb}} \quad (34)$$

N_{orb} est le nombre d'orbitales (pour une impureté $N_{orb} = 5$). $n_d(E)$ et $n_c(E)$ sont les densités d'états totales d et c ("up" plus "down"), pour $h = 0$. Ces termes donnent une contribution paramagnétique à la susceptibilité (paramagnétisme de Pauli "normal").

(ii) Lorsque le terme d'interaction est non nul, il introduit un décalage des niveaux d'énergie d supplémentaire (figure III-15(ii)) :

$$\Delta E_{d\sigma} = U \Delta N_{d,-\sigma} = -U \Delta N_{d,\sigma}, \quad (35)$$

car $\Delta N_{d,-\sigma} = -\Delta N_{d,\sigma}$ (h petit). (Si l'on traite les 5 orbitales d, il suffit de remplacer dans cette équation U par $U - 4J$ où J un terme d'échange positif). Ce réajustement entraîne une variation du nombre d'électrons dans les bandes d et c qui peuvent s'écrire :

$$\Delta N_{d\sigma}^{(ii)} = \frac{df_d}{dE_d} \Delta E_{d\sigma} \quad \text{et} \quad \Delta N_{c\sigma}^{(ii)} = \frac{df_c}{dE_d} \Delta E_{d\sigma} \quad (36)$$

où f_d (et f_c) désignent le nombre d'électrons d (et c) de même spin sous E_F . En fait les quantités f_d et f_c dépendent du champs et du spin, cependant pour h faible ($h \rightarrow 0$), on peut supposer qu'elles sont les mêmes que pour $h = 0$ (cas paramagnétique). Dans le cas de l'état lié virtuel, la bande d se déplace rigidement avec E_d dont $df_d/dE_d = -n_d(E_F)/2N_{orb}$; et la bande de conduction n'est pas modifiée par l'hybridation (théorème de compensation) donc $df_c/dE_d = 0$.

Les variations totales du nombre d'électrons recherchées sont la somme des contributions (i) et (ii) :

$$\Delta N_{d\sigma} = \Delta N_{d\sigma}^{(i)} + \Delta N_{d\sigma}^{(ii)} \quad \text{et} \quad \Delta N_{c\sigma} = \Delta N_{c\sigma}^{(i)} + \Delta N_{c\sigma}^{(ii)} \quad (37)$$

En utilisant alors (34), (36) et (37), on calcule la susceptibilité :

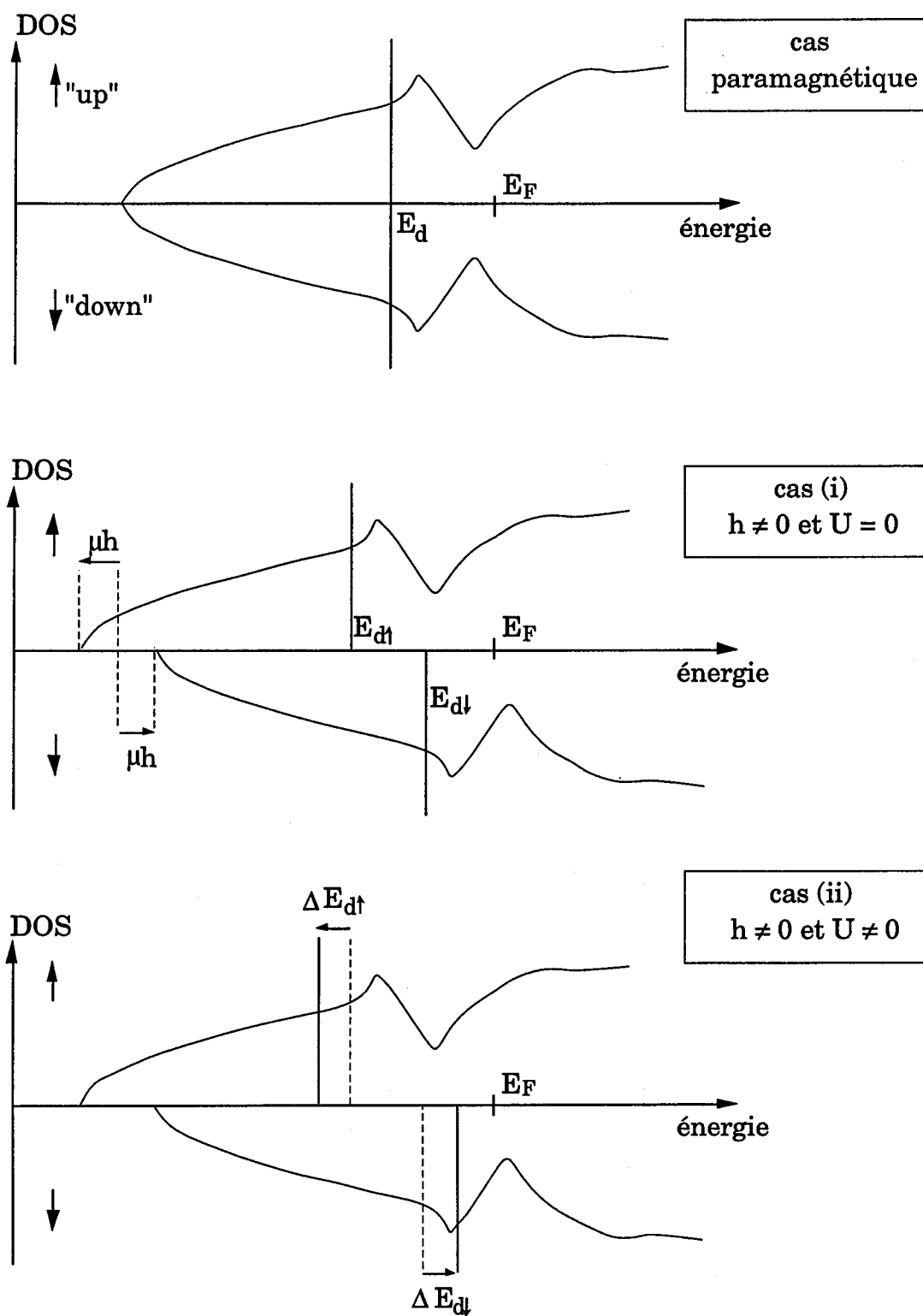


Figure III-15 : Représentation schématique des étapes l'apparition du magnétisme de spin électronique (voir texte). (Les densités d'états d ne sont pas tracées.)

$$\chi = \mu N_{\text{orb}} \left(\frac{\Delta N_{d\uparrow} - \Delta N_{d\downarrow}}{h} \right) = 2N_{\text{orb}} \frac{\Delta N_{d\uparrow}}{h} \quad (38)$$

d'où :

$$\chi = \chi_d^{(i)} + \chi_c^{(i)} + \chi_d^{(ii)} + \chi_c^{(ii)} \quad (39)$$

$$\chi_d^{(i)} = \mu^2 n_d(E_F) ; \chi_c^{(i)} = \mu^2 n_c(E_F) \quad (40)$$

$$\chi_d^{(ii)} = -\mu^2 U \frac{n_d(E_F)}{1 + U f'_d} f'_d ; \chi_c^{(ii)} = -\mu^2 U \frac{n_d(E_F)}{1 + U f'_d} f'_c \quad (41)$$

$$\text{avec } f'_x = \frac{df}{dE_d} \quad (x = d, c)$$

On peut montrer que $f'_c + f'_d = -n_d(E_F)/2N_{\text{orb}}$ (voir annexe D).

Sans diffraction par les plans de Bragg (état lié virtuel), $f'_d = -n_d(E_F)$ et $\chi_c^{(ii)} = 0$ (théorème de compensation). En revanche avec diffraction par les plans de Bragg $\chi_c^{(ii)}$ peut devenir négatif ($\chi_d^{(ii)}$ est toujours positif). Ce phénomène est accentué lorsque l'on se trouve à proximité d'une transition magnétique ($1 + U f'_d \approx 0$). Dans ce cas, il semble possible que la susceptibilité des électrons de conduction devienne négative ($\chi_c = \chi_c^{(i)} + \chi_c^{(ii)}$). Cela correspondrait alors à un diamagnétisme des électrons de conduction autour des métaux de transition et un paramagnétisme des électrons d. Remarquons que dans l'approximation de Hartree-Fock, $\chi_d + \chi_c$ est toujours positif. Mais dans les cas limite énoncé ci-dessus il s'annulerait. Ainsi, il semble possible que la diffraction par les plans de Bragg annule la contribution paramagnétique de Pauli.

Dans les alliages de Hume-Rothery caractérisés par une forte diffraction par les plans de Bragg (en particulier les Quasicristaux), ce diamagnétisme local de certains électrons de conduction peut avoir des répercussions sur les expériences sensibles au magnétisme des électrons sp, telles que la R.M.N..

• Critère d'apparition du magnétisme

Les équations (41) montrent que la susceptibilité diverge pour $1 + U f'_d = 0$. Cela montre que la dégénérescence magnétique de la bande d est levée pour :

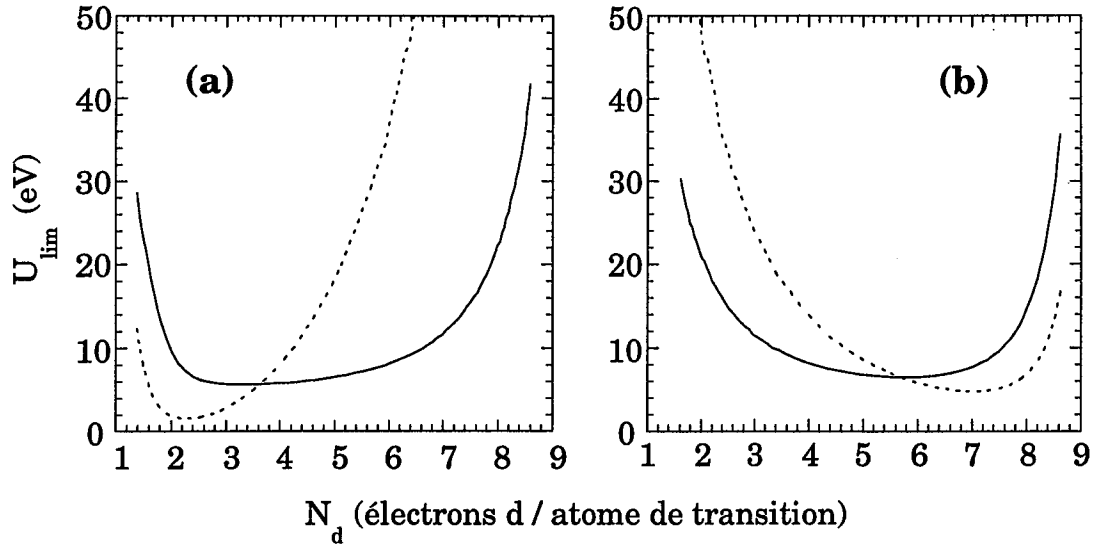


Figure III-16 : Critère d'apparition du magnétisme dans le modèle d'impureté :
pour $U > U_{lim}$ il y a un moment magnétique de bande des
électrons d des métaux de transition :

(—) $U_{lim} = -1 / (dN_d/dE_d)$ et (-----) $U_{lim} = 1 / n_d(E_F)$ (critère de Stoner).

(a) orbitale d couplée aux états de conduction anti-liants ($\langle \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_d + \Phi) \rangle = 1$)
(cas favorable pour les MT de fin de série (Mn,...) voir §-III-2.3.b)

(b) orbitale d couplée aux états de conduction liants ($\langle \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_d + \Phi) \rangle = -1$).
(cas favorable pour les MT du début de série (Ti, V, Cr) voir §-III-2.3.b)
($V_B = 0,4$ eV, $\Gamma = 4$ eV, pseudo-zone icosaédrique $n_f = 42$)

$$U \left| \frac{df}{dE_d} \right| > 1 \quad (x = d, c) \quad (42)$$

Dans le cas de l'état lié virtuel, on retrouve le critère d'apparition des moments magnétiques énoncé par A. Blandin et J. Friedel³³ : $U n_d(E_F) / 2N_{orb} > 1$. Ce critère est analogue au critère de Stoner. Cependant, lorsque $n_d(E)$ est pas une Lorentzienne, le critère d'apparition du magnétisme n'est pas directement proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi. Cela est vrai en particulier pour les alliages de Hume-Rothery où la diffraction par les plans de Bragg modifie fortement la structure électronique par rapport à l'état lié virtuel.

Sur la figure III-16 la valeur de U d'apparition des moments magnétiques (U_{limite}) est tracée en utilisant le critère (42) dans le cadre du modèle d'impureté d développé dans la section III-2. Ces courbes confirment qu'en

présence d'une forte diffraction par les plans de Bragg le critère de Stoner n'est plus applicable.

Il convient cependant d'être prudent avec ce critère d'apparition du magnétisme, car il résulte seulement d'un calcul basé sur l'instabilité magnétique d'un état d couplé à des électrons de conduction. Pour aller plus loin il faudra des considérations énergétiques. Cette étude qui est actuellement en cours, est basée sur les points suivants.

Dans le cadre du modèle présenté dans ce chapitre, nous avons vu que la position des métaux de transition dans l'alliage est importante pour la densité d'états. Certaines positions sont favorables, et d'autres défavorables. Très schématiquement lorsque l'on passe d'une situation à l'autre on déplace N électrons sur une énergie $2V_{\text{Bragg}}$ ($\sim$ largeur du pseudogap). N pourrait être typiquement de l'ordre de la valence négative. En prenant $V_{\text{Bragg}} = 0,4$ eV et une valence négative de 2 ou 3 électrons par MT, on peut donc attendre à un gain en énergie (E_B) entre une position favorable et une position défavorable de un eV ou plus par atome de transition. Cette valeur est probablement très supérieure au gain d'énergie (E_M) pour passer d'une impureté paramagnétique à une impureté magnétique qui est de l'ordre d'une fraction d'eV.

Si un atome devient magnétique il peut gagner une énergie de l'ordre de E_M mais alors les bandes majoritaire et minoritaire sont soit pleine soit vide et la variation d'énergie (E_B) due à V_{Bragg} devient négligeable.

Il semble donc possible de proposer un schéma de compétition entre la variation d'énergie (E_B) due à V_{Bragg} et l'énergie magnétique (E_M). Lorsque l'impureté d est dans un site énergétiquement favorable (dans le modèle) elle reste non magnétique car le gain d'énergie magnétique (E_M) est inférieur au gain d'énergie (E_B) due à V_{Bragg} . En revanche, lorsqu'une impureté d est sur un site défavorable (dans le modèle) elle minimise son énergie en devenant magnétique.

Conclusion du chapitre III

Dans ce chapitre nous avons analysé l'hybridation sp-d dans les intermétalliques de Hume-Rothery à partir d'un modèle d'impureté de Friedel en présence d'une forte diffraction de Bragg.

Cette étude a montré le rôle déterminant des métaux de transition dans la structure électronique et particulièrement dans le creusement du pseudogap au niveau de Fermi. Pour certains alliages, ce pseudogap est provoqué par un effet particulier d'hybridation sp-d en présence d'un réseau de métaux de transition. Ce phénomène peut même créer un gap (ou "quasi-gap") comme c'est le cas avec les semi-métaux Al_2Ru et Ga_2Ru . Pour d'autres alliages, l'hybridation sp-d accentue le pseudogap due à la forte diffraction des électrons de conduction par certains plans de Bragg.

L'étude conjointe de la diffraction des électrons de conduction par les plans de Bragg et de l'hybridation sp-d, nous a enfin conduit à proposer une explication de la valence négative apparente des métaux de transition, observée depuis très longtemps dans les intermétalliques. Dans ce modèle, la valence négative correspond à des électrons de conduction qui sont "associés" aux métaux de transition sans être localisés sur les métaux de transition. Cela pourrait conduire à des effets particuliers : dipôle "dynamique" susceptible d'être excité par des phonons, magnétisme de spin particulier autour des métaux de transition, condition particulière d'apparition des moments magnétiques...

Références du chapitre III

1. T. Klein, *thèse de l'université Joseph Fourier*, LEPEs – Grenoble (1992).
2. J. Friedel, *Can. J. Phys.* **34**, 1190 (1956).
3. P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961).
4. A. Blandin, "*Magnetism*" Vol. V, éditeurs G. T. Rado et R. Suhl (Academic Press, New-York Londres, 1973) p. 57.
5. F. Gautier, "*Magnetism of Metals and Alloys*", éditeur. M. Cyrot (North-Holland, Publishing Company, Amsterdam, 1982) p. 1.
6. J. Friedel, *Phil. Mag.* **43**, 153 (1952).
7. C. Berger, *thèse de l'université Joseph Fourier*, L.E.P.E.S. – Grenoble 1986.
8. J. Friedel, *Helv. Phys. Acta* **61**, 538 (1988).
9. J. Friedel, *Phil. Mag. B* **65**, 1125 (1992).
10. Par exemple : A. Gonis, "*Green Functions for Ordered and Disordered Systems*", Studies in Mathematical Physics Vol. 4, éditeurs E. van Groesen et E. M. de Jager (North-Holland, Elsevier Science Publishers B. V., 1992).
11. A. P. Smith et N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1365 (1987).
12. N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B* **19**, 4906 (1979).
13. H. Jones, *Proc. Phys. Soc. A* **49**, 250 (1937) ;
Pour les calculs : G. Trambly de Laissardière, *rapport de DEA L.E.P.E.S.* (1991).
14. G. Trambly de Laissardière, D. Mayou et D. Nguyen Manh, *Europhys. Lett.* **21**, 25 (1993) ; G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen Manh et D. Mayou, *J. Non-Cryst. Solids* **153&154**, 430 (1993) ; D. Mayou, G. Trambly de Laissardière et F. Cyrot-Lackmann, *Proceeding of the International Conference on the physics of transition metals (Darmstadt - 1992)*, éditeurs D.M. Oppeneer and J. Kübler, (World Scientific - 1993), p.318.
15. G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen Manh, L. Magaud, J. P. Julien, F. Cyrot-Lackmann et D. Mayou, *Phys. Rev. B* **52**, 7920 (1995).
16. A. E. Carlsson, *Phys. Rev. B* **43**, 12176 (1991).
17. D. Nguyen Manh, A. T. Paxton, D. G. Pettifor et A. Pasturel, *Intermetallics* **3**, 9 (1995).
18. S. E. Burkov, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 614 (1991) ; *J. Phys. I France* **2**, 695 (1992) ; *communication privée* (1993).
19. E. Cockayne, R. Phillips, X. B. Kan, S. C. Moss, J. L. Robertson, T. Ishimasa et M. Mori, *J. of Non-Cryst. Solids* **153&154**, 140 (1993).
20. A. Katz et D. Gratias, *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, éditeurs C. Janot et R. Mosseri (World Scientific, Singapore, 1995), p. 164.
21. G. V. Raynor, *J. Inst. Met.* **70**, 507 (1944) ; G. V. Raynor, *Progress in Metal Physics*, **1**, 531 (1949).

22. A. D. I. Nicol, *Acta Crystallogr.* **6**, 285 (1953).
23. M. G. Bown et P. J. Brown, *Acta Crystallogr.* **9**, 911 (1956).
24. G. V. Raynor et M. B. Waldron, *Phil. Mag.* **40**, 198 (1949).
25. A. M. B. Douglas, *Acta. Crystallogr.* **3**, 19 (1950).
26. P. A. Bancel et P. A. Heiney, *Phys. Rev. B* **33**, 7917 (1986).
27. A. Inoue, A. P. Tsai, Y. Yokoyama et T. Masumoto, *J. of non Cryst. Solids*, **117**, 824 (1990).
28. A. P. Tsai, Y. Yokoyama, A. Inoue et T. Masumoto, *J. Mater. Res.* **6**, 12 (1991).
29. D. N. Basov, S. J. Poon et T. Timusk, *preprint* (1995).
30. L. Pauling, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 899 (1938).
31. W. Hume-Rothery et B. R. Coles, *Adv. in Phys.* **3**, 149 (1954).
32. A. Wenger et S. Steinemann, *Helv. Phys. Acta* **47**, 321 (1974).
33. A. Blandin et J. Friedel, *J. Phys. Radium* **20**, 160 (1959).

Chapitre IV

Ordre atomique local et diffusion électronique

1. Introduction : importance de l'ordre atomique local sur la structure électronique

Expérimentalement (cf. § I-2.4.) les phases approximantes cristallines, telles que α -AlMnSi (paramètre de maille $a = 12,68 \text{ \AA}$), α -(Al,Si)CuFe ($a = 12,33 \text{ \AA}$) et R-AlCuFe ($a = 32,18 \text{ \AA}$) ont des propriétés de transport (conductivité, effet Hall, magnétoconductivité) proches de celles des "bons" Quasicristaux i-AlCuFe.¹ De plus, les calculs présentés au chapitre II ont montré que les approximants réels, dont la taille de la maille est $10 - 20 \text{ \AA}$, ont une structure électronique et des propriétés de transport très particulières. Nous avons ainsi constaté la présence de pics fins dans la densité d'états. Ceux-ci sont associés à des "bandes plates" qui conduisent à une très faible conductivité de Boltzmann. Ces études expérimentales et théoriques des approximants suggèrent que les propriétés de transports, caractéristiques de la quasipériodicité, apparaissent dès qu'un ordre atomique de nature quasipériodique existe sur une distance relativement faible, typiquement quelques $10 - 20 \text{ \AA}$.

Or du point de vue structural,^{2,3} une conséquence géométrique de la quasipériodicité est la présence d'un ordre local atomique très particulier. Ainsi, les Quasicristaux icosaédriques et leurs approximants contiennent de nombreux environnements et agrégats icosaédriques de types Mackay⁴ et Bergman. Dans les phases décagonales, les modèles structuraux (voir par exemple Réfs. 5,6) contiennent aussi des agrégats qui s'interpénètrent souvent.

Ces remarques conduisent naturellement à étudier l'effet de l'ordre local quasipériodique et des agrégats sur la structure électronique. Signalons aussi que l'importance cruciale des agrégats dans les Quasicristaux a souvent été discutée pour l'étude de la stabilité et des propriétés de transport (Réfs. 7,8,9,10,11,12... voir aussi chapitre I).

Dans l'étude présentée au chapitre II, l'effet des agrégats a été souligné deux fois. Tout d'abord, l'approximant de la phase décagonale AlCuCo (§ II-3.1 et Réf. 13) est constitué de deux agrégats contenant respectivement 11 et 40 atomes. Or la structure électronique ces deux entités est assez différente. En effet, les orbitales atomiques sont beaucoup plus couplées entre elles dans le gros agrégat que dans le petit. De plus, la présence des petits agrégats semble

stabiliser la structure. Le second effet attribué aux agrégats que nous avons observé concerne le cristal Al_{10}V . Contrairement aux autres cristaux étudiés, sa structure électronique est caractérisée par des pics fins dans la densité d'états semblables à ceux observés dans les approximants quasicristallins. Or la structure atomique de cet alliage¹⁴ est ordonnée autour d'un agrégat stable (un tétraèdre de V dont chacun V est entouré de 12 Al) qui semble être à l'origine de sa complexité structurale. Cette seconde remarque nous a conduit à la question suivante :

Existe-t-il un lien entre la structure fine de la densité d'états des approximants et la présence d'agrégats dans leur structure atomique ?

Pour tenter de répondre à cette question et étudier l'effet des agrégats sur la structure électronique des Quasicristaux, les deux points suivants nous ont paru essentiels :

- Tout d'abord, il semble important de ne pas isoler les agrégats. En effet dans de nombreux modèles ceux-ci s'interpénètrent. De plus, la plupart des "bons" Quasicristaux et approximants (i-AlPdMn, i-AlLiCu, i-AlPdMn, α -AlMnSi...), qui ont des propriétés de transport très différentes des métaux, conservent un caractère métallique en ce qui concerne leur structure électronique. Par exemple leur densité d'états au niveau de Fermi est assez forte ($\sim 1/3$ de celle des électrons libres). Nous ne considérerons donc pas les agrégats isolés, mais dans une matrice métallique.
- Dans cette matrice métallique, les agrégats doivent avoir un potentiel diffuseur fort. Ce potentiel, peut venir de la structure particulière de l'agrégat ou du potentiel fort de certains atomes le constituant. En particulier, le potentiel des métaux de transition, dont les chapitres précédents ont montré le rôle déterminant dans la structure électronique, doit contribuer fortement au potentiel des agrégats.

Dans ce chapitre, nous présentons donc l'étude de la structure électronique et de l'énergie d'un agrégat dans une matrice métallique. Pour cela nous considérons comme agrégat l'icosaèdre de Mackay présent dans la phase approximante α -AlMnSi dont les propriétés électroniques expérimentales et théoriques sont comparables à celles des Quasicristaux.

Concrètement, la diffusion des électrons libres incidents par cet agrégat est calculée dans le cadre de la théorie de la diffusion. Dans la section IV-2, la théorie de diffusion est brièvement décrite, car les principales notions qu'elle contient sont au cœur du problème que nous étudions (état lié virtuel, notion de déphasage, matrice de transfert T , règle de somme,...). Dans la section IV-3, la densité d'états (DOS) de ce modèle est présentée. Le principal résultat est l'existence possible d'un confinement électronique par l'agrégat qui caractérise la présence ***“d'états liés virtuels d'agrégat”***. L'énergie d'un icosaèdre de Mackay dans une matrice métallique est ensuite calculée dans la section IV-4. Dans la dernière section nous discuterons le lien entre ce modèle qui étudie un seul agrégat et les Quasicristaux, qui contiennent de nombreux agrégats. Cela nous permet de discuter la relation possible entre les états liés virtuels d'agrégats et les états critiques.

2. Théorie de la diffusion

La théorie de la diffusion^{15,16} est présentée de façon plus détaillée dans l'annexe C, nous rappelons ici les principaux résultats lorsqu'elle est appliquée à l'étude d'un potentiel central et d'une assemblée de potentiels localisés (diffusion multiple).

2.1. Formulation générale des phénomènes de diffusion

Nous considérons le problème de la diffusion élastique d'un électron libre par un potentiel $V(\mathbf{r})$. H_0 est l'énergie cinétique et l'Hamiltonien complet du système est H :

$$H = H_0 + V(\mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (1)$$

On suppose que le potentiel $V(\mathbf{r})$ décroît plus vite que $1/r$ en l'infini, ce qui exclue le potentiel de Coulomb.

a) Etats propres de H

L'Hamiltonien H admet une infinité de solutions pour une énergie donnée qui se repartissent en deux groupes : un continuum (en général d'énergie positive) et, éventuellement, des états liés $|\psi_l\rangle$ (en général d'énergie négative). Les états du continuum peuvent être décrits dans différentes bases d'états propres. La base des états stationnaires de diffusion ($|\psi\rangle$) est souvent utilisée. Ces états propres particuliers ont le comportement asymptotique suivant :

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikz} + f_k(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (z = r \cos(\theta)) \quad (2)$$

où $f_k(\theta, \varphi)$, est directement reliée à la section efficace différentielle de diffusion σ :

$$\sigma(\theta, \varphi) = |f_k(\theta, \varphi)|^2. \quad (3)$$

De plus, ils sont associés à la fonction de Green sortante (G_0) de l'Hamiltonien non perturbé H_0 par la relation de Lippmann-Schwinger qui relie chaque état $|\psi\rangle$ à une onde plane $|\varphi\rangle$ de même énergie E :

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle + G_0 V |\psi\rangle \quad (4)$$

$$G_0(E) = (E - H_0 + i\varepsilon)^{-1} \quad \text{avec} \quad \varepsilon \rightarrow 0^+ \quad (5)$$

c) Fonction de Green et Matrice de diffusion T

Le système étudié n'étant pas périodique, il est très commode de l'étudier à travers le formalisme des fonctions de Green. La fonction de Green sortante G de l'Hamiltonien complet est reliée à la fonction de G_0 de H_0 par la relation :

$$\begin{aligned} G &= G_0 (1 - V G_0)^{-1} \\ &= G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + V G_0 V G_0 V G_0 + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

En introduisant la matrice de transfert T définie par :

$$\begin{aligned} T &= V + V G_0 V + V G_0 V G_0 V + V G_0 V G_0 V G_0 V + \dots \\ &= V + V G_0 T \end{aligned} \quad (7)$$

on obtient alors une relation simple permettant le calcul de G :

$$G = G_0 + G_0 T G_0 \quad (8)$$

La matrice de transfert T dépend de l'énergie (E) et elle permet d'écrire la relation de Lippmann-Schwinger de façon simple :

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle + G_0 T |\varphi\rangle \quad (9)$$

$|\psi\rangle$ et $|\varphi\rangle$ sont des états propres de H et H_0 ayant la même énergie E , et G_0 et T sont ici calculées pour l'énergie E .

d) Densité d'états électroniques

La densité d'états électronique ($n(E)$) se calcule facilement à partir de la fonction de Green.

$$n(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr}(G(E)) \quad (\alpha \text{ états propres}) \quad (10)$$

Il est souvent commode de considérer la variation de densité d'états ($\Delta n(E)$) due au potentiel V par rapport à la densité d'états du système non perturbé (n_0) :

$$n(E) = n_0(E) + \Delta n(E) \quad (11)$$

Quelques manipulations simples permettent de relier la variation de densité d'états intégrée à la matrice T par la relation :

$$\Delta N(E) = \int_{-\infty}^E \Delta n(E) dE = \frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \ln T. \quad (12)$$

En dérivant cette équation on obtient la densité d'états :

$$\Delta n(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial E} (\text{Tr} \ln T) = \frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \left(T \frac{\partial}{\partial E} T^{-1} \right) \quad (13)$$

Ainsi le calcul de la variation de densité d'états due à un potentiel perturbateur s'effectue en théorie de la diffusion par l'intermédiaire de la matrice de transfert T .

2.2. Diffusion par un potentiel localisé sphérique

a) Ondes partielles

Dans le cas particulier d'un potentiel central $V(r)$ (ou potentiel *muffin-tin*, voir Réf. 16 chap. XVI), le moment cinétique orbital (l) est une constante du mouvement. Il existe donc des états stationnaires de moment cinétique (l, m) bien défini appelés *ondes partielles* ($|\psi_{k,l,m}\rangle$). Le potentiel $V(r)$ ayant la symétrie sphérique n'intervient que dans leur dépendance radiale ($(1/r)u_{k,l}(r)$), alors que leur dépendance angulaire est donnée par les harmoniques sphériques ($Y_{lm}(\theta, \varphi)$) :

$$\psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} u_{k,l}(r) Y_{lm}(\theta_r, \varphi_r) \quad (14)$$

$u_{k,l}(r)$ est solution de l'équation radiale de H. Les solutions de H (et en particulier les états stationnaires de diffusion $|\psi\rangle$) sont des combinaisons linéaires des ondes partielles $|\psi_{k,l,m}\rangle$ (voir annexe C).

b) Déphasages, Amplitude de diffusion & Matrice de transfert

Dans ce paragraphe nous rappelons comment les propriétés de diffusion du potentiel (amplitude de diffusion, densité d'états, ...) sont liées au comportement asymptotique des composantes radiales des ondes partielles ($u_{k,l}(r)$).

Lorsque le potentiel V décroît plus vite que $1/r$ en l'infini, les fonctions $u_{k,l}(r)$ ont le comportement asymptotique suivante :

$$u_{k,l}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} \frac{C_l}{k} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right), \quad (C_l \text{ réel}), \quad (15)$$

$$\text{avec } \delta_l = \tan^{-1}(B_l/A_l). \quad (16)$$

δ_l , qui est défini à π près, est appelé **déphasage**. Celui-ci est nul en l'absence d'un potentiel $V(r)$ et il caractérise entièrement l'action de potentiel sur une onde partielle de moment cinétique l . En particulier, la matrice de transfert T ne dépend que des δ_l . Dans la représentation des orbitales angulaires, les éléments de la matrice T entre états d'énergie E ($E = (\hbar^2 k^2 / 2m)$) sont données par la relation suivante (voir annexe C) :

$$t_{klm,k'l'm'}(E) = -\frac{1}{k} e^{i\delta_l} \sin(\delta_l) \delta(l-l') \delta(k-k') \quad (17)$$

La section efficace totale peut aussi être calculée en intégrant la section efficace différentielle (équation (3)) sur les angles (θ, φ) :

$$\sigma_{\text{totale}} = \sum_l \sigma_l \quad \text{avec} \quad \sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (18)$$

Le "pouvoir diffuseur" d'un potentiel sur une orbitale de moment cinétique l est maximal si σ_l est maximal *i.e.* lorsque le déphasage δ_l vaut $\pi/2$.

c) Densité d'états : Règle de somme de Friedel

Connaissant le déphasage introduit par un potentiel central, la variation de densité d'états intégrée et la variation de densité d'états, se calculent facilement :

$$\Delta n(E) = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \frac{d}{dE} \delta_l(E) \quad (19)$$

$$\Delta N(E) = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \delta_l(E), \quad (20)$$

les facteurs 2 et $(2l+1)$ proviennent de la dégénérescence de spin de moment cinétique.

Ces formules sont bien connues sous le nom de règle de somme de Friedel¹⁷. Pour comprendre leur signification physique, considérons un potentiel sphérique localisé, placé au centre d'une boîte sphérique de rayon R (R grand). L'action du potentiel introduit des déphasages qui modifient les conditions aux limites des fonctions d'onde sur le bord de la boîte par rapport au cas sans potentiel V . Or, la quantification des états propres du système dépend de ces conditions aux limites. J. Friedel a ainsi montré qu'un déphasage $\delta_l(E)$ non nul introduit le déplacement de $(2l+1)\delta_l(E)/\pi$ états d'énergies supérieures à E vers des énergie inférieures à E (voir annexe C). L'introduction d'un potentiel V n'augmente donc pas le nombre d'états propres du système, mais il déplace des états des hautes énergies vers les énergies plus basses (si V est attractif).

Ces états "déplacés" par le potentiel, sont répartis essentiellement au voisinage de la zone d'action du potentiel. Loin de cette zone d'action la densité de charge locale des états d'énergie E_F "déplacés" est proportionnelle à (oscillations de Friedel) :

$$\frac{\cos(2k_F r + \phi)}{r^3}. \quad (21)$$

ϕ dépend des déphasages.

d) Propriétés des déphasages (états résonnants, états liés...)

Bien que le calcul des déphasages soit plus facile que la détermination directe des solutions de l'Hamiltonien, il reste assez compliqué dans le cas général et ne peut être résolu exactement pour tous les potentiels. Ce calcul est parfois possible dans le cas d'un potentiel modélisé comme, par exemple, un puits de potentiel sphérique¹⁸. Il est cependant possible de déterminer certaines propriétés des déphasages.

• *Etats liés*

S'il existe n_l états liés de moment orbital l et d'énergie négative, le déphasage δ_l en $E = 0$ est (figure IV-1) :

$$\delta_l(0) = \pi n_l \quad (22)$$

• *Résonance de diffusion : Etat lié Virtuel*

La notion d'état résonnant de diffusion, généralement appelé *état lié virtuel*, a été introduite par J. Friedel^{19,20} pour décrire la structure électronique d'impuretés de métaux de transition 3d dans les alliages sp (Al, Cu,...).

Le calcul de la section efficace (équation 18) montre que σ_l est maximal lorsque δ_l est égal à $\pi/2$. On peut montrer que le comportement au voisinage de $\pi/2$ est donné par :

$$\delta_l(E) \approx -\cot^{-1}\left(\frac{\Gamma_l/2}{E - E_l}\right) \quad (23)$$

Cette expression montre qu'au voisinage de $\pi/2$, δ_l ($l = 2$) varie d'environ π sur un intervalle en énergie Γ_l autour de E_l . Une représentation schématique du déphasage au voisinage de la résonance ainsi que de la variation de densité d'états associée est donnée sur la figure IV-1.

Remarquons enfin que les états liés virtuels, qui sont métastables, ont un temps de vie moyen de $\hbar/\Gamma_l$.

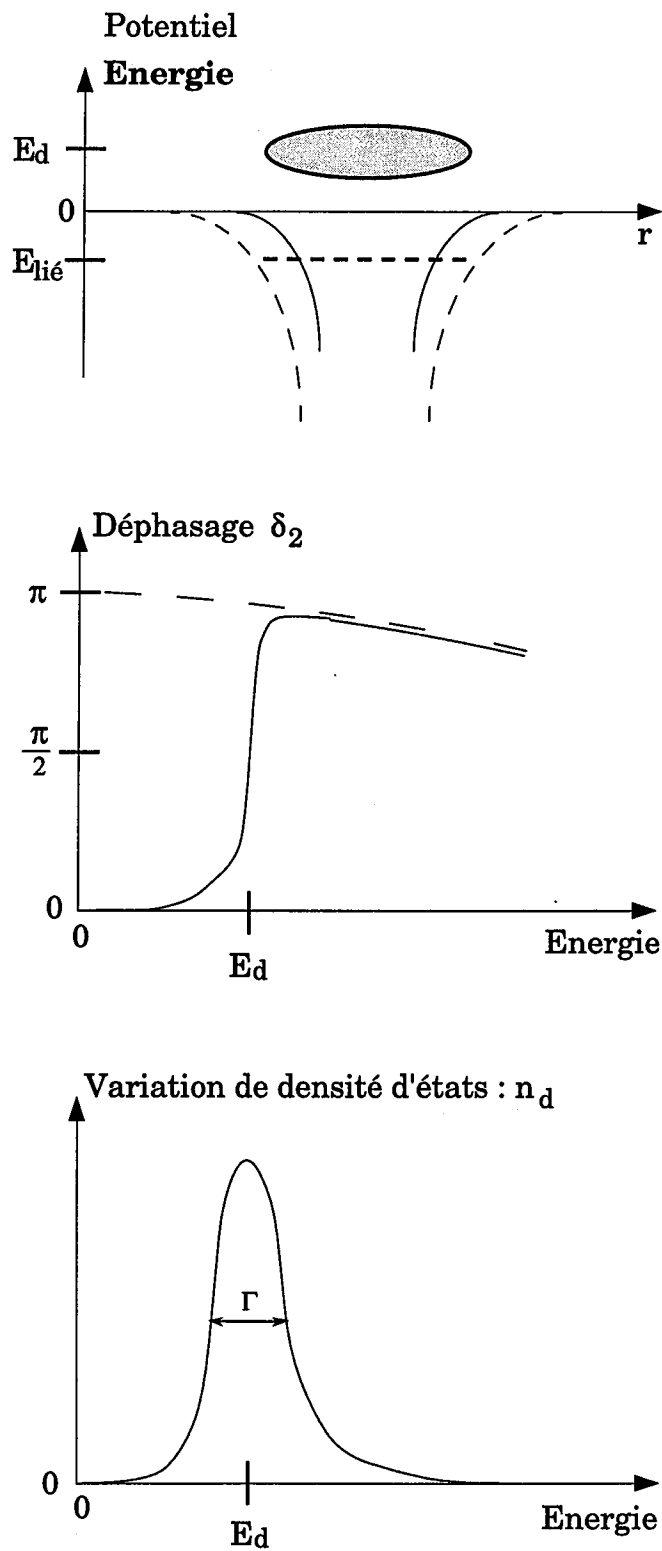


Figure IV-1 : Représentation schématique d'un **état lié virtuel** 3d ($l = 2$) pour un potentiel sphérique. (En traits pointillés : état lié.). Réf. 20.

• *Comportements asymptotiques*

Pour les faibles énergies $ka \ll 1$ (a est le rayon de la zone d'extension du potentiel) et en l'absence d'état lié :

$$\sin \delta_l \underset{k \rightarrow 0}{\sim} k^{2l+1} \quad (24)$$

Pour les grandes énergies $ka \gg 1$, les déphasages sont indépendants de l :

$$\delta_l \underset{k \rightarrow \infty}{\sim} k^{-1} \quad (25)$$

Pour les moments cinétiques orbitaux grands, $l \gg ka$, les déphasages s'annulent rapidement. Cela peut s'expliquer d'après l'équation radiale du système (annexe C : équation (22)). En effet, lorsque l est suffisamment grand le terme centrifuge $(l(l+1)/r^2)$ empêche la particule d'explorer la région où $V(r)$ est important.

2.3. Diffusion multiple

a) Hypothèses

Considérons une assemblée de N potentiels diffuseurs (v^i). Nous supposons tout d'abord que le potentiel total s'écrit :

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N v^i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (26)$$

où $\mathbf{R}_i$ est le centre du $i^{\text{ème}}$ potentiel diffuseur.

Nous faisons aussi l'hypothèse d'un potentiel muffin-tin. C'est à dire que les potentiels v^i sont localisés et sont chacun inclus dans une sphère (Ω_i) de telle façon que celles-ci ne se recouvrent pas.

Si cette assemblée de potentiels diffuseurs est répartie dans une zone finie de l'espace (figure III-2), les solutions du système sont données par l'équation intégrale de Lippmann-Schwinger. Comme pour le cas d'un potentiel aléatoire, il est très utile de calculer la matrice de transfert T d'une assemblée de diffuseurs à partir des matrices de transfert t^i de chacun d'eux. Les propriétés du potentiel pourront ensuite être calculées facilement à partir de T (densité d'états, section efficace,...).

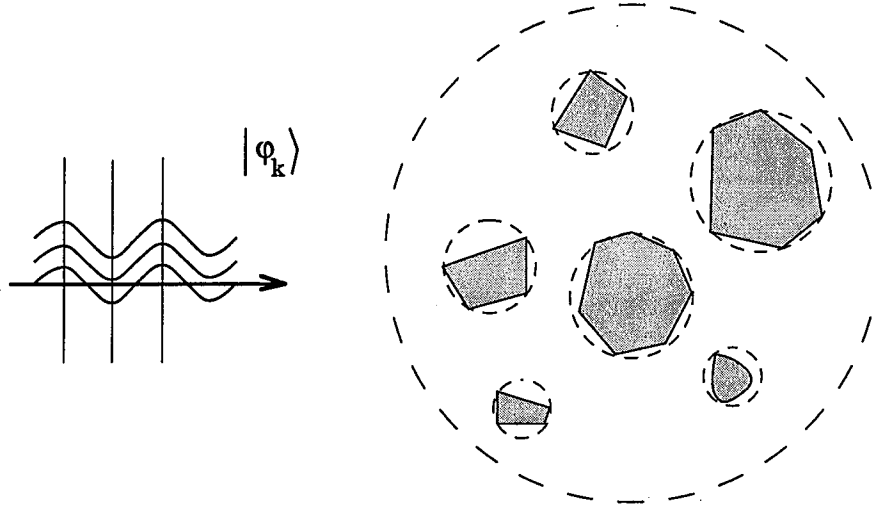


Figure IV-2 : Représentation schématique d'une onde plane incidente ($|\varphi\rangle$) arrivant sur une assemblée de potentiels localisés qui ne se recouvrent pas (potentiel muffin-tin). (Réf. 16 p. 487)

b) Calcul de la matrice de transfert T

En considérant des potentiels “séparables” (équation (26)) et le développement de T en série de Born (équation (7)), la matrice de transfert globale T s'écrit en fonction des matrices de transfert de chaque potentiel localisé (t^i) :

$$T = \sum_i t^i + \sum_i \sum_{j \neq i} t^i G_0 t^j + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j} t^i G_0 t^j G_0 t^k + \dots \quad (27)$$

où G_0 est en fait la fonction de Green sortante G_0^+ . On s'intéresse à la représentation de T dans la base des harmoniques sphériques de chaque centre diffuseur, notée τ et appelé l'opérateur de chemin de diffusion (“scattering path operator”) :

$$\begin{aligned} \tau_{iL,jL'} &= \langle iL | T | jL' \rangle \quad \text{où } L = (l, m) \\ &= \iint_{\substack{\mathbf{r} + \mathbf{R}_i \in \Omega_i \\ \mathbf{r}' + \mathbf{R}_j \in \Omega_j}} d^3r d^3r' j_l(kr) Y_L(-\hat{\mathbf{r}}) T(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_j) j_{l'}(kr') Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}') \end{aligned} \quad (28)$$

L'expression de G_0 développée sur les harmoniques sphériques de chaque centre diffuseur est :

$$G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{R}_{ij}) = \sum_L \sum_{L'} j_L(kr) Y_L(-\hat{\mathbf{r}}) G_{LL'}(\mathbf{R}_{ij}) j_{L'}(kr') Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}') \quad (29)$$

$$\text{où } G_{LL'}(\mathbf{R}_{ij}) = -4\pi i k \sum_{L''} i^{l-l'-l''} C_{LL'L''} h_{l''}(kR_{ij}) Y_{L''}(\hat{\mathbf{R}}_{ij})^* \quad (30)$$

avec $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$. $h_{l''}$ est la fonction de Hankel des fonctions d'ondes sortantes, et les coefficients $C_{LL'L''}$ sont les nombres de Gaunt :

$$C_{LL'L''} = \int Y_L^* Y_{L'} Y_{L''} d\Omega \quad (31)$$

Ils sont non nuls pour un nombre fini de triplet (L, L', L'') et se calculent²¹ aisément en fonction des coefficients de Clebsch-Gordon²².

En introduisant l'expression de G_0 (formule (29)) dans la formule de T (formule (27)), et en utilisant la relation de fermeture, on trouve les éléments de matrice de τ :

$$\tau_{iL, jL'} = t_{iLL'} \delta_{ij} + (1 - \delta_{ij}) \sum_{L_1} \sum_{L_2} t_{iLL_1} G_{L_1 L_2}(\mathbf{R}_{ij}) t_{jL_2 L'} + \dots \quad (32)$$

où $t_{iLL'}$ sont les éléments de la matrice de transfert t_i du $i^{\text{ème}}$ centre diffuseur :

$$t_{iLL'}(E) = \iint d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 j_L(kr) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) t_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') j_{L'}(kr') Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}') \quad (33)$$

Si l'on considère que chaque potentiel diffuseur a la symétrie sphérique, t_i est diagonale (dans la base des harmoniques sphériques) et s'exprime en fonction des déphasages par la formule (17). Dans ce cas τ s'écrit pour une énergie donnée :

$$\tau = \mathbf{M}^{-1} \text{ avec } \mathbf{M} = \mathbf{t}^{-1} - \mathbf{G} \quad (34)$$

Dans une base d'orbitales harmoniques, la matrice $\mathbf{t}$ est diagonale :

$$\mathbf{t} = \begin{pmatrix} t_1 & & & \\ & t_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & t_N \end{pmatrix} \quad (35)$$

G est un propagateur, qui couple des orbitales atomiques de sites différents :

$$\langle iL|G|jL'\rangle = (1 - \delta_{ij}) G_{LL'}(\mathbf{R}_{ij}) \quad (36)$$

b) Formule de Lloyd

Un potentiel diffuseur introduit une modification du spectre énergétique et de la densité d'états électronique qui est donnée par la règle de somme de Friedel (équation (19)). Ce résultat a été généralisé au cas d'une assemblée de diffuseurs par P. Lloyd²³ en 1967 (la première démonstration rigoureuse de la formule de Lloyd fût donné en J. S. Faulkner²⁴ en 1977). Connaissant la matrice de transfert (T) d'une assemblée de diffuseurs la formule de Lloyd peut se démontrer à l'aide de l'équation (12).

Soit ΔN la variation de densité d'états intégrée due aux potentiels diffuseurs par rapport aux états non perturbés (états libres). En utilisant l'équation (12) on peut montrer que ²⁴ :

$$\Delta N(E) = \frac{2}{\pi} \text{Im Tr} \ln T(E) = \frac{2}{\pi} \text{Im Tr} \ln \tau(E) \quad (37)$$

$$\Delta n(E) = -\frac{2}{\pi} \text{Im} \frac{d}{dE} \ln \det M(E) = -\frac{2}{\pi} \text{Im Tr} \left(M^{-1} \frac{d}{dE} M \right) \quad (38)$$

Numériquement, l'étape limitante dans le calcul de la densité d'états par la formule de Lloyd est l'inversion de la matrice M . Cette formule permet cependant des calculs numériques assez simples et rapides, en particulier pour l'étude d'impureté dans les liquides²⁵ et alliages dilués²⁶. Plus récemment, ce formalisme a aussi été utilisé en relation avec les théories de champs moyen pour l'étude d'alliages binaires désordonnés.^{27,28}

3. Confinement électronique dans un agrégat de Mackay

Dans cette section, nous étudions les propriétés électroniques d'un agrégat de Mackay isolé dans une matrice d'aluminium (voir aussi Réfs. 40-42). Dans un premier temps (§ 3.1), le modèle est décrit et l'idée de confinement électronique par un agrégat est discutée qualitativement. Cela nous conduit à définir la notion d'état lié virtuel d'agrégat, caractéristique d'une "localisation" électronique par l'agrégat. Dans un deuxième temps (§ 3.2), la densité d'états de cet agrégat est calculée exactement dans le cadre de la théorie de la diffusion multiple (et avec les hypothèses du modèle). Enfin (§ 3.3), l'influence des paramètres physiques du modèle (nature des métaux de transition et géométrie de l'agrégat) sont analysés.

3.1. Description du modèle : Notion "d'état lié virtuel d'agrégat"

a) Hypothèses du modèle étudié

Dans les phases α -AlMnSi²⁹ et α -AlFeSi³⁰, l'agrégat de Mackay (voir figure I-6) est constitué de trois couches successives : un icosaèdre d'Al enveloppé d'un icosaèdre de MT et d'un icosidodécaèdre d'Al obtenu en plaçant les Al au milieu des arêtes de l'icosaèdre de MT. Pour traiter l'effet des atomes d'Al et de MT nous effectuons les hypothèses suivantes :

- (i) Le potentiel des atomes d'aluminium constituant l'agrégat et la matrice qui englobe cet agrégat est faible et nous le négligeons. Ainsi, les électrons apportés par les Al (électrons sp) sont supposés libres (modèle de jellium).
- (ii) Les atomes de transition (MT = Fe, Mn,...) ont un potentiel diffuseur fort. Nous supposons que ce potentiel a la symétrie sphérique et qu'il n'agit que sur les ondes partielles de symétrie d. Ainsi, l'effet d'un MT sur des ondes planes incidentes est d'introduire un déphasage δ_l ($l = 2$) qui varie de ~ 0 à $\sim \pi$ sur une variation d'énergie Γ autour de E_d (voir § IV-2.2). Le potentiel des MT est donc fort pour les électrons libres incidents d'énergie E_k telle que :

$$E_d - \Gamma/2 \leq E_k \leq E_d + \Gamma/2. \quad (39)$$

- (iii) Lorsqu'il y a plusieurs métaux de transition, nous supposons que leurs potentiels respectifs ne se recouvrent pas (approximation muffin-tin). Cela est justifié car dans les agrégats de Mackay les métaux de transition ne sont pas premiers voisins.

Ce modèle reprend exactement les hypothèses de l'état lié virtuel décrit au paragraphe IV-2.2 La seule différence étant de considérer la diffusion par plusieurs atomes de transition et non par une seule impureté.

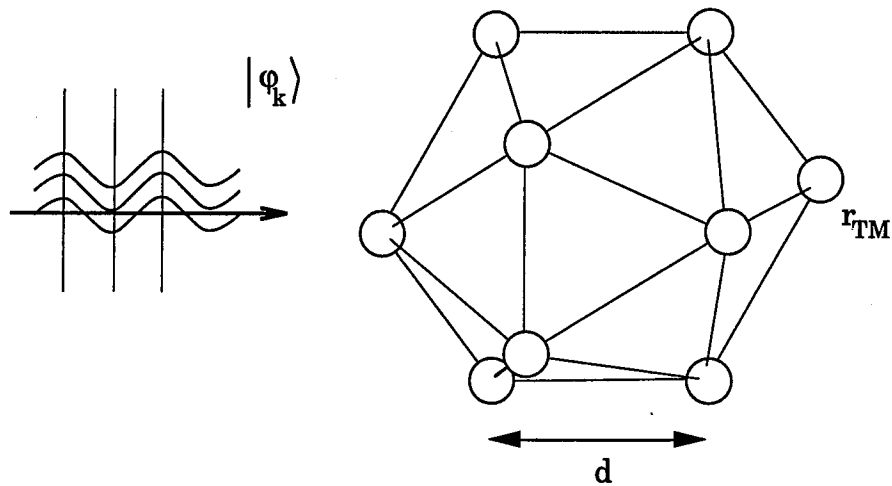


Figure IV-3 : Représentation schématique du modèle étudié : un icosaèdre d'atome de transition (Mn dans β - et α -AlMnSi) dans une matrice d'électrons libres.
 $d = (\sqrt{1 + \tau^2})^{-1/2} R_{ico}$, où R_{ico} est le rayon de l'icosaèdre et τ le nombre d'or,
 $\tau = 2\cos(\pi/5)$.

b) Origine du confinement électronique

La possibilité d'un confinement électronique par les agrégats peut être décrite qualitativement de la façon suivante.

Considérons un électron libre incident d'énergie E_k qui satisfait l'équation (39) ($E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$). Le potentiel effectif ressenti par cet électron est de la forme (voir annexe B, ici il n'y a pas de terme de diffraction par les plans de Bragg car les électrons incidents sont des électrons libres.) :

$$V_{\text{eff}} = \frac{|H_{cd}|^2}{E_k - E_d} \sum_i |\beta_i\rangle \langle \beta_i|. \quad (40)$$

où $|\beta_i\rangle$ sont les orbitales de conduction normalisées couplées aux orbitales d.

Le terme H_{cd} traduit l'interaction de états de conduction avec les orbitales d des MT. Il est non nul dans la zone d'extension des orbitales d. En outre, lorsque H_{cd} est non nul, V_{eff} diverge pour $E_k = E_d$. Ainsi schématiquement cet électron "voit" chaque métal de transition comme une sphère impénétrable. Le rayon cette sphère r_{MT} correspond environ à la zone d'extension spatiale des orbitales d, dont le rayon a été estimée³¹ à $\sim 0,5 \text{ \AA}$ (valeur par défaut) pour les éléments de transition de la fin de série 3d. Ainsi : $r_{\text{MT}} \approx 0,5 \text{ \AA}$.

La distance entre deux sphères atomiques voisines est $d - 2r_{\text{TM}}$, où d est la distance minimale séparant deux atomes de transition dans l'icosaèdre. Lorsque la longueur d'onde de l'électron incident λ_k ($\lambda_k = 2\pi/k$) est proche de $d - 2r_{\text{TM}}$, celui-ci sera fortement affecté par la diffusion multiple sur l'ensemble des atomes constituant l'icosaèdre. En particulier si

$$d - 2r_{\text{TM}} \leq \lambda_k, \quad (41)$$

l'électron peut être confiné à l'intérieur de l'agrégat, par un effet de type cage de Faraday.

Les effets de confinement électronique par l'icosaèdre de MT peuvent donc apparaître pour des électrons incidents vérifiant les conditions sur l'énergie (équation (39)) et sur la longueur d'onde (équation (41)). Dans les alliages réels quasicristallins et approximants ces deux conditions sont remplies pour les électrons proches du niveau de Fermi. En effet, nous avons vu que E_F et E_d sont proches ($|E_F - E_d| \leq 1 \text{ eV}$ pour Fe et Mn, chapitre II et II). De plus, dans les icosaèdres de Mackay de ces alliages la distance d vaut environ $4,8 \text{ \AA}$ (cas de $\alpha\text{-AlMnSi}$ ³²). En considérant un niveau de Fermi proche de celui de l'Al pur, $E_F \approx 10,2 \text{ eV}$, et en supposant une bande d'électrons libres on obtient $\lambda_F \approx 3,6 \text{ \AA}$. Ainsi la condition (41) est aussi satisfaite.

c) Différence entre un agrégat isolé et un agrégat dans une matrice d'électrons libres

Un cas limite du modèle décrit ci-dessus est celui d'électrons pour lequel l'icosaèdre serait parfaitement impénétrable. Le potentiel de l'icosaèdre est alors assimilable à une barrière de potentiel. Si celle-ci est suffisamment forte

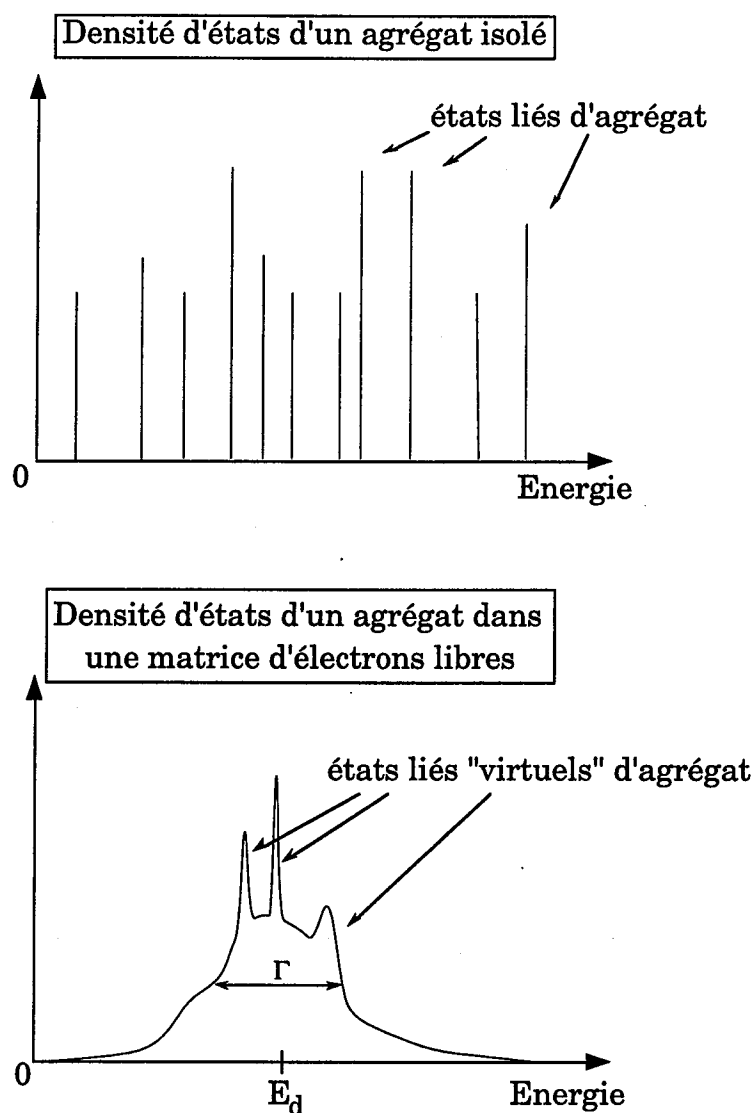


Figure IV-4 : Représentation schématique de la densité d'états d'un agrégat isolé et d'un agrégat englobé dans une matrice d'Al (électrons libres).

des états liés, localisés à l'intérieur de l'icosaèdre, peuvent apparaître. Lorsque le potentiel est infini, l'agrégat est isolé et les énergies de ses états liés sont les zéros des fonctions de Bessel d'ordre demi-entier. Cette façon de décrire les agrégats isolés par un jellium dans un puits de potentiel sphérique est classique. Par exemple, W. D. Knight *et al.*³³ l'ont utilisé avec succès pour expliquer la stabilité d'agrégats alcalins en fonction de leur taille (nombre d'atomes). Une autre approche des agrégats isolés consiste à calculer leurs énergies propres par une diagonalisation directe du Hamiltonien.^{34,35}

Dans le cas d'un agrégat réel, englobé dans une matrice d'électrons libres, la barrière de potentiel évoquée ci-dessus devient "perméable". Ainsi, le confinement des électrons dans l'agrégat diminue et il est probable qu'il n'y ait pas d'état lié. En revanche, il semble possible que certains états soient renforcés autour de l'agrégat. En d'autre terme l'on peut supposer l'existence d'états liés virtuels d'agrégat, qui seraient des réminiscence des états liés de l'agrégat au même titre qu'un état lié virtuel est la réminiscence d'un état lié.

Sur la figure IV-4, la densité d'états d'un agrégat isolé et d'un agrégat réel englobé dans une matrice d'électrons libres sont représentées schématiquement. Contrairement aux états discrets des états liés d'agrégat, les états liés virtuels d'agrégat sont couplés aux états du milieu métallique. Leur pics dans la densité d'états sont donc élargis (durée de vie finie) et peuvent être décalés en énergie (effet de bord,...). De plus, le potentiel d n'étant fort que sur une gamme d'énergie Γ autour de E_d , seuls les états liés d'agrégat situés dans cette gamme d'énergie peuvent donner des états liés virtuels d'agrégat.

d) Localisation des électrons par l'agrégat

De façon générale, un état lié virtuel est un état de durée de vie finie dont l'amplitude est forte dans une région limitée de l'espace (autour de l'impureté,...) et faible en dehors de cette région. Sa durée de vie τ est reliée à la largeur (Γ) du pic de densité d'états qui lui est associé : $\tau \approx \hbar/\Gamma$. On peut aussi définir la longueur l ($l = v\tau$) qui donne l'ordre de grandeur de l'étalement des états propres ayant un poids sur l'agrégat à l'énergie de l'état lié virtuel. v est une vitesse caractéristique des électrons de conduction (typiquement $v \approx v_F$).

On obtient donc le schéma suivant. A priori un état lié d'agrégat aura une largeur plus petite qu'un état lié virtuel (figure IV-4, et § IV-3.2), et donc un temps de vie plus grand. En revanche son expansion spatiale sera plus importante que celle l'état lié virtuel d (d'après la relation $l = v\tau$). On peut dire que la "localisation" des électrons par l'agrégat (états lié virtuel d'agrégat) est plus importante que la localisation par un état lié virtuel d, car un électron restera plus longtemps dans un état lié virtuel d'agrégat que dans un état lié virtuel de métal de transition.

Remarquons enfin que pour des tailles réalistes de l'agrégat on s'attend à ce que la nature des fonctions d'onde soit très complexe. Ainsi pour chaque énergie on peut avoir un mélange important entre des états liés virtuels de

métal de transition, des états liés virtuels d'agrégats, et éventuellement des états liés virtuels d'agrégat d'agrégats (voir section IV-5) ...

3.2. Calcul de la densité d'états électronique

a) Paramètres de calcul (déphasage,...)

La densité d'états (DOS) totale d'un seul icosaèdre de métaux de transition dans une matrice d'électrons libres est :

$$n_{totale} = n_{e-libres} + \Delta n_{agrégat} \quad (42)$$

$\Delta n_{agrégat}(E)$ est calculée exactement par la formule de Lloyd décrite au paragraphe IV-2.3c. Comme nous l'avons dit précédemment nous considérons que le potentiel des métaux de transition agit seulement sur les ondes partielles de symétrie d ($l = 2$). Tous les déphasages autres que δ_d sont donc nuls. Au voisinage de la résonance (E_d), δ_d est donnée par la formule :

$$\delta_d(E) \approx -\cot^{-1}\left(\frac{\Gamma/2}{E - E_d}\right) \quad (23)$$

Cette formule décrit bien le comportement au voisinage de E_d , cependant loin de E_d elle n'est plus juste. En particulier, elle ne respecte pas les comportements asymptotiques des déphasages (§ IV-2.2d). Pour calculer la densité d'états aux énergies du bas de bande ($E \approx 0$), il est nécessaire de modifier la formule (23) afin que : $\delta_d \rightarrow 0$ lorsque $E \rightarrow 0^+$ en respectant le comportement asymptotique en 0 (formule (24)). Pour cela nous multiplions $\tan(\delta_d)$ par une fonction qui vaut environ 1 autour de E_d et tend vers 0 en 0. Nous choisissons :

$$\delta_d(E) = -\cot^{-1}\left(\frac{\Gamma/2}{E - E_d} \times \left(1 + \left(\frac{\alpha}{E/E_d}\right)^{+5/2}\right)^{-1}\right) \quad (43)$$

Lorsque $E \rightarrow 0^+$, δ_d a le comportement voulu (équation (24)). Le facteur α détermine l'énergie pour laquelle la fonction multiplicatrice rajoutée passe continûment de ~ 0 à ~ 1 . Sur la figure IV-5, le déphasage ainsi calculé pour $\alpha = 0,36$ est comparé aux déphasages calculés par la formule (23) *i.e.* $\alpha = 0$ dans (43). Les densités d'états d'impureté ($\Delta n_{impureté}$) associées à ces déphasages sont aussi représentées. Les deux cas sont très proches sauf pour le bas de bande. Remarquons aussi que la densité d'états lorsque $\alpha = 0,36$ tend

vers 0 de façon similaire aux densités d'états d calculées dans les alliages cristallins et quasicristallins (chapitre II). Les résultats présentés dans la suite de ce chapitre sont calculés avec $\alpha = 0,36$ et nous avons vérifié que des variations importantes de α (d'un ordre de grandeur), ne change pas les résultats de façon significative.

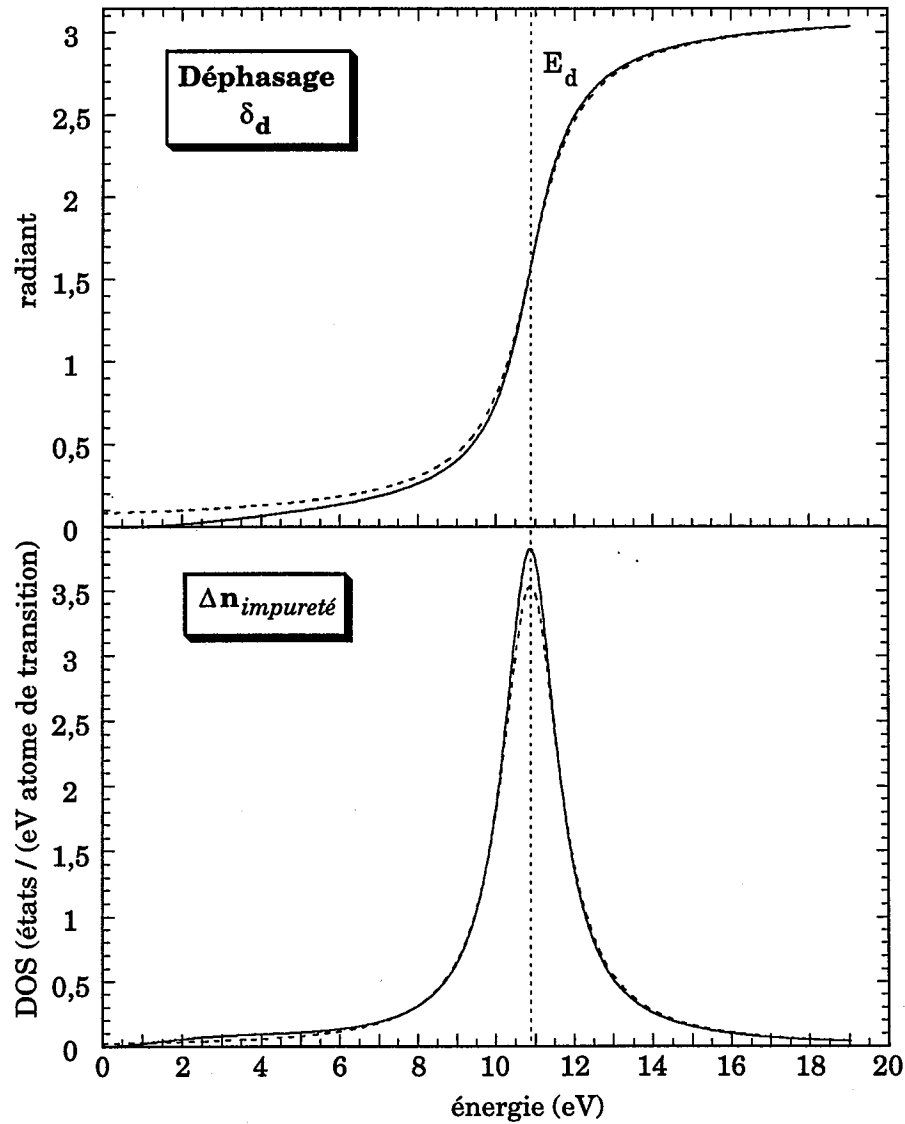


Figure IV-5 : Déphasage (δ_d) et variation de densité d'états due à une impureté d (Δn_d^0), pour $\alpha = 0,36$ (—) et $\alpha = 0$ (---) (voir texte). $E_d = 10,88$ eV, $\Gamma = 1,8$ eV.

Il est maintenant possible d'énumérer les différents paramètres physiques du modèle :

- Pour traiter le potentiel des métaux de transition : E_d et Γ sont nécessaires. La valeur de Γ est difficile à déterminer avec précision car elle dépend de la nature du métal de transition et de la force de l'hybridation sp-d (voir chapitre III). Nous utiliserons les valeurs généralement admises pour l'état lié virtuel (Réf. 36, voir aussi chapitre II). E_d peut être fixé de façon à avoir une densité d'états intégrée pour un atome isolé (N_d^0) fixée.
- Le niveau de Fermi est fixé par le milieu métallique dans lequel est plongé l'agrégat. Nous prendrons des valeurs proches de celle de Al pur $E_F \approx 12$ eV (calculée), ou de celle de α -AlMnSi $E_F \approx 10,88$ eV (calculée) (chapitre II).
- Enfin, le rayon de l'icosaèdre de MT étudié varie autour de celui de l'icosaèdre de Mn dans le modèle structural³² pour la phase α -AlMnSi (approximant 1/1 de i-AlMnSi) : $R_{ico} = 4,6$ Å.

b) Résultats

La densité d'états d'un icosaèdre de métaux de transition est présentée sur la figure IV-6. E_d est choisi afin qu'il y ait 5,5 électrons par atome de transition dans le cas d'atomes isolé et la largeur de l'état lié virtuel Γ est fixée à 1,8 eV. Cela permet de simuler un icosaèdre de Mn.

La forte différence entre la densité d'états d'un icosaèdre de métaux de transition et celle d'un seul métal de transition, montre l'importance de la diffusion multiple des électrons de valence à travers l'icosaèdre. On distingue deux pics situés de part et d'autre de E_F que l'on peut attribuer à des états liés virtuel d'agrégat décrit dans le paragraphe IV-3.1.

Le pic sous E_F est très prononcé et a une largeur d'environ 75 meV ce qui est comparable aux pics fins observés dans les calculs *ab-initio* (chapitre II). Cela correspond à un temps de vie de l'état lié virtuel d'agrégat d'environ $1,1 \cdot 10^{-14}$ s, soit 24 fois plus que celui d'un état lié virtuel d (pour une largeur d'état lié virtuel d de 1,8 eV).

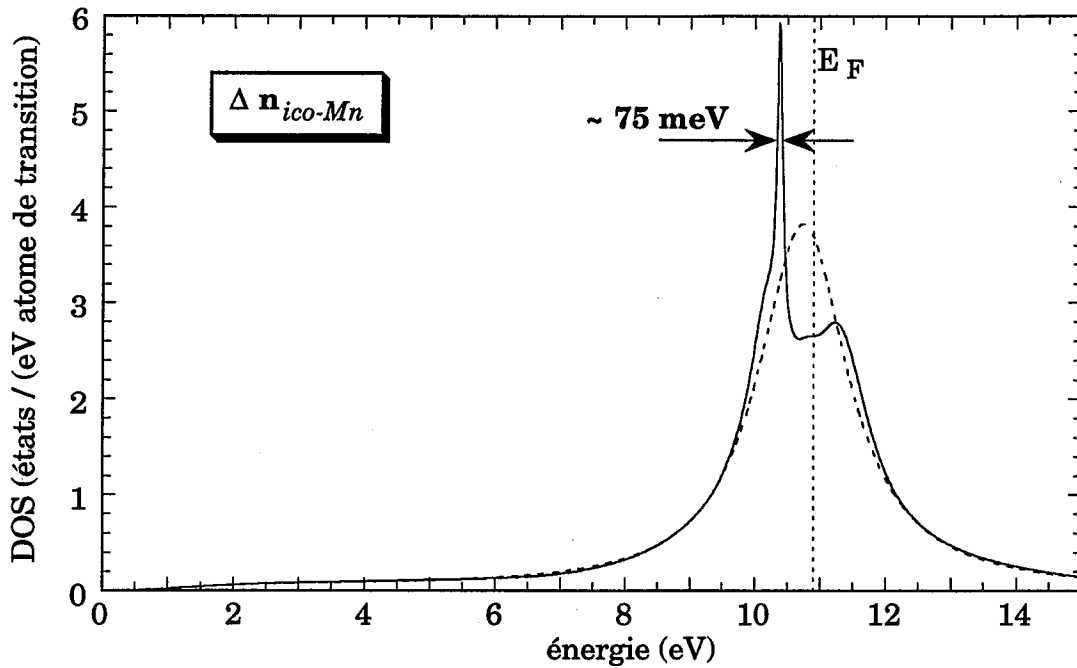


Figure IV-6 : Variation de densité d'états due à un icosaèdre de Mn dans une matrice d'électrons libres. En pointillés : état lié virtuel (1 atome).

$E_F = 10,88$ eV, $N_d^0 = 5,5$ e^- par atome Mn soit $E_d = 10,75$ eV, $\Gamma = 1,8$ eV,
 $R_{ico} = 4,6$ Å.

c) Origine des pics fins : états liés virtuels d'agrégats ?

Dans le paragraphe décrivant le modèle nous avons proposé que les pics dans la densité d'états correspondent à des pics d'états liés virtuels d'agrégat. Pour vérifier cette supposition, nous avons calculé Δn_{ico-Mn} pour une largeur d'état lié virtuel très grande ($\sim$ infini) devant E_d (figure IV-7). Ainsi, le potentiel "vu" par les électrons est indépendant de l'énergie car la condition (39) est toujours satisfaite, et l'approximation de sphère dure est valable sur une grande gamme d'énergie (tant que $E \ll \Gamma$).

Sur cette figure (cas $\Gamma \approx \infty$) on distingue clairement de nombreux pics qui sont caractéristiques d'états confinés par l'agrégat. Ces pics sont répartis sur un fond continu de variation de densité d'états négative. En effet, le confinement concentre les états autour de certaines énergies. Cela diminue la valeur du fond continu de la variation de DOS qui devient donc négative.

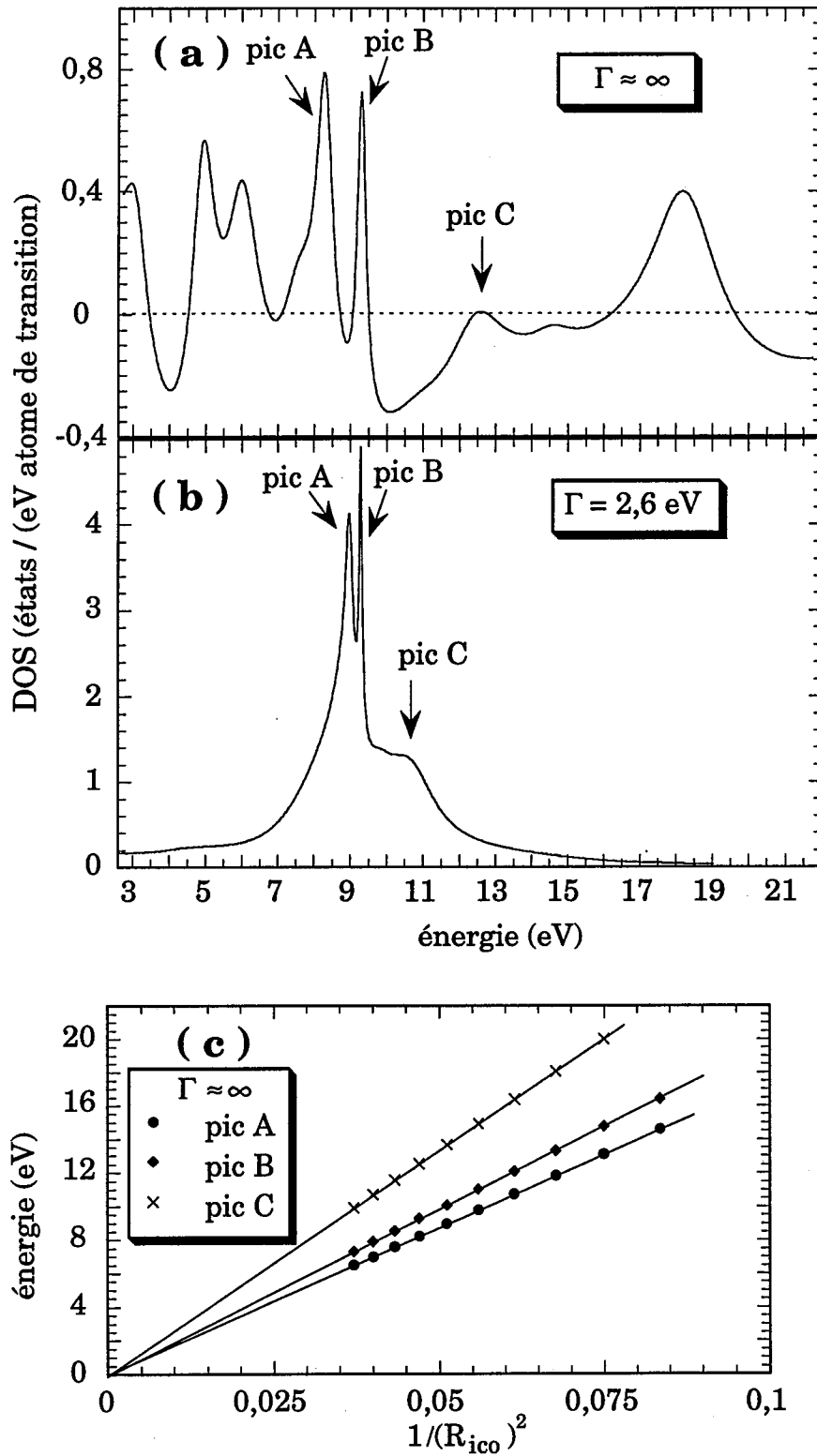


Figure IV-7 : Variation de DOS (Δn_{ico-Mn}) pour les largeurs (a) $\Gamma = 680$ eV ($\sim \infty$) et (b) $\Gamma = 2,6$ eV. (c) montre l'évolution de l'énergie des pics A, B et C ($\Gamma \sim 680$ eV) en fonction du rayon de l'icosaèdre. ($R_{ico} = 4,6$ Å ; $E_d = 9,30$ eV.)

Dans le cas d'un puits de potentiel nul à l'intérieur d'un certain volume et infini en dehors (comme pour tout potentiel uniforme), l'énergie des pics des états liés varie en $1/R^2$, où R la taille caractéristique du puits. Dans le cas du potentiel de l'icosaèdre de MT, la figure IV-7c montre que les énergies des pics varient aussi en $1/(R_{ico})^2$ pour des rayons variant entre 3,4 et 5,2 Å (R_{ico} est le rayon de l'icosaèdre). Ce résultat confirme bien que ces pics sont dus à un fort confinement dans l'icosaèdre.

Enfin, ces pics ont une largeur non nulle qui montrent que les états confinés dans l'agrégat sont couplés au continuum situé à l'extérieur de l'agrégat.

Ces considérations nous permettent de dire que les pics dans la DOS sont caractéristiques de la présence d'états liés virtuels d'agrégat.

Lorsque l'on diminue la largeur de Γ seuls les pics proches de E_d sont visibles car le potentiel n'est fort que sur une gamme d'énergie Γ autour de E_d . En outre les pics peuvent se déplacer car le couplage avec le continuum dépend de Γ . Ceci dit, en partant de $\Gamma \approx \infty$ et en diminuant continûment Γ jusqu'à une valeur réaliste, il est possible de suivre l'évolution des pics. Par exemple sur la figure IV-7, la position des trois pics A, B et C entre les cas $\Gamma \approx \infty$ et $\Gamma = 2,6$ eV est représentée. Cela montre que les pics observés dans le cas réaliste sont de même nature que les états liés virtuels d'agrégat clairement visibles dans le cas $\Gamma \approx \infty$.

3.3. Sensibilité du confinement électronique

a) Influence de la nature du métal de transition

La nature du métal de transition détermine les deux paramètres : Γ et E_d (ou N_d).

Les densités d'état Δn_{ico} pour différentes largeurs de l'état lié virtuel (Γ) (figure IV-8) sont très semblables qualitativement. La seule différence étant que lorsque Γ augmente de nouveaux pics de localisation apparaissent.

Pour comprendre la dépendance de Δn_{ico} en fonction de E_d (figure IV-9), il est nécessaire de rappeler que les pics fins sont une réminiscence d'états liés d'agrégat d'énergie comprise entre $E_d - \Gamma/2$ et $E_d + \Gamma/2$. Lorsque E_d se déplace une succession de pics fins correspondant aux différents états d'agrégat apparaissent.

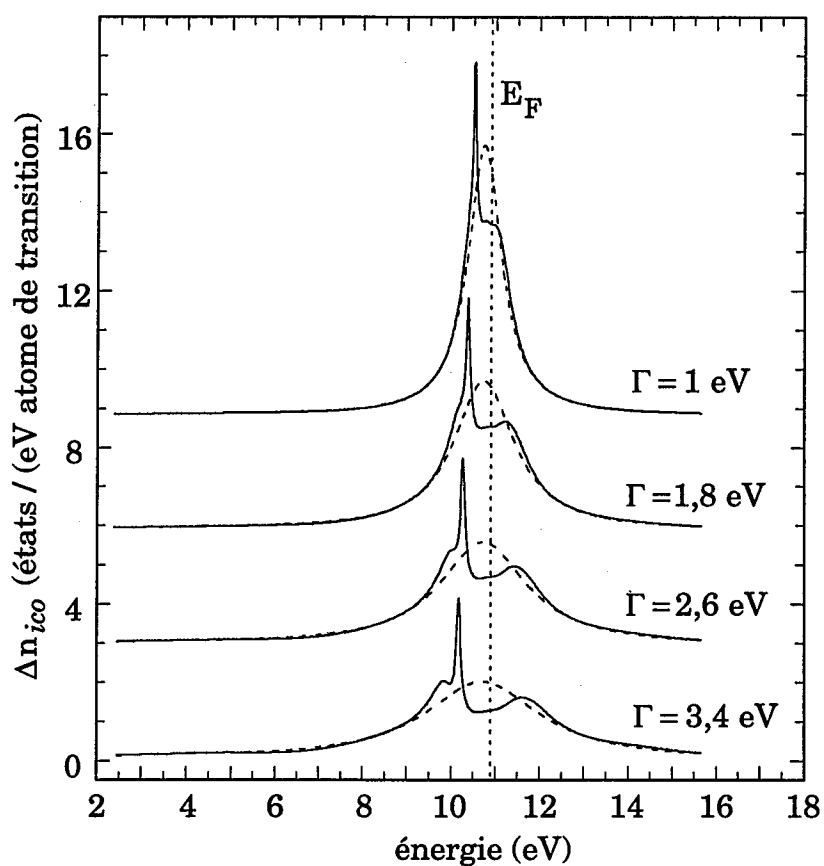


*Figure IV-8 : Δn_{ico-MT} en fonction de la largeur de l'états lié virtuel Γ .
 $E_d = 10,75 \text{ eV}$ (soit $N_d^0 \approx 5,5 \text{ e}^-$ par atomes de MT), $E_F = 10,88 \text{ eV}$, $R_{ico} = 4,6 \text{ \AA}$.*

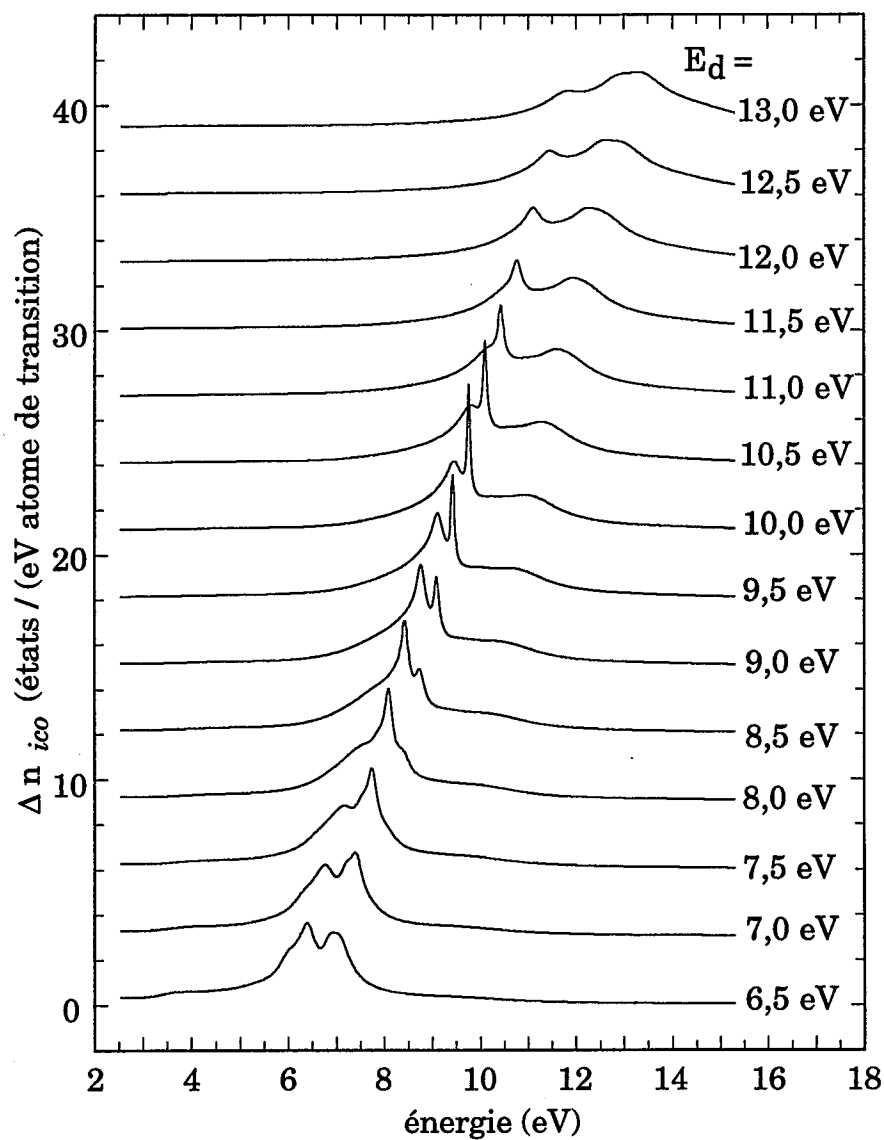


Figure IV-9 : Δn_{ico-MT} en fonction de l'énergie E_d . $\Gamma = 1,8$ eV, $R_{ico} = 4,6$ Å.

b) Influence de la géométrie de l'agrégat

Sur la figure IV-10, la densité d'états $\Delta n_{\text{ico-Mn}}$ est tracée pour différentes valeurs du rayon de l'icosaèdre (R_{ico}) autour de la valeur du rayon de l'icosaèdre de Mn dans $\alpha\text{-AlMnSi}$ ($R_{\text{ico}} = 4,6 \text{ \AA}$).

On constate que les pics très fins, caractéristiques d'une bonne localisation par l'agrégat, n'apparaissent que sur un faible intervalle de rayon autour de $4,6 \text{ \AA}$. En outre, la position de ces pics varie rapidement avec la taille de l'agrégat. Cela montre que le confinement électronique par l'agrégat est très sensible à la taille de l'agrégat.

En ne mettant que 11 ou 10 atomes sur les sommets de l'icosaèdre, l'effet du confinement persiste mais il est fortement diminué.⁴²

Nous avons aussi effectué des calculs de densité d'états pour des agrégats autre qu'un icosaèdre : un tétraèdre, un cube, un dodécaèdre.⁴² Dans ces cas, certaines tailles de l'agrégat conduisent aussi à des effets de confinement électronique. Cependant ces effets sont plus forts, *i.e.* les pics dans la densité d'états sont plus étroits, pour l'icosaèdre et le dodécaèdre.

c) Conclusion : conditions pour un confinement par les agrégats

Les résultats précédents montrent l'importance sur la localisation de la géométrie d'agrégat et de l'énergie E_d autour de laquelle le potentiel des MT est fort. Ils confirment les deux critères énoncés dans le § IV-3.1 qui disent que les électrons susceptibles d'être confinés sont tels que leur énergie (E_k) et leur longueur d'onde (λ_k) vérifient :

$$E_d - \Gamma/2 \leq E_k \leq E_d + \Gamma/2.$$

et $d - 2r_{\text{TM}} < \lambda_k,$

d est la distance entre deux métaux de transition premiers voisins de l'agrégat.

En considérant comme agrégat un icosaèdre de MT, ces relations montrent en particulier que la taille de l'icosaèdre la plus favorable à une forte localisation dépend de la nature du métal de transition (via E_d et Γ).

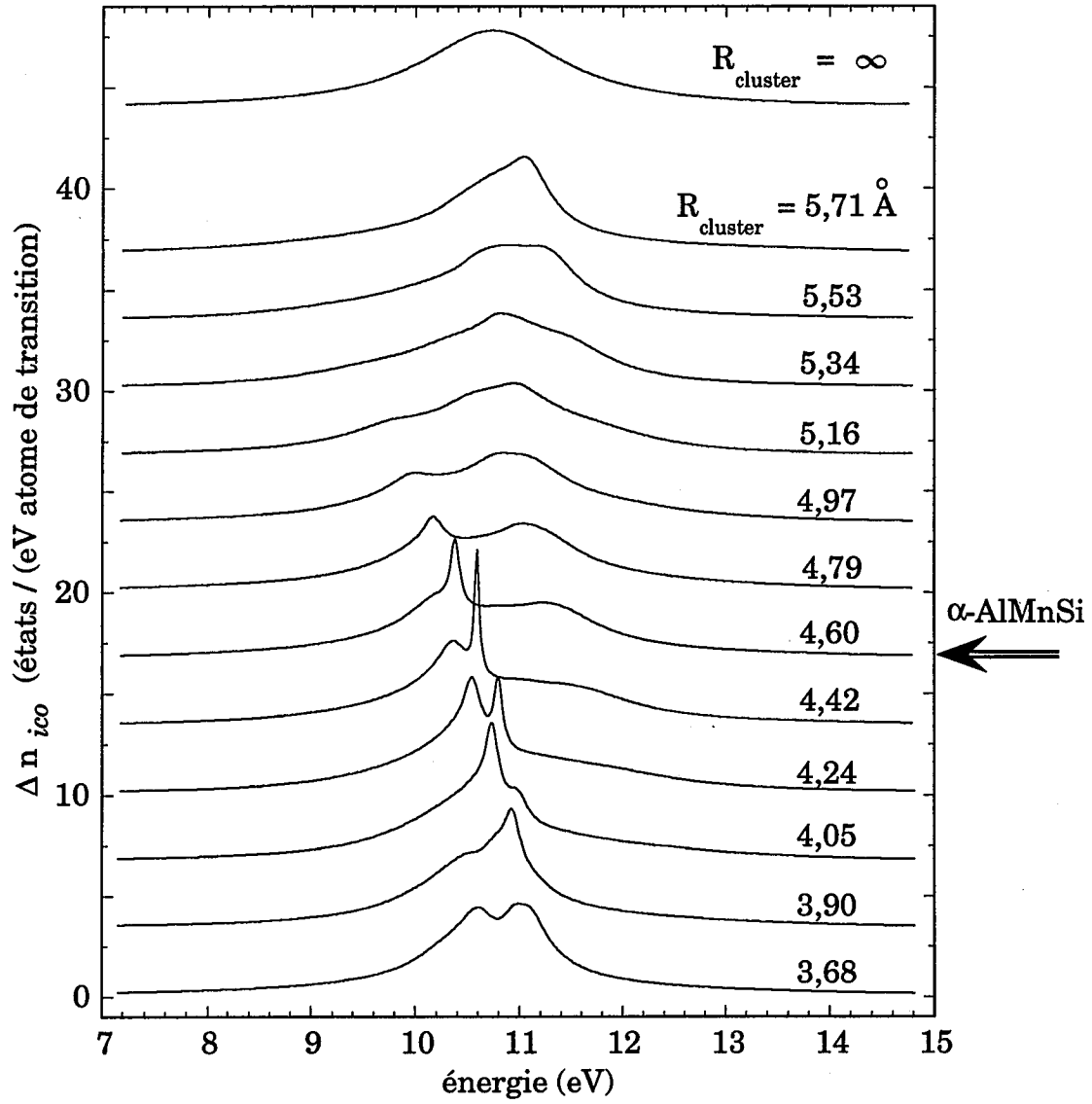


Figure IV-10 : Δn_{ico-MT} en fonction du rayon de l'icosaèdre.
 $\Gamma = 1,8$ eV, $E_d = 10,75$ eV (soit $N_d^0 \approx 5,5$ e⁻ par atomes de MT), $E_F = 10,88$ eV.

4. Energie d'un agrégat

4.1. Calcul de l'énergie structurale

Connaissant la densité d'états électronique d'un agrégat de métaux de transition (MT), il est possible de calculer son énergie électronique. Plus précisément, nous nous intéressons à l'énergie "structurale" (E_S) que l'on définit comme la différence entre l'énergie électronique d'un agrégat dans une matrice d'électrons libres et celle des métaux de transition en impureté dans une matrice d'électrons libres.

Pour un seul agrégat ou une seule impureté dans un milieu métallique (électrons libres), le niveau de Fermi est fixé par le milieu. E_F étant ainsi fixé, il existe une relation simple entre le nombre d'électrons de valence (N_d) localisés autour des métaux de transition (écranage) et le niveau E_d :

$$N_d = \int_0^{E_F} \Delta n(E) dE \quad (44)$$

$\Delta n(E)$, qui est la variation de densité d'états totale due à l'agrégat, dépend de E_d . Pour calculer l'énergie structurale il est nécessaire de connaître le couple (E_d, N_d) dans le cas d'un agrégat et (E_d^0, N_d^0) dans le cas d'atomes en impureté. Deux hypothèses de calculs sont alors possibles :

- (i) L'écranage de la charge supplémentaire introduite par les noyaux des métaux de transition est supposé total. Dans ce cas, N_d et N_d^0 sont égaux et fixés par la nature du métal de transition considéré. E_d et E_d^0 peuvent être calculés de façon auto-cohérente par l'équation (44). Et l'énergie structurale est :

$$E_S = \int_0^{E_F} E (\Delta n(E) - \Delta n_0(E)) dE \quad (45)$$

où $\Delta n(E)$ et $\Delta n_0(E)$ dépendent respectivement de E_d et E_d^0 .

Cette hypothèse d'un écranage total est tout à fait justifiée dans le cas d'une impureté (agrégat en impureté ou atome de transition en

impureté) ; cependant elle n'est plus valable en concentration finie. En effet, une proportion non négligeable de la charge d'écran d'une impureté se situe loin des atomes de transition (oscillations de Friedel). En concentration finie, ces électrons peuvent être délocalisés dans la mer de Fermi (ou inversement). Pour éviter ce problème une seconde hypothèse est possible :

- (ii) L'écrantage n'est pas total, en revanche on suppose que le niveau E_d ne dépend pas de la géométrie du système étudié, donc : $E_d = E_d^0$. L'énergie structurale est alors :

$$\begin{aligned} E_S &= \int_0^{E_F} E(\Delta n(E) - \Delta n_0(E)) dE + E_F(N_d^0 - N_d) \\ &= \int_0^{E_F} (E - E_F)(\Delta n(E) - \Delta n_0(E)) dE = \int_0^{E_F} \Delta N_d^0 dE - \int_0^{E_F} \Delta N_d dE \end{aligned} \quad (46)$$

Cette formule calcule l'énergie structurale d'un seul agrégat ; mais elle tient compte du fait qu'en concentration finie l'écrantage n'est pas forcément total.

L'hypothèse (ii) qui consiste à fixer E_d et non la charge d'écran est en général préférée à l'hypothèse (i) pour l'étude de l'énergie de cohésion dans des alliages métalliques.³⁷ Dans la suite de ce chapitre, nous présentons donc des calculs d'énergie structurale en fixant E_d . Concrètement, $E_d (= E_d^0)$ est choisi afin d'avoir un écrantage donné dans le cas d'une seule impureté de métal de transition (N_d^0 fixé). Dans le cas d'un agrégat, la charge d'écran N_d est différente de N_d^0 , et varie en fonction de la géométrie de l'agrégat. Ces variations restent faibles : $|N_d - N_d^0| < 0,15 e^-$ par MT.

Nous avons aussi calculé l'énergie de cohésion par l'hypothèse (i) qui ne sont pas présentés ici. La valeur absolue de cette énergie de cohésion est différente de celle calculée avec l'hypothèse (ii) ; mais, les comportements de E_S et sa dépendance avec les paramètres du système sont très semblables.

L'énergie structurale que nous calculons ici n'est pas l'énergie de cohésion totale de l'alliage. En effet, nous avons vu dans le chapitre I (§ I-3.1c) que l'énergie totale peut s'écrire $E_0 + E_1$. E_0 ne dépend que de la densité électronique et E_1 dépend de la structure. Bien que E_0 représente 80 à 90% de l'énergie totale, la structure des alliages de Hume-Rothery est déterminée par

E_1 (cf. § I-3.1c). Dans notre modèle, l'énergie E_S calculée par l'équation (46) est E_1 .

4.2. Résultats

a) Energie d'une paire MT-MT

Avant de présenter l'énergie d'un icosaèdre de métal de transition, il est intéressant d'utiliser cette méthode de calcul pour déterminer l'énergie d'interaction d'une paire d'atomes. Sur la figure IV-11, l'énergie d'interaction de

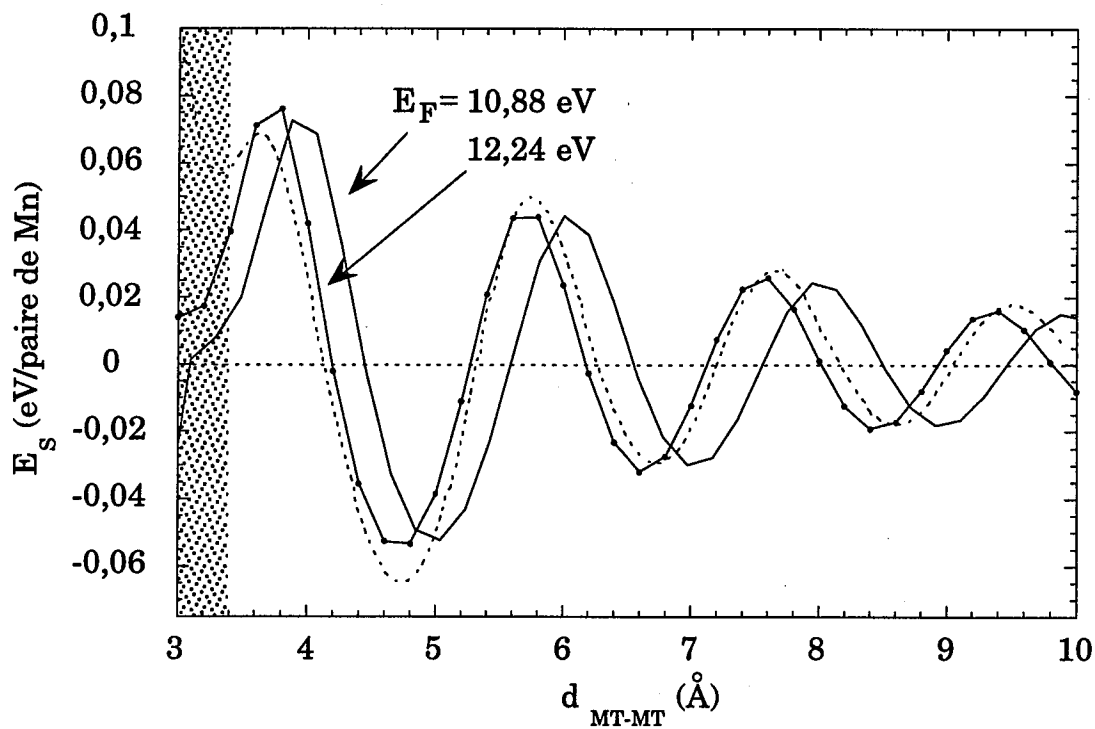


Figure IV-11 : Energie structurale d'une paire MT-MT dans une matrice d'électrons libres en fonction de la distance MT-MT (traits continus). Dans la zone grisée l'hypothèse muffin-tin n'est vraisemblablement plus justifiée. $E_d = 10,75$ eV ($N_d \approx 5,5$ e⁻ par atome de transition), $\Gamma = 1,8$ eV, E_F est fixé par le milieu. En pointillés, calcul de J. Zou et A. E. Carlsson³⁷ pour une paire de Mn-Mn dans une matrice d'Al.

deux atomes de transition dans une matrice d'électrons libres est tracée pour deux valeurs de niveau de Fermi $E_F = 10,88$ eV et $12,24$ eV. E_d est supposé fixe (hypothèse (ii) § précédent) de façon à avoir environ $5,5$ e^- par atome de transition ce qui peut simuler des atomes de Mn (ou de Fe). Ces résultats sont comparés avec l'énergie de paire de Mn–Mn de J. Zou et A. E. Carlsson³⁷ dont les paramètres sont "ajustés" sur des calculs *ab-initio*.

Cette comparaison, montre que pour des valeurs réalistes de paramètres, l'énergie de paires calculée par notre modèle reproduit bien des résultats *ab-initio* calculés sur des alliages réels. Il faut noter aussi que l'énergie de paire dépend de E_d et aussi de la valeur du niveau de Fermi fixé par le milieu métallique. Conformément au modèle de Friedel pour l'état lié virtuel, l'énergie de paire oscille et son amplitude est en $1/d^p$, avec $p \rightarrow 3^-$ lorsque $d \rightarrow \infty$.

b) Energie d'un icosaèdre de MT

La figure IV-12, présente d'énergie structurale (E_S) d'un icosaèdre de métaux de transition (Mn ou Fe) en fonction du rayon de l'icosaèdre. Le calcul exact (dans la limite des approximations du modèle) est comparé à la somme des énergies de paire (MT–MT). Celle-ci ne tient pas compte des effets de localisation. Deux remarques s'imposent :

- L'énergie structurale exacte est très proche de la somme des énergies de paire. Celles-ci ont donc une rôle important dans la cohésion de l'icosaèdre.
- Cependant au voisinage du rayon expérimental (α -AlMnSi ou α -AlFeSi). Les deux courbes diffèrent légèrement ce qui est cohérent avec le fait que la localisation n'apparaît que pour des rayons voisins de $R_{ico} \approx 4,6$ Å.

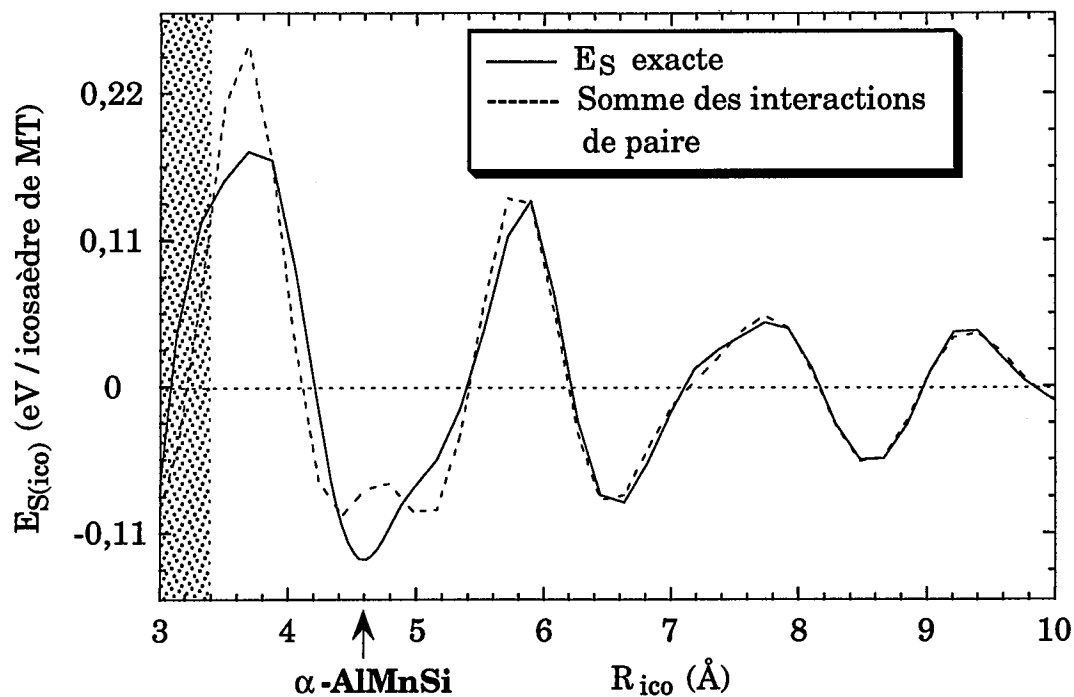


Figure IV-12 : Energie structurale d'un icosaèdre de métaux de transition
dans une matrice d'électrons libres. $E_d = 10,75$ eV ($N_d \approx 5,5$ e⁻ par atome de transition), $\Gamma = 1,8$ eV, $E_F = 10,88$ eV. (Dans la zone grisée l'hypothèse muffin-tin n'est vraisemblablement plus justifiée.)

5. Discussion : rôle des agrégats dans les Quasicristaux

Dans cette partie nous discutons qualitativement de l'effet possible des agrégats dans les Quasicristaux.

Dans les parties précédentes nous avons analysé le confinement électronique et l'énergie d'un agrégat isolé dans une matrice d'aluminium assimilée à des électrons libres. Or dans les Quasicristaux, il existe de nombreux agrégats atomiques qui sont proches les uns des autres et peuvent éventuellement s'interpénétrer. Pour discuter la structure électronique et la stabilité des Quasicristaux à partir des agrégats, il est donc nécessaire de considérer une assemblée d'agrégats. Cependant, la matrice T d'un agrégat contient toutes les propriétés de diffusion de cet agrégat même lorsqu'il est placé au milieu d'autres agrégats. Nous essayons donc de discuter le cas d'une assemblée d'agrégats à partir des résultats d'un agrégat.

5.1. Densité d'états électronique

Le confinement électronique par un icosaèdre conduit à quelques pics fins dans la densité d'états qui ont une largeur comparable à ceux des approximants connus (chapitre II : α -AlMnSi, 1/1 AlCuFe,...). Cependant, la densité d'états calculée des Quasicristaux ou des approximants réels contient beaucoup plus de pics fins (Comparer, par exemple, la DOS de l'approximant α -AlMnSi figure II-18 et celle d'un agrégat de Mn de cette phase dans une matrice d'électrons libres figure IV-6). Les facteurs qui peuvent expliquer cette différence se regroupent en deux catégories : d'une part l'origine du potentiel d'un seul agrégat et d'autre part le confinement électronique par une assemblée d'agrégats.

(i) Dans notre modélisation, nous n'avons considéré que les potentiels des métaux de transition. Ceux-ci sont effectivement prépondérants, cependant d'autres origines de potentiel diffuseur semblent possibles. En particulier, l'existence d'agrégats dans les Quasicristaux sans métaux de transition (AlLiCu,...) suggère que le fort potentiel des agrégats ne provient pas uniquement des métaux de transition. Par exemple, on peut supposer d'autres

effets particuliers dues à la symétrie, à la répartition locale des atomes (Al,...),... Ces autres sources de potentiel introduiraient de nouveaux déphasages et peut-être de nouveaux pics dans la densité d'états.

De plus dans les Quasicristaux il existe souvent de nombreux environnements locaux, de géométrie variable, qui peuvent être considérés comme autant d'agrégats différents. Chacun d'eux est susceptible de confiner des électrons et dont de créer des pics dans la densité d'états à des énergies qui dépendent de la géométrie de chaque agrégat. Il semble donc possible d'obtenir de nombreux pics dans la DOS.

(ii) Les états liés virtuels d'un agrégat sont localisés sur une distance de l'ordre de la taille de l'agrégat ou plus grande (voir discussion § IV-3.1d). Ils se comportent en fait comme des orbitales atomiques mais à l'échelle de l'agrégat. En présence d'une assemblée d'agrégats, ces orbitales d'agrégats sont susceptibles de se coupler et on peut s'attendre à la formation d'une bande d'états liés virtuels d'agrégat. Dans un approximant une telle bande pourrait présenter des singularités de Van Hove conduisant à des pics fins dans la DOS.

En outre, la structure quasicristalline présente des propriétés d'inflations. Ainsi, il existe⁹ dans les Quasicristaux des agrégats d'agrégats, *etc...* Or chaque agrégat a un potentiel fort susceptible de confiner des électrons à l'échelle de l'agrégat. En construisant un agrégat d'agrégats, par exemple un icosaèdre d'icosaèdres de MT, on peut penser que celui-ci aura aussi tendance à confiner des électrons. Cela conduira à des "*états liés virtuels d'agrégat – d'agrégats*", qui seront localisés à l'échelle de l'agrégat d'agrégats. Cette image physique est aussi reliée à celle des états critiques qui peuvent être localisés sur des amas de taille variable. Ce phénomène introduirait dans la densité d'états des pics très fins. Sur la figure IV-13 la densité d'états d'un icosaèdre d'icosaèdres de Mn, construit par une inflation de τ^2 (τ : nombre d'or), est présentée. Cette figure confirme l'existence d'une nouvelle structure plus fine, caractéristique d'états liés virtuels d'agrégat d'agrégats. Nous avons aussi vérifié⁴¹ que la position des ces nouveaux pics se décale bien vers les basses énergies lorsque la distance entre les icosaèdres de MT augmente (voir discussion § IV-3.2c).

Ces différentes remarques conduisent à penser que la structure fine de la densité d'états des Quasicristaux réels provient du confinement des électrons par des agrégats atomiques, de géométrie différentes, et sur différentes échelles de longueurs. La structure électronique serait alors caractérisée par

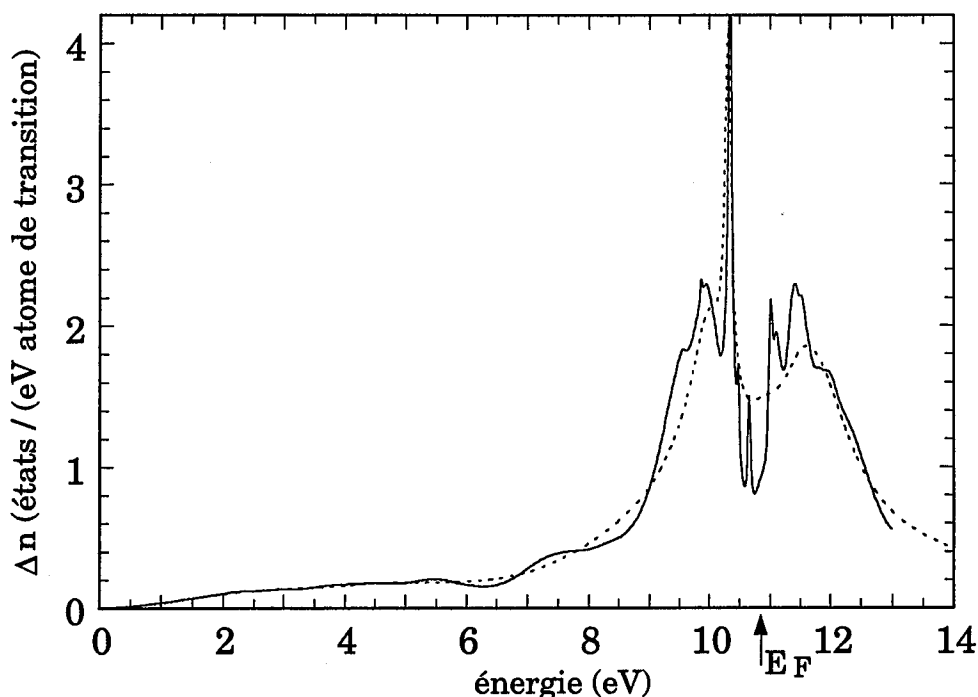


Figure IV-13 : Variation de la densité d'états totale due à :
 (—) un icosaèdre d'icosaèdres de Mn (règle d'inflation τ^2)
 (----) un icosaèdre de Mn.
 ($E_F = 10,88$ eV, $N_d^0 = 5,5$ e^- par atome Mn soit $E_d = 10,75$ eV,
 $\Gamma = 3$ eV, $R_{ico} = 4,6$ Å)

un ensemble de pics fins. Chacun d'eux, serait localisé sur une distance d'autant plus grande que le pic serait fin. Une telle structure semble très proche des états critiques dont l'existence a été démontrée dans les pavages quasipériodiques (§ I-3.3a).

5.2. Energie des Quasicristaux : Agrégats et vision "Hume-Rothery" ?

Nous avons vu que le confinement et les pics fins associés ont peu d'effet sur l'énergie de cohésion (terme E_1 § IV-4.2) de l'agrégat. Ainsi l'énergie est principalement donnée comme une somme d'interactions de paires, ce qui conforte une approche de type Hume-Rothery de la stabilité. Dans ce contexte deux aspects semblent importants :

D'une part, l'étude de l'énergie d'un icosaèdre de métaux de transition nous a aussi montré que cette entité est stable dans un milieu d'électrons libres. Ceci est cohérent avec de nombreuses études qui ont aussi montré que les environnements locaux icosaédriques sont souvent plus stables que les autres environnements (voir par exemple Réfs. 38 et 35).

D'autre part, nous avons vu dans les chapitres précédents (I, II, III) que les Quasicristaux sont des alliages de Hume-Rothery, *i.e.* qu'ils sont stabilisés (au moins en partie) par une minimisation de l'énergie électronique due à la diffraction par les plans de Bragg. Or la diffraction provient de la cohérence structurale à longue portée des Quasicristaux.

Ces deux aspects : stabilité des agrégats (ordre local) et mécanisme de Hume-Rothery (ordre à longue distance) semblent indépendants. Cependant, il est possible de les relier de la façon suivante.³⁹ Considérons un réseau dont des agrégats sont les entités élémentaires. En supposant que les agrégats sont identiques et présentent tous la même orientation, les composantes de Fourier du potentiel sont :

$$V(\mathbf{K}) = V_{\text{ag.}}(\mathbf{K}) S(\mathbf{K}). \quad (47)$$

où $\mathbf{K}$ est un vecteur du réseau réciproque des agrégats, $V_{\text{ag.}}(\mathbf{K})$ est le potentiel de chaque agrégat (facteur de diffusion) et $S(\mathbf{K})$ est le facteur de structure du réseau des agrégats. D'après les règles de Hume-Rothery, le Quasicristal est stabilisé lorsque $V(\mathbf{K})$ est maximal pour les vecteurs $\mathbf{K}$ d'une pseudo-zone de Brillouin prépondérante. Une condition simple pour réaliser cela est que $V_{\text{ag.}}(\mathbf{K})$ et $S(\mathbf{K})$ soient maximal simultanément. Ceci favorise les systèmes pour lesquels $V_{\text{ag.}}(\mathbf{K})$ et $S(\mathbf{K})$ ont la même symétrie. On voit ainsi comment la stabilisation des Quasicristaux par un ordre local icosaédrique (agrégat) et la stabilisation par un réseau de symétrie icosaédrique peuvent être intimement liés.

Conclusion du chapitre IV

Ce chapitre est consacré à une analyse du rôle de l'ordre atomique local sur la localisation électronique. Nous avons présenté l'étude de la diffusion des électrons par un agrégat atomique fréquemment rencontré dans la structure des Quasicristaux : l'icosaèdre de Mackay. Le point de départ essentiel de ce travail est de considérer l'agrégat dans une matrice métallique et non isolé (dans le vide).

Il a été montré que des électrons de conduction peuvent être confinés par l'agrégat créant ainsi des "états liés virtuels d'agrégats". Ces états sont en quelque sorte des réminiscences des états liés de l'agrégat isolé (dans le vide) au même titre que l'état lié virtuel d'un atome de transition est une réminiscence des orbitales atomiques d de cet atome isolé.

Ce confinement se traduit dans la densité d'état par la présence de pics très étroits (50 à 100 meV) qui sont comparables aux pics fins observés dans les calculs *ab-initio*. En outre, cette structure fine est très sensible à la géométrie de l'agrégat et à la nature des atomes qui le constitue. Nous avons aussi discuté le cas des Quasicristaux réels, dans lesquels la structure fine complexe de la densité d'états pourrait s'interpréter en considérant un réseau d'agrégats, ou des structures hiérarchiques telles que des agrégats d'agrégats...

En revanche, le confinement électronique ne semble pas avoir d'influence déterminante sur l'énergie de l'alliage. En effet la stabilité d'un agrégat est principalement déterminée par des interactions classiques entre atomes (interactions de paire). Il est donc possible de considérer un mécanisme de stabilisation proche de celui des alliages de Hume-Rothery, pour lequel une symétrie locale icosaédrique et un ordre orientationnel à longue distance icosaédrique sont énergétiquement très favorables.

Références du chapitre IV

1. B. D. Biggs, F. S. Pierce et S. J. Poon, *Europhys. Lett.* **19**, 415 (1992) ; C. Berger, C. Gignoux, O. Tjernberg, P. Lindqvist, F. Cyrot-Lackmann et Y. Calvayrac, *Physica B* **203**, 44 (1995) ; A. Quivy, M. Quiquandon, Y. Calvayrac, F. Faudot, D. Gratias, C. Berger, R. A. Brand, V. Simonet et F. Hippert, *J. Phys. : Cond. Matter* **8**, 4223 (1996).
2. A. Katz and D. Gratias, *J. Non-Cryst. Solids* **153&154**, 187 (1993) ; *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, éditeurs C. Janot et R. Mosseri (World Scientific, Singapore, 1995), p. 164.
3. M. de Boissieu, P. Guyot et M. Audier, "*Lecture on Quasicrystals*", éditeurs F. Hippert et D. Gratias (Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1994), p. 1 ; M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot, G. Heger, C. Beeli, H. U. Nissen, H. Vincent, R. Ibberson, M. Audier et J. M. Dubois, *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 10149 (1992).
4. A. L. Mackay, *Acta Crystallogr.* **15**, 916 (1962).
5. C. L. Henley, *J. Non-Cryst. Solids* **153&154**, 172 (1993).
6. S. E. Burkov, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 614 (1991) ; *J. Phys. I (France)* **2**, 695 (1992).
7. T. Fujiwara, *Phys. Rev. B* **40**, 942 (1989).
8. D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein et P. Lanco, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3915 (1993).
9. C. Janot et M. de Boissieu, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1674 (1994) ; C. Janot, *Phys. Rev. B* **53**, 181 (1996).
10. P. Quémerais, *Colloque français sur les Quasicristaux*, livre de résumés 2, p. 42, (Grenoble – juin 1993) ; *J. Phys I (France)* **4**, 1669 (1994).
11. H. C. Jeong et P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1943 (1994).
12. S. N. Khanna, C. Janot et F. Cyrot-Lackmann, *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, éditeurs C. Janot et R. Mosseri (World Scientific, Singapore, 1995), p. 401.
13. G. Trambly de Laissardière et T. Fujiwara, *Mater Sci. Eng. A* **179/180**, 722 (1994).
14. P. J. Brown, *Acta Cryst.* **10**, 133 (1957).
15. A. Messiah, "*Mécanique Quantique*", tomes 1 & 2 (Dunod, Paris, 1969).
16. A. Gonis, "*Green Functions for Ordered and Disordered Systems*", Studies in Mathematical Physics Vol. 4, éditeurs E. van Groesen et E. M. de Jager (North-Holland, Elsevier Science Publishers B. V., 1992).
17. J. Friedel, *Phil. Mag.* **43**, 153 (1952).
18. P. de Faget de Casteljau et J. Friedel, *J. Phys radium* **17**, 27 (1956).
19. J. Friedel, *J. Phys. radium* **23**, 692 (1962).
20. J. Friedel, *J. Phys. Can.* **34**, 1190 (1956).

21. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, "*Mécanique quantique*" tome II, (Hermann, Paris, 1997), p. 1037.
22. A. R. Edmonds, "*Angular Momentum in Quantum Mechanics*", (Princeton University Press, 1960). p. 45.
23. P. Lloyd, *Proc. Phys. Soc. London* **90**, 207 (1967).
24. J. S. Faulkner, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **10**, 4661 (1977).
25. P. Lloyd, *Proc. Phys. Soc. London* **90**, 217 (1967).
26. G. Lehmann, *Phys. Stat. Sol. (b)* **70**, 737 (1975).
27. A. Lodder, *J. Phys. F : Metal Phys.* **10**, 1117 (1980).
28. A. F. Tataarchenko et N. I. Kulikov, *Phys. Rev. B* **50**, 8266 (1994).
29. M. Cooper et K. Robinson, *Acta Cryst.* **20**, 614 (1966) ; H. A. Fowler, B. Mozer et J. Sims, *Phys. Rev. B* **37**, 3906 (1988).
30. M. Cooper, *Acta Cryst.* **23**, 1106 (1967) ; R. N. Corby et P. J. Black, *Acta Cryst. B* **33**, 3468 (1977).
31. C. F. Fischer, "*The Hartree-Fock Method for Atoms*" (Wiley, New-York, 1997).
32. P. Guyot et M. Audier, *Phil. Mag. B* **5**, L15 (1985) ; V. Elser et C. L. Henley, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2883 (1985).
33. W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou et M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984).
34. T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich et T. Lange, *J. Phys. Chem.* **95**, 6421 (1991).
35. X. G. Gong et V. Kumar, *Phys. Rev. B* **50**, 17701 (1994).
36. R. M. Niemien et M. Puska, *J. Phys. F : Metal Phys.* **10**, L123 (1980).
37. J. Zou et A. E. Carlsson, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3748 (1993).
38. A. E. Carlsson, *Phys Rev B* **43**, 12176 (1991).
39. C. Berger, D. Mayou et F. Cyrot-Lackmann, *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, éditeurs C. Janot et R. Mosseri (World Scientific, Singapore, 1995), p. 423.
40. G. Trambly de Laissardière, S. Roche et D. Mayou, *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, éditeurs C. Janot et R. Mosseri (World Scientific, Singapore, 1995), p. 544.
41. G. Trambly de Laissardière et D. Mayou, *Phys. Rev. (soumis)*.
42. G. Trambly de Laissardière, S. Roche et D. Mayou, *Proceedings of the 9th International Conference on Rapidly quenched and metastable Materials (RQ9 - Bratislava - Août 1996)*, *Mater Sci. Eng. A (soumis)*.

Conclusion générale

Cette thèse a été consacrée à l'étude de la structure électronique des alliages quasicristallins.

La plupart des études récentes dans la littérature propose deux approches assez différentes de la stabilité et des propriétés électroniques des Quasicristaux. D'une part il semble que les Quasicristaux soient des alliages de Hume-Rothery, dans lesquels la stabilité est reliée à une interaction entre les électrons de la surface de Fermi et certains plans de Bragg. Ce comportement, qui n'est pas spécifique aux Quasicristaux, conduit à un creusement de la densité d'états au niveau de Fermi (pseudogap) et à des conditions particulières du nombre d'électrons moyen par atome (e/a). Il s'en suit des corrélations simples entre e/a et certaines propriétés reliées à la structure électronique (transport ou stabilité). D'autre part, il semble établi que la structure électronique des Quasicristaux contient des états très spécifiques appelés états "critiques". Leurs conséquences sur le transport et la stabilité sont encore mal connus, mais ils pourraient toutefois conduire à des propriétés très différentes de celles des alliages habituels. Par exemple, il est peu probable de pouvoir relier ces comportements et le nombre e/a . Ces deux approches : Quasicristaux comme alliages de Hume-Rothery ou bien Quasicristaux avec un comportement plus spécifique, sont apparemment contradictoires. Un exemple intéressant de cette différence est donné par la phase icosaédrique AlCuFe. En effet, sa stabilité est bien reliée à un remplissage électronique particulier, ce qui correspond bien à une analyse de type Hume-Rothery. Cependant, ses propriétés de transport très spectaculaires ne sont pas corrélées simplement avec e/a , ce qui est a priori en contradiction avec une analyse de type Hume-Rothery.

Dans cette thèse nous nous sommes intéressés à ces deux approches en considérant les Quasicristaux comme des alliages de Hume-Rothery tout en tenant compte de certaines spécificités structurales qui les caractérisent.

Une étude comparée de la structure électronique calculée de cristaux "normaux" et d'approximants quasicristallins, nous a permis de dégager deux caractéristiques essentielles de la structure électronique des Quasicristaux, qui apparaissent sur des échelles en énergie différentes : (i) un pseudogap au niveau de Fermi de largeur comprise entre 0,4 et 1 eV, et (ii) une structure plus fine dont les énergies caractéristiques sont comprises entre quelques meV et ~ 100 meV.

(i) Les Quasicristaux, comme les alliages de Hume-Rothery, ont un **pseudogap** dans la densité d'états au niveau de Fermi. Cependant il est plus prononcé que dans les alliages à petites mailles et peut conduire à une densité d'états au niveau de Fermi abaissée à $\sim 1/3$ de celle de électrons libres (ce qui est confirmé expérimentalement). La largeur de ce pseudogap est comprise entre 0,4 et 1 eV. Une telle modification de la structure électronique doit avoir des conséquences sur la stabilité, comme c'est le cas dans les alliages de Hume-Rothery.

Nous avons étudié la formation de ce pseudogap dans les alliages de Hume-Rothery. Celui-ci est généralement attribué à la diffraction des électrons de conduction par certains plans de Bragg. Nous avons aussi montré que les métaux de transition peuvent renforcer ce pseudogap via un mécanisme particulier d'hybridation sp-d. Ce phénomène est exacerbé dans les semi-conducteurs Al_2Ru et Ga_2Ru pour lequel l'hybridation sp-d est à l'origine du gap. L'effet conjoint de la diffraction par les plans de Bragg et de l'hybridation sp-d, nous a aussi permis de proposer une explication de l'apparente **valence négative** des métaux de transition qui est connue empiriquement depuis très longtemps dans les intermétalliques. Dans notre modèle, la valence négative n'apparaît pas comme un transfert de charge des électrons de conduction sur l'orbitale d, localisée, des métaux de transition. Elle correspond plutôt à une augmentation du nombre d'états de conduction sous le niveau de Fermi due à l'hybridation sp-d en présence d'une forte diffraction par les plans de Bragg. Ces états, qui ne sont pas transférés sur l'atome de transition, sont "associés" à l'atome de transition. Cela pourrait peut-être induire des comportements particuliers (phonon optique, diamagnétisme local des électrons de conduction autour des métaux de transition).

(ii) La densité d'états des approximants est aussi caractérisée par la présence de **pics très fins** dans la densité d'états. Ces structures spécifiques aux Quasicristaux, conduisent à des vitesses électroniques au niveau de Fermi très faibles et donc modifient très fortement les mécanismes de transport. Ainsi, la conductivité en courant continu, calculée dans le cadre de la théorie de Boltzmann, est très faible en bon accord qualitatif avec les valeurs expérimentales. De plus la conductivité optique intra-bande à très basse température est assez forte ce qui suggère une contribution importante des transitions inter-bandes dans les propriétés de transport.

Pour étudier l'origine de la structure fine, nous avons pris en compte une spécificité importante de l'ordre atomique local des Quasicristaux *i.e.* la présence de nombreux agrégats atomiques. Nous avons calculé la structure électronique d'un agrégat atomique dans une matrice métallique. Le résultat principal est l'existence **d'états liés virtuels d'agrégat**, correspondant à un

renforcement de certains états autour de l'agrégat. Ces états liés virtuels d'agrégat ont un temps de vie assez important et se traduisent par la présence de pics fins dans la DOS, comparables à ceux obtenus par les calculs *ab-initio*.

Les propriétés des Quasicristaux pourraient alors être comprises en considérant l'effet d'une collection d'agrégats dans une matrice "assez" métallique. Aux énergies proches des résonances ces entités se comportent comme de gros atomes possédant des orbitales qui traduisent l'état lié virtuel. Une collection d'agrégats pourrait ainsi donner naissance à une bande d'états liés virtuels. Nous avons d'ailleurs vérifié qu'un agrégat d'agrégats donne lieu à des états liés virtuels d'agrégat d'agrégats. Ceci semble traduire les propriétés hiérarchiques des Quasicristaux et la nature critique des états propres.

Enfin nous avons vu que l'énergie de cohésion d'un agrégat est peu sensible aux pics fins de la densité d'états. Elle est donnée essentiellement par une somme d'interactions de paires ce qui est cohérent avec une vision de type Hume-Rothery. Dans ce contexte l'ordre local icosaédrique tend à favoriser un réseau dont le facteur de structure est à symétrie icosaédrique *i.e.* un Quasicristal.

Annexes

ANNEXE A

Calcul “*ab-initio*” de la structure électronique : Méthode L.M.T.O.

1. Introduction

Le calcul de la structure électronique d'un alliage constitue un problème très complexe d'interaction entre un grand nombre de noyaux et d'électrons. Dans les cas réels, ce problème ne peut évidemment pas être résolu exactement mais on peut le traiter de façon numérique moyennant plusieurs approximations. Parmi ces méthodes numériques, celles qui utilisent un Hamiltonien défini sans paramètres physiques ajustables autres que la structure cristallographique sont dites “*ab-initio*”. Certaines utilisent le théorème de Bloch et ne peuvent donc traiter que les alliages cristallins. C'est le cas de la méthode L.M.T.O. – A.S.A. (“*Linear Muffin-Tin Orbital*” – “*Atomic Sphere Approximation*”)¹ qui est actuellement l'une des plus intéressantes par sa précision et son moindre coût (relatif !) en temps de calcul.

La première approximation consiste à négliger le mouvement des noyaux (approximation de M. Born et R. Oppenheimer²) ; ce qui permet de schématiser le cristal par un gaz inhomogène d'électrons en interaction mutuelle dans un champ extérieur créé par le réseau périodique fixe des noyaux. Actuellement une des approches les plus courantes pour décrire l'état fondamental d'un tel système est celle de la fonctionnelle de la densité, suggérée par P. Hohenberg et W. Kohn³ dès 1964. Cette théorie permet d'obtenir l'énergie totale du système dans son état fondamental comme une fonctionnelle de la densité électronique totale $\rho(\mathbf{r})$. W. Kohn et J. L. Sham⁴ ont ensuite montré que $\rho(\mathbf{r})$ peut être obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger à une particule dans un potentiel effectif. Ces approximations simplifient considérablement le problème et rendent possibles les calculs de structure électronique.

Généralement, le potentiel effectif du cristal déduit de la théorie de Hohenberg, Kohn et Sham, est traité dans l'approximation "*muffin-tin*", qui consiste à remplacer le potentiel par sa moyenne sphérique dans les sphères atomiques (de rayon arbitraire) et par une valeur moyenne constante dans la zone interstitielle. Dans l'approximation A.S.A., le rayon des sphères atomiques est pris tel que la somme des volumes des sphères soient égale au volume de l'alliage (de façon à supprimer le volume de la zone interstitielle).

Il existe plusieurs méthodes numériques *ab-initio* qui permettent de calculer la structure électronique d'un alliage à partir d'un potentiel muffin-tin. Citons par exemple, la méthode de Korringa, Kohn et Rostoker (K.K.R.), la méthode des ondes planes augmentées (A.P.W.) et la méthode des orbitales *muffin-tin* linéarisées (L.M.T.O.). Ces méthodes *ab-initio* calculent de façon auto-cohérente la densité radiale des électrons de valence. Dans la version de la L.M.T.O. que nous utilisons, la densité d'états des électrons de cœur est obtenue en résolvant l'équation de Dirac relativiste dans le potentiel atomique et est gardée constante pendant le processus auto-cohérent (approximation des cœurs gelés).

Une particularité de la L.M.T.O. consiste à négliger l'énergie cinétique des électrons dans la zone interstitielle. Cela permet de construire une base de fonctions indépendantes de l'énergie. En utilisant le principe variationnel il est alors possible de calculer pour chaque point $\mathbf{k}$ de la zone de Brillouin les énergies propres et les vecteurs propres par une simple diagonalisation du Hamiltonien à une particule (§ A-2 : équation (4)).

Pour les calculs effectués au L.E.P.E.S., nous avons utilisé les codes de la L.M.T.O. – A.S.A. (version 2) provenant du laboratoire de O. K. Andersen (Max Plank Institut, Stuttgart, Allemagne). Ces programmes ont été installés au laboratoire par J. P. Julien et L. Magaud. Les calculs d'approximants cristallins de Quasicristaux, effectués au laboratoire de T. Fujiwara (Université de Tokyo), ont été aussi réalisés par des codes du Max Plank Institut. Enfin, les codes calculant les coefficients de transport en théorie de Boltzmann et la conductivité optique à partir des structures de bandes L.M.T.O. ont été réalisés par T. Fujiwara (§ A-3f et § A-3g).

2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

a) Formulation générale

Considérons un système à N électrons en interaction dans le champ de potentiel (V_i) créé par les ions centrés en $\mathbf{R}_n$:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_n^N v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (1)$$

le Hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2)$$

La densité fonctionnelle est une théorie formelle exacte qui décrit l'état fondamental de ce type de systèmes électroniques. P. Hohenberg et W. Kohn³ ont mis en évidence une correspondance unique entre la densité $\rho(\mathbf{r})$ de l'état fondamental et le potentiel V_i (à une constante près). Le problème à N corps décrit par le Hamiltonien (équation (2)) peut donc être considéré comme une fonctionnelle de la densité plutôt que du potentiel. Ainsi, $\rho(\mathbf{r})$ détermine de façon précise l'état fondamental du système et ses propriétés : énergie totale (E), fonction d'onde à plusieurs électrons, fonction de corrélation, ...

En utilisant le principe variationnel, P. Hohenberg et W. Kohn³ ont montré que, pour un potentiel V_i fixé et pour de faibles variations de densité électronique qui conservent le nombre de particules N , la fonctionnelle $E(\rho(\mathbf{r}))$ est minimisée pour la densité $\rho(\mathbf{r})$ de l'état fondamental et que sa valeur minimale est l'énergie de l'état fondamental.

W. Kohn et J. L. Sham⁴, ont proposé d'écrire cette fonctionnelle de l'énergie sous la forme :

$$E(\rho(\mathbf{r})) = \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_0(\rho(\mathbf{r})) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad (3)$$

où $T_0(\rho(\mathbf{r}))$ est l'énergie cinétique d'un ensemble d'électrons qui n'interagissent pas de densité $\rho(\mathbf{r})$. E_{xc} est le terme d'échange et corrélation, correspondant à tout ce qui n'est pas exprimé dans les autres termes.

En utilisant le fait que l'énergie du fondamental est un minimum de $E(\rho(\mathbf{r}))$, on peut la calculer si l'on connaît E_{xc} . W. Kohn et J. L. Sham⁴ ont ainsi ramené le problème à N électrons en interaction à celui d'électrons indépendants placés dans un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$. La recherche de l'état fondamental se résume donc à la résolution d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4)$$

$$\text{avec } V_{eff} = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (6)$$

Ce système d'équations auto-cohérentes donne la densité de l'état fondamental :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i \text{ occupés}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (7)$$

L'énergie totale est donnée par l'équation (3) sachant que l'énergie cinétique T_0 s'écrit :

$$T_0 = \sum_{i \text{ occupés}} \varepsilon_i - \int V_{eff}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (8)$$

Les énergies ε_i ne correspondent pas à des excitations élémentaires, mais elles sont les énergies propres d'un système à N électrons, n'interagissant pas, créés par le potentiel effectif V_{eff} et de même densité que le système en interaction étudié.

Le calcul de l'état fondamental et de ses propriétés se résume donc à la résolution auto-cohérente de l'équation de Schrödinger à une particule (§ 4), à condition de connaître une expression de l'énergie d'échange et de corrélation.

b) Approximation de la densité locale

L'approximation de la densité locale permet de calculer l'énergie d'échange et de corrélation.

A priori, le potentiel d'échange et corrélation est non local et dépend de l'énergie. Cependant, c'est une propriété de l'état fondamental et donc une fonctionnelle de la densité. En général, ce potentiel est impossible à calculer exactement, aussi on l'approxime par celui d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\mathbf{r})$ dans un potentiel de Coulomb nul. Cette approximation, qui est valable pour des densités électroniques variant lentement, revient à écrire :

$$E_{xc} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (9)$$

où ϵ_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation du gaz homogène d'électrons en interaction. Plusieurs modèles précis ont été proposés pour calculer ϵ_{xc} . Pour les métaux non-magnétiques celui de L. Hedin et B. J. Lundqvist⁵ donne de bons résultats. Dans cette approximation, ϵ_{xc} varie en $(\rho(\mathbf{r}))^{1/3}$ multiplié par une fonction de la densité construite sans paramètre ajustable en considérant un gaz d'électrons en interaction de densité $\rho(\mathbf{r})$. Cette approximation a été étendu au cas magnétique par U. von Barth et L. Hedin.⁶

3. La méthode L.M.T.O.

Dans cette section nous présentons les principaux aspects de la méthode L.M.T.O. – A.S.A. (“*Linear Muffin-Tin Orbital*” – “*Atomic Sphere Approximation*”), inventée en 1975 par O. K. Andersen¹. Les calculs sont détaillés dans de nombreuses références (Réfs. 1,7,8,9,10).

Cette méthode a pour but de résoudre de façon auto-cohérente, l'équation de Schrödinger à une particule de W. Kohn et J. L. Sham (équation (4)). Pour cela on construit une base de fonctions d'onde “*muffin-tin*” indépendantes de l'énergie que l'on appellera “orbitales L.M.T.O.”. Le Hamiltonien (à une particule) est ensuite écrit dans cette base et l'on obtient ses états propres et ses énergies propres par diagonalisation (principe variationnel).

a) Le potentiel “muffin-tin”

Dans l'approximation *muffin-tin*¹¹, le potentiel créé par les noyaux est remplacé par sa moyenne sphérique dans les sphères atomiques dont le rayon est tel qu'elles ne se recouvrent pas (Fig. A-1). Dans la zone interstitielle le

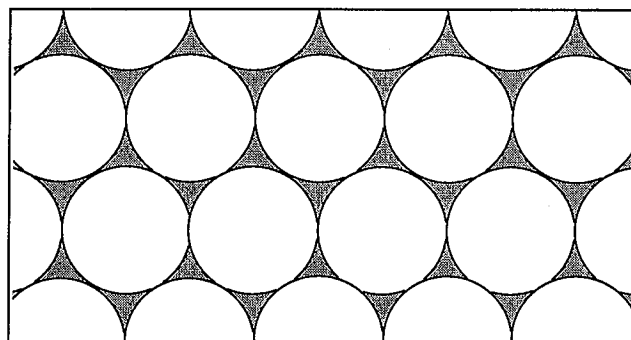


Figure A-1 : Représentation schématique d'un potentiel **muffin-tin** :
Dans chaque sphère atomique le potentiel est sphérique ;
dans la zone interstitielle (grisé) il est constant.

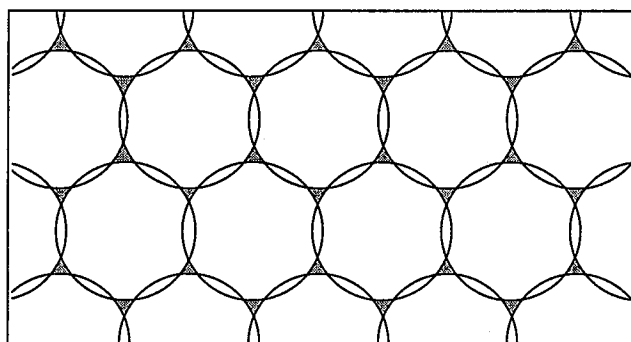


Figure A-2 : Représentation schématique d'un potentiel **muffin-tin - A.S.A.** :
la somme des volumes des sphères est égale au volume total de l'alliage.
Le potentiel est constant dans la zone interstitielle (grisée).

potentiel est pris constant, ce qui revient à supposer que l'énergie cinétique des électrons dans la zone interstitielle est nulle.

Dans l'approximation A.S.A., le rayon des sphères atomiques est pris tel que la somme des volumes des sphères soit égale au volume de l'alliage (Fig. A-2). Ainsi lorsqu'il n'y a qu'un seul type d'atome la sphère atomique considérée a un rayon égal au rayon de Wigner-Seitz. Cela permet de supprimer le volume de la zone interstitielle, mais cela crée un recouvrement entre sphères atomiques. Dans la A.S.A., le recouvrement est sensé compenser l'espace hors des sphères qui est négligé. Cependant lorsque le recouvrement entre sphères atomique est trop fort on peut améliorer l'A.S.A. en utilisant des corrections appropriées (*"combined corrections"*)⁷. Généralement, on estime qu'un recouvrement entre sphères inférieur à 20 ou 30% du rayon de Wigner-Seitz ne perturbe pas trop les résultats.

Lorsqu'il existe de gros "trou" dans la structure cristallographique, il est possible d'introduire des sphères "vides" qui seront traitées comme les sphères atomiques. Cela permet de mieux traiter le potentiel dans ces zones de l'espace et de ne pas avoir de recouvrement trop important entre les sphères dans l'approximation A.S.A.

Remarquons que l'approximation A.S.A. est particulièrement adaptée pour l'étude d'alliages à structure assez compacte dont les constituants ont une faible différence de taille. C'est le cas des phases que nous avons étudié contenant de l'aluminium et des métaux de transition.

b) Les orbitales "muffin-tin" de la L.M.T.O.

• L'intérêt principal de l'approximation *muffin-tin* est que potentiel a la symétrie sphérique à l'intérieur de chaque sphère atomique (ou sphère "vide"). Ainsi dans une sphère centrée en $\mathbf{R}$, l'équation de Schrödinger (équation (4)) s'identifie à l'équation classique d'un électron dans un potentiel central dont les solutions sont les ondes partielles :

$$\psi_{\mathbf{R},L}(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{R},L}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{R}}) \text{ avec } L = (l, m), \quad (10)$$

où $\mathbf{r}_{\mathbf{R}} = \mathbf{r} - \mathbf{R}$, et $\varphi_{\mathbf{R},L}$ est solution de l'équation radiale :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr_{\mathbf{R}}^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr_{\mathbf{R}}^2} + v(r_{\mathbf{R}}) - E \right] u_{\mathbf{R},L}(r_{\mathbf{R}}) = 0 \text{ avec } \varphi_{\mathbf{R},L} = \frac{1}{r_{\mathbf{R}}} u_{\mathbf{R},L} \quad (11)$$

Comme nous cherchons la structure électronique des électrons de valence, les fonctions $\varphi_{R,l}$ ont uniquement les symétries l des couches externes s, p, d ou f , selon les atomes considérés. La dépendance en énergie de $\varphi_{R,l}$ est assez complexe et il serait trop long de les calculer directement pour chaque énergie.

L'idée de base de la linéarisation consiste à supprimer la dépendance en énergie de ces fonctions d'ondes de la base. Pour cela on calcule la solution exacte, $\varphi^v_{R,l}$, pour une énergie $E^v_{R,l}$ fixée arbitrairement pour chaque sphère (R) et chaque symétrie l . En général, $E^v_{R,l}$ est choisi au centre de gravité de la bande occupé de symétrie l . Le développement en série de Taylor suggère qu'il est possible de décrire les ondes partielles pour les autres énergies comme une combinaison linéaire de $\varphi^v_{R,l}$ et de sa dérivée en énergies $\dot{\varphi}^v_{R,l}$. Cela est d'autant plus juste que l'on est loin d'une résonance. En outre, il a été montré que les orbitales correspondantes $|\varphi^v_{R,l}\rangle$ et $|\dot{\varphi}^v_{R,l}\rangle$ sont orthogonales entre elles et presque orthogonales aux états de cœur.

- Dans la zone interstitielle l'énergie cinétique étant supposée nulle, l'équation de Schrödinger se résume à une équation de Laplace qui a des solutions régulières ($Y_L(\hat{r})r^l$) et irrégulières ($Y_L(\hat{r})r^{-l-1}$).

- Il est maintenant possible de construire les "orbitales L.M.T.O." $|\Theta_{R,L}\rangle$, centrées en R , de la façon suivante. En dehors des sphères $|\Theta_{R,L}\rangle$ est proportionnelle à la solution irrégulière de l'équation de Laplace $Y_L(\hat{r}_R)r_R^{-l-1}$ car la solution régulière diverge à l'infini ($r_R = r - R_i$). Cette fonction est prolongée dans la sphère centrée en R par une combinaison linéaire de $|\varphi^v_{R,l}\rangle$ et $|\dot{\varphi}^v_{R,l}\rangle$ dont la dérivée logarithmique ($D = S_R[(\partial\varphi/\partial r)/\varphi]_{r=S_R}$) vaut $-l-1$ sur le bord de la sphère afin que $|\Theta_{R,L}\rangle$ soit dérivable et continue en $r_R = S_R$ (S_R rayon de la sphère centrée en R).

Pour comprendre le développement de $|\Theta_{R,L}\rangle$ dans les autres sphères ($R' \neq R$), il est commode de constater que la solution irrégulière de l'équation de Laplace peut se développer en fonction des solutions régulières de l'équation de Laplace dans ces sphères par la formule :

$$Y_L(\hat{r}_R)\left(\frac{r_R}{a}\right)^{-l-1} = - \sum_{L'} \frac{1}{2(2l+1)} Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) \left(\frac{r_{R'}}{a}\right)^l S_{RL,R'L'}^0 \quad (12)$$

On constate donc facilement que dans chaque sphère R' ($R' \neq R$), $|\Theta_{R,L}\rangle$ doit être étendue par une somme identique à celle de l'équation (12), en remplaçant chaque $Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) (r_{R'}/a)^l$ par une combinaisons linéaires de $|\varphi^v_{R',l'}\rangle$ et $|\dot{\varphi}^v_{R',l'}\rangle$ dont la dérivée logarithmique en $S_{R'}$ vaut l' (pour que $|\Theta_{R,L}\rangle$ soit dérivable). Les constantes $S_{RL,R'L'}^0$, appelés "constantes de structure", ne dépendent que de la structure cristallographique de l'alliage.

Remarquons que $|\Theta_{R,L}\rangle$ a la symétrie L ($L = (l,m)$) dans la sphère atomique centrée en $\mathbf{R}$, cependant son expansion à l'extérieur de cette sphère à une symétrie beaucoup plus complexe. En effet, dans l'équation (12), la somme porte sur une infinité de L' . En pratique les constantes de structures décroissent rapidement avec l' et l'on tronque cette somme. Ainsi, pour décrire les électrons de valence des atomes d'aluminium ou des métaux de transition 3d, il suffit de considérer dans l'équation (12) les (l') inférieurs ou égaux à 2.⁹

Nous disposons donc d'une base d'orbitales $|\Theta_{R,L}\rangle$, qui peuvent se calculer en fonction des constantes de structure $S_{RL,R'L'}^0$ et des "paramètres de potentiel" suivants : $\phi_{R,l}(S_R)$, $\dot{\phi}_{R,l}(S_R)$ et leurs dérivées logarithmiques notés $D^{\nu}_{R,l}(S_R)$ et $\dot{D}^{\nu}_{R,l}(S_R)$.

Un cristal, étant invariant par translation de vecteur $\mathbf{A}$ du réseau, les fonctions de base ($|\theta_{RL}^{\mathbf{k}}\rangle$) doivent être des fonctions de Bloch, *i.e.* elles doivent vérifier la relation suivante :

$$\theta_{RL}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{A}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}} \cdot \theta_{RL}(\mathbf{r}) \quad (13)$$

où $\mathbf{k}$ est un vecteur de la zone de Brillouin. Considérons les sphères atomiques situées dans la maille primitive et centrées en $\mathbf{T}$. On peut définir les fonctions $|\theta_{TL}^{\mathbf{k}}\rangle$ comme des combinaison linéaires des $|\theta_{RL}\rangle$, centrées sur les vecteurs $\mathbf{R}$ qui se déduisent de $\mathbf{T}$ par translation d'un vecteur du réseau $\mathbf{A}$.

$$\theta_{TL}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{A} \in \text{Réseau}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}} \cdot \theta_{TL}(\mathbf{r} - \mathbf{A}) \quad (14)$$

Les fonctions $|\theta_{TL}^{\mathbf{k}}\rangle$ sont bien des fonctions de Bloch et sont indépendantes de l'énergie comme les $|\theta_{RL}\rangle$. L'étude se réduit donc à l'étude d'une seule maille contenant $N = N_{\text{atomes}} \times (l_{\text{max}} + 1)^2$ orbitales (N_{atomes} est le nombre d'atomes par maille primitive est $(l_{\text{max}} + 1)^2$ est le nombre d'orbitales par atome de moment $l \leq l_{\text{max}}$). Pour alléger les notations dans la suite de cette annexe, nous considérons seulement les orbitales $|\theta_{RL}\rangle$ de la maille primitive sans expliciter la dépendance en $\mathbf{k}$ qui ne pose aucun problème.

c) Calcul du Hamiltonien et des états propres

L'équation de Schrödinger à une particule (équation (4)) peut maintenant être résolue en cherchant les solutions ($|\psi_i\rangle$) sous la forme de combinaison linéaire des orbitales $|\Theta_{R,L}\rangle$:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{R,L} u_{RL,i} |\theta_{R,L}\rangle \quad (15)$$

En appliquant le principe variationnel, l'équation (4) devient :

$$(\mathbf{H} - E_i \cdot \mathbf{O}) \cdot \mathbf{u}_i = 0 \quad \forall i \Leftrightarrow \det(\mathbf{H} - E_i \cdot \mathbf{O}) = 0 \quad \forall i \quad (16)$$

où $\mathbf{O}$ est la matrice de recouvrement. E_i est l'énergie de l'état propre $|\psi_i\rangle$ et $\mathbf{u}_i$ est un vecteur colonne des $(u_{RL,i})$. Les coefficients des matrices $\mathbf{H}$ et $\mathbf{O}$ dans la base $\{|\theta_{R,L}\rangle\}$ sont :

$$H_{RL,R'L'} = \langle \theta_{RL} | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}} | \theta_{R'L'} \rangle \quad (17)$$

$$O_{RL,R'L'} = \langle \theta_{RL} | \theta_{R'L'} \rangle \quad (18)$$

Dans la base $\{|\theta_{R,L}\rangle\}$, $\mathbf{H}$ et $\mathbf{O}$ peuvent donc être calculées en fonction des constantes de structures $S_{RL,R'L'}^0$ et des "paramètres de potentiel" $\phi^v_{R,l}(S_R)$, $\dot{\phi}^v_{R,l}(S_R)$, $D^v_{R,l}(S_R)$ et $\dot{D}^v_{R,l}(S_R)$.

Les éléments de matrice de $\mathbf{H}$ et $\mathbf{O}$ sont indépendants de l'énergie et le système défini par l'équation (16) est **linéaire en énergie**. Pour chaque vecteur $\mathbf{k}$ dans la zone de Brillouin, les N valeurs propres E_i et les N composantes $u_{RL,i}$ des N vecteurs propres, sont maintenant calculées en calculant le déterminant de l'équation (16).

les constantes de structure $S_{RL,R'L'}^0$ décroissent en r^{-2l-1} avec la distance r . Ainsi, pour les orbitales $l = 0$ ou 1 (s ou p), elles décroissent assez lentement. Il peut donc être intéressant de changer de base afin que le Hamiltonien ait certaines propriétés désirées. Cela peut être fait en rajoutant à la solution régulière des solutions de Laplace (dans l'équation (12)) une composante proportionnelle à la solution irrégulière pour un moment angulaire particulier. En particulier il est possible de changer de base afin que les nouvelles constantes de structure soient rapidement écrantées ou que les nouvelles orbitales L.M.T.O. soient presque orthogonales entre elles. Ces deux cas correspondent respectivement à la représentation la plus localisée (Tight Binding (TB)) et la représentation orthogonale. Les nouvelles constantes de structure se calculent alors en fonction des constantes de structure $S_{RL,R'L'}^0$ à l'aide d'une matrice appropriée $\bar{\mathbf{Q}}$:

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}^0 (1 - \bar{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{S}^0)^{-1} \quad (19)$$

Dans la représentation TB, la matrice $\bar{Q}$ est indépendante des paramètres de potentiel et elle est choisie indépendante de la structure (*i.e.* la même pour toutes les structures) ; la matrice S est indépendante des paramètres de potentiel.

Les éléments de matrice du Hamiltonien peuvent s'écrire de la façon suivante :

$$H_{RL,R'L'} = C_{RL}\delta_{RL,R'L'} + \Delta_{RL}^{1/2} \cdot S_{RL,R'L'} \cdot \Delta_{R'L'}^{1/2} \quad (20)$$

Cette expression est valable au second ordre en $(E - E_v)$ dans la représentation orthogonale, qui est la représentation la plus précise. C_{RL} est le milieu de la bande "RL" et Δ_{RL} détermine la largeur et la force de l'hybridation RL – R'L'. Ces quantités sont calculées à partir des quatre paramètres de potentiels. Les éléments de matrice $S_{RL,R'L'}$ couplent donc des orbitales de moments angulaires différents et centrées sur les atomes différents. Lorsque ces éléments sont pris égaux à zéro pour $l \neq l'$, on obtient une base d'orbitales qui ont chacune un caractère l bien définie. Dans la base des orbitales $|\Theta_{R,L}\rangle$ (représentation standard), on obtient alors les bandes dites canoniques.

Dans le chapitre II pour étudier l'influence de l'hybridation entre les orbitales sp des aluminium et d des métaux de transition, nous avons annulé les facteurs de structures correspondants dans la représentation TB (voir aussi Réf. 12).

d) Calcul de la densité d'états

Le calcul de la densité d'états totale est effectué par une intégration numérique dans la première zone de Brillouin, où dans une zone "réduite" en utilisant les symétries du réseau.

Pour cela on découpe la zone de Brillouin avec une grille de points k dont la finesse est choisie par l'utilisateur. Les énergies propres et les états propres sont calculés exactement pour chacun de ces points. On effectue ensuite l'intégration par la méthode des tétraèdres.¹³ La grille de points k divise la zone de Brillouin en tétraèdres d'égal volume. La méthode des tétraèdres utilise une sorte de développement limité qui permet d'extrapoler l'énergie dans tous les points du tétraèdre d'après les énergies aux quatre sommets (qui ont été calculés exactement).

La précision de ce calcul provient directement de la finesse de la grille. Nous augmentons donc le nombre de points $\mathbf{k}$ dans la première zone de Brillouin jusqu'à ce que la densité d'états ne dépende plus de celui-ci.

Les densités d'états partielles (s, p ou d) et locales (sur un atome donné) sont ensuite calculées à partir de la densité d'états totale en utilisant les poids des états propres sur les différentes orbitales atomiques.

e) Energie totale, propriétés de cohésion

Le calcul de l'énergie totale de l'alliage est effectué en utilisant les formules (3) et (8). Cela nécessite aussi une intégration dans la première zone de Brillouin qui est effectuée par la méthode des tétraèdres (pour calculer le premier terme du membre de gauche de l'équation (8)).

Ce calcul de l'énergie totale (E) étant effectué de façon auto-cohérente, on peut calculer certaines propriétés de cohésion des alliages. Dans l'approximation muffin-tin, il est possible de comparer l'énergie totale de structures se déduisant les unes des autres par une compression ou une dilatation isotope. Les autres déformations sont mal prises en compte par cette approximation car elle sphérise le potentiel dans chaque sphère et ne peuvent donc pas rendre compte correctement des déformations non-sphériques.

Nous avons ainsi calculé l'énergie de cohésion (enthalpie de formation) en fonction du volume de la maille par dilatation ou compression isotrope. Considérons un alliage A_xB_{1-x} nous définissons l'énergie de cohésion par la formule :

$$E_{\text{Cohésion}} = E_{A_xB_{1-x}} - x \cdot E_{A \text{ pur}} - (1-x) \cdot E_{B \text{ pur}} \quad (21)$$

En outre, le minimum de E en fonction du volume de la maille, nous permet de connaître, le volume théorique et le paramètre de maille théorique a . Comme nous ne pouvons faire que des dilatations et des compressions isotropes, il n'est pas possible de calculer la valeur des rapports des paramètres de mailles pour les structures non cubiques (b/a , c/a) ni les angles entre les vecteurs de la maille. On ne peut pas non plus discuter la stabilité relative des positions atomiques dans la maille.

Connaissant E pour différents volumes autour du volume théorique, il est possible de calculer le module de compressibilité (B) :

$$B = -\frac{\partial p}{\partial v} = v_{\text{théorique}} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial^2 v} \right|_{v=v_{\text{théorique}}} \quad (22)$$

p est la pression et v le volume atomique moyen.

f) Calculs des coefficients de transport électronique

Dans le cadre de la théorie de Boltzmann, les électrons sont décrits par des paquets d'ondes $|k, r\rangle$ repartis dans des bandes électroniques. L'énergie d'un électron est alors donnée par les relations de dispersion $E_n(\mathbf{k})$ (où n indice de bande). La vitesse de groupe de chaque paquet d'ondes est donnée par le gradient de l'énergie :

$$V_n = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad (23)$$

Il est alors possible de calculer la conductivité de Boltzmann à température nulle dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation :

$$\sigma = \frac{e^2 \tau}{3} \langle n_n(E_F) v_n(E_F)^2 \rangle_n = \frac{e^2 \tau}{3} \left(\frac{n}{m^*} \right) \quad (24)$$

τ est le temps de diffusion entre deux chocs (sur des impuretés ou des défauts). $n_n(E_F)$ et $v_n(E_F)$ sont respectivement la densité d'états et la vitesse dans la bande n au niveau de Fermi. Le rapport (n/m^*) représente donc un nombre d'électron moyen en E_F divisé par la masse effective moyenne en E_F .

La L.M.T.O. permet de calculer des relations de dispersion des bandes électroniques $E_n(\mathbf{k})$. Il est donc possible de calculer les coefficients de transport par la généralisation de la formule (24) à température non nulle.¹⁴ A 3 dimensions, il faut tenir compte des 3 directions de l'espace α, β et γ , on obtient alors les coefficients $\sigma_{\alpha\beta}$ et $\sigma_{\alpha\beta\gamma}$:¹⁴

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2 \tau}{3} \left(\frac{n}{m^*} \right)_{\alpha\beta} = \frac{e^2 \tau}{\Omega_0} \sum_{n, \mathbf{k}} v_{v\alpha}(\mathbf{k}) v_{v\beta}(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial E_n(\mathbf{k})} \right) \quad (25)$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma} = \frac{e^3 \tau}{3} \left(\frac{n}{m^*} \right)_{\alpha\beta} = \frac{e^3 \tau}{\Omega_0} \sum_{n, \mathbf{k}} v_{v\alpha}(\mathbf{k}) [v_n(\mathbf{k}) \times \nabla_{\mathbf{k}}]_{\gamma} v_{v\beta}(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial E_n(\mathbf{k})} \right) \quad (26)$$

Ω_0 est le volume de la cellule unité. f la fonction de Fermi-Dirac qui dépend de la température.

La conductivité dans une direction x est σ_{xx} . On peut aussi calculer le coefficient de Hall R_{xyz}^H et le pouvoir thermoélectrique S_{xx} :¹⁴

$$R_{xyz}^H = \frac{\sigma_{xyz}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy}} \quad (27)$$

$$S_{xx} = -\frac{k_B}{e} \frac{\int d\varepsilon \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right) \sigma_{xx}(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right)}{\int d\varepsilon \sigma_{xx}(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right)} \quad (28)$$

où $\sigma_{xx}(\varepsilon)$ est la conductivité à $T = 0$ (formule (25)) pour une énergie de Fermi égale à ε . Notons que la dépendance en température de f est essentielle pour S_{xx} , alors qu'elle a été négligée pour $\sigma_{\alpha\beta}$ et R_{xyz}^H qui sont calculés à température nulle.

• *Problème de la définition des bandes électronique calculées*

Comme pour le calcul de la densité d'états et de l'énergie, nous considérons une grille de points $\mathbf{k}$ dans la première zone de Brillouin. Pour chacun de ces points $\mathbf{k}$ on calcule exactement les valeurs propres. Celles-ci sont numérotées par un indice n croissant à partir de la valeur la plus basse. On détermine ainsi les bandes $E_n(\mathbf{k})$.

Cette façon de faire suppose que les bandes ne se croisent pas dans l'espace des phases. Ce qui n'est pas a priori évident car on peut imaginer deux bandes de symétrie telle qu'elles ne soient pas couplées entre elles. Il y a donc une indétermination lorsque les bandes deux bandes se croisent. Cette indétermination peut entraîner quelques erreurs dans le calcul du gradient de $E_n(\mathbf{k})$ et donc dans la vitesse de groupe des électrons. Ceci dit, si la finesse de la grille en $\mathbf{k}$ est suffisamment grande, le "poids" de ces erreurs dans le résultat final sera faible. D'ailleurs on peut constater sur les courbes de dispersion des bandes $E_n(\mathbf{k})$ calculés dans les approximants des Quasicristaux (§ II-3.2), que les croisements de bandes susceptibles de poser problème sont peu nombreux.

g) Calculs de la conductivité optique

Par ailleurs, nous pouvons aussi calculé la conductivité optique inter-bande $\sigma_{IB}^{\alpha}(\omega)$:¹⁴

$$\sigma_{IB}^{\alpha} = \frac{2e^2}{i\omega m^2 \Omega_0} \sum_{n,n'} \sum_{\mathbf{k}} |P_{n\mathbf{k},n'\mathbf{k}}^{\alpha}|^2 f(E_n(\mathbf{k}))[1-f(E_{n'}(\mathbf{k}))] \left(\frac{\hbar\omega}{E_n(\mathbf{k})-E_{n'}(\mathbf{k})} \right)^2 \times \left(\frac{1}{E_n(\mathbf{k})-E_{n'}(\mathbf{k})+\hbar(\omega+1/\tau_{IB})} + \frac{1}{E_n(\mathbf{k})-E_{n'}(\mathbf{k})-\hbar(\omega+1/\tau_{IB})} \right) \quad (29)$$

τ_{IB} le temps de diffusion des transitions inter-bandes. $P_{n\mathbf{k},n'\mathbf{k}}^{\alpha}$ est l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire électrique $P_{\alpha} = (\hbar/i)(\partial/\partial x_{\alpha})$. Cet opérateur agit sur les fonctions d'onde (sur les parties radiale et angulaire) et l'on tient compte des règles de sélection sur les nombres quantique l des orbitales atomiques. Ainsi, toutes les transitions possibles entres les états occupés et les états inoccupés sont prises en compte.

En revanche, ce calcul de conductivité optique ne tient pas compte des termes intra-bandes, et l'on ne peut donc pas retrouver par ce calcul un éventuel pic de Drude (à $\omega = 0$).

Références de l'annexe A

1. O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
2. M. Born et R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
3. P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B 864 (1964).
4. W. Kohn et J. L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A 1133 (1965).
5. L. Hedin et B. J. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
6. U. von Barth et L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
7. O. K. Andersen, O. Jepsen et D. Glötzl, "*Highlights of condensed matter Theory*", *Varenna notes*, éditeurs F. Bassani, F. Funi et M. P. Tossi (North Holland, New York, 1985).
8. H. L. Skriver, "*The L.M.T.O. method*" (Spinger, New York, 1984).
9. O. K. Andersen, "*Muffin Tin Orbital Theory*", Miniworkshop sur les méthodes de calcul de la structure électronique, (Tieste, 10-21 Août 1992), non publié.
10. J. P. Julien, *Cours interne L.E.P.E.S.* (1991).

11. Voir par exemple : A. Gonis, "Green Functions for Odered and Disordered Systems", Studies in Mathematical Physics, Vol. 4, éditeurs E. van Groesen et E. M. de Jager (North-Holland, Elsevier Science Publishers B. V., 1992).
12. D. Nguyen Manh, G. Trambly de Laissardière, J. P. Julien, D. Mayou et F. Cyrot-Lackmann, *Solid State Comm.* **82**, 329 (1992).
13. O. Jepsen et O. K. Andersen, *Sol. Stat. Commun.* **9**, 1763 (1971) ; G. Lehman et M. Taut, *Phys. Stat. Sol. (b)* **54**, 469 (1972) ; J. Rath et A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **11**, 2109 (1975).
14. T. Fujiwara, S. Yamamoto et G. Trambly de Laissardière, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4166 (1993).

ANNEXE B

Hamiltoniens effectifs dans les alliages sp-d

Dans cette annexe, nous analysons un système sp-d décrit par un Hamiltonien de type liaisons fortes. Les électrons de conduction, qui sont délocalisés, sont décrits dans la base des orbitales atomiques s et p ; alors que les électrons d, qui sont localisés sur les atomes de transition, sont décrits dans la base des orbitales d. Suivant que l'on s'intéresse plus particulièrement aux électrons de conduction sp ou aux électrons d, il est possible de considérer les Hamiltoniens effectifs $H_{\text{eff}(c)}$ et $H_{\text{eff}(d)}$ (l'indice c désigne les états de conduction sp).

1. Hamiltoniens effectifs $H_{\text{eff}(c)}$ et $H_{\text{eff}(d)}$

L'équation de Schrödinger du système est :

$$(E - H)|\psi\rangle = 0 \quad (1)$$

les solutions $|\psi\rangle$ s'écrivent sur la base des orbitales d et des orbitales sp (notés c) :

$$|\psi\rangle = |\psi_d\rangle + |\psi_c\rangle \quad (2)$$

où $|\psi_d\rangle$ et $|\psi_c\rangle$ sont respectivement des combinaisons linéaires d'orbitales atomique d et sp. Nous cherchons à déterminer les Hamiltoniens effectifs pour les états c et d définis par :

$$(E - H_{\text{eff}(c)})|\psi_c\rangle = 0 \quad (3a)$$

$$(E - H_{\text{eff}(d)})|\psi_d\rangle = 0 \quad (3b)$$

En outre, le Hamiltonien H du système peut s'écrire :

$$H = H_c + H_d + H_{cd} + H_{dc} \quad (4)$$

Les termes H_c et H_d sont les Hamiltoniens dans les sous espaces des états d et c respectivement. H_{cd} et H_{dc} sont les termes de couplage entre états d et c . Ainsi :

$$\begin{aligned} H_{cd}|\psi_d\rangle &\text{ est un état de conduction (c), } H_{cd}|\psi_c\rangle = 0, \\ H_{dc}|\psi_c\rangle &\text{ est un état de d, } H_{dc}|\psi_d\rangle = 0. \end{aligned}$$

En projetant l'équation de Schrödinger (1) sur les états de conduction (c) et d , on obtient respectivement les deux équations suivantes :

$$(E - H_c)|\psi_c\rangle - H_{cd}|\psi_d\rangle = 0 \quad (5a)$$

$$(E - H_d)|\psi_d\rangle - H_{dc}|\psi_c\rangle = 0 \quad (5b)$$

d'où l'on déduit facilement :

$$|\psi_c\rangle = \frac{1}{(E - H_c)} H_{cd}|\psi_d\rangle \quad (6a)$$

$$|\psi_d\rangle = \frac{1}{(E - H_d)} H_{dc}|\psi_c\rangle \quad (6b)$$

En introduisant (6b) dans (5a) et (6a) dans (5b) on obtient les Hamiltoniens effectifs définis par les équations (3) :

$$H_{\text{eff}(c)} = H_c + H_{cd} \frac{1}{E - H_d} H_{dc} \quad (7a)$$

$$H_{\text{eff}(d)} = H_d + H_{dc} \frac{1}{E - H_c} H_{cd} \quad (7b)$$

2. Description des états d

Soit E_{0d} l'énergie des orbitales d en l'absence du couplage avec les états c . Avec couplage, le terme diagonal du Hamiltonien effectif des états d est :

$$E_d = E_{0d} + \langle \psi_d | H_{dc} \frac{1}{E - H_c} H_{cd} | \psi_d \rangle \quad (8)$$

Considérons une orbitale d_i (ou 5 orbitales d dégénérées d'un même site). L'énergie propre σ_i du couplage entre d_i et son milieu effectif se déduit de l'équation (8) :

$$E_{d_i} = E_{0d} + \sigma_i(E) \quad (9)$$

$$\text{avec } \sigma_i(E) = \sum_{\alpha} \frac{|t_{d\alpha}|^2}{E - E_{\alpha}}, \text{ et } |t_{d\alpha}|^2 = |\langle \psi_{\alpha} | H_{cd} H_{dc} | \psi_{\alpha} \rangle|^2 \quad (10)$$

où $|\psi_{\alpha}\rangle$ sont les états propres du système sans l'orbitale d_i . Dans le cas particulier d'une seule impureté d, $|\psi_{\alpha}\rangle$ sont les états propres de conduction sans couplage avec d dans le paragraphe précédant.

L'énergie propre σ_i est le paramètre qui contient tous les effets sur l'orbitale d_i du couplage entre cette orbitale et le milieu dans lequel elle se trouve. La partie réelle de σ_i déplace le pic d alors que sa partie imaginaire l'élargit.

3. Description des états de conduction (c) :

Supposons que toutes les orbitales d soient équivalentes ; elles ont donc la même énergie E_d . Le Hamiltonien effectif des orbitales de conduction $H_{\text{eff}(c)}$ (équation (7a)) peut alors s'écrire :

$$H_{\text{eff}(c)} = H_c + \frac{t^2}{E - E_d} \sum_i |\beta_i\rangle \langle \beta_i| \quad (11)$$

avec $t^2 = \langle \beta_i | H_{cd} | d_i \rangle \langle d_i | H_{dc} | \beta_i \rangle$, supposé indépendant de l'indice i .

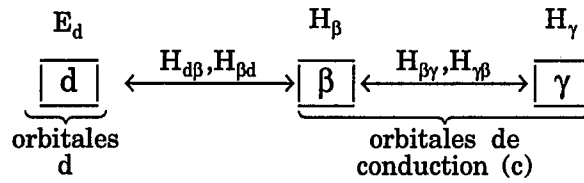
$|\beta_i\rangle$ est la combinaison linéaire d'orbitales de conduction (c) qui est couplée à l'orbitale d_i (i indice de site pour les orbitales d). $|\beta_i\rangle$ est normée : $\langle \beta_i | \beta_i \rangle = 1$.

$H_{\text{eff}(c)}$ diverge en $E = E_d$. Ainsi, les états de conduction $|\beta_i\rangle$, couplés aux orbitales d, sont rejetés à des énergies infinies par ce couplage. De ce fait, les états $|\beta_i\rangle$ ne sont pas accessibles aux états propres d'énergie voisine de E_d . Ces états ($|\beta_i\rangle$) étant localisés spatialement autour des métaux de transition, font que les états de conduction "voient" les métaux de transition comme des sphères impénétrables.

Ce raisonnement peut être précisé de la façon suivante. Pour analyser l'effet du couplage *c-d* sur tous les états de conduction, il est intéressant d'effectuer la décomposition suivante :

$$|\psi_c\rangle = |\psi_\beta\rangle + |\psi_\gamma\rangle, \quad (12)$$

tels que seules les orbitales β soient couplées aux orbitales *d* : $H_{cd} = H_{\beta d}$, $H_{dc} = H_{d\beta}$, et $H_{\gamma d} = H_{d\gamma} = 0$). On a donc le système suivant :



L'équation de Schrödinger dans le sous espace des orbitales de conduction est :

$$(E - H_{\text{eff}(c)})|\psi_c\rangle = 0 \quad (3a)$$

En partant de cette équation, il est possible de déterminer le Hamiltonien effectif des états de conduction γ ($H_{\text{eff}(\gamma)}$) à partir de :

$$H_{\text{eff}(c)} = H_\alpha + H_{\alpha\beta} + H_{\alpha\beta} + H'_\beta, \quad (13)$$

où H'_β est le Hamiltonien effectif des orbitales β en l'absence du couplage $\gamma\beta$ ($H_{\gamma\beta} = H_{\beta\gamma} = 0$). Dans ce cas les orbitales β sont couplées uniquement aux orbitales *d* et l'Hamiltonien effectif est donné par (7a) en remplaçant *c* par β :

$$H'_\beta = H_\beta + H_{\beta d} \frac{1}{E - H_d} H_{d\beta}. \quad (14)$$

Par un calcul analogue à celui effectué dans le paragraphe 1 on peut déterminer l'expression des états $|\psi_\beta\rangle$ en fonctions de $|\psi_\gamma\rangle$ et inversement, ainsi que l'Hamiltonien effectif des orbitales γ :

$$\begin{aligned} H_{\text{eff}(\gamma)} &= H_\gamma + H_{\gamma\beta} \frac{1}{E - H_{\text{eff}(\beta)}} H_{\beta\gamma} \\ &= H_\gamma + H_{\gamma\beta} \frac{1}{E - H_\beta - \frac{H_{\beta d} H_{d\beta}}{E - E_d}} H_{\beta\gamma} \end{aligned} \quad (15)$$

Au voisinage de E_d , un développement au premier ordre donne :

$$H_{\text{eff}(\alpha)} \approx H_\alpha + A(E_d - E) \quad (16)$$

$$\text{avec } A = H_{\alpha\beta} \frac{1}{H_{\beta d} H_{d\beta}} H_{\beta\alpha} \quad (17)$$

A l'ordre de plus bas : $H_{\text{eff}(\gamma)} \approx H_\gamma$, dont les états propres de conduction sont obtenus en supprimant le couplage β - d et γ - β . Si l'on considère que l'extension spatiale des états β et la même que celle des orbitale d , cela veut dire que le spectre des états de conduction γ est le même que celui que l'on aurait avec $H_\beta = \infty$. Cela veut dire que les états de conduction γ "voient" les métaux de transition comme des sphères impénétrables.

Toutefois, le terme $A(E_d - E)$ dans $H_{\text{eff}(\gamma)}$ peut introduire des effets subtils supplémentaires. En particulier dans le cas d'une perturbation non dégénérée l'énergie des états propres γ est :

$$\begin{aligned} E_\gamma &= E_{0\gamma} + \langle \psi_\gamma | A(E_d - E_\gamma) | \psi_\gamma \rangle \\ &= E_{0\gamma} + (E_d - E_\gamma) \langle \psi_\gamma | A | \psi_\gamma \rangle \end{aligned} \quad (18)$$

soit,

$$E_\gamma - E_d = \frac{E_{0\gamma} - E_d}{1 + \langle \psi_\gamma | A | \psi_\gamma \rangle}. \quad (19)$$

Cela traduit une renormalisation de la masse des électrons de conduction. On peut montrer que $\langle \psi_\gamma | A | \psi_\gamma \rangle$ est positif, donc la masse effective augmente.

ANNEXE C

Rappel sur la théorie de la diffusion

1. Formulation générale des phénomènes de diffusion^{1,2}

Nous considérons le problème de la diffusion élastique d'un électron libre par un potentiel $V(\mathbf{r})$.^{1,2} H_0 est l'énergie cinétique et H l'Hamiltonien du complet système :

$$H = H_0 + V(\mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (1)$$

On suppose que le potentiel $V(\mathbf{r})$ décroît plus vite que $1/r$ en l'infini (ce qui exclut le potentiel de Coulomb).

a) Etats stationnaires de diffusion et états liés

L'Hamiltonien H admet une infinité de solutions pour une énergie donné. Les états stationnaires de diffusion (dont la fonction d'onde est notée $|\psi\rangle$) sont ceux qui vérifient les conditions asymptotiques suivantes. Pour les temps grands négatifs (onde incidente), le paquet d'onde peut être considéré comme libre car $V(\mathbf{r})$ est pratiquement nul si l'on se place suffisamment loin de l'origine. Le comportement asymptotique de $|\psi\rangle$ doit donc contenir un terme e^{ikz} où k est relié à l'énergie E ($E > 0$) de l'onde stationnaire de diffusion par la relation :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (2)$$

Lorsque t est grand positif, l'onde s'est scindée en une onde transmise (e^{ikz}) et une onde diffusée. Pour r grand, l'onde diffusée dans une direction donnée (θ, φ) a une dépendance radiale en e^{ikr}/r , afin d'avoir la même énergie que l'onde incidente. Le facteur $1/r$ provient du fait que le flux de probabilité à travers une

sphère doit être indépendant du rayon de cette sphère (pour r grand). Ainsi la forme asymptotique des états stationnaires de diffusion est :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikz} + f_{\mathbf{k}}(\theta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (3)$$

$f_{\mathbf{k}}(\theta, \varphi)$, appelée l'amplitude de diffusion, est directement reliée à la section efficace différentielle de diffusion σ :

$$\frac{d}{d\Omega} \sigma(\theta, \varphi) = |f_{\mathbf{k}}(\theta, \varphi)|^2 \quad (4)$$

Il est possible que l'équation aux valeurs propres de H ait des solutions pour des énergies négatives. Ces valeurs propres forment un spectre discret et correspondent à des états propres localisés appelés *états liés* (noté $|\psi_1\rangle$).

b) Equation intégrale de la diffusion

Il est facile de montrer que les solutions de l'équation aux valeurs propres de H sont aussi solutions de l'équation de Lippmann-Schwinger (Réf. 2 chap. XV) :

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) + \int d^3r' G_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}') \quad (5)$$

$$\text{avec } \varphi(\mathbf{k}_i, \mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \quad \text{et} \quad |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_i| \quad (6)$$

$|\varphi\rangle$ est solution de l'équation aux valeurs propres de H_0 et G_0 est une fonction de Green de H_0 définie par l'équation :

$$(E - H_0)G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) \quad (7)$$

Le comportement asymptotique de $|\psi\rangle$ est déterminée par le choix de la fonction de Green. Ainsi, en considérons les fonctions de Green entrante (G_0^-) et sortante (G_0^+) :

$$G_0^\pm(E) = (E - H_0 \pm i\varepsilon)^{-1} \quad \text{avec} \quad \varepsilon \rightarrow 0^+ \quad (8)$$

$$G_0^\pm(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | G(E) | \mathbf{r} \rangle = -\frac{2m}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{\pm ikr}}{r}, \quad (9)$$

on peut déterminer les fonctions d'onde entrantes $|\psi-\rangle$ ou sortantes $|\psi+\rangle$ solutions de l'équation (5). Les bases $\{|\psi-\rangle\} \cup \{|\psi_1\rangle\}$ et $\{|\psi+\rangle\} \cup \{|\psi_1\rangle\}$ sont deux bases complètes de l'espace physique.

Enfin, on constate que fonctions d'ondes $|\psi+\rangle$ sont les états stationnaires de diffusion définis précédemment car elles ont le comportement asymptotique voulu (équation 3).

c) Fonction de Green et Matrice de diffusion (T)

Il est très utile d'introduire les matrices de diffusion qui caractérisent l'évolution d'un état initial $|\phi\rangle$ vers un état final $|\psi\rangle$ de même énergie. En particulier, la matrice transfert T est définie par la relation :

$$T|\phi\rangle = V|\psi\rangle \quad (10)$$

Cette matrice qui dépend de l'énergie est relié à la fonction de Green sortante (G_0^+) par la relation :

$$\begin{aligned} T &= V + VG_0^+T \\ &= V + VG_0^+V + VG_0^+VG_0^+V + VG_0^+VG_0^+VG_0^+V + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

La matrice T relie les fonctions de Green G de l'Hamiltonien complet (H) et les fonctions de Green G_0 de H_0 par la relation :

$$G = G_0^+ + G_0^+TG_0^+ \quad (12)$$

D'après les équations (11) et (12), G peut être développée une série de Born :

$$G = G_0^+ + G_0^+VG_0^+ + G_0^+VG_0^+VG_0^+ + \dots \quad (13)$$

Enfin, il est commode de constater que l'équation de Lippmann-Schwinger :

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + G_0^+V|\psi\rangle \quad (14)$$

peut s'écrire en fonction de la matrice T :

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + G_0^+T|\phi\rangle \quad (15)$$

d) Densité d'états électroniques

Pour les systèmes non périodiques, la densité d'états électronique totale ($n(E)$) peut être calculée à partir de la fonction de Green entrante et sortante ($G^\pm$) de l'Hamiltonien H .

$$G^\pm(E) = (E - H \pm i\varepsilon)^{-1} \quad \text{avec} \quad \varepsilon \rightarrow 0^+ \quad (16)$$

$$n(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha}) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im Tr}(G^\pm(E)) \quad (17)$$

Il est souvent commode de considérer la variation de densité d'états ($\Delta n(E)$) due au potentiel V par rapport à la densité d'états du système non perturbé (n_0) :

$$n(E) = n_0(E) + \Delta n(E) \quad (18)$$

Quelques manipulations simples montrent que la variation de densité d'états intégrée $\Delta N(E)$ est reliée à la matrice de transfert par la relation suivante :

$$\Delta N(E) = \int_0^E \Delta n(E) dE = \frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \ln T \quad (19)$$

Enfin, nous pouvons aussi calculer la variation de densité d'états :

$$\Delta n(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial E} (\text{Tr} \ln T) = \frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \left(T \frac{\partial}{\partial E} T^{-1} \right) \quad (20)$$

2. Diffusion par un potentiel localisé

a) Ondes partielles

Dans le cas particulier d'un potentiel central $V(r)$ (ou potentiel *muffin-tin*, voir Réf. 2, chap. XVI), le moment cinétique orbital (l) est une constante du mouvement. Il existe donc des états stationnaires de moment cinétique (l, m) bien défini appelé *ondes partielles* ($|\psi_{k,l,m}\rangle$). Le potentiel $V(r)$ ayant la symétrie sphérique n'intervient que dans leur dépendance radiale ($(1/r) u_{k,l}(r)$), alors que leur dépendance angulaire est donnée par les harmoniques sphériques ($Y_{lm}(\theta, \varphi)$).

$$\psi_{k,l,m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} u_{k,l}(r) Y_{lm}(\theta_r, \varphi_r) \quad (21)$$

$u_{k,l}(r)$ est solution de l'équation radiale de H :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) - E \right] u_{k,l}(r) = 0 \quad (22)$$

Les solutions générales de l'Hamiltonien H sont des combinaisons linéaires des ondes partielles $|\psi_{k,l,m}\rangle$.

b) Déphasages, Amplitude de diffusion & Matrice de transfert

En dehors de la zone d'action du potentiel $V(r)$ (i.e. pour r suffisamment grand car $V(r)$ décroît plus vite que $1/r$ en $+\infty$), le potentiel V est nul et les solutions régulières de l'équation radiale (22) sont des combinaisons linéaires des fonctions sphériques de Bessel ($j_l(kr)$) et des fonctions de Neumann ($n_l(kr)$).

$$u_{k,l}(r) = A_l r j_l(kr) - B_l r n_l(kr) ; \quad \text{où } A_l \text{ et } B_l \text{ sont réels.} \quad (23)$$

Le comportement asymptotique de $u_{k,l}(r)$ permet d'introduire le déphasage δ_l :

$$u_{k,l}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} \frac{C_l}{k} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right), \quad \text{avec } C_l \text{ réel,} \quad (24)$$

$$\text{et } \delta_l = \tan^{-1}(B_l/A_l). \quad (25)$$

δ_l est définie à π près et il est nul en l'absence d'un potentiel $V(r)$.

Il est maintenant intéressant de relier ces déphasages et l'amplitude de diffusion définie dans la section précédente. Pour cela nous cherchons une onde stationnaire de diffusion ($|\psi^+\rangle$) sous la forme d'une combinaison linéaire d'ondes partielles ($|\psi_{k,l,m}(\mathbf{r})\rangle$). Par analogie avec le développement d'une onde plane en fonction des harmoniques sphériques et en introduisant la condition aux limites des ondes stationnaires de diffusion (équation 3), on montre que :

$$\psi^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} \frac{i}{2kr} \sum_l (2l+1) P_l(\cos \theta) i^l e^{i\delta_l} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) \quad (26)$$

où P_l est le polynôme de Legendre du $l^{\text{ème}}$ degré et θ l'angle entre $\mathbf{k}$ et $\mathbf{r}$. Dans le cas d'un potentiel $V(r)$ qui s'annule pour $r > r_0$, l'équation (26) devient une égalité en dehors de la zone d'action du potentiel (*i.e.* $r > r_0$).

En outre, en comparant $\psi^+(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ et la forme asymptotique des ondes stationnaires de diffusion (équation 3) on trouve l'amplitude de diffusion :

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_l (2l+1) e^{i\delta_l} \sin(\delta_l) P_l(\cos \theta) \quad (27)$$

Celle-ci est reliée à la matrice de transfert T . Dans la représentation des orbitales angulaires on peut déduire des relations précédentes les éléments de T couplant les états d'énergie E ($E = (\hbar^2 k^2 / 2m)$) :

$$t_{klm, k'l'm'}(E) = -\frac{1}{k} e^{i\delta_l} \sin(\delta_l) \delta(l-l') \delta(k-k') \quad (28)$$

La section efficace totale peut aussi être calculée en intégrant la section efficace différentielle (équation (4)) sur les angles (θ, φ) :

$$\sigma_{\text{totale}} = \sum_l \sigma_l \quad \text{avec} \quad \sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (29)$$

c) Calculs des déphasages (états résonnants, états liés...)

Le calcul exact des déphasages en fonction du potentiel V est donné par la formule suivante :

$$\sin \delta_l = -\frac{2m}{\hbar^2} k \int_0^{+\infty} j_l(kr) V(r) u_l(r) r dr \quad (30)$$

Bien qu'elle soit plus simple à résoudre que l'équation intégrale de $|\psi\rangle$ (équations (5) et (14)), cette équation est compliquée et ne peut être résolue exactement pour tous les potentiels. Ce calcul est parfois possible dans le cas d'un potentiel modélisé comme, par exemple, un puits de potentiel sphérique³. La relation (30) permet cependant de déterminer certaines propriétés des déphasages, en particulier leur comportements asymptotiques (voir chapitre IV).

d) Règle de somme de Friedel

L'introduction d'un potentiel localisé dans un système d'électrons libres entraîne une variation de la distribution électronique des états propres et de la densité d'états totale. J. Friedel^{4,5,6} a relié cette variation de densité d'états totale intégrée ($\Delta N(E)$) aux déphasages introduits par le potentiel perturbateur $V(r)$.

Considérons un potentiel sphérique $V(r)$ qui s'annule pour $r > a$, placé au centre d'une boîte sphérique de rayon R , $R > a$. Nous allons comparer le nombre d'états d'énergie E_k et de moment orbital l . (E_k est directement relié au moment k par la relation 3).

Sans le potentiel V , la forme asymptotique des ondes partielles ayant (k, l) fixée est proportionnelle à :

$$\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right), \quad (31)$$

et avec le potentiel V , elle est proportionnelle à :

$$\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right). \quad (32)$$

La condition aux limites sur la bord de la boîte sphérique impose que ces expressions s'annulent en $r = R$, soit respectivement (sans et avec le potentiel) :

$$kR - \frac{l\pi}{2} = q_0\pi \quad \text{et} \quad kR - \frac{l\pi}{2} + \delta_l = q\pi, \quad (33)$$

où q_0 et q sont des entiers. k étant toujours positif, q_0 et q sont en fait le nombre de moment inférieur ou égal à k satisfaisant la condition aux limites (31). Ainsi le nombre d'ondes partielles d'énergie inférieure ou égale à E_k et de moment orbital l est respectivement :

$$q_0 = (2l+1) \left(\frac{Rk}{\pi} - \frac{1}{2} \right) \quad \text{sans potentiel } V \quad (34)$$

$$q = (2l+1) \left(\frac{Rk}{\pi} - \frac{1}{2} + \delta_l(k) \right) \quad \text{avec potentiel } V \quad (35)$$

Le facteur $(2l+1)$ provient de la dégénérescence de moment magnétique m . La variation de densité d'états totale intégrée (ΔN) jusqu'à l'énergie E_k se déduit facilement :

$$\Delta N(E_k) = 2(q - q_0) = \frac{2}{\pi} \sum_1 (2l + 1) \delta_1(E_k), \quad (36)$$

soit une variation de densité d'états totale (Δn) due à la présence de l'impureté :

$$\Delta n(E) = \frac{2}{\pi} \sum_1 (2l + 1) \frac{d}{dE} \delta_1(E) \quad (37)$$

Le facteur 2 provient du spin. Ces formules constituent la règle de somme de Friedel.⁴ Elles restent valables en présence d'états liés et dans le cas d'un potentiel de portée infinie (à condition qu'il décroisse plus vite que $1/r$ à l'infinie). Une démonstration plus générale que celle proposée ci-dessus consiste à calculer la matrice de transfert T et la variation de densité d'états intégrée par la relation (20).²

Dans le cas d'une impureté, l'équation (36) donne la charge d'écrantage du potentiel introduit par l'impureté. En général pour un métal cet écrantage est supposé égal à la variation du nombre d'électrons de valence due par l'impureté.^{5,6}

e) Cas d'un seul potentiel non sphérique

Les résultats des paragraphes précédents concernant un potentiel sphérique peuvent être généralisés au cas d'un potentiel arbitraire à condition toutefois, que celui-ci s'annule en dehors d'un volume fini et diverge moins vite que $1/r^2$ en 0 (Réf. 2 p. 467).

Dans ce cas, il est possible de définir une matrice généralisée analogue à la matrice des déphasages ainsi qu'une matrice de transfert généralisée (T). Dans la base des orbitales atomiques, ces deux matrices sont diagonales lorsque le potentiel est sphérique mais sont non diagonales dans le cas général. En outre, elles sont toujours reliées par une relation analogue à la équation (28) (équation (28) sans le terme $\delta(l - l')$).

Les solutions de l'équation de Schrödinger dont les conditions aux limites correspondent aux fonctions d'ondes sortantes peuvent s'écrire :

$$\psi^+(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} A_{lm} \psi_{lm}^+(\mathbf{r}) \quad A_{lm} \text{ est une constante} \quad (38)$$

$$\psi_{lm}^+(\mathbf{r}) = j_l(kr) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) - ik \sum_{l',m'} t_{lm,l'm'} h_{l'}^+(kr) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r) \quad (39)$$

$h_l^+(x)$ est la fonction de Hankel du premier ordre ($h_l^+(x) = [j_l(x) + n_l(x)]$). Ces formules, qui sont une généralisation de l'équation (26), sont valables dans les régions de l'espace où le potentiel V est nul.

Références de l'annexe C

1. Voir par exemple : A. Messiah, "Mécanique Quantique", tomes 1 & 2 (Dunod, Paris, 1969).
2. A. Gonis, "Green Functions for Ordered and Disordered Systems", Studies in Mathematical Physics Vol. 4, éditeurs E. van Groesen et E. M. de Jager (North-Holland, Elsevier Science Publishers B. V., 1992).
3. P. de Faget de Casteljau et J. Friedel, *J. Phys radium* **17**, 27 (1956).
4. J. Friedel, *Phil. Mag.* **43**, 153 (1952).
5. J. Friedel, *J. Phys. Can.* **34**, 1190 (1956).
6. J. Friedel, *Nuovo Cimento Suppl.* **7**, 287 (1958).

ANNEXE D

Densité d'états due à une impureté d

Considérons l'hybridation sp-d entre des états de conduction sp (notés c) et une orbitale localisée d. Dans cette annexe, nous calculons la variation de la densité d'états (Δn) due à l'hybridation c-d en fonction de l'énergie propre du couplage c-d (σ). Pour cela nous calculons la matrice de transfert T qui est reliée directement à Δn (annexe C).

Nous choisissons comme potentiel V, la variation de l'énergie de site E_d . Soit, G_0 et G les fonctions de Green pour E_{d0} et $E_d = E_{d0} + V$ respectivement :

$$G_0 = \frac{1}{z - E_{d0} - \sigma(z)} \quad \text{et} \quad G = \frac{1}{z - E_d - \sigma(z)} \quad (1)$$

Dans le cadre de la théorie de la diffusion on peut définir la matrice de transfert T de la façon suivante (annexe C) :

$$T = V + VG_0V + VG_0VG_0V + VG_0VG_0VG_0V + \dots \quad (2)$$

Or le potentiel choisi s'exprime simplement en fonction de $\Delta E_d = E_d - E_{d0}$:

$$V = \Delta E_d |d\rangle \langle d| \quad (3)$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} T = & \Delta E_d |d\rangle \langle d| \\ & + (\Delta E_d)^2 |d\rangle \langle d| G_0 |d\rangle \langle d| \\ & + (\Delta E_d)^3 |d\rangle [\langle d| G_0 |d\rangle]^2 \langle d| \\ & + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

soit,

$$T = |d\rangle\langle d| \left[\Delta E_d + (\Delta E_d)^2 G_0 + (\Delta E_d)^3 G_0^2 + \dots \right] \\ = t |d\rangle\langle d| \quad (5)$$

avec qui t dépend de l'énergie (z) :

$$t(z) = \frac{\Delta E_d}{1 - \Delta E_d G_0(z)} \quad (6)$$

En utilisant la définition de G_0 , quelques manipulations simples montrent que t s'exprime en fonction de l'énergie propre due au couplage :

$$t(z) = (E_d - E_{d0}) \frac{(z - E_{d0} - \sigma(z))}{(z - E_d - \sigma(z))} \quad (7)$$

Or nous savons que la variation de densité d'états due au potentiel V est donnée par la formule (annexe C) :

$$\Delta n(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial E} (\text{Tr} \ln T) \quad (8)$$

ainsi,

$$\Delta n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial z} (\ln(z - E_d - \sigma(z))) \\ + \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial z} (\ln(z - E_{d0} - \sigma(z))) \quad (9)$$

Si l'on choisit comme référence le cas $E_{d0} \rightarrow +\infty$, alors $(z - E_{d0} - \sigma(z))$ est un nombre complexe dont l'argument $\theta(z)$ est toujours faible et varie peu. A la limite si $E_{d0} \rightarrow +\infty$: $d\theta(z)/dz = 0$. On a donc finalement :

$$\Delta n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{\partial}{\partial z} (\ln(z - E_d - \sigma(z))) \quad (10)$$

En effectuant la dérivée par rapport à z on obtient :

$$\Delta n(E) = n_d(E) + \Delta n_c(E) \quad (11)$$

$$\text{avec } n_d(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_d(E + i\epsilon)$$

$$n_c(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \Delta G_c(E)$$

$$\text{avec } \Delta G_c(E) = -\frac{d\sigma(z)}{dz} G_d(z)$$

On peut aussi établir la relation suivante :

$$\frac{d}{dE_d} [N_d(E_F) + \Delta N_c(E_F)] = -n_d(E_F) \quad (12)$$

$$\text{avec } N_d(E_F) = \int_{-\infty}^{E_F} n_d(E) dE \quad \text{et} \quad \Delta N_c(E_F) = \int_{-\infty}^{E_F} \Delta n_c(E) dE \quad (13)$$

En effet (annexe C) :

$$N_d(E_F) + \Delta N_c(E_F) = \Delta N(E_F) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \ln t(E_F) \quad (14)$$

En utilisant l'expression de t donnée par l'équation (7) et en dérivant par rapport à E_d l'on obtient :

$$\frac{d}{dE_d} \Delta N(E_F) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{d}{dE_d} \ln \left(\frac{1}{z - E_d - \sigma(z)} \right) \quad \text{avec } z = E_F + i\varepsilon \quad (15)$$

soit,

$$\frac{d}{dE_d} \Delta N(E_F) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\frac{-1}{z - E_d - \sigma(z)} \right) = -n_d(E_F). \quad (16)$$

Theoretical Study of the Electronic Structure in Quasicrystalline Materials

Quasicrystals are ordered material which present a long range orientational order but no translational order. Their electronic properties are spectacular. For instance, the AlPdRe phase exhibit a semiconductor like resistivity ($> 10 \Omega \cdot \text{cm}$ at 4 K). However, the density of states at the Fermi level is around one tenth of the one of pure aluminium.

Ab-initio calculations of the electronic structure in several inter-metallic aluminium based alloys and approximants of Quasicrystals are presented. The calculated density of states exhibit the following characteristics : a well pronounced pseudogap at the Fermi level (as expected for Hume-Rothery Alloys) ; a spiky structure. The consequences of the spiky structure on transport properties are analysed.

The role of transition metals is studied by a generalised virtual bound state model taking the structural properties of the alloys into account. We present an explanation of the effective negative valence which is usually mentioned in inter-metallic alloys. Moreover, beside the Hume-Rothery Alloy effect, we show that the transition metal atoms help in reducing the density of states at the Fermi level.

Within the multiple scattering theory, the role of the local atomic order on the localisation of the electrons in Quasicrystals is modeled considering atomic clusters embedded in a metallic matrix. This model leads to "cluster virtual bound states". This is consistent with the spiky structure of the density of states determined from ab-initio technique and the notion of critical states which is characteristic of the electronic spectrum of quasiperiodic tiling. However, we show that the cluster stability which mainly results from pair interactions is not due to this localisation. This point is consistent with the usual picture for which Quasicrystals are Hume-Rothery alloys.

Résumé :

Les Quasicristaux sont des solides ordonnés présentant une cohérence orientationnelle à longue distance sans périodicité de translation. Leurs propriétés électroniques sont spectaculaires. Par exemple, la phase AlPdRe présente une résistivité de semi-conducteur ($> 10 \Omega \cdot \text{cm}$ à 4 K), bien que sa densité d'états au niveau de Fermi soit environ 1/10 de celle de l'aluminium pur.

Une étude numérique de plusieurs alliages intermétalliques à base d'aluminium et d'approximants réalistes de Quasicristaux a permis de dégager deux caractéristiques essentielles de leur structure électronique : un creusement important de la densité d'états au niveau de Fermi par rapport aux électrons libres, ce qui est attendu pour les alliages de Hume-Rothery, et une structure très piquée dans la densité d'états. Cette dernière propriété, spécifique des Quasicristaux, a été corrélée avec les propriétés de transport électroniques.

Le rôle des métaux de transition a été étudié par une généralisation du modèle de l'état lié virtuel en tenant compte de la spécificité de ces alliages. Nous présentons, entre autre, une explication de la valence négative apparente des métaux de transition qui est évoquée depuis longtemps dans les intermétalliques. En outre, cette étude montre que les métaux de transition jouent un rôle important dans le creusement de la densité d'états au niveau de Fermi.

Dans le cadre de la théorie de la diffusion, nous analysons le rôle de l'ordre atomique local sur la localisation des électrons. Cette étude, qui considère un agrégat atomique dans une matrice métallique, montre l'existence "d'états liés virtuels d'agrégats" qui peuvent expliquer la structure piquée de la densité d'états et sont cohérents avec la notion d'états critiques généralement considérés pour décrire le spectre électronique des pavages quasipériodiques. Cependant, la stabilité des agrégats n'est pas due à cette localisation car leur énergie structurale est la somme d'interactions de paires. Cela renforce l'image des Quasicristaux comme des alliages de Hume-Rothery.

Mots clés :

Quasicristaux

Alliages de Hume-Rothery

Métaux de transition

Calcul L.M.T.O. de la structure de bandes

Densité d'états électronique

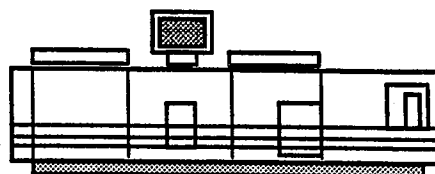
Transport électronique

Localisation électronique

Energie de cohésion



Grenoble, juillet 1996



Imprimé sur "Xerox 5090",
au Service Reprographie du CNRS de Grenoble.