



HAL
open science

Z-modules et alliages intermétalliques

Abdullah Sirindil

► **To cite this version:**

Abdullah Sirindil. Z-modules et alliages intermétalliques. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066484 . tel-01803340

HAL Id: tel-01803340

<https://theses.hal.science/tel-01803340>

Submitted on 30 May 2018

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 DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité :

Science des matériaux

ED 388 : École doctorale de Chimie physique et chimie analytique de
Paris Centre

Présentée par

Abdullah SIRINDIL

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE
CURIE**

Titre de la thèse :

Z-modules et alliages intermétalliques

présentée et soutenue publiquement le 21 décembre 2017

devant le jury composé de :

M. Joel BONNEVILLE	Professeur, Pprime, Université de Poitiers	Rapporteur
M. Emmanuel BOUZY	Professeur, LEM3, Université de Lorraine	Examineur
M. Bernard CAPELLE	Professeur, IMPMC, UPMC	Président
M. Denis GRATIAS	Directeur de recherche émérite, Chimie ParisTech	Invité
Mme. Anuradha JAGANNATHAN	Professeur, LPS, Université Paris-Sud XI	Rapporteur
M. Philippe VERMAUT	Maître de Conférences, UPMC	Directeur de thèse

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été réalisés en collaboration avec plusieurs équipes : le laboratoire de métallurgie structurale (MS) à Chimie Paris, le laboratoire de métaux et céramiques à microstructures contrôlés (MCMC) à l'ICMPE (Thiais) et au Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) à Toulouse.

Tout d'abord, je souhaite remercier Bernard Capelle, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je suis très reconnaissant à Anuradha Jagannathan et Joel Bonneville d'avoir accepté d'en être les rapporteurs. Je souhaite également remercier Emmanuel Bouzy d'avoir participé aux jury en tant qu'examinateur. Je remercie tous les membres du jury pour les échanges, les discussions très enrichissantes pour moi que l'on a eu sur mes travaux de recherche.

Bien sûr, mes remerciements vont à Denis Gratias qui m'a encadré depuis mon stage de fin d'études jusqu'à la fin de la thèse. Je te remercie de m'avoir accueilli, pris sous tes ailes, pour la confiance que tu as fais preuve à mon égard. Merci pour ta disponibilité à tous moments, les jours passés à m'expliquer la cristallographie de base et jusqu'au fond des choses mais pas que de la cristallographie... Je te remercie pour ta gentillesse, ta patience, ta bonne humeur, le temps consacré pour moi pendant ces années. Denis tu m'a apporté beaucoup tant scientifiquement qu'humainement pour la suite de ma vie. Les mots ne sont pas suffisants pour décrire ma gratitude envers toi. C'était un plaisir pour moi d'être ton étudiant. Je te remercie du fond de mon coeur "Mon Père Scientifique". Je souhaite remercier de même son épouse Marianne Quiquandon pour ses conseils tout au long du projet. Merci pour ta gentillesse, ton côté humain protecteur. C'est avec joie que j'ai travaillé avec toi. Merci de m'avoir encadré toutes ces années et surtout pour toutes les corrections faites sur le manuscrit. Mes mots ne sauront suffisant pour te remercier "Merci pour tout".

Je voudrais adresser mes remerciements à Philippe Vermaut pour ses explications tant sur le plan théorique que sur le plan pratique sur la microscopie électronique. Merci aussi pour nous avoir mentionné l'article de Bendersky et al. sur le PdZr qui nous a permis d'élucider le problème des tâches de diffraction supplémentaires observées au MET dans le NiZr. Merci pour tes conseils, ta générosité, mais également pour les clichés EBSD et le MET pendant qu'il marchait...

Je tiens à remercier particulièrement Loïc Perrière pour sa collaboration tout au long de ce projet. Je te remercie pour ta sympathie, le temps consacré pour élaborer par différentes techniques les trentaines d'alliages et m'aider à faire quelques manipulations de caractérisation. C'était une forte expérience d'être à tes côtés lors des élaborations, tes explications sur le creuset, les fours et bien d'autres manipulations. Merci pour ces beaux alliages, je

Remerciements

me faisais un plaisir à venir à Thiais pour faire de l'élaboration. Les résultats présentés sont le fruit d'un travail d'élaboration de grande qualité.

Mes remerciements vont ensuite à Frédéric Mompiau pour son accueil au CEMES à Toulouse. Merci pour ta gentillesse, le temps passé avec moi pendant mes séjours pour essayer de trouver les bonnes solutions, les bonnes méthodes d'amincissement pour les lames minces. Je te remercie aussi pour les heures passées avec moi à chercher les bonnes conditions, les belles images au microscope électronique à haute résolution. Mise à part ton travail scientifique de qualité, je te remercie pour tes qualités humaines qui m'ont fait me sentir comme chez moi à Toulouse assez rapidement.

Mes remerciements les plus chaleureuses à Sylvie Lartigue pour tous les jours passés devant le microscope dans le noir à vérifier les amincissements des dizaines de lame, essayer de trouver les bons plans, les zones intéressantes à analyser. Merci pour toutes tes explications sur le microscope, les projections stéréographiques..., les exercices que tu m'as fait faire pour que je comprenne mieux le fonctionnement du MET. Je te remercie pour ces belles images de MET et HREM pour le projet. Je suis très reconnaissant pour ta gentillesse, ta sympathie, c'était un réel plaisir de travailler avec une spécialiste en microscopie.

Pour continuer mes remerciements aux microscopistes ; je souhaite adresser mes remerciements à Gilles Patriarche qui s'est rapidement intéressé au sujet et qui nous a fait des images STEM-HAADF d'une qualité extraordinaire en seulement une journée, le 5 octobre 2017.... Merci d'avoir accepté de nous accueillir au C2N et merci pour ces magnifiques images HAADF.

Je remercie toutes les personnes avec lesquelles j'ai eu la chance de travailler. J'en profite pour dire quelques mots pour Julie Bourgon qui m'a aidé, m'a expliqué les différentes méthodes d'amincissement, m'a donné des petites astuces pour coller des lames. Merci aussi lors des bugs sur le microscope pour venir à mon secours, m'aider à résoudre les problèmes. Je te remercie pour tous, ton aide et ta bonne humeur.

Mes remerciements à Jean-Philippe Couzinié pour son aide, ses conseils et surtout pour son accueil toujours avec le sourire pendant ces années. Merci également pour la manipulation in-situ au MET qui nous a permis de mettre en évidence la transformation de phase.

Je remercie également Ivan Cotreuil pour l'organisation des séances de foot qui est l'une de mes passions. Merci pour tes blagues, ta bonne humeur, mais également de ton aide pour la microscopie optique. Merci à tous les joueurs de foot pour cette belle ambiance.

Je souhaite remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai partagé mon bureau ou encore mes voisins de bureau; merci à tous les doctorants Guillaume, Thomas, Yolaine Maxime, Régis et Alexander pour cette ambiance que vous apportez dans l'équipe. Merci pour toutes les discussions que nous avons eues sur tout et n'importe qui me permettaient de me distraire en me changeant les idées. Vous êtes les prochains docteurs, je vous souhaite une bonne réussite. Bon courage les amis.

Je continue avec les personnes que j'ai connu lorsqu'ils étaient doctorants, mais qui sont partis vers divers horizons après leurs soutenance. Stéphanie merci pour ton organisation quasi-maternelle du laboratoire, les repas et les jeux (le Père Noël secret...) pendant ces moments. Tu fais tout cela à merveille. Je remercie également Lola pour tous les échanges que nous avons eus pendant ces années. Tu n'es pas partie très loin après ta thèse en venant à Chimie-Paris en tant que post-doctorante dans le même bureau avant de t'envoler bientôt pour de lointains horizons.

Je te remercie Laurence pour ta gentillesse et ton aide pour me faire soigner les dents par les meilleurs spécialistes. Je te remercie également pour toutes les organisations au laboratoire. Je remercie également Richard pour l'ambiance magnifique que tu apportes au labo avec tes blagues et tu es l'une des seules personnes au labo MS avec lequel je partageais notre passion commune "le foot". Merci pour tous ces échanges très bénéfiques pour moi. Je remercie également Fan pour ton éternelle disponibilité lorsque j'avais besoin d'un coup de main.

Mon cher ami Julien, c'est avec plaisir que j'ai partagé toutes ces années depuis le master avec toi. C'était avec joie et bonne humeur grâce à toi que je me suis fait plaisir à préparer pendant des semaines, les week-end, nos cours pour le monitorat. Mon ami, à chaque fois j'avais à me plaindre, c'est vers toi que je me suis tourné, merci de m'avoir écouté, soutenu, conseillé. Tu es une des personnes qui me comprend le mieux. Je n'oublierais jamais les moments que nous avons passé ensemble, les moments où tu stressais et j'essayais de te reconforter alors que j'étais comme toi "hahaha". J'ai tellement de choses à dire pour toi, les pages ne seront pas suffisantes. J'en profite pour remercier ta compagne Anaïs pour son aide, son accueil dans son labo pour que l'on puisse travailler tranquillement et surtout son aide le jour de la soutenance.

Je remercie les membres des deux équipes MS et MCMC pour cette ambiance magnifique. grâce à eux, c'était toujours avec plaisir que je venais au labo. Je remercie les directeurs d'équipe Ivan Guillot (MCMC) et Frédéric Prima (MS) pour leur accueil au sein de leurs laboratoires. Ils ont tous mis en oeuvre pour que ce travail se passe dans les meilleures conditions.

Je tiens à remercier également nos collaborateurs allemands pour nous avoir fournis des lames pré-amincies, bien orientées avec lesquels on a pu faire des clichés HAADF magnifiques.

Pour terminer, je souhaite remercier tous mes amis au-delà de la sphère professionnelle, Mehmet, Lamine, Ahmet qui sont venus me soutenir, m'écouter. J'en profite pour remercier aussi mes deux colocataires depuis des années Onder et Sahin qui m'ont supporté, m'ont encouragé en toute situation. Merci pour tous les moments de délire, de partage que nous avons eu pendant ces années qui ont passé si vite.

Je voudrais dire quelques mots à mes amis d'enfance Yunus et Fatih que je connais depuis le lycée. On a pas mal déliré, rigolé ensemble, nous avons passés des moments inoubliables. Vous êtes des personnes chères tant pour votre caractère que votre amitié sans faille.

Remerciements

Mon cher "frère" Ozkan je te remercie pour tout; en particulier d'avoir fait le déplacement jusqu'à Paris pour assister à ma soutenance. C'est avec très grand plaisir que j'ai partagé des moments de folies avec toi. Je n'oublierais jamais les vacances aux Etats-Unis passé avec la team. Merci pour ta gentillesse, ta générosité, ta présence de tous les instants. Merci pour tes valeurs humaines.

Arrivé à la phase des remerciements pour les personnes qui me sont très chères, les membres de ma famille. Mes parents, vous m'avez offert votre soutien et une confiance sans faille depuis ma plus tendre enfance. C'est pourquoi, je profite de cette thèse pour vous dire merci pour tout, vous avez un grande part dans la personne que je suis aujourd'hui. Je vous aime Maman et Papa. Mes frères : Muhammed merci pour ton soutien, ta présence tous les jours à mes côtés, Adem qui m'a fais la surprise de faire le déplacement depuis la Turquie pour venir juste pour ma soutenance, m'écouter me soutenir merci à toi et le petit bro Fatih merci pour la vidéo qui a été un des moments les plus forts de ma soutenance. Je vous remercie tous les trois, les mots ne sont pas suffisants pour décrire mes sentiments envers vous, je vous adore. Mes belle soeurs ou soeurs Behice et Kubra merci pour vos encouragements, vos soutiens, vos blagues merci pour ces moments magnifiques. Mes neveux et nièces Berra, Enes, Esila, Hamza et Akif, je vous adore tout simplement. Et un dernier mots a mes cousins Ali Dayi, Hanifi, Ferhat, Osman, Halil, Mucahit, Mustafa, Faruk, Furkan, Emirhan.... cousines Mecburiye, Nezafet, Kubra, Ayse, Meryem Yenge, tous les membres de la famille, je vous remercie pour tout. Je suis très fier d'avoir une famille comme vous, toujours là à mes côtés !

Tables des matières

Remerciements	i
1. Préface	1
2. Introduction	1
3. Quasicristaux et Z-modules	3
3.1. Introduction	3
3.2. La quasicristallographie	4
3.2.1. La méthode de coupe	4
3.2.2. Exemple simple $2D \rightarrow 1D$	6
3.3. Les structures icosaédriques	7
3.3.1. Amas atomiques possibles engendrés par les nœuds du Z- module icosaédrique	8
3.3.2. Amas de Mackay	13
3.3.3. Amas de Bergman	18
3.3.4. Amas de Tsai	19
3.3.5. Adéquation entre amas atomiques et Z-modules	20
3.4. Etude de la phase $\text{Sc}_{81}\text{Ru}_{19}$ ($\text{Sc}_{57}\text{Ru}_{13}$)	20
3.5. Conclusion	27
4. Les défauts de module	29
4.1. Introduction	29
4.2. Description N -D des alliages à bases de Z-module	31
4.2.1. Rang du Z-module	31
4.2.2. La méthode de coupe.	34
4.2.3. La méthode de cisaillement perpendiculaire	35
4.2.4. Surfaces atomiques	35
4.3. Généralisation des défauts de Z-module	37
4.3.1. Exemples explicites	40
4.3.2. Macles de Z-module	43
4.3.3. Défauts de translation	45
4.3.4. Dislocation de Z-module	46
4.4. Conclusion	55

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr	57
5.1. La phase NiZr orthorhombique	57
5.1.1. Elaboration	58
5.1.2. Analyse structurale des alliages (Ni,Zr)	61
5.2. Revisiter la description cristallographique de la phase NiZr	70
5.2.1. Description à 5D	70
5.2.2. Cisaillement selon \mathbf{E}_\perp	74
5.2.3. La structure NiZr dans \mathbf{E}_\perp	75
5.3. Les défauts de module dans le NiZr	75
5.3.1. Les macles	76
5.3.2. Observations des macles par microscopie électronique	80
5.3.3. Les défauts de translation	86
5.3.4. Micromaclage	88
5.3.5. Conclusion	89
6. Conclusions et perspectives	93
A. Formalisme	101
A.1. La périodicité cristalline	101
A.2. La presque-périodicité	102
A.2.1. Les fonctions quasipériodiques	103
A.3. Notion de module	104
A.3.1. Définition	104
A.4. Projecteurs	105
A.5. Groupes de symétrie	109
B. Géométrie des phases icosaédriques	111
B.1. Symétrie icosaédrique et géométrie 6D	111
B.1.1. Quasi-dilatation	114
B.2. Réseaux et indexation	115
C. La méthode du cisaillement perpendiculaire	125
D. Maclage de la structure de Dürer	129
D.0.1. La structure de Dürer	129
D.0.2. Les symétries cachées de la structure de Dürer	129
D.0.3. Opération de macle	132
D.1. Au-delà de la structure de Dürer	133
E. Technique d'élaboration et de caractérisation	139
E.1. Techniques d'élaboration	139
E.1.1. La fusion en semi-lévitacion	139
E.1.2. La fusion de zone	140
E.1.3. La trempe rapide	140

E.1.4. La fusion au four à arc	141
E.1.5. La fusion électrostatique	142
E.2. Techniques de préparation	143
E.2.1. Technique d'amincissement des lames minces	145
E.3. Techniques de caractérisation	147
E.3.1. Diffraction aux rayons X	147
E.3.2. Microscopie optique	148
E.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	149
E.3.4. Microscopie électronique à transmission (MET)	150
F. La phase NiZr monoclinique	155
F.1. La transformation monoclinique	155

1. Préface

Observés pour la première fois le 8 avril 1982 par Daniel Shechtman, enseignant au Technion (Haïfa, Israël), les quasicristaux ont marqué l'histoire de la cristallographie moderne.

En séjour au National Bureau of Standard (NBS, aujourd'hui NIST) de Gaithersburg (Maryland), Shechtman travaillait sur les propriétés mécaniques des nuances d'alliages d'aluminium faiblement alliés avec des métaux de transition (Cr, Mn, Fe, Co et Ni) élaborés par solidification rapide sur roue. Il s'agissait d'un contrat DARPA de recherche appliquée avec pour objectif l'optimisation des propriétés mécaniques des feuilles d'aluminium par substitution d'une partie des sites aluminium par des atomes de métaux de transition dont l'effet attendu était de freiner les mouvements des dislocations.

Le travail était de caractériser par microscopie électronique les morphologies des alliages rapidement solidifiés pour vérifier l'homogénéité des grains et l'absence de précipitation avant d'effectuer les tests de résistance mécanique. En examinant un alliage Al_6Mn rapidement solidifié, le chercheur observa des précipités dendritiques très contrastés (voir figure 1.1) qu'il attribua à l'apparition d'une nouvelle phase cristalline.

Il eut la surprise de trouver une figure (voir figure 1.2) de diffraction exceptionnelle avec des tâches de diffraction fines et bien résolues dans l'espace réciproque, mais distribuées selon une symétrie icosaédrique, totalement inattendue et paradoxale puisqu'une structure cristalline ne peut présenter de symétries quinaires. Or là, il observait une figure de diffraction magnifiquement cohérente construite à partir d'une homothétie d'échelle le nombre d'or $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 \approx 1.6180339$ sur un pentagone régulier. Ce résultat paradoxal le laissa stupéfait et l'énigme ne fut résolue que deux ans plus tard.

Il présenta quelques uns de ses clichés à des personnalités scientifiques qui, la plupart, restèrent dubitatives. Plusieurs proposèrent d'expliquer cet effet pentagonal par un heureux effet de *maclage multiple*. L'examen attentif de la figure de diffraction montre que cette hypothèse ne tient pas : le maclage multiple a pour conséquence que le diagramme de diffraction est une superposition des diagrammes associés à chacun des cristallites. On devrait donc observer des directions où les réflexions sont alignées à partir du centre, également espacées les unes des autres comme dans les cristaux, ce qui n'est pas le cas : la seule échelle révélée par le diagramme est une homothétie du facteur τ . Les réflexions s'alignent à partir du centre selon la séquence $1, \tau, \tau^2, \tau^3 \dots$ et non $1, 2, 3 \dots$.

Sur le plan expérimental, les tentatives faites par Shechtman au microscope élec-

1. Préface

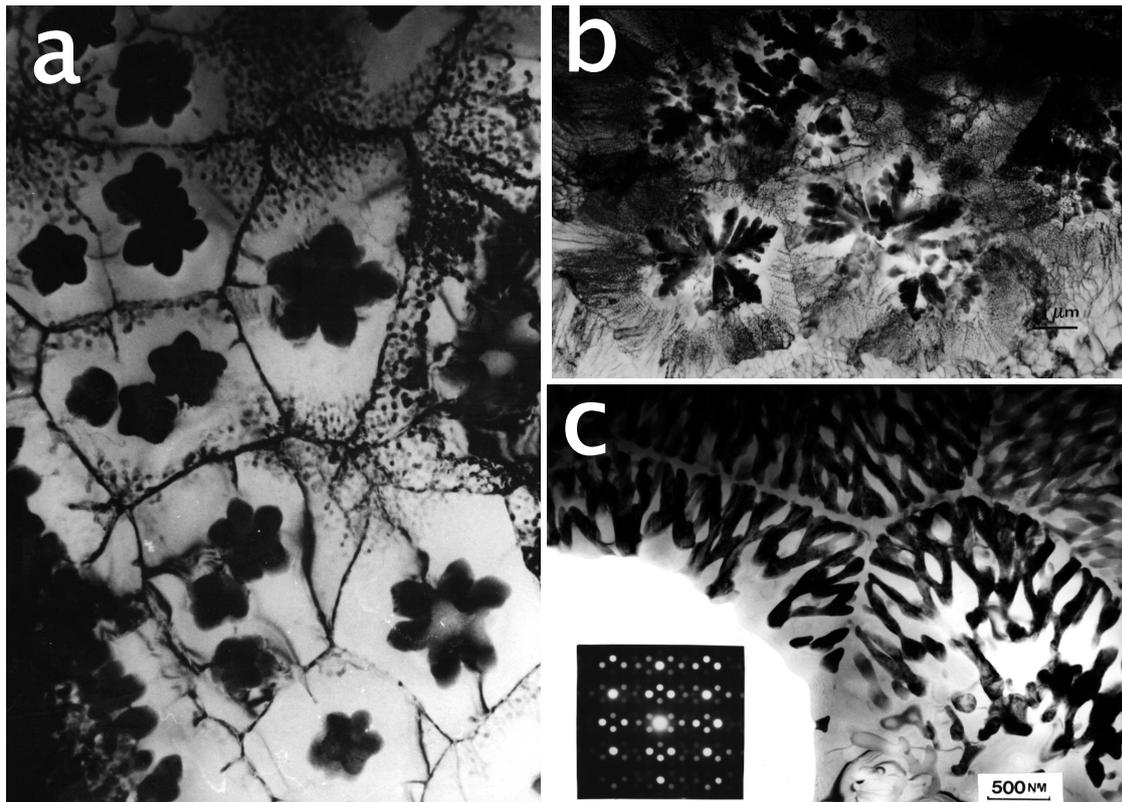


Figure 1.1.: *Micrographies de microscopie électronique en transmission de paillettes de l'alliage Al_6Mn rapidement solidifié. On voit de nombreux précipités d'une phase dendritique très contrastée présentant en (a) des formes globalement pentagonales. On y voit aussi des symétries ternaires (b) et binaires (c) révélées par des diagrammes de diffraction très inusuels (voir encadré de la figure c) réminiscents des phases incommensurables (clichés de Richard Portier, 1984).*

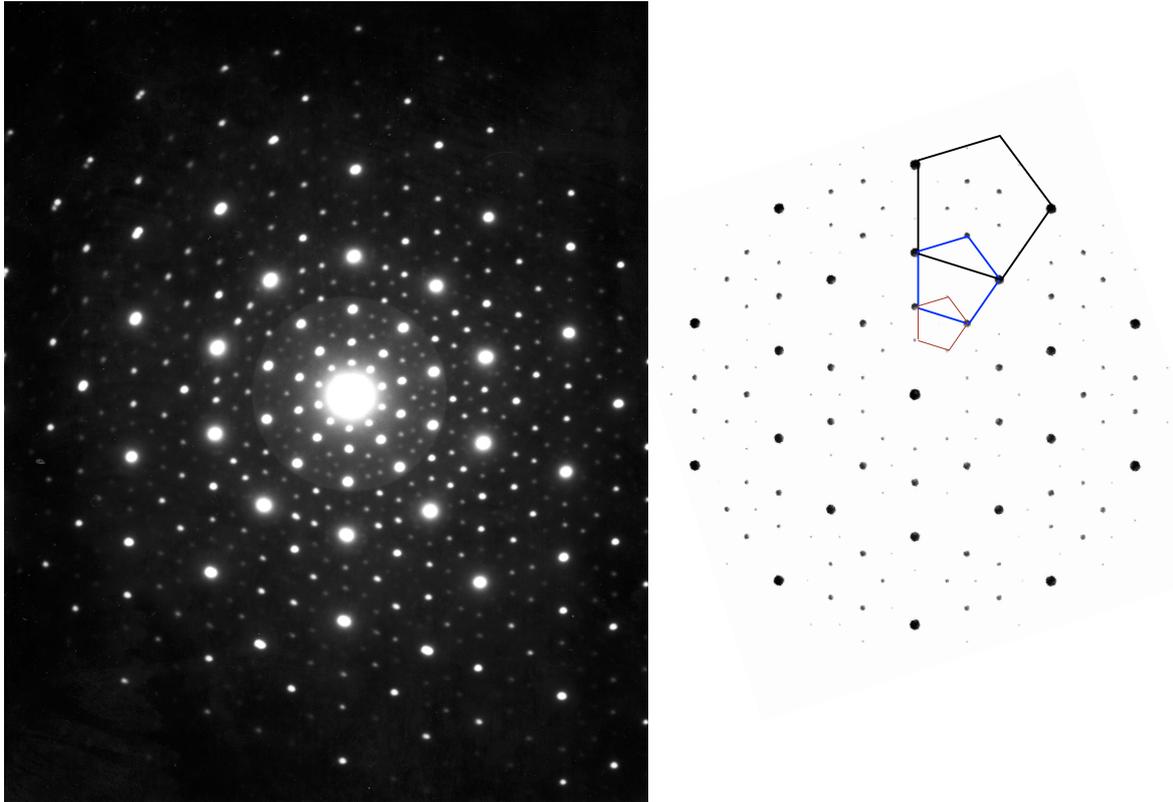


Figure 1.2.: *Diagramme de diffraction électronique correspondant à la figure 1.1. On y voit des spots fins témoins d'une diffraction cohérente comme celle des cristaux mais de symétrie quinaire incompatible avec les symétries cristallines autorisées. La figure montre un ordre parfait construit sur une homothétie de rapport le nombre d'or, $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 = 1.6180339$ ($AlMnSi$, Cliché de Jacqueline Devaud-Rzpeski, 1987)*

tronique en imagerie de fond noir, pour séparer les individus de macles les uns des autres furent vaines : il ne pouvait pas s'agir de maillage.

Après deux ans de tâtonnements, Shechtman montra ses résultats à Ilan Blech, professeur au Technion (Haifa, Israël). Celui-ci s'intéressa rapidement au sujet en imaginant une structure amorphe, mais suffisamment ordonnée pour engendrer des maxima de diffraction bien localisés. Il imagina une distribution au hasard d'icosaèdres tous parallèles et connectés les uns aux autres par une arête commune. Cette distribution – dont on verra plus tard qu'elle est une décoration d'un \mathbb{Z} -module – conduisait par calcul à des diagrammes de diffraction en accord qualitatif avec l'expérience.

Peu de temps après, les deux chercheurs rédigèrent un article à l'été 1984 soumis au *Journal of Applied Physics* sur cette découverte, mais leur article fut refusé au motif surprenant qu'il n'était pas suffisamment intéressant pour les physiciens (sic).

1. Préface

Il sera finalement publié un an plus tard [Shechtman et Blech 1985].

Cette même année, J. W. Cahn, senior scientist à l'Institut de Métallurgie du NBS (aujourd'hui NIST) où travaillait Shechtman, organisait un séminaire longue durée (6 mois) à l'UC-Santa Barbara *sciences des matériaux et physique théorique*. Shechtman lui ayant soumis son article avec Ilan Blech juste avant son départ mi-Août pour Santa Barbara, John Cahn va présenter ces résultats étonnants dès son arrivée au séminaire.

Cette discussion fascina un jeune chercheur de l'assemblée, l'un de ses invités, Denis Gratias qui se proposa alors d'examiner ce problème de symétrie en particulier comment des objets non périodiques pourraient présenter des pics de diffraction de Bragg. Assez rapidement, guidé par sa connaissance des phases incommensurables, D. Gratias conclut qu'il est en effet possible d'avoir des diffractions au sens de Bragg sans périodicité pourvu que l'objet diffractant soit *presque-périodique*.

De retour précipité au NBS, Cahn, Shechtman et Gratias rédigent un nouvel article, principalement sous la plume de Cahn, où la découverte est mise en perspective par rapport au problème de l'ordre et de la diffraction. Cet article signé de D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J. W. Cahn [Shechtman *et al.* 1984], envoyé le 2 octobre à la Physical Review Letters est immédiatement accepté et signe à sa parution en novembre, le début de la recherche mondiale sur les *quasicristaux*, terme qui sera introduit par D. Levine et P. J. Steinhardt [Levine et Steinhardt 1984], peu de temps après et dans la même revue, pour désigner cette nouvelle phase quasipériodique.

Finalement, la première image de haute résolution qui montre l'arrangement quasipériodique jusqu'à l'échelle atomique est obtenue par Richard Portier en Janvier 1985 au CECM-Vitry (voir figure 1.3) prouvant expérimentalement l'existence d'un nouvel ordre non périodique dans les solides. Ce travail et le formalisme permettant de calculer les images haute résolution de microscopie électronique en théorie dynamique seront publiés la même année par M. Cornier *et al.* [Cornier *et al.* 1985].

Par un heureux hasard, Louis Michel (physicien théoricien, Professeur à l'IHES) et Marjorie Senechal (Professeur de Mathématiques au fameux Smith College dans les environs de Boston), tous deux collègues proches de Denis Gratias, organisent en Janvier 1985 un atelier de cristallographie mathématique à l'Institut des Hautes Etudes Scientifiques de Bures/Yvette. Louis Michel au courant de cette découverte invite les auteurs à participer à cet atelier. Denis Gratias y présente les observations de Shechtman en discutant plus particulièrement la notion de presque-périodicité. Il s'en suit une longue discussion sur les nombreux points mathématiques encore non élucidés à l'occasion de laquelle André Katz et Michel Duneau présentent la méthode dite de coupe et projection qui fait appel à des descriptions dans des espaces de dimension supérieure à 3 et qui est devenue la base de la *quasicristallographie* [Duneau et Katz 1985].

En 2011, Daniel Shechtman s'est vu attribuer le prix Nobel de chimie pour la découverte des quasicristaux.

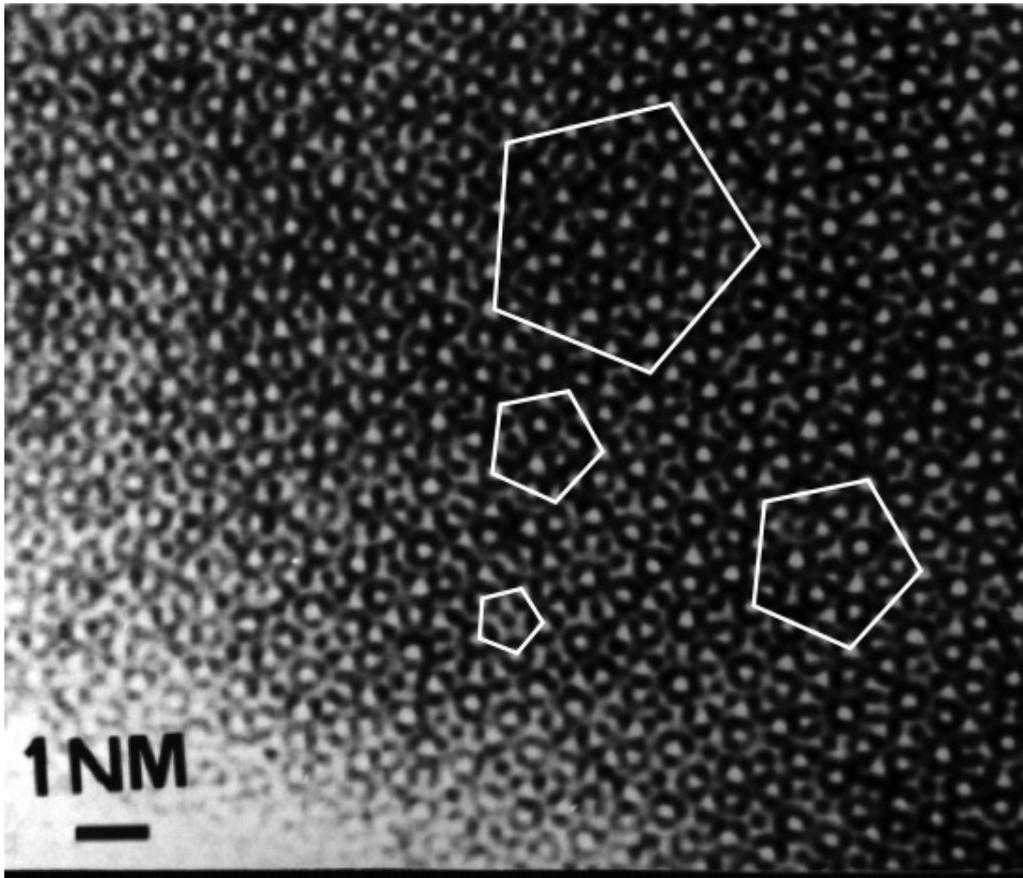


Figure 1.3.: Micrographie électronique à haute résolution effectuée par R. Portier en Février 1985 au CECM-Vitry

2. Introduction

Basé sur les recherches menées depuis plus 30 ans sur les quasicristaux et la description N -dimensionnelle nécessaire pour décrire ces structures, le présent travail de thèse se propose de profiter de la description cristallographique à N -dimensions pour rediscuter les structures des alliages métalliques périodiques dont les atomes sont situés sur un sous-ensemble ordonné d'un \mathbb{Z} -module.

La notion de \mathbb{Z} -module apparait explicitement pour la première fois sous la plume d' Aloysoi Janner et Ted Janssen [Janner et Janssen 1977] sous le terme de *Fourier module* pour désigner l'ensemble des réflexions de l'espace réciproque indexables par un jeu de plus de trois coefficients entiers de phases incommensurables étudiées par le groupe de P. de Wolff [Brouns *et al.* 1964] [de Wolff *et al.* 1981] :

$$\boxed{\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^* + m\vec{q} \quad h, k, \ell, m \in \mathbb{Z}} \quad (2.1)$$

Du point de vue mathématique, l'ensemble des vecteurs \vec{K} de la forme (2.1) est un \mathbb{Z} -module, *projection* dans l'espace réciproque d'un réseau se développant dans un espace (réciproque) de dimension supérieure à 3, ici 4. Par construction de Fourier inverse, on en déduit que la structure dans l'espace direct est la *coupe* d'un objet périodique à 4 dimensions et dont les périodes sont orientées de façon irrationnelle par rapport à l'espace physique 3D.

Dans ce mémoire, notre idée directrice a été de prendre la démarche inverse de celle suivie par Janner et Janssen (voir, par exemple, [Janssen et Janner 2014]) en nous intéressant à des structures périodiques particulières où, cette fois, ce sont les positions atomiques – donc dans l'espace direct – qui se distribuent sur une fraction d'un \mathbb{Z} -module et non les réflexions de diffraction qui se répartissent, elles, sur un réseau réciproque périodique usuel.

Ces structures particulières sont pour la plupart constituées de motifs qui possèdent des symétries locales incompatibles avec la périodicité, par exemple des motifs icosaédriques dans une structure cubique comme certains formes cristallines de fullérènes. C'est aussi le cas des très nombreuses phases approximantes des quasicristaux. Toutes possèdent la propriété remarquable commune de présenter des symétries locales cachées qui se révèlent lorsque décrites dans l'espace de dimension $N > 3$ où se développe le réseau N -D dont le module est la projection.

Le chapitre 1 discute la pertinence de la notion de \mathbb{Z} -module dans l'espace direct pour décrire les amas usuels rencontrés dans les quasicristaux icosaédriques et dans leurs phases approximantes. On verra en particulier ce phénomène remarquable que les motifs icosaédriques s'appuient sur le même \mathbb{Z} -module que les vecteurs de la

2. Introduction

maille unité et l'excellente adéquation entre les positions de Wyckoff réelles et celles attendues à partir de la projection du réseau 6-D en particulier concernant l'amas atomique de Mackay [Mackay 1962]. Ce chapitre a été l'objet d'une publication dans Structural Chemistry [Sirindil *et al.* 2017a].

Le chapitre 2 constitue l'ossature théorique de notre travail. On y expose en détail les techniques géométriques qui permettent de plonger une structure dans un espace N -D de dimension N supérieure à celle de l'espace physique. Le chapitre est illustré par deux exemples simples 2-D qui permettent de comprendre aisément la démarche. Il s'agit connaissant la structure, de déterminer le rang N du \mathbb{Z} -module sur lequel elle repose, puis de la remonter dans l'espace de dimension N . Nous verrons qu'alors de nouvelles symétries apparaissent issues du \mathbb{Z} -module, qui sont brisées lors du cisaillement dans l'espace perpendiculaire nécessaire pour engendrer la structure périodique par coupe. Cette brisure de symétrie induit de possibles nouveaux défauts qui conservent le \mathbb{Z} -module mais pas la structure initiale, parmi lesquels des macles, des défauts de translation et des dislocations qui nous appelons *dislocations de module* dont certaines très particulières n'engendrent aucune déformation et sont appelés des *dislocations scalaires*. L'ensemble de ce chapitre a fait l'objet d'un article publié dans Acta Cryst. A dans la rubrique *Advanced* [Sirindil *et al.* 2017b].

Le chapitre 3 regroupe les résultats expérimentaux de la recherche concrète de défaut de module dans la phase orthorhombique NiZr stœchiométrique dont les atomes et la maille s'appuient sur le \mathbb{Z} -module engendré par les vecteurs sommets du pentagone régulier. Nous verrons en particulier grâce à des images de microscopie électronique très haute résolution HREM et HAADF, la parfaite adéquation entre les macles et micromacles quinaires attendues à partir de notre analyse et celles effectivement observées. Un article sur l'étude des défauts dans NiZr est en fin de rédaction à la date d'achèvement du présent manuscrit.

Les grandes lignes du travail sont finalement résumées dans un court chapitre de conclusion qui propose en outre quelques perspectives de recherche dans cette veine des défauts de module.

Enfin, pour aérer au mieux l'écriture et faciliter la lecture sans distraire l'attention, nous avons renvoyé dans six appendices les aspects un peu techniques et complémentaires, marginaux par rapport au fil principal du propos.

3. Quasicristaux et \mathbb{Z} -modules

Ce chapitre introductif donne une définition mathématique du \mathbb{Z} -module permettant ainsi de situer le fil conducteur de notre étude.

Une première partie rappelle brièvement les outils essentiels de la quasicristallographie.

Dans une deuxième partie, nous présentons les méthodes de description des structures icosaédriques puis analysons quels amas atomiques possibles peuvent être engendrés par le \mathbb{Z} -module.

Dans une troisième partie, nous discutons la construction dans le grand espace des amas atomiques proposés par Mackay, Bergman et Tsai.

Finalement nous discutons en fin de chapitre de la phase $Sc_{81}Ru_{19}$ un approximant que nous avons synthétisé dans le cadre de notre étude afin de voir la pertinence d'utiliser un \mathbb{Z} -module pour décrire les positions des atomes des structures approximantes.

3.1. Introduction

La propriété fondamentale des diagrammes de diffraction de Shechtman est de présenter un ensemble *essentiellement discret*¹ de pics de diffractions de Bragg présentant une symétrie globale d'ordre 5, non-cristallographique. Le caractère *essentiellement discret* du diagramme de diffraction permet d'identifier chaque pic observé de façon unique et non ambiguë et de l'indexer par un jeu de $N = 6$ indices entiers (voir par exemple [Elser 1985, Cahn *et al.* 1986] et la figure 1.2) :

$$\vec{Q} = \sum_i^N n_i \vec{q}_i, \quad n_i \in \mathbb{Z} \tag{3.1}$$

où les N vecteurs q_i forment la base de cet ensemble appelé un \mathbb{Z} -module, extension naturelle de celle de réseau (ici réciproque), discuté dans l'Appendice A-1, notion introduite par A. Janner et T. Janssen [Janner et Janssen 1977] pour caractériser les spectres de Fourier des phases incommensurables.

Pour l'utilisation que nous en ferons au cours de ce travail, un \mathbb{Z} -module peut être défini comme la projection dans l'espace physique de dimension $d < N$, d'un réseau

¹Ensemble dense de pics tels que, pour tout seuil positif non nul, les pics dont l'intensité est supérieure à ce seuil, forment un ensemble discret.

3. Quasicristaux et \mathbb{Z} -modules

Λ d'un espace de dimension N , selon une orientation irrationnelle de Λ . Le nombre N est le rang du \mathbb{Z} -module.

Du point de vue pratique, ce rang N est donné par le nombre de vecteurs \vec{q}_i arithmétiquement indépendants qui permettent d'indexer toutes les réflexions de façon univoque par un seul N -uplet d'indices entiers. Ainsi, l'ensemble des réflexions présentées sur la figure 1.2 se répartissent sur un \mathbb{Z} -module de rang 6, symétrie de l'icosaèdre, car chaque réflexion peut être repérée par un jeu de 6 indices entiers le long des 6 vecteurs quinaires de l'icosaèdre.

3.2. La quasicristallographie

Reconnaître que les spots de diffraction du quasicristal de la figure 1.2 se distribuent sur la *projection* des nœuds d'un réseau (réciproque) hypercubique de dimension 6 revient à stipuler que la structure atomique dans l'espace direct est descriptible comme une *coupe* d'un objet périodique fictif hypercubique dans l'espace euclidien \mathbf{R}^N de dimension $N = 6$. Désignant par \mathbf{E}_{\parallel} l'espace physique de dimension $d = 3$ et par \mathbf{E}_{\perp} de dimension $N - d = 6 - 3 = 3$ son espace complémentaire orthogonal dans \mathbf{R}^N on a la décomposition fondamentale :

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

3.2.1. La méthode de coupe

La méthode de coupe a été proposée dès 1985 indépendamment par trois équipes, celle de A. Katz et M. Duneau [Duneau et Katz 1985, Katz et Duneau 1986] à l'école polytechnique V. Elser à Cornell aux USA [Elser 1985] et P. Kalugin, Y. Kitaëff et L. Levitov [Kalugin *et al.* 1985] à l'institut Lev Landau à Moscou.

Nous en présentons ici une version ultérieure due à John Conway [Conway 1985] et qui vaut pour son extrême simplicité. On trace une droite quelconque qu'on désigne par \mathbf{E}_{\parallel} sur une feuille de papier quadrillé et on appelle \mathbf{E}_{\perp} la direction perpendiculaire à cette droite comme illustré sur la figure 3.1. On collecte les centres de tous les carrés en bleu intersectés par cette droite et on les projette sur \mathbf{E}_{\parallel} parallèlement à \mathbf{E}_{\perp} . On obtient ainsi un ensemble de points (en vert sur la figure) qui sont distribués quasipériodiquement lorsque l'orientation de la droite est irrationnelle par rapport aux deux périodes du réseau quadrillé Λ . Au contraire, lorsque l'orientation de la droite de coupe est rationnelle on obtient des séquences périodiques de points.

Cette technique est équivalente à celle proposée par Duneau et Katz qui consiste à collecter les points d'un réseau (ici constitué des centres des carrés) qui sont à l'intérieur d'une bande (en grisé sur la figure 3.1 de gauche) d'épaisseur σ le long de \mathbf{E}_{\perp} : il suffit pour cela de choisir σ comme l'enveloppe convexe de la projection du carré élémentaire le long de \mathbf{E}_{\perp} .

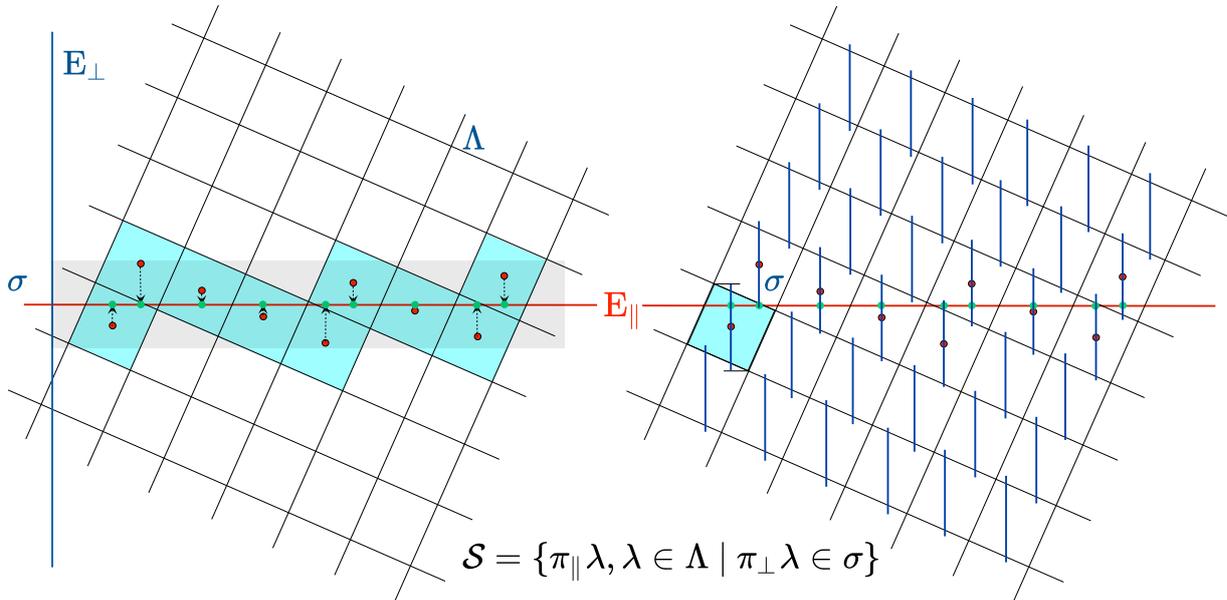


Figure 3.1.: La technique de coupe élémentaire consiste à collecter les carrés en bleu intersectés par une droite horizontale en rouge notée \mathbf{E}_{\parallel} , avec un réseau Λ (réseau correspondant à l'hyperespace de dimension N) et à en projeter orthogonalement les centres sur \mathbf{E}_{\parallel} . Cette technique est équivalente à poser un segment vertical σ de taille égale à l'enveloppe convexe de la projection du carré élémentaire le long de la verticale \mathbf{E}_{\perp} et en prendre les intersections avec \mathbf{E}_{\parallel} . Ces segments σ verticaux, copiés en chaque nœud de Λ , sont appelés les surfaces atomiques.

Enfin, au lieu de sélectionner des points dans une bande, on peut associer à chaque point un segment vertical de longueur égale à σ et collecter les points d'intersections entre ces segments et la droite horizontale \mathbf{E}_{\parallel} comme sur la figure 3.1 à droite. Cette technique dite méthode de coupe — car elle fait l'économie d'une projection — présente des avantages substantiels : les segments qu'on appelle *les surfaces atomiques* peuvent être de taille quelconque et on peut en placer plusieurs par maille unitaire ; ils peuvent désigner différents types d'atome et sont les équivalents, en quasicristallographie, des positions de Wyckoff en cristallographie standard. Ainsi, pour les quasicristaux icosaédriques, où l'espace de configuration est de dimension 6, les surfaces atomiques sont dans un espace de dimension 3 et sont donc des volumes.

D'une façon générale, les structures quasicristallines sont définies par la collection des surfaces atomiques qui, en toute généralité, sont des volumes *finis* $(N - d)$ dimensionnels parallèles à \mathbf{E}_{\perp} , dont il faut déterminer les formes dans \mathbf{E}_{\perp} et les positions dans le grand espace, ainsi que la nature chimique des atomes auxquels elles sont associées.

3. Quasicristaux et Z -modules

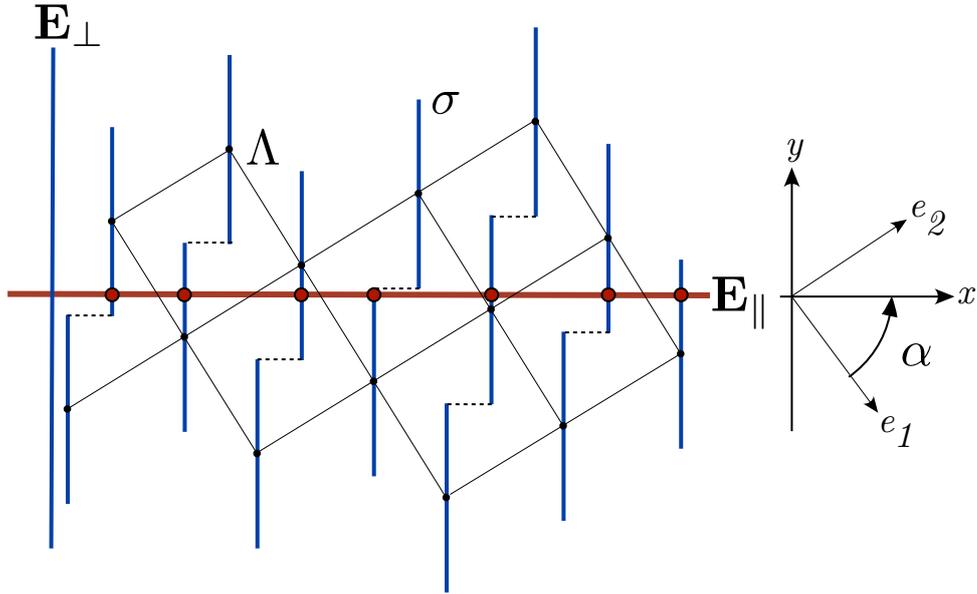


Figure 3.2.: *Algorithme de la coupe par \mathbf{E}_{\parallel} (droite horizontale en rouge) d'un réseau carré Λ avec une surface atomique σ (un segment bleu) en chaque nœud. L'espace \mathbf{E}_{\parallel} de coupe forme un angle α par rapport aux axes (e_1, e_2) du réseau carré Λ .*

3.2.2. Exemple simple $2D \rightarrow 1D$

Dans le cas le plus simple de $N = 2$, l'algorithme consiste à copier le segment σ vertical, dit surface atomique², en chaque nœud du réseau Λ puis de couper cet ensemble par la droite \mathbf{E}_{\parallel} (voir figure 3.2). L'objet réel dans l'espace physique est la collection des points d'intersection (en rouge) de ces surfaces atomiques avec \mathbf{E}_{\parallel} , ici la droite horizontale. La matrice de changement d'axes de $\{e_1, e_2\}$ à $\{x, y\}$ étant alors :

$$\widehat{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix},$$

la séquence est constituée des points de la droite \mathbf{E}_{\parallel} de coordonnées :

$$x = n_1 \cos \alpha + n_2 \sin \alpha$$

où n_1 et n_2 sont des entiers tels que :

$$|n_2 \cos \alpha - n_1 \sin \alpha| < |\sigma|/2.$$

La fonction densité ρ correspondant à la chaîne quasipériodique dans \mathbf{E}_{\parallel} est définie directement à partir de l'algorithme de construction.

²Dans le cas général, les surfaces atomiques σ , n'ont pas nécessairement une longueur égale à l'enveloppe convexe de la projection verticale de la maille carré.

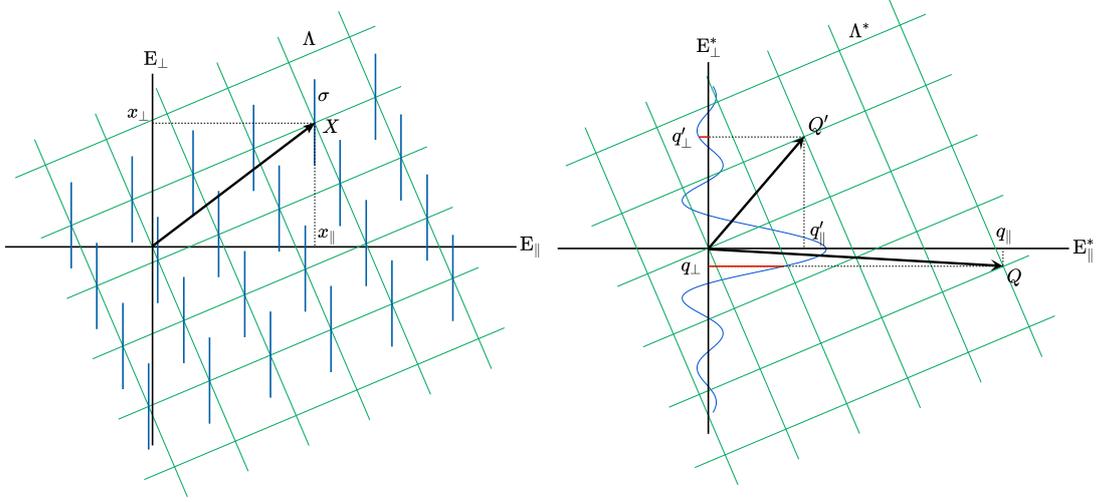


Figure 3.3.: Calcul de la transformée de Fourier de la suite quasipériodique 1D précédente.

Posant :

$$\sigma \rightarrow \eta = \begin{cases} 1 & \text{dans } \sigma \\ 0 & \text{partout ailleurs} \end{cases}$$

on obtient :

$$\varrho = (\Lambda * \eta) \cdot \mu_{\parallel} \quad \text{avec} \quad \mu_{\parallel} = 1_{\parallel} \otimes \delta_{\perp}$$

d'où la transformée de Fourier :

$$\tilde{\varrho} = (\Lambda^* \cdot \tilde{\eta}) * \tilde{\mu}_{\parallel} \quad \text{avec} \quad \tilde{\mu}_{\parallel} = \delta_{\parallel^*} \otimes 1_{\perp^*}$$

La taille de la surface atomique étant h , on calcule la fonction caractéristique $\tilde{\eta} = \sin(\pi q_{\perp} h) / \pi q_{\perp}$ qu'on porte selon \mathbf{E}_{\perp}^* et qui est constante le long de \mathbf{E}_{\parallel}^* . On échantillonne cette fonction en chaque point du réseau réciproque Λ^* qu'on projette ensuite dans l'espace \mathbf{E}_{\parallel}^* , ce qui nous donne un ensemble dense dénombrable de pics de Bragg.

3.3. Les structures icosaédriques

Les phases icosaédriques sont les plus étudiées des phase quasicristallines et celles pour lesquelles il y a eu les travaux les plus aboutis sur la détermination de leurs structures atomiques, depuis les travaux pionniers [Cornier-Quiquandon *et al.* 1991] [Boudard *et al.* 1992] jusqu'aux structures affinées [Takakura *et al.* 2007].

Elles sont descriptibles comme coupes 3D d'objets périodiques dans \mathbf{R}^6 et se répartissent en deux groupes selon le type de réseau 6D, primitif $Pm35$ ou faces centrées $Fm35$. Les structures primitives, parmi lesquelles les alliages binaires de type (Cd-Yb) présentent des paramètres de maille à 6D A_6 de l'ordre de 0.73 à

3. Quasicristaux et \mathbb{Z} -modules

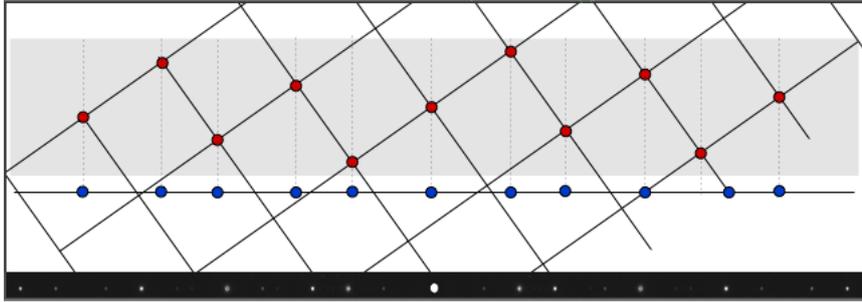


Figure 3.4.: Exemple d'une séquence quasipériodique 1D avec $\text{tg } \alpha = 1/\sqrt{2}$. Le spectre de diffraction 1D des réflexions les plus intenses autour de l'origine est montré dans le bandeau noir en bas de l'image.

0.80 nm, celles de type F, découvertes dans les années 90 [Tsai *et al.* 1987], ont des paramètres de maille de l'ordre de 0.6 à 0.7 nm.

Le point crucial qui nous intéresse ici est que toutes ces structures sans exception sont bien décrites par un petit nombre de surfaces atomiques *principales*, deux pour les structure P, trois pour les structures F, ce qui les rend étonnamment simples à 6D par rapport à leur complexité apparente à 3D. Ceci laisse présager que, non seulement ces structures présentent un ordre à longue distance dont l'ossature est le \mathbb{Z} -module d'ordre 6 engendré par l'icosaèdre régulier, mais, qu'en outre, les motifs atomiques eux-mêmes décrivant l'ordre local entre atomes proches voisins se distribuent sur les nœuds de ce même (ou une fraction rationnelle simple) \mathbb{Z} -module.

Les déterminations cristallographiques récentes les plus précises ainsi que celles de leurs phases approximantes convergent vers l'idée que ces structures sont construites comme l'accrétion quasipériodique selon des directions de haute symétrie d'amas atomiques parallèles entre eux et qui sont principalement de trois types : les amas dits de Mackay [Mackay 1962], ceux de Bergman [Bergman *et al.* 1957] et plus récemment ceux de Tsai [Takakura *et al.* 2001].

Notre propos dans ce chapitre est d'analyser ces amas et de voir dans quelle mesure ils sont descriptibles comme une décoration chimique s'appuyant sur un unique \mathbb{Z} -module décrivant à la fois l'ordre à longue distance quasipériodique et l'ordre local des arrangements des atomes en proches voisins.

Pour cela, nous allons d'abord construire une procédure systématique générale qui va nous permettre de déterminer quels types d'amas atomiques peuvent être engendrés par la méthode de coupe à partir des nœuds d'un \mathbb{Z} -module.

3.3.1. Amas atomiques possibles engendrés par les nœuds du \mathbb{Z} -module icosaédrique

Nous désignerons par amas atomique un ensemble d'atomes proches voisins qui se

3.3. Les structures icosaédriques

répète un très grand nombre de fois dans la structure et tel que si l'un quelconque des atomes de l'amas est présent dans la structure alors tous les atomes de cet amas le sont et dans la même configuration géométrique.

Notre hypothèse principale est que l'amas est un ensemble de positions $\hat{\pi}_{\parallel}t_j$ correspondant à la projections parallèle des nœuds (ou fractions rationnelles simples) t_j de Λ de \mathbf{R}^N , c'est-à-dire des positions appartenant au \mathbb{Z} -module (ou ses fractions rationnelles simples) projection du réseau Λ qui définit l'ordre quasipériodique à longue distance. Ainsi chaque position atomique dans \mathbf{E}_{\parallel} peut être considéré sans ambiguïté comme la projection parallèle d'une seule et unique position dans \mathbf{R}^N .

Les surfaces atomiques (SA) permettant d'engendrer un ensemble d'amas identiques distribués quasipériodiquement sont construites comme suit (voir figure 3.5) :

- soit σ_0 la surface atomique associé au centre de l'amas ;
- copier σ_0 dans \mathbf{E}_{\parallel} aux différent emplacements $\hat{\pi}_{\parallel}t_j$ définissant l'amas ;
- repérer les translations t_j dans le grand espace et en prendre la composante $\hat{\pi}_{\perp}t_j$ dans \mathbf{E}_{\perp} ;
- compléter ces SA autour de t_j en placant σ_0 en chaque point de l'orbite $\hat{\pi}_{\perp}t_j$ dans le petit groupe H de t_j .

Ainsi, un amas atomique (AA) composé de N orbites d'atomes, chaque orbite j étant composée de M_j atomes, et caractérisées par la translation $\hat{\pi}_{\parallel}t_j^k$ s'écrit :

$$AA = \cup_{j=1}^N \cup_{k=1}^{M_j} \hat{\pi}_{\parallel}t_j^k$$

en sorte que la surface atomique SA_j à la position t_j est une copie de σ_0 déplacée de $\hat{\pi}_{\perp}t_j$ et complétée par ses copies par l'orbite dans le petit groupe H d'ordre n_j , de t_j :

$$SA_j = \cup_{k=1}^{n_j} \sigma_0(\hat{h}_k \hat{\pi}_{\perp}t_j) \quad \hat{h}_k \in H \quad (3.2)$$

Le choix de σ_0 est crucial, car il définit la fréquence d'apparition de l'amas dans la structure. On va donc choisir σ_0 aussi grand que possible, mais pas trop toutefois pour que les atomes n'appartiennent qu'à un amas afin que ceux-ci n'aient pas de superpositions. Cela nécessite que deux surfaces atomiques σ_0 , d'une orbite donnée n'aient aucune intersection :

$$\forall h_k, h_{k'} \in H \quad k \neq k', \quad \sigma_0(\hat{h}_k \hat{\pi}_{\perp}t_j) \cap \sigma_0(\hat{h}_{k'} \hat{\pi}_{\perp}t_j) = \emptyset$$

Les amas atomiques de haute symétrie les plus simples sont engendrés à partir des points spéciaux listés dans le tableau 3.1.

Pour les réseaux à 6D des groupes P, les points de symétrie $m35$ sont le noeud origine $n = (0, 0, 0, 0, 0, 0)$ et le centre $bc = (1, 1, 1, 1, 1, 1)/2$ lequel se projette selon quatre orbites dans \mathbf{E}_{\parallel} (voir tableau 3.1).

3. Quasicristaux et Z -modules

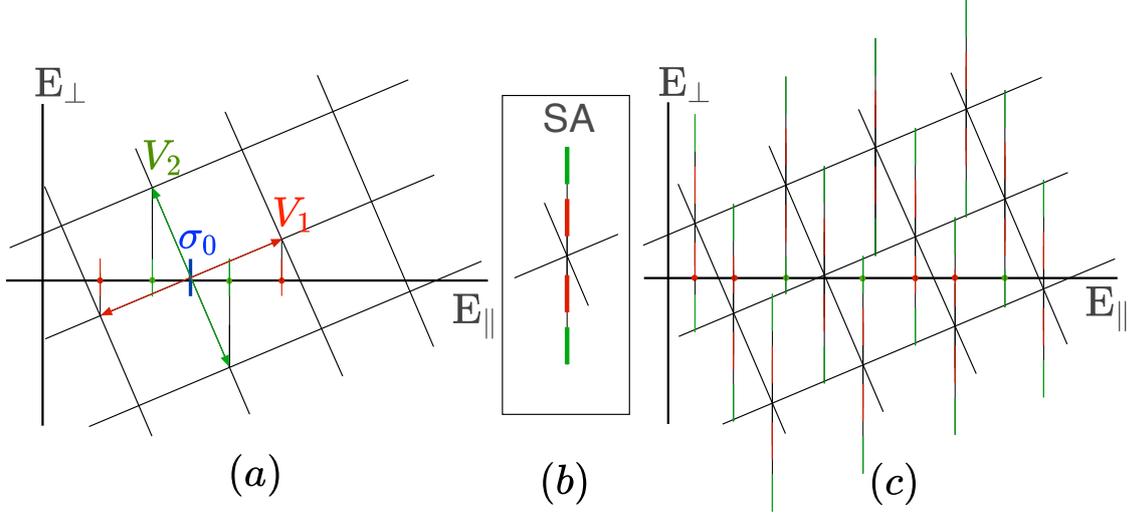


Figure 3.5.: Un exemple simple de construction de surface atomique nécessaire pour engendrer un amas spécifique caractérisé par la surface atomique σ_0 (bleu) associé à son centre. (a) L'amas rouge-vert définit deux orbites : ce sont la projection dans \mathbf{E}_{\parallel} des points du réseau $t_1 = (n, m)$. Nous copions σ_0 le long de la droite horizontale (\mathbf{E}_{\parallel}) au niveau de la projection de chaque noeud du réseau (rouge) et (vert). (b) En copiant ces surfaces sur tous les sites équivalents, on obtient l'ensemble des SA qui engendrent l'amas rouge-vert. (c) Le modèle général 2D pour lequel toute coupe horizontale donne une séquence quasipériodique d'amas rouge-vert.

En utilisant ces deux positions, nous engendrons plusieurs orbites importantes dont les 9 référencées dans la figure 3.6 qui correspondent à des distances interatomiques raisonnables. La surface σ_0 idéal est définie par le triacontaèdre élémentaire, construit à partir la projection dans \mathbf{E}_{\perp} de l'enveloppe convexe de la maille primitive puis redimensionné de τ^{-2} et tronqué le long de la direction $5f$, introduit pour la première fois par C. L. Henley [Henley 1985]. Nous appelons la surface correspondante par *triacontaèdre de Henley* noté T_H dans la figure 3.6 (en haut à gauche).

Examinons les surfaces atomiques noté de 1 à 9 sur la figure 3.6.

Les orbites de T_H notées de 1 à 6 (dont 1 à 4 sur n et 5 et 6 sur bc) sont remarquablement optimisées : les T_H sont parfaitement connectés ensemble selon les directions binaire ou quinaire sans aucun recouvrement. Ces surfaces atomiques engendrent dans \mathbf{E}_{\parallel} les orbites des amas suivants dans \mathbf{E}_{\parallel} [Quiquandon et Gratias 2014, Takakura *et al.* 2007] :

T_1 : centre du amas localisé en $(0, 0, 0, 0, 0, 0)$;

T_2 : icosaèdre de rayon $\sqrt{2 + \tau}$ (1.902) localisé en $(0, 0, 0, 0, 0, 1)$ et ces équivalents. Toutes les distances sont données par $A/\sqrt{2(2 + \tau)}$ avec A le paramètre de maille à 6D ;

3.3. Les structures icosaédriques

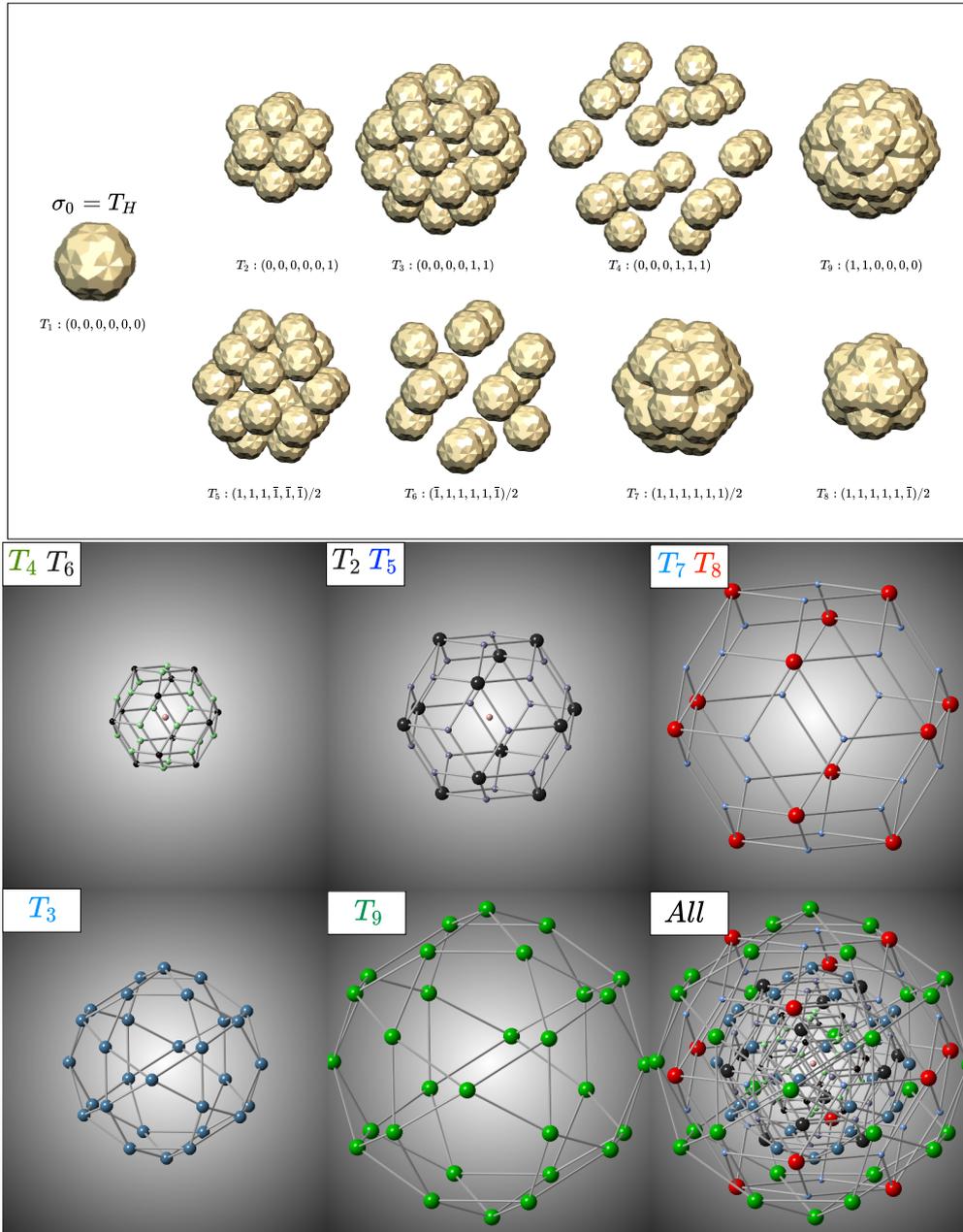


Figure 3.6.: Au dessus : surfaces atomiques optimales associées aux orbitales principales issues du noeud n et du centre bc à $6D$ pour les réseaux P et F en utilisant le triacontaèdre de Henley T_H comme σ_0 . En-dessous: les amas atomiques correspondant.

T_3 : icosidodécaèdre de rayon 2 localisé en $(0,0,0,0,1,1)$ et ses équivalents ;

T_4 : dodécaèdre de rayon $\sqrt{6-3\tau}$ (1.07) localisé en

3. Quasicristaux et \mathbb{Z} -modules

$[N, M] \times 4$	μ	X_6	G_P	G_F
[0, 0]	1	(0,0,0,0,0,0)	m35(120)	m35(120)
[2, 1]	12	(1,0,0,0,0,0)/2	$\bar{5}m(20)$	5m(10)
[4, 0]	30	(1,0,0,0,0,1)/2	mmm(8)	mmm(8)
[4, 4]	30	(1,1,0,0,0,0)/2	mmm(8)	mmm(8)
[6, 9]	20	(1,1,1,0,0,0)/2	$\bar{3}m(12)$	3m(6)
[6, 5]	60	(1,1,0,1,0,0)/2	$\bar{3}m(12)$	3m(6)
[6, 1]	60	(1,0,0,0,1,1)/2	$\bar{3}m(12)$	3m(6)
[6, -3]	20	(0,0,0,1,1,1)/2	$\bar{3}m(12)$	3m(6)
[8, 12]	30	(1,1,1,1,0,0)/2	mmm(8)	mmm(8)
[8, 8]	60	(1,1,0,1,1,0)/2	mmm(8)	mmm(8)
[8, 4]	60	(0,1,1,1,1,0)/2	mmm(8)	mmm(8)
[8, 0]	60	(0,0,1,1,1,1)/2	mmm(8)	mmm(8)
[8, -4]	30	(0,0, $\bar{1}$,1,1,1)/2	mmm(8)	mmm(8)
[10, 13]	60	(1,1,1,1,1,0)/2	$\bar{5}m(20)$	5m(10)
[10, 5]	12	(0,1,1,1,1, $\bar{1}$)/2	$\bar{5}m(20)$	5m(10)
[10, 5]	60	(1,0,1,1,1,1)/2	$\bar{5}m(20)$	5m(10)
[10, -3]	60	(0, $\bar{1}$,1,1,1,1)/2	$\bar{5}m(20)$	5m(10)
[12, 16]	12	(1,1,1,1,1, $\bar{1}$)/2	m35(120)	m35(120)
[12, 12]	20	(1,1,1,1,1,1)/2	m35(120)	m35(120)
[12, 0]	20	($\bar{1}$,1,1,1,1,1)/2	m35(120)	m35(120)
[12, -4]	12	($\bar{1}$,1,1,1,1, $\bar{1}$)/2	m35(120)	m35(120)

Table 3.1.: Les positions spéciales et leurs petits groupes dans la maille unitaire à 6D pour les groupe $Pm35$ (G_P) et $Fm35$ (G_F).

(0, 0, 0, 1, 1, 1) et ces équivalents ;

T_5 : dodécaèdre de rayon $\sqrt{3}$ (1.732) localisé en
(1, 1, 1, $\bar{1}$, $\bar{1}$, $\bar{1}$)/2 et ces équivalents ;

T_6 : icosaèdre de rayon $\sqrt{3 - \tau}$ (1.1756) localisé en
($\bar{1}$, 1, 1, 1, 1, $\bar{1}$)/2 et ces équivalents ;

C'est la construction la plus simple des ensembles des orbites atomiques à partir des sites n et bc du réseau à 6D. Au total, un \mathbb{Z} -module centré en n et sa copie centrée en bc permettent d'engendrer des amas atomiques qu'on peut rassembler dans un unique amas constitué comme suit.

La première couche est engendrée T_4 plus T_6 qui forment un triacontaèdre intérieure, la deuxième couche est formée à partir de T_2 plus T_5 qui donne un second triacontaèdre τ fois plus grand (linéairement) que le premier et finalement la troisième et dernière couche est généré par T_3 qui forme un icosidodécaèdre. Les

surfaces de 7 à 9, présentent des intersections et engendrent donc des amas qui partagent des atomes en commun :

T_7 : dodécaèdre de rayon $\sqrt{3+3\tau}$ (2.802) localisé en $(1, 1, 1, 1, 1, 1)/2$ et ses équivalents ;

T_8 : icosaèdre de rayon $\sqrt{3+4\tau}$ (3.078) localisé en $(1, 1, 1, 1, 1, \bar{1})/2$ et ses équivalents ;

T_9 : icosidodécaèdre de rayon 2τ (3.236) localisé en $(1, 1, 0, 0, 0, 0)$ et ses équivalents ;

T_7 et T_8 génère le troisième triacontaèdre τ fois plus large que (T_2, T_5) et relie les amas atomiques interne.

Considérées dans leur ensemble ces 9 surfaces issues de n et bc engendrent trois triacontaèdres de taille croissante avec un ratio de τ et deux icosidodécaèdres de taille croissante de même ratio que pour les triacontaèdre [Quiquandon et Gratias 2014] comme montré dans la figure 3.6.

Il convient maintenant de voir comment se comparent les amas effectivement observés par rapport à la panoplie des 9 orbites que nous venons de classifier sur les deux \mathbb{Z} -modules centrés en n et en bc .

3.3.2. Amas de Mackay

En 1962, Alan L. Mackay [Mackay 1962] propose un nouvel arrangement icosaédrique susceptible de décrire les petits agrégats atomiques. Cet arrangement est décrit par un tétraèdre élémentaire avec un centre Ω et trois sommets $(0, 0, 0)$, $(1, \tau, 0)$, $(\tau, 0, 1)$, $(0, 1, \tau)$ avec une face triangulaire de l'icosaèdre régulier représenté sur la figure 3.7. Il s'agit d'un tétraèdre presque régulier avec deux longueurs d'arêtes très proches dans le rapport $2\sqrt{(3-\tau)/5} \approx 1.05146$, une face triangulaire équilatérale et trois autres avec un angle $\cos \alpha = \tau/(2+\tau)$, soit $\alpha \approx 63^\circ 26'$.

Le nouvel arrangement proposé par Mackay illustré sur la figure 3.7 est constitué d'une première couche d'un icosaèdre (en rouge), union de 12 tétraèdres élémentaires, puis d'une seconde constituée d'un icosaèdre deux fois plus grands que le premier (en noir) et un icosidodécaèdre (en bleu) aux milieux des arêtes du grand icosaèdre qui définissent les sommets de nouveaux tétraèdres élémentaires s'appuyant sur les faces du grand icosaèdre. Ce processus de croissance peut être itéré à tout ordre n , en ajoutant à chaque fois un icosaèdre de rayon n fois plus grand que l'icosaèdre initial remplissant les faces triangulaires d'un réseau hexagonal 2D comme les plans $(1, 1, 1)$ d'une structure cubique à face centrée.

En fait, les analyses cristallographiques (par exemple [Guyot et Audier 1985], [Audier et Guyot 1986], [Henley 1985, Elser et Henley 1985]) montrent qu'en pratique, seules les deux premières couches atomiques sont stables conduisant ainsi à l'amas canonique de Mackay de 54 atomes défini par :

3. Quasicristaux et \mathbb{Z} -modules

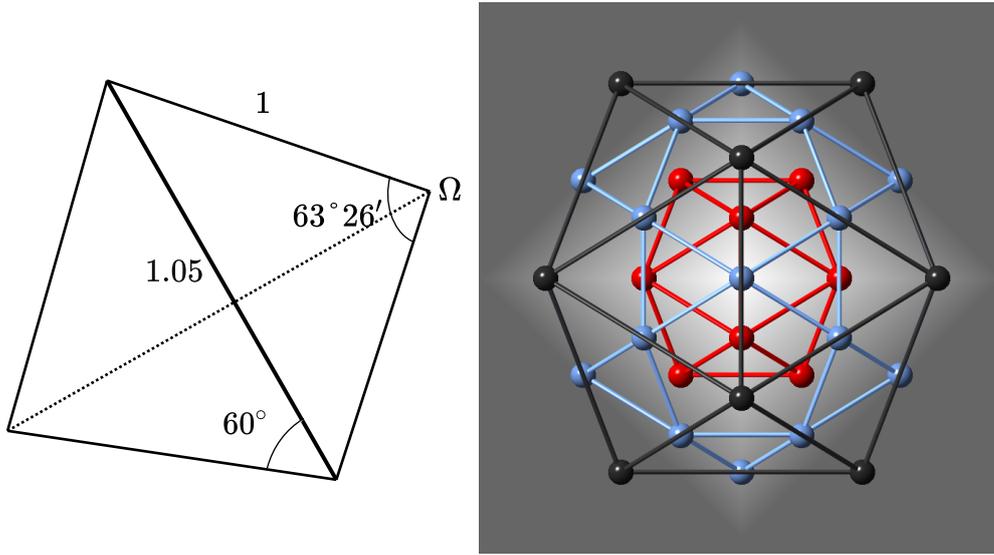


Figure 3.7.: L'amas idéal de Mackay est un empilement de deux couches de tétraèdres presque parfaits comme celui tracé à gauche défini par une face triangulaire et un centre d'un icosaèdre régulier. Cet amas est constitué de 54 sites d'atomes plus un centre : un petit icosaèdre interne (12) et une couche d'icosidodécaèdre (30) ayant des atomes au milieu des arêtes de l'icosaèdre externe (12) de rayon deux fois plus grand que le premier.

- un centre occupé ou non par un atome ;
- une première couche atomique formant un icosaèdre de rayon $\sqrt{2 + \tau}/2$;
- une seconde couche d'icosaèdre de rayon $\sqrt{2 + \tau}$ deux fois plus grand que la précédente ;
- un icosidodécaèdre de rayon τ appartenant à la seconde couche.

La façon la plus simple d'engendrer un amas aussi proche que possible de celui de Mackay à partir d'un \mathbb{Z} -module consiste à choisir les surfaces atomiques $M_1 = \{T_1, T_3, T_2, T_6\}$, conduisant à l'amas montré à gauche de la figure 3.8. Cet amas est formé à partir d'un petit icosaèdre de rayon $\sqrt{3 - \tau}$, un grand icosaèdre de rayon $\sqrt{2 + \tau}$ et un icosidodécaèdre de rayon 2.

Cet amas diffère en deux points de l'amas de Mackay original (voir figure 3.8) :

- le rapport de taille entre les deux icosaèdres est de $\sqrt{(3 - \tau)/(2 + \tau)} = \tau - 1$ (≈ 0.618) au lieu de $1/2$;
- le rapport de taille entre l'icosidodécaèdre et le grand icosaèdre est de $2/\sqrt{2 + \tau}$ (≈ 1.05) au lieu de $\tau/\sqrt{2 + \tau}$ (≈ 0.85).

Cette différence peut être éliminée très simplement voir figure 3.10 et 3.11 :

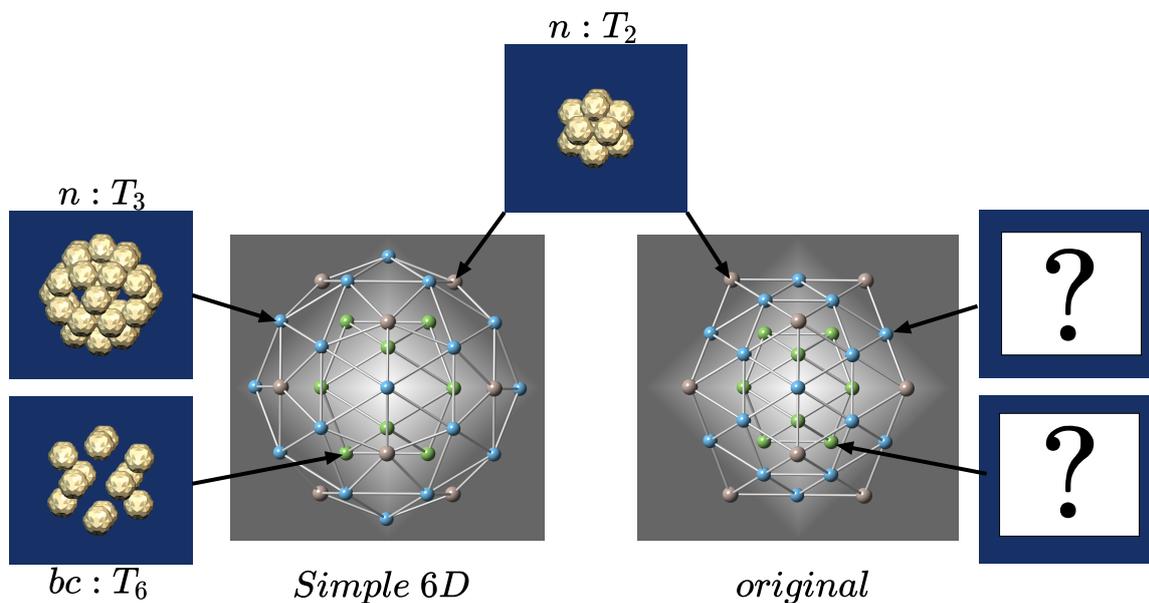


Figure 3.8.: L'amas de Mackay le plus simple s'appuyant sur un \mathbb{Z} -module est engendré par les surfaces T_1, T_2, T_3 et T_6 . Il diffère de la description originale de Mackay par la taille de l'icosaèdre interne et celle l'icosidodécaèdre.

- pour corriger la taille du petit icosaèdre, il suffit d'éliminer T_6 localisé sur le point spécial bc et le remplacer par une surface localisée au milieu d'arête (MA) (voir figure 3.9(a)) ce qui rétrécit le rayon de l'icosaèdre de $\tau - 1$ à $1/2$;
- pour corriger celle de l'icosidodécaèdre, on élimine T_3 localisé sur le point spécial n et on le remplace par une surface au milieu des facettes MF (voir figure 3.9(b)) ce qui rétrécit le rayon de 2 à τ .

Ainsi, en faisant ces deux changements, nous avons la description exacte de l'amas original de Mackay engendré par $M_2 = \{T_1, MA, T_2, MF\}$ où MA et MF sont les surfaces atomiques montrées respectivement en (a) et (b) de la figure 3.9.

Ces surfaces sont constituées de deux T_H adjacents connectés le long de la direction $5f$ pour les positions atomiques au milieu des arêtes et le long de la direction $2f$ concernant les milieux de faces avec leurs petits groupes respectifs $\bar{5}m$ et mmm . Notons pour être complet que les petites tailles de ces surfaces (2 fois le volume de T_H) sont compensés par les multiplicités de leurs sites. Par exemple, la surface MA de volume de 2 est localisée sur une position de multiplicité $|m35|/|\bar{5}m| = 120/20 = 6$, en sorte que le volume total est de $6 \times 2 = 12$, égal au volume de T_1 et T_6 . On peut de même voir que le surface MF ayant également un volume de 2 est sur une position de multiplicité $|m35|/|mmm| = 120/8 = 15$, ce qui correspond à un volume total de $15 \times 2 = 30$ égal au volume de T_3 .

Finalement, on a vu ici que l'amas de Mackay considéré comme motif atomique d'une structure quasipériodique entre très naturellement dans le schéma de la description en terme de \mathbb{Z} -module. L'amas est construit avec deux copies du même

3. Quasicristaux et \mathbb{Z} -modules

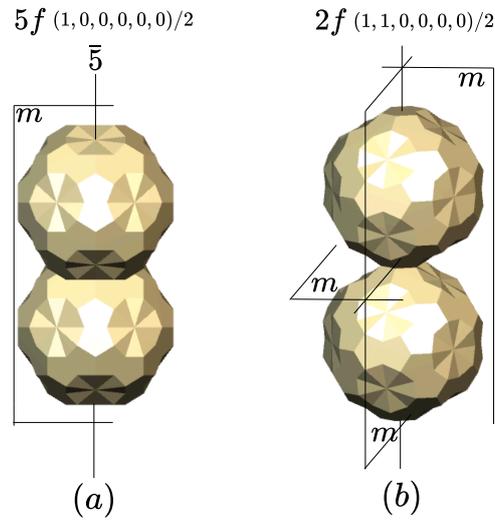


Figure 3.9.: Surfaces typiques pour les points spéciaux secondaires pour un réseau P à $6D$, (a) surface au milieu des arêtes, qu'on désigne par MA , le long de la direction $5f$ de petit groupe $\bar{5}m$ et (b) surface au milieu des faces, qu'on désigne par MF , le long de la direction $2f$ de petit groupe mmm (voir tableau 3.1).

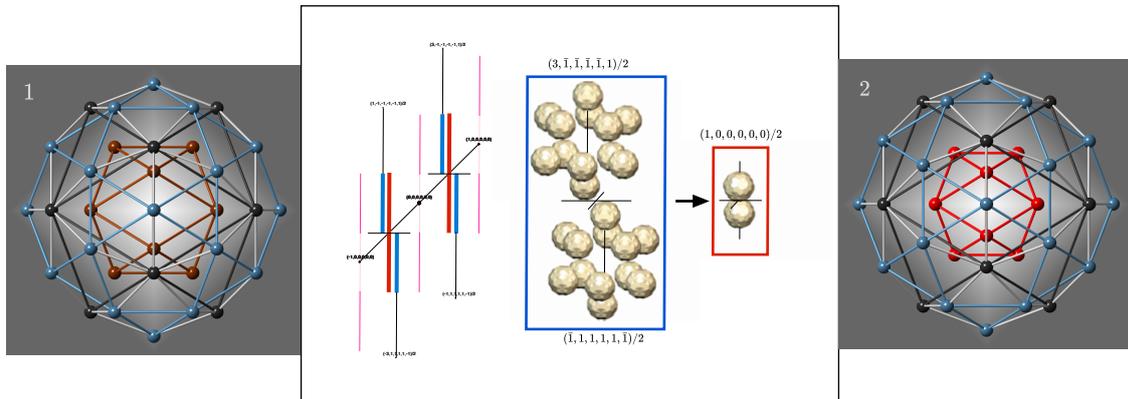


Figure 3.10.: Corriger la taille de l'icosaèdre interne consiste à déplacer les deux T_0 des surfaces issues de la position $(3, \bar{1}, \bar{1}, \bar{1}, \bar{1}, 1)/2$ et $(\bar{1}, 1, 1, 1, 1, \bar{1})/2$ au niveau $(1, 0, 0, 0, 0, 0)/2$ conduisant ainsi à la suppression de T_6 au bc remplacé par la surface MA au milieu des arêtes.

module, celui engendrant l'ordre à longue distance, l'une centrée en n et l'autre en bc . On construit soit $M_1 = \{T_1, T_3, T_2, T_6\}$ qu'on désignera par amas naturel $6D$, soit $M_2 = \{T_1, MA, T_2, MF\}$ correspondant à la construction de Mackay originale.

Pour estimer l'intérêt de la description cristallographique à partir du \mathbb{Z} -module de façon quantitative, nous allons comparer les positions théoriques à celles obtenues via les déterminations expérimentales de structures réelles dites approximantes (approx-

3.3. Les structures icosaédriques

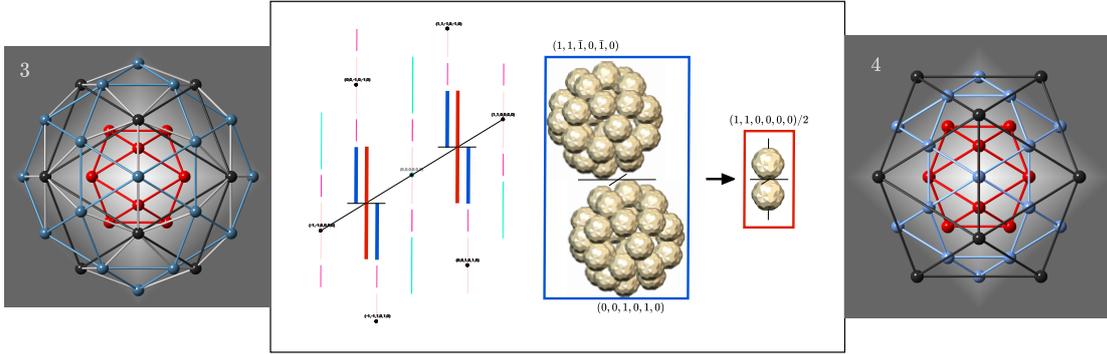


Figure 3.11.: Corriger la taille de l'icosidodécaèdre consiste à déplacer les deux T_0 des surfaces issue de la position $(1, 1, \bar{1}, 0, \bar{1}, 0)$ et $(0, 0, 1, 0, 1, 0)$ au niveau $(1, 1, 0, 0, 0, 0)/2$ conduisant ainsi à la suppression de T_3 au n remplacé par la surface MF au milieu des facettes.

imants cubiques $1/1$) présentant des amas de Mackay, dans les alliages (Al, Fe, Si) , (Al, Mn, Si) et (Al, Fe, Si) . Le lien entre l'ordre à longue distance de l'approximant et le réseau Λ à 6D est dû au fait que le paramètre a de l'approximant dépend linéairement du paramètre A_6 de Λ . En prenant la fraction p/q comme approximation du nombre d'or τ [Gratias *et al.* 1995], on a :

$$a = \sqrt{\frac{2}{2 + \tau}}(p\tau + q)A_6 \text{ soit avec } p/q = 1/1 \quad A_6 = a\sqrt{(7 - 4\tau)/2} \approx 0.5137a$$

Ici, nous prenons comme référence le rayon du grand icosaèdre R_{ico} à partir duquel on calcule le paramètre théorique $A_6 = \sqrt{2}R_{ico}$. Les valeurs des différents rayons sont données dans le tableau 3.2.

Nous observons tout d'abord que les rayons des amas mesurés expérimentalement sont remarquablement proches de ceux calculés à partir de l'hypothèse d'un \mathbb{Z} -module unique décrivant simultanément l'ordre à longue distance et celui, à courte distance, du motif : le rayon R_{ico} du grand icosaèdre déterminé à partir du paramètre de maille du cube est en excellent accord avec le paramètre expérimental.

Nous observons ensuite que les rayons déterminés expérimentalement des couches atomiques sont entre les deux modèles en étant plutôt plus proche des valeurs de l'amas naturel 6D.

Le rayon r_{ico} du petit icosaèdre pour les alliages α -AlMnSi et α -AlFeSi est un peu plus grand que celui du modèle de Mackay.

Finalement, dans les trois cas la taille de l'icosidodécaèdre est plus proche de celle du \mathbb{Z} -modèle idéal que de celle du modèle proposé par Mackay. Ce n'est pas surprenant, car la seconde couche de l'amas est occupé par deux différents types d'atomes, une pour le grand icosaèdre et l'autre pour l'icosidodécaèdre. Le meilleur compromis à faire est de relaxer la taille de l'icosidodécaèdre jusqu'à son état naturel, c'est à dire la valeur de son \mathbb{Z} -modèle afin d'éviter les courtes distances le long

3. Quasicristaux et \mathbb{Z} -modules

	original	naturel	α -AlMnSi (a=1.268 nm)		α -AlFeSi (a=1.231 nm)	
	Mackay	6D	n	bc	n	bc
r_{ico}	0.5	0.618	0.534	0.527	0.543	0.534
R_{ico}	1.0	1.0	1.027	1.057	1.045	1.015
$R_{icosi(6)}$	0.85	1.05	1.069	1.00	1.059	1.059
$R_{icosi(24)}$	0.85	1.05	1.029	1.025	1.044	1.046

Table 3.2.: Rayon des couches de base pour l'amas de Mackay idéale, le modèle \mathbb{Z} simple, déterminé expérimentalement pour les trois amas de Mackay pour les structures α -AlMnSi et α -AlFeSi.

des arêtes du tétraèdre élémentaire.

Ces comparaisons viennent valider l'idée que dans une bonne approximation les positions des atomes du motif s'appuient sur le même module que celui engendrant l'ordre à longue distance conformément à la description usuelle que les quasicristaux parents sont descriptibles à l'aide d'un petit nombre de surfaces atomiques localisées en des positions spéciales simples (ici n et bc) du réseau à 6D.

3.3.3. Amas de Bergman

L'amas de Bergman, découvert par G. Bergman, J. L. T. Waugh et L. Pauling [Bergman *et al.* 1957] dans l'alliage $(\text{AlZn})_{49}\text{Mg}_{32}$ est constitué des couches suivantes :

- un centre (possibilité d'être vide) ;
- un petit icosaèdre interne ;
- un grand icosaèdre deux fois plus large ;
- un grand dodécaèdre formant un triacontaèdre avec le grand icosaèdre.

Cet amas est très similaires à celui de l'amas original de Mackay. Il y a seulement une différence sur la deuxième couche correspond à un grand triacontaèdre, est le grand icosaèdre complété par des atomes le long de l'axe ternaires (dodécaèdre) au lieu des axe binaires (icosidodécaèdre). Cet amas est formé de 44 (+1) atomes.

La description de l'amas de Bergman à 6D ne s'avère pas compliquée et est très similaire à celle précédemment réalisée pour l'amas original de Mackay. Le petit icosaèdre interne est engendré par la surface MA. Le grand icosaèdre est engendré par T_2 en n et le grand dodécaèdre est engendré par T_5 au bc (voir T_2 et T_5 en dessous de la figure 3.6). Ainsi, la phase cubique $Im\bar{3}$ de l'alliage $(\text{AlZn})_{49}\text{Mg}_{32}$ déterminé par Bergman *et al.* est un excellent approximant cubique 1/1 d'une hypothétique phase icosaédrique de paramètre de maille 6D de $A_6 = 0.7274$ nm.

3.3.4. Amas de Tsai

De nombreux nouveaux quasicristaux icosaédriques ont des structures atomiques construites sur un amas appelé aujourd'hui *amas de Tsai* en l'honneur de celui qui a découvert ces structures en particulier les alliages binaires $i\text{-Cd}_{5.7}\text{Yb} = i\text{-Cd}_{85}\text{Yb}_{15}$ [Tsai *et al.* 2000, Guo *et al.* 2000, Yamamoto *et al.* 2000, Takakura *et al.* 2007].

En prenant un paramètre 6D de $A = 0.80$ nm, nous pouvons décrire l'amas de Tsai selon le schéma suivant :

- un centre vide (pas d'atomes) ;
- un petit tétraèdre interne déformé ;
- un dodécaèdre intérieur de Cd également déformé de rayon moyen 0.46 nm ;
- un icosaèdre de base d'Yb de rayon 0.57 nm ;
- un icosidodécaèdre de Cd de rayon 0.65 nm ;
- un grand triacontaèdre de rayon 0.78 nm le long de l'axe binaire, avec des atomes situé au milieu des arêtes.

Contrairement aux cas précédents de Mackay et Bergman, trouver la correspondance des positions atomiques de cet amas avec celles du \mathbb{Z} module fondamental n'est pas évidente.

Premièrement, il n'y a pas d'orbites du \mathbb{Z} -module qui soit susceptible d'engendrer le petit tétraèdre, puisqu'il n'y a aucune position spéciale dans $Pm35$ ou $Fm35$ qui présente le petit groupe 23. En outre la décomposition standard des surfaces atomiques engendrant un dodécaèdre ne peut avoir le ratio 4/20. En fait, l'artefact le plus simple qui peut être éventuellement utilisé pour simuler ce tétraèdre est d'introduire le dodécaèdre interne associé à T_4 avec un facteur d'occupation statistique de 4/20.

La situation est à peine meilleure pour le petit dodécaèdre de Cd de rayon 0.46 nm qui peut être approché avec la surface T_5 localisée en $(\bar{1}, 1, 1, 1, 1, 1)/2$ ayant un rayon de 0.515 nm au lieu du rayon attendu de 0.46 nm.

Le grand icosaèdre d'Yb est l'orbite de référence qui fixe le paramètre A du réseau 6D avec T_2 localisée en $(1, 0, 0, 0, 0, 0)$ comme surface génératrice.

L'icosidodécaèdre peut approximativement être associé à T_3 localisé en $(0, 1, 0, 0, \bar{1}, 0)$ ayant un rayon de $0.7435.A = 0.595$ nm au lieu 0.65 nm.

Enfin, le grand triacontaèdre serait associé à T_7 localisé en $(1, 1, 1, 1, 1, 1)/2$ et T_8 en $(1, 1, 1, 1, 1, \bar{1})/2$ avec des atomes à 0.833 nm le long de la direction ternaire, 0.915 nm le long de l'axe 5 et à 0.828 nm le long de l'axe binaire au lieu de 0.78 nm. Les atomes au milieu des arrêtes du triacontaèdre sont engendrés par une nouvelle surface atomique localisé en $(1, 1, 1, 1, 1, 0)/2$.

3. Quasicristaux et \mathbb{Z} -modules

YbCd	exp.	théo.	% erreur δ
petit dodécaèdre	0.46	0.52	-12.0%
icosaèdre de base	0.56	0.569	-1.5%
icosidodécaèdre	0.65	0.6	+8%
triacontaèdre le long de l'axe binaire	0.78	0.746	+4%

Table 3.3.: Comparaison entre les rayons exp/théo de l'amas de Tsai observé dans l'alliage i -YbCd. L'erreur est estimé par $\delta = (r_{tho} - r_{exp})/r_{tho}$. Même pour l'icosaèdre de référence, les orbites issues de l'expérience montrent une importante déviation par rapport à leur images correspondant à une décoration chimique du \mathbb{Z} -module fondamental.

Ces résultats sont résumés dans le tableau 3.3 et montrent les importantes déviations entre les rayons observés des orbites et les valeurs théoriques issues de la description 6D des points spéciaux.

3.3.5. Adéquation entre amas atomiques et \mathbb{Z} -modules

Nous avons montré l'excellente adéquation entre les positions atomiques des amas de Mackay et Bergman dans les approximants et celles attendues à partir du \mathbb{Z} -module icosaédrique, où l'on n'observe que de petites distorsions entre les positions expérimentales et théoriques.

Par contre, le lien entre les positions atomiques de l'amas de Tsai et le \mathbb{Z} -module icosaédrique n'est pas évident: outre la couche tétraédrique interne observée expérimentalement inexplicable les couches de symétrie moyenne icosaédrique montrent de grands écarts par rapport à celles théoriques attendues à partir du \mathbb{Z} -module. Même si ce résultat n'est pas en contradiction avec l'approche 6D, — car il est toujours possibles de faire des déplacements dans l'espace physique de façon cohérente avec la symétrie locale —. Il est cependant clair que l'approche par décoration d'un \mathbb{Z} -module nécessite dans ce cas d'effectuer de significatives relaxations pour adapter le modèle idéal aux résultats expérimentaux.

3.4. Etude de la phase $\text{Sc}_{81}\text{Ru}_{19}$ ($\text{Sc}_{57}\text{Ru}_{13}$)

Pour tester notre hypothèse de la pertinence d'utiliser un \mathbb{Z} -module dans la description des structures approximantes de quasicristaux construites à partir des amas de Mackay et/ou de Bergman, nous avons fait une analyse systématique du composé $\text{Sc}_{57}\text{Ru}_{13}$ qu'on a initialement suspecté être un approximant cubique 1/1 d'une phase icosaédrique fictive.

Nous avons fait une exploration systématique du livre *Phase Diagrams for Binary Alloys* de Okamoto, pour chercher les systèmes présentant des structures intermé-

3.4. Etude de la phase $Sc_{81}Ru_{19}$ ($Sc_{57}Ru_{13}$)

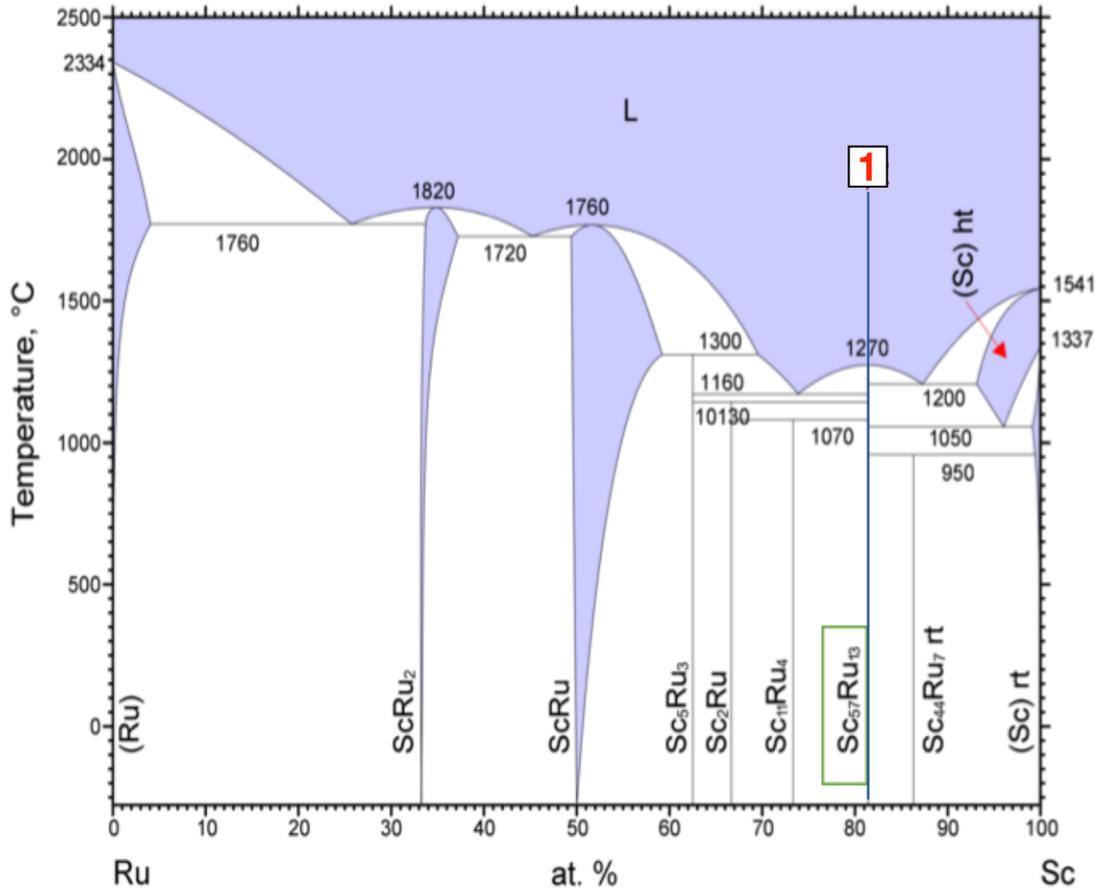


Figure 3.12.: Diagramme de phase du système (Ru, Sc) avec la phase $Sc_{57}Ru_{13}$ ($Sc_{81}Ru_{19}$) (encadrée en vert) qui nous intéresse, car approximant 1/1 d'un quasicristal hypothétique. Il y a un eutectique à 74% atomique de Sc à gauche de la composition nominale, la phase primaire qui se forme au refroidissement est le $Sc_{57}Ru_{13}$, d'autres phases se forment à l'état solide sous le palier eutectique, Ru_3Sc_5 qui se décomposent en $RuSc_2$ puis finalement Ru_4Sc_{11} .

talliques de groupes d'espace $Pm\bar{3}$ ou $Im\bar{3}$ et de paramètre a compris 0.8 et 1.5 nm. On a ainsi retrouvé la presque totalité des alliages approximants découverts ces dernières années par le groupe de A.P. Tsai et qui ont conduit à la découverte de nombreux quasicristaux par ajout d'un troisième élément, souvent quelques pourcents de terre rare.

Un seul alliage binaire semble avoir échappé à la sagacité japonaise : le composé $Sc_{57}Ru_{13}$, en pourcentage atomique proche de $Sc_{81}Ru_{19}$, qui s'avère, comme on va l'exposer ici, être un magnifique approximant cubique 1/1 typique d'une phase icosaédrique hypothétique dont nous allons faire le modèle (voir modèle 3.14).

Le système (Sc, Ru) est caractérisé par de nombreuses décompositions à l'état solide au voisinage et au-dessus de 1000°C (voir figure 3.12). Le composé $Sc_{81}Ru_{19}$

3. Quasicristaux et Z-modules

(Sc₅₇Ru₁₃), encadré en vert sur la figure 3.12 est la phase de première solidification aux alentours de sa composition. Nous avons donc choisi de l'élaborer au plus près de sa composition nominale et légèrement à gauche du diagramme (plus riche en Ru) afin de profiter du plus simple chemin de solidification vers l'eutectique³ à 74 at% de Sc. Nous attendons ainsi d'un refroidissement lent, un alliage biphasé proche de l'équilibre composé principalement de Sc₈₁Ru₁₉ et un peu de Ru₄Sc₁₁.

Elaboration et caractérisation de l'alliage (Sc,Ru)

Un échantillon de l'alliage binaire (Sc,Ru) de 15g a été élaboré à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (ICMPE) par fusion en semi-lévitation et puis une trempe rapide sur roue. Nous avons effectué quatre fusions consécutives afin d'obtenir un alliage bien homogène. On a obtenu un bon brassage des éléments et il n'y a pas eu d'évaporation observable. L'alliage refroidi se présente sous forme de petites billes.

L'alliage a été trempée rapidement sur une roue de Cuivre (alliage de Cu contenant du Co et du Be) de 200 mm de diamètre, à une vitesse tangentielle de roue de 25 m/s (voir appendice E) et une température d'éjection vers 1310° (contrôle pyrométrique). Nous avons obtenu des rubans d'environ 1 cm de large et 45-50 μm d'épaisseur. Le ruban obtenu était très fragile, se mettait assez facilement en paillettes. Un recuit de 24h à 900° a été effectué sous atmosphère protégé d'Argon.

L'échantillon a ensuite été broyé et analysé par diffraction des rayons sur poudre (cathode Co) présenté figure 3.13. On trouve la présence de deux phases Sc₅₇Ru₁₃ et Sc(*P63/mmc*) le binaire trempé est proche de l'état d'équilibre voir 3.13.

Le pourcentage massique des deux phases obtenu par analyse dans le logiciel MAUD montre la présence majoritaire de deux phases à 19.23% massique de la phase Sc, 78.52% massique de la phase approximante Sc₅₇Ru₁₃ et des traces de la phase Sc₁₁Ru₄ à 2.25% massique. Il y a donc de l'infondu dans notre alliage et on note en très faible pourcentage du Sc₁₁Ru₄, ce qui est attendu à la lecture du diagramme de phase 3.12).

La structure de la phase Sc₈₁Ru₁₉ est cubique de groupe $Pm\bar{3}$ de paramètre $a = 1.4394$ nm représentée sur la figure 3.14. Nous allons montrer qu'elle est un bon exemple d'une structure approximante⁴ constituée de deux amas de Mackay.

Une orbite intermédiaire dite de *glue atoms* remplit les quelques interstices laissés par l'empilement cubique centré des deux amas constitutifs. Encore qu'en partie identifiable comme quelques sites du triacontaèdre, nous laisserons ces positions atomiques en dehors de notre analyse.

³Il y a de l'autre coté des compositions, un eutectique à 87.5% atomique de Sc qui pourrait certainement présenter un intérêt dans l'élaboration en refroidissement lent. Toutefois, il semble *a priori* plus difficile à maîtriser à cause de la formation de (Sc) liquide haute température pendant le processus de refroidissement.

⁴Les positions de Wyckoff originales publiées par [Cenzual *et al.* 1984] s'appuie sur un référentiel équivalent au notre, mais en miroir diagonal $m_{x,y}$; il suffit d'échanger x et y pour retrouver la description correspondant à l'approximant cubique 1/1 icosaédrique usuel. Ce sont bien entendu deux référentiels équivalents.

3. Quasicristaux et Z-modules

Sc ₈₁ Ru ₁₉ (Sc ₅₇ Ru ₁₃)		$Pm\bar{3}$ $a = 1.4394$ nm		
Atome	Wyckoff	x	y	z
Ru(1)	1 a $m\bar{3}$	0.0	0.0	0.0
Ru(2)	1 b $m\bar{3}$	0.5	0.5	0.5
Ru(3)	12 j $m..$	0.0	0.3337	0.2023
Ru(4)	12 j $m..$	0.5	0.8338	0.702
Sc(1)	6 e $mm2..$	0.3746	0.0	0.0
Sc(2)	6 g $mm2..$	0.2271	0.5	0.0
Sc(3)	6 h $mm2..$	0.8618	0.5	0.5
Sc(4)	12 j $m..$	0.0	0.3915	0.369
Sc(5)	12 j $m..$	0.0	0.1789	0.1076
Sc(6)	12 k $m..$	0.5	0.8257	0.8971
Sc(7)	12 k $m..$	0.5	0.6758	0.6097
Sc(8)	24 ℓ 1	0.1122	0.1886	0.2978
Sc(9)	24 ℓ 1	0.6145	0.6796	0.792

Table 3.4.: Structures cristallographiques de la phase Sc₈₁Ru₁₉ proposée par K.Cenzual, B.Chabot et E.Parthé [Cenzual et al. 1984] (voir diagramme de phase 3.12).

	original	naturel	Sc ₅₇ Ru ₁₃ (A=1.4394 nm)	
	Mackay	6D	n	bc
r_{ico}	0.5	0.618	0.574	0.570
R_{ico}	1.0	1.0	1.074	1.074
$R_{icosi(6)}$	0.85	1.05	1.031	0.995
$R_{icosi(24)}$	0.85	1.05	1.018	0.995

Table 3.5.: Comparaison des rayons des couches de base pour l'amas de Mackay idéal, le modèle 6D simple et la structure expérimentale de la structure (Sc,Ru).

3.4. Etude de la phase $Sc_{81}Ru_{19}$ ($Sc_{57}Ru_{13}$)

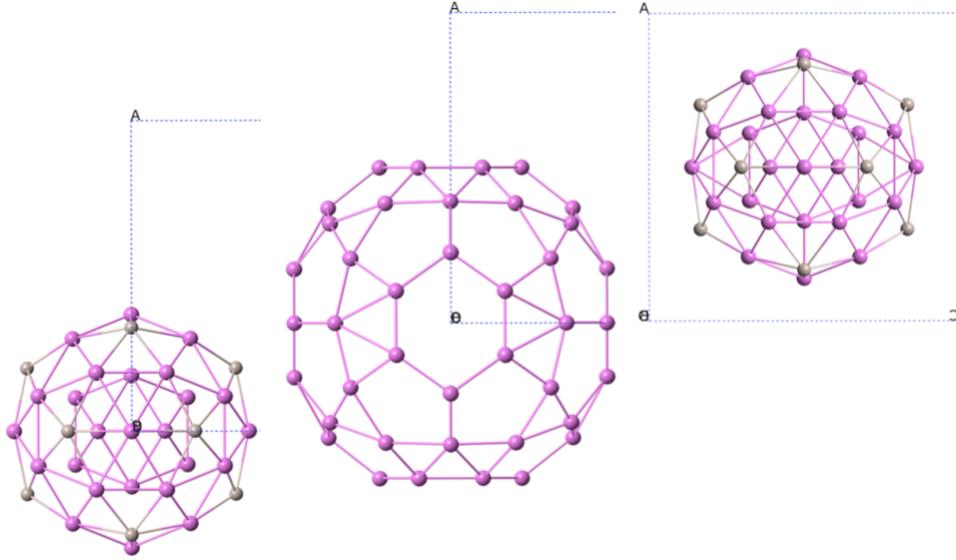


Figure 3.14.: Modèle de la structure du $Sc_{81}Ru_{19}$ projetée dans le plan (001) : La structure est composée de deux amas de Mackay, l'un centré en $(0,0,0)$ à gauche et l'autre en $1/2(1,1,1)$, à droite. Ces deux amas sont connectés par des octaèdres selon les directions ternaires. Au centre du dessin, quelques atomes viennent s'insérer entre les deux amas qu'on désigne par glue atoms.

On peut caractériser les amas de Mackay par des tableaux M_1 et M_2 dont les lignes représentent les coordonnées de chacune des couches (excluant le centre) de l'amas dans l'ordre de l'énoncé précédent :

$$M_1 = \begin{vmatrix} 0 & 0.1758 & 0.1097 \\ 0 & 0.3338 & 0.202 \\ 0.3618 & 0 & 0 \\ 0.1145 & 0.1796 & 0.292 \end{vmatrix} \quad M_2 = \begin{vmatrix} 0 & 0.1789 & 0.1076 \\ 0 & 0.3337 & 0.2023 \\ 0.3746 & 0 & 0 \\ 0.112 & 0.1886 & 0.2978 \end{vmatrix}$$

L'écart du réseau P à I (hors glue atoms) se mesure par le tableau différence $M_2 - M_1$ dont les coefficients sont au plus de l'ordre du % :

$$M_2 - M_1 = \begin{vmatrix} 0 & -0.0031 & 0.0021 \\ 0 & 0.0001 & -0.0003 \\ -0.0128 & 0 & 0 \\ 0.0025 & -0.009 & -0.0058 \end{vmatrix}$$

L'amas de Mackay idéal s'appuyant sur le \mathbb{Z} -module 6D icosaédrique est défini comme suit :

- les icosaèdres sont construits à partir d'une seule orbite de 12 sites du groupe $Pm\bar{3}$ de type $12j$ et $12k$ de la forme idéale $(0, \tau, 1)$;

3. Quasicristaux et \mathbb{Z} -modules

- l'icosidodécaèdre (30 sites) se scinde en deux orbites dans $Pm\bar{3}$: l'une de multiplicité 6 de type $6e$ et $6h$, l'autre de multiplicité 24 de type 24ℓ ; elles sont idéalement de la forme $(2, 0, 0)$ et $(\tau - 1, 1, \tau)$.

$$M_0 = \sqrt{5 - 3\tau}/2 \begin{vmatrix} 0 & 1 & \tau - 1 \\ 0 & \tau & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ \tau - 1 & 1 & \tau \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0.190983 & 0.118034 \\ 0 & 0.309017 & 0.190983 \\ 0.381966 & 0 & 0 \\ 0.118034 & 0.190983 & 0.309017 \end{vmatrix}$$

Les écarts à la symétrie icosaédrique parfaite peuvent être ainsi calculés en effectuant les différences entre les tableaux M_1 et M_0 et pour l'amas en $(0, 0, 0)$ et M_2 et M_0 pour celui localisé en $(1/2, 1/2, 1/2)$:

$$\Delta_1 = M_1 - M_0 = \begin{vmatrix} 0 & -0.012083 & -0.010434 \\ 0 & 0.024683 & 0.011317 \\ -0.00736601 & 0 & 0 \\ -0.00603399 & -0.00238301 & -0.011217 \end{vmatrix}$$

et

$$\Delta_2 = M_2 - M_0 = \begin{vmatrix} 0 & -0.015183 & -0.00833399 \\ 0 & 0.024783 & 0.011017 \\ -0.020166 & 0 & 0 \\ -0.00353399 & -0.011383 & -0.017017 \end{vmatrix}$$

Ces tableaux montrent la très bonne adéquation entre la structure idéale de l'amas de Mackay théorique issue de la projection du \mathbb{Z} -module, et celles observées expérimentalement.

La structure réelle $Pm\bar{3}$ est proche d'une structure $Im\bar{3}$ et les écarts des positions atomiques par rapport au \mathbb{Z} -module sont au plus de l'ordre de 2% (voir le tableau $M_2 - M_1$).

Le petit icosaèdre central est un peu plus petit que celui du modèle parfait simple 6D et a contrario le grand icosaèdre est un peu plus grand.

Les deux icosidodécaèdres sont aussi un peu plus petits en moyenne que ceux du modèle, mais sont très clairement plus proches du modèle simple 6-D que du modèle original de Mackay. Ceci nous conforte dans l'idée que la description des quasicristaux, et donc ici de leurs approximants, faite à partir de la projection des nœuds du réseau Λ à 6D engendre des structures très proches de celles finales obtenues après affinement.

Le gain intellectuel est significatif qui montre que des amas déjà conséquents de 54 atomes comme ceux de Mackay peuvent finalement être décrits à partir de deux positions de haute symétrie $n = (0, 0, 0, 0, 0, 0)$ et $bc = 1/2(1, 1, 1, 1, 1, 1)$ d'un réseau primitif 6D hypercubique ; soit, dans notre espace physique, une décoration ordonnée périodique, du \mathbb{Z} -module icosaédrique et sa copie translatée d'une projection de bc .

3.5. Conclusion

Le travail de ce premier chapitre, issu directement des études sur les quasicristaux, a montré que certaines structures périodiques complexes peuvent être en fait assez simplement décrites — au moins pour une importante partie de leurs atomes — à partir de descriptions N -dimensionnelles engendrant par projection des \mathbb{Z} -modules. A contrario, l'identification de ces \mathbb{Z} -modules permet alors de remonter la structure 3D dans l'espace de dimension N et permet ainsi d'en dévoiler la simplicité et les symétries cachées.

Dans les prochains chapitres, nous allons étudier plus en détail cette approche en \mathbb{Z} -module en l'intégrant dans la description cristallographique de certains alliages métalliques périodiques. Ceci va nous permettre de définir et observer de nouveaux types de défauts possibles dans ces structures très particulières qui cachent des propriétés de symétrie originales en plus de celles immédiatement révélées par la périodicité.

4. Les défauts de module

Dans ce chapitre nous discutons dans une première section les outils géométriques utiles pour construire une description cristallographique cohérente des structures d'alliages ayant des atomes situés sur \mathbb{Z} -module que nous désignerons ici par alliages à base de module.

Ceux-ci sont doubles :

- la méthode bien connue de coupe et de projection utilisée pour engendrer des ensembles de points uniformément discrets qui sont des décorations quasipériodiques de haute symétrie du \mathbb{Z} -module ;
- la technique de cisaillement perpendiculaire qui permet d'engendrer des approximants périodiques à partir des quasicristaux de haute symétrie [Jaric et Mohanty 1987, Gratias et al. 1995].

Dans une deuxième section, nous allons discuter la nature des défauts qui peuvent être engendrés et qui conservent le \mathbb{Z} -module. Ce sont :

- des macles [Quiquandon et al. 2016] ;
- des défauts de translation caractérisés par des vecteurs de faute \vec{R} ayant des coordonnées irrationnelles par rapport à la maille unitaire ;
- des dislocations de module trouvée pour des approximants d'une phase quasicristalline icosaédrique voir [Feuerbacher et Heggen 2010] ;
- et, finalement, une nouvelle sorte de dislocation avec un vecteur de Burgers ayant une composante nulle dans l'espace physique et qui n'engendre aucun champ de déplacement ni aucune interaction avec d'autres dislocations, mais également avec le champs de contrainte extérieure, c'est-à-dire les dislocations scalaires.

4.1. Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent, en particulier avec l'exemple de ScRu, que les structures atomiques des phases approximantes à caractère icosaédrique sont proches de structures idéales engendrées à partir d'orbites simples du \mathbb{Z} -module résultant de la projection de \mathbb{R}^6 dans \mathbb{R}^3 (voir Appendice B). Ce module est le témoin

4. Les défauts de module

— explicite dans le cas du quasicristal — d’une symétrie icosaédrique interne à ces structures, cachée dans notre formalisme 3D, mais qu’on rend pertinent et explicite par reconstruction dans \mathbb{R}^6 .

Nous partons du constat que les phases approximantes peuvent être décrites comme une projection rationnelle d’un hypothétique quasicristal défini par un réseau Λ à N -D avec $N > 3$ dans lequel les surfaces atomiques sont centrées sur des positions rationnelles simples de Λ .

L’objet de ce chapitre théorique central de notre travail, est de rendre manifeste les symétries cachées de certaines structures pour prédire de nouveaux défauts possibles et qui seraient dus à la brisure de l’une de ces symétries internes.

Nous nous intéresserons donc ici aux structures périodiques très particulières — mais pourtant assez répandues comme celle discutée au chapitre 3 — qui peuvent être décrites comme *la décoration périodique ordonnée à longue distance d’un réseau sous-jacent d’un \mathbb{Z} -module*. Ce sont celles pour lesquelles les positions des atomes et les vecteurs de la maille unitaire s’expriment comme des combinaisons linéaires entières des mêmes N vecteurs générateurs d’un \mathbb{Z} -module, noté \mathfrak{Z}_{\parallel} , et qui est la projection irrationnelle $\hat{\pi}_{\parallel}$ du réseau Λ de \mathbb{R}^N dans \mathbb{R}^d avec $d < N$:

$$\mathfrak{Z}_{\parallel} = \{\hat{\pi}_{\parallel}\lambda \in \mathbb{R}^d, \quad \lambda \in \Lambda \subset \mathbb{R}^N\}$$

Il en va ainsi des positions de Wyckoff du Fe dans le FeAl_3 , phase identifiée par Black [Black 1955], mais aussi pour les positions de Wyckoff du Ni et Zr dans la phase NiZr de structure orthorhombique $Cmcm$ [Kirkpatrick *et al.* 1962] comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

La question fondamentale que nous traitons dans ce chapitre est la suivante.

Quel genre de nouveaux défauts pourraient être engendrés lorsque les atomes du cristal, en plus d’être distribués périodiquement, sont situés sur un sous-ensemble ordonné à longue distance des nœuds d’un \mathbb{Z} -module ?

Pour illustrer cette question, considérons l’exemple simple représenté sur la figure 4.1. Il s’agit d’une tranche du cristal dans le plan (x, y) d’un réseau cubique percé par une ligne de dislocation de vecteur de Burgers $\vec{B} = (0, \bar{1}, 1)$. On reconnaît la partie *coin* de la dislocation, visible dans le plan (x, y) et la partie *vis* selon la direction z engendrant la marche en hauteur symbolisée en grisé. Ce dessin 4.1(a) nous est immédiatement intelligible en raison de notre sens inné d’appréhender trois dimensions. Mais, si nous considérons ce même dessin pour ce qu’il est véritablement sur la figure 4.1(b), c’est-à-dire un pavage d’un plan, le défaut est moins évident à décrire : c’est un défaut complexe caractérisée par une dislocation partielle coin du réseau 2D périodique bordant un défaut d’empilement constitué d’une rangée de tuiles ayant subi une rotation de $2\pi/3$ induisant un défaut d’empilement et bordé par une sorte de dislocation partielle coin du réseau 2D périodique.

Ici, tout est simple et immédiat, car il s’agit d’un défaut sur un \mathbb{Z} -module de rang 3 que nous appréhendons grâce à notre vision naturelle de l’espace 3D, mais on peut imaginer des constructions parfaitement analogues faites à partir de \mathbb{Z} -modules de rang supérieur à 3 où l’on perd la vision intuitive de l’espace ($N > 3$)-D. Nous

4.2. Description N -D des alliages à bases de \mathbb{Z} -module

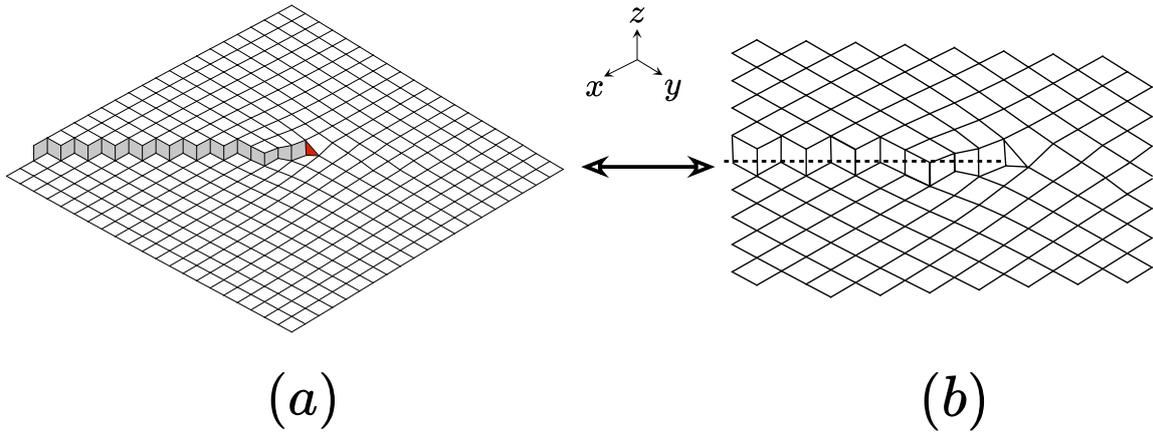


Figure 4.1.: (a) Dislocation mixte de vecteur de Burgers $\vec{B} = (0, \bar{1}, 1)$, la partie coin montrée dans le plan (x, y) et la partie vis selon z . (b) Le même objet analysé en tant que pavage à 2-D, est une dislocation partielle bordée par un défaut plan de losange ; par rapport à la figure (a), ce défaut est une dislocation de \mathbb{Z} -module engendré par la projection 3-D d'un réseau cubique dans le plan (x, y) : c'est une dislocation de module.

désignerons ce nouveau type de défaut par *dislocation de module*, terme opposé aux dislocations classiques, les *dislocation de réseau*, pour souligner que son vecteur de Burgers n'appartient pas au réseau, mais au \mathbb{Z} -module.

4.2. Description N -D des alliages à bases de \mathbb{Z} -module

De nombreuses phases intermétalliques complexes périodiques sont construites avec des amas atomiques qui ont des symétries internes — souvent non-cristallographiques — et sont interconnectés de manière cohérente les uns aux autres en se répartissant sur une fraction d'un \mathbb{Z} -module. Ces structures, comme les quasicristaux, peuvent être décrites comme une coupe *rationnelle* d'objets périodiques dans un espace $N > d$. Pour cela, il nous faut quelques ingrédients qui ont été développés à l'occasion des études sur les quasicristaux et leurs approximants.

4.2.1. Rang du \mathbb{Z} -module

La première étape consiste à déterminer le rang N du \mathbb{Z} -module à partir de la symétrie interne des amas atomiques qui forment le motif de la structure.

Dans les cas les plus simples, ce rang est donné par un examen direct de la symétrie locale du motif atomique lorsqu'il a une symétrie locale supérieure à celle du réseau du cristal. Ainsi, le rang $N = 6$ des quasicristaux icosaédriques et leurs approximants peut être trouvé assez facilement, car leur principaux motifs sont des

4. Les défauts de module

amas de symétrie $m\bar{3}5$ dont les positions atomiques peuvent être indexées par une combinaison linéaire entière des six vecteurs définis par les six axes quinaires d'un icosaèdre régulier.

Pour illustrer notre propos tout au long du chapitre, nous allons prendre deux exemples périodiques à 2D qui sont des décorations 2D périodiques simples dérivées du célèbre pavage de Penrose [Penrose 1974] construit avec deux losanges ayant des angles aigus de $2\pi/5$ et $\pi/5$. Ici, la dimension N -D du réseau Λ est $N = 5$ correspondant au \mathbb{Z} -module engendré par un pentagone régulier ¹.

Notre premier exemple, figure 4.2 (a), est dérivé de la célèbre structure de *Dürer* [Dürer 1525] qui a fait un arrangement périodique relativement dense avec des pentagones réguliers partageant une arête. Ici, nous supprimons un sommet d'un pentagone ce qui donne une structure qu'on va désigner par structure en *haricot*. Tous les atomes de cette structure sont localisés sur des positions qui s'expriment comme des combinaisons linéaires entières des cinq vecteurs de base du pentagone. En particulier la maille unitaire de cette structure est définie par $A = (1, 1, \bar{1}, \bar{1}, 0)$, $B = (1, 0, \bar{1}, \bar{1}, 1)$ et la structure admet trois orbites de translation².

Notre second exemple montre que, dans certains cas, la détermination du rang du module n'est pas si évidente. C'est celui de la figure 4.2(b) et est constitué d'un réseau en nid d'abeilles construit avec des hexagones qui résultent de la superposition tête-bêche de deux pentagones réguliers opposés et partageant une diagonale, comme explicité dans la partie droite en haut de la figure. Les rapports des segments 2-5 et 3-4 sont dans le rapport du nombre d'or $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$. Ici aussi comme dans l'exemple précédent, tous les sommets (en turquoise) peuvent être identifiés par des combinaisons linéaires entières des cinq vecteurs du pentagone régulier. Nous pouvons donc choisir le \mathbb{Z} -module naturel du pentagone régulier et définir la structure atomique dans l'espace 5D avec pour maille unitaire $A = (0, 0, 1, 0, \bar{1})$, $B = (0, 1, 0, \bar{1}, 0)$ et deux orbites de translation $w_1 = (0, 0, 0, 0, 0)$ et $w_2 = (0, 0, 1, \bar{1}, 0)$ (voir figure 4.2). La difficulté pour déterminer le \mathbb{Z} -module pour ce pavage, est qu'elle est constituée d'hexagones qui peuvent toujours être considérés comme des enveloppes convexes de la projection 2D de cube. Toutefois, cette même structure peut aussi être considérée comme appartenant à un \mathbb{Z} -module de rang 3 au lieu de 5, comme illustré en bas à droite de la figure 4.2, car tout hexagone peut être vu comme l'enveloppe convexe de la projection d'un cube dans un plan. Dans ce cas, la nouvelle maille unitaire est définie par $A = (0, \bar{1}, 1)$ et $B = (\bar{1}, 0, 1)$ avec deux orbites de translation $w_1 = (0, 0, 0)$, $w_2 = (0, 0, 1)$. La relation avec la description

¹Cette technique qui consiste à utiliser un réseau hyper-cubique 5-D au lieu du réseau racine 4-D (root lattice) rend la symétrie pentagonale explicite et facilite considérablement toutes les manipulations algébriques. Elle est similaire à l'utilisation de 3 indices dans le plan pour le système hexagonal usuel.

²On désigne par orbite de translation : w_i l'ensemble des points équivalents d'un point quelconque ω_i engendrés par les translations de L_{\parallel} : $W_i = \{\omega_i + \lambda_{\parallel}, \lambda_{\parallel} \in L_{\parallel}\}$ indépendamment des symétries d'orientation du cristal.

4.2. Description N -D des alliages à bases de \mathbb{Z} -module

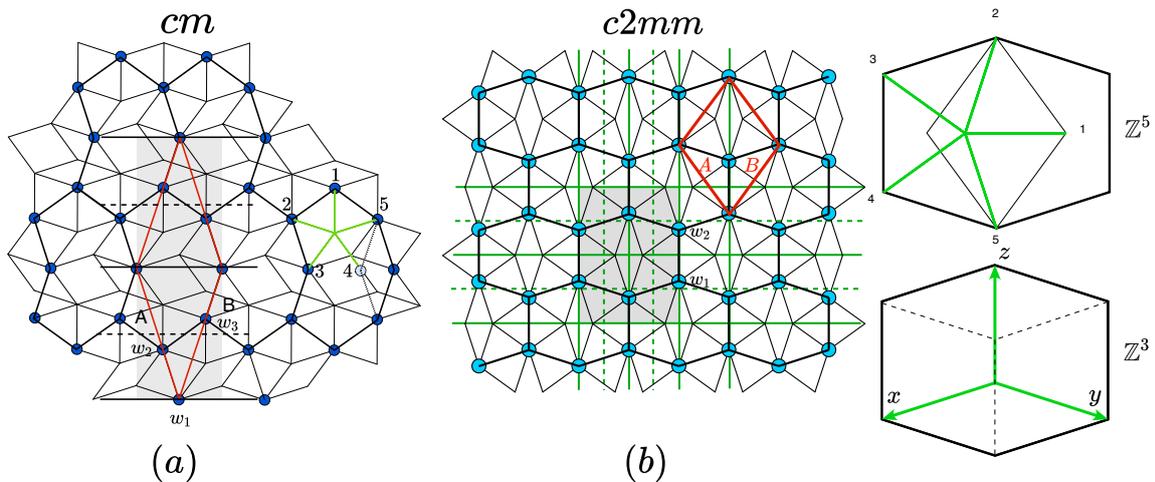


Figure 4.2.: Exemple de structures périodiques s'appuyant sur le \mathbb{Z} -module engendré par un pentagone régulier. (a) C'est une structure périodique (atomes bleue) de groupe d'espace cm décoré par le pavage de Penrose construit sur deux losanges avec des angles aigus respectifs $2\pi/5$ et $\pi/5$ dessinés en gris clair. C'est une sous-structure du pavage initialement dessiné par A. Dürer [Dürer 1525] construit avec deux pentagones réguliers adjacents partageant des arêtes. (b) Ce nid d'abeille, comme le réseau d'atomes (turquoise) de groupe d'espace $c2mm$, est un ensemble d'hexagones connectés qui sont obtenus en superposant deux pentagones réguliers tête-bêche partageant une diagonale comme indiqué à droite de la figure. Dans ce dernier cas, la structure est décrite en utilisant le module $5D$ du pentagone régulier, mais elle peut aussi être également considérée comme la projection d'un ensemble de cubes et donc être décrite comme une projection $2D$ du cube $3D$.

4. Les défauts de module

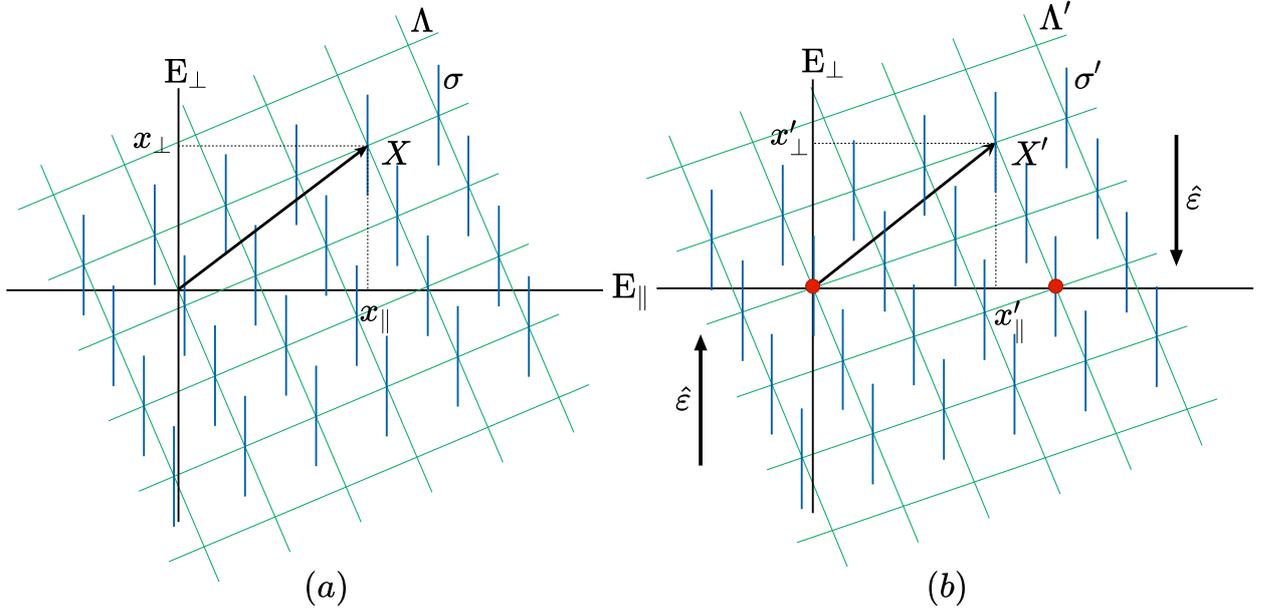


Figure 4.3.: (a) Pour engendrer un ensemble discret uniforme de l'ensemble dense d'un \mathbb{Z} -module résultant d'une projection d -dim dans \mathbf{E}_{\parallel} d'un réseau N -dim, on associe à chaque noeud N -D du réseau Λ , un volume borné parallèle à \mathbf{E}_{\perp} , qu'on désigne par surface atomique, et on en collecte les points d'intersections avec \mathbf{E}_{\parallel} . (b) Pour engendrer des structures périodiques sur le même \mathbb{Z} -module, on fait un cisaillement le long de \mathbf{E}_{\perp} qui plonge des nœuds spécifiques de Λ dans \mathbf{E}_{\parallel} . Ces nœuds définissent le réseau périodique L_{\parallel} de la structure réelle dans \mathbf{E}_{\parallel} .

5-D est donnée en exprimant les vecteurs unitaires 3-D dans la base 5-D : $x = (0, \bar{1}, 1, 0, 0)$, $y = (0, 0, 0, \bar{1}, 1)$ et $z = (0, 0, 1, \bar{1}, 0)$. Le choix de module, \mathbb{Z}^3 ou \mathbb{Z}^5 , dépend du type de défaut auquel on s'intéresse : une dislocation peut être décrite en utilisant \mathbb{Z}^3 alors qu'une macule 5 ne peut être étudiée bien entendu qu'uniquement sur la base de \mathbb{Z}^5 .

4.2.2. La méthode de coupe.

Une fois le rang du module déterminé, l'étape suivante consiste à engendrer la structure elle-même qui est un ensemble d'atomes ordonnés à longue distance situés sur les nœuds du \mathbb{Z} -module.

Nous utilisons la méthode de coupe et projection bien connue et déjà décrite dans le chapitre précédent et schématisée ici figure 4.3. Nous obtenons ainsi un ensemble de points uniformément discret \mathfrak{L}_{\parallel} , et qui est un sous-ensemble ordonné du \mathbb{Z} -module \mathfrak{Z}_{\parallel} :

$$\mathfrak{L}_{\parallel} \subset \mathfrak{Z}_{\parallel} = \{\hat{\pi}_{\parallel}\lambda, \lambda \in \Lambda \mid \hat{\pi}_{\perp}\lambda \in \sigma_{\perp}\}$$

4.2.3. La méthode de cisaillement perpendiculaire

Nous devons ensuite engendrer une structure *périodique* s'appuyant sur le même module. Pour cela nous appliquons un cisaillement du réseau Λ à N -D le long de \mathbf{E}_\perp — ce qui permet de garder le module original invariant dans \mathbf{E}_\parallel — afin d'aligner d des noeuds choisis indépendamment de Λ le long de \mathbf{E}_\parallel en appliquant la transformation [Gratias *et al.* 1995, Quiquandon *et al.* 1999], définie par :

$$\begin{cases} x'_\parallel = x_\parallel \\ x'_\perp = x_\perp - \widehat{\varepsilon}x_\parallel \end{cases} \quad (4.1)$$

ceci engendre un réseau d -D dans \mathbf{E}_\parallel que nous noterons L_\parallel . Cette technique dite de cisaillement perpendiculaire est discutée dans l'appendice C.

La matrice de cisaillement $\widehat{\varepsilon}$ est calculée comme suit.

Soit A^i les d vecteurs de Λ considérés connus et dont les projections dans \mathbf{E}_\parallel définissent la maille unitaire de la structure. On regroupe ces d vecteurs en deux matrices $[A_\parallel^i]$ et $[A_\perp^i]$ construites avec les composantes des vecteurs A^i dans respectivement \mathbf{E}_\parallel et \mathbf{E}_\perp . Le réseau L_\parallel de périodes $[A_\parallel^i]$ étant par définition dans \mathbf{E}_\parallel , la matrice de cisaillement $\widehat{\varepsilon}$ cherchée est celle qui annule les composantes perpendiculaires des A^i d'où :

$$A_\perp^i - \widehat{\varepsilon}A_\parallel^i = 0$$

soit, en supposant les matrices inversibles³ :

$$\boxed{\widehat{\varepsilon} = [A_\perp][A_\parallel]^{-1}} \quad (4.2)$$

La technique de cisaillement perpendiculaire du réseau Λ est très pratique et permet d'engendrer très efficacement et sans difficulté une infinité de structures périodiques toutes basées sur un même \mathbb{Z} -module.

4.2.4. Surfaces atomiques

La notion de surfaces atomiques dans le cas de structures périodiques est *a priori* un concept dénué de sens physique.

En effet, la projection du réseau Λ dans \mathbf{E}_\perp est alors un réseau, appelons-le L_\perp , c'est-à-dire un ensemble discret de points, au lieu d'être un ensemble dense comme dans le cas des phases quasicristallines. Cela supprime la relation biunivoque entre les projections des noeuds du réseau Λ dans \mathbf{E}_\parallel et celles dans \mathbf{E}_\perp ⁴.

³Les vecteurs A_\parallel^i et A_\perp^i forment des bases linéairement indépendantes de respectivement \mathbf{E}_\parallel et \mathbf{E}_\perp .

⁴A tout point du \mathbb{Z} -module dans \mathbf{E}_\parallel il correspond, dans les quasicristaux, un point et un seul de \mathbf{E}_\perp . Ainsi, en collectant l'ensemble des points de la structure quasipériodique, on définit ainsi un ensemble dense de points contigus et qu'on désigne par surface atomique.

4. Les défauts de module

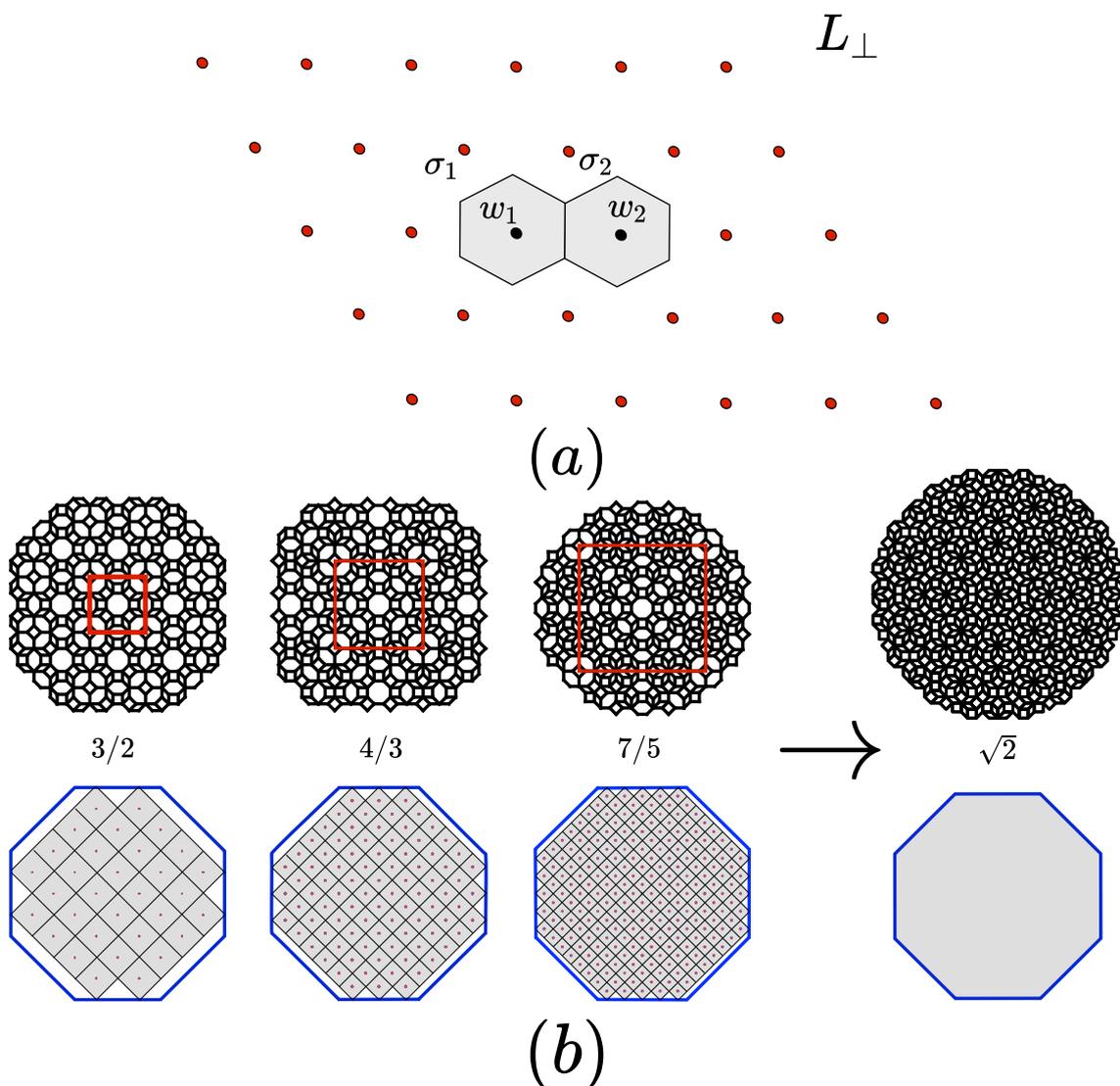


Figure 4.4.: (a) Un exemple pour définir les surfaces atomiques de structure périodique avec deux orbites de translation dans \mathbf{E}_{\perp} à 2D projeté sur le réseau L_{\perp} : elles sont constituées de l'union des deux cellules de Voronoi, σ_1 et σ_2 , centrées aux nœuds w_1 et w_2 (en gris) correspondant aux deux orbites de translation de la structure. (b) Le même principe de construction d'union des cellules de Voronoi (en gris) appliqué au cas des approximants successives $3/2$, $4/3$, $7/5$ et la limite quasipériodique $\sqrt{2}$ du pavage octogonal à comparer avec les enveloppes convexes (en bleu) de la cellule unité 4-D. On note que plus l'ordre de l'approximant augmente, de gauche à droite, plus l'union des cellules de Voronoi tend vers la surface atomique canonique (enveloppe convexe de la projection de la maille unitaire hypercubique 4D).

4.3. Généralisation des défauts de Z -module

Ici, à chaque nœud de L_{\perp} , est associé non pas un point de \mathbf{E}_{\parallel} mais un *ensemble infini de points* constitués de toutes les positions équivalentes déduites les unes par les autres par le réseau L_{\parallel} de la structure dans \mathbf{E}_{\parallel} . On désigne ces ensembles par *orbites de translation* de la structure en sorte que la correspondance biunivoque entre \mathbf{E}_{\perp} et \mathbf{E}_{\parallel} s'effectue pour le cas périodique entre un point de L_{\perp} et une orbite de translation dans \mathbf{E}_{\parallel} . On ne peut donner un sens à une translation globale dans \mathbf{E}_{\perp} que si celle-ci est une translation du réseau L_{\perp} . Et donc la notion de surface atomique perd une grande partie de son sens physique.

Toutefois, il peut être encore utile de conserver le concept de surface atomique afin, par exemple, de pouvoir discuter et comparer approximants et quasicristaux dans le même et unique formalisme de la méthode dite de coupe et projection. La définition de surface atomique pour les structures périodiques est arbitraire, mais doit satisfaire la condition qu'à une translation globale dans \mathbf{E}_{\parallel} près, la structure cristallographique engendrée soit toujours la même quel que soit le choix de l'origine de la coupe dans \mathbf{E}_{\perp} .

Une réponse à cette exigence consiste à définir les surfaces atomiques dans \mathbf{E}_{\perp} comme *l'union des cellules de Voronoi centrées aux noeuds de L_{\perp} associés aux orbites de translation* de la structure comme illustré sur la figure 4.4.

On se convaincra facilement que cette définition rend compte du critère d'invariance de la structure indépendamment du choix de l'origine dans \mathbf{E}_{\perp} . En effet, un déplacement quelconque de \mathbf{E}_{\parallel} dans \mathbf{E}_{\perp} a pour résultat, ou bien de ne rien changer, ou bien de déplacer l'ensemble de la structure d'une translation du module. En aucun cas, on n'observe de déplacement associé à une partie seulement de la structure, comme c'est le cas des phasons usuels dans les quasicristaux. Et c'est le point crucial de notre présente approche que le fait qu'utiliser l'union des cellules de Voronoi dans \mathbf{E}_{\perp} comme surface atomique pour caractériser une structure périodique n'engendre aucun phason pour cette structure.

Outre sa simplicité, cette définition présente l'avantage de conduire naturellement à la définition usuelle des surfaces atomiques des quasicristaux lorsqu'appliquée à une série convergente d'approximants périodiques. Considérons en effet la série d'approximants périodiques du pavage octogonal montrée sur la figure 4.4 (b). Chaque approximant d'ordre croissant est décrit par un nombre plus important d'orbites de translation réparties sur les noeuds d'un réseau L_{\perp} plus dense avec des cellules de Voronoi plus petites. À la limite, l'union des cellules de Voronoi converge vers les surfaces atomiques canoniques usuelles utilisées dans la théorie standard des pavages quasicristallins.

4.3. Généralisation des défauts de Z -module

La définition des défauts dans les solides cristallins nécessite de définir ce qu'est le cristal choisi comme référence. Ce cristal *idéal* \mathcal{C} présente des opérations de symétrie

4. Les défauts de module

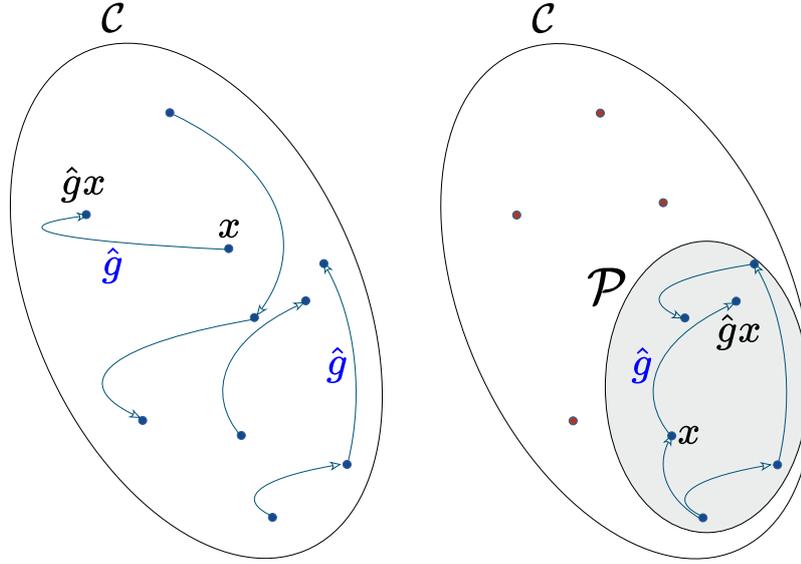


Figure 4.5.: Le groupe d'espace \mathcal{G}_C d'un cristal est l'ensemble de toutes les isométries qui transforment entre elles toutes les positions équivalentes du cristal. Le groupe d'invariance \mathcal{N}_P est un sous-ensemble $\mathcal{P} \subset \mathcal{C}$ des atomes d'un cristal, qui est généralement différent de \mathcal{G}_C et pas nécessairement l'un de ses sous-groupes.

\hat{g} qui sont des isométries dans \mathbb{R}^n , décomposables en une partie d'orientation g et une partie de translation t :

$$\hat{g} = (g|t)$$

Elles transforment un point $r \in \mathbb{R}^n$ en un autre point $r' \in \mathbb{R}^n$ selon :

$$r' = \hat{g}r = (g|t)r = gr + t$$

Désignons par \mathcal{O}_n l'ensemble des isométries de \mathbb{R}^n . Le groupe d'espace \mathcal{G} du cristal est défini comme l'ensemble des éléments de \mathcal{O}_n qui laissent le cristal invariant :

$$\mathcal{G}_C = \{\hat{g} \in \mathcal{O}_n \text{ tel que } \forall x \in \mathcal{C}, \hat{g}x \in \mathcal{C}\}$$

Si, maintenant, nous considérons une partie \mathcal{P} seulement des atomes du cristal — par exemple, ici, celle des atomes qui se répartissent sur un \mathbb{Z} -module — nous obtenons un nouveau groupe d'invariance, \mathcal{N}_P , qui est en général différent de \mathcal{G} et n'est pas nécessairement l'un de ses sous-groupes.

$$\mathcal{N}_P = \{\hat{h} \in \mathcal{O}_n \text{ tel que } \forall x \in \mathcal{P}, \hat{h}x \in \mathcal{P}\}$$

Les défauts que nous cherchons sont les opérations de \mathcal{N}_P — c'est-à-dire celles qui laissent la partie \mathcal{P} invariante — qui n'appartiennent pas à \mathcal{G}_C .

Ainsi, et parce que dans le cas le plus général $\mathcal{N}_P \neq \mathcal{G}_C$, la relation fondamentale groupe/sous-groupe définissant la géométrie du problème fait intervenir le groupe d'intersection $\mathcal{J} = \mathcal{N}_P \cap \mathcal{G}_C$, qui collecte les opérations de symétrie appartenant aux

4.3. Généralisation des défauts de \mathbb{Z} -module

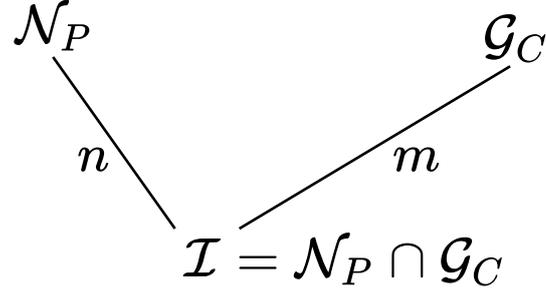


Figure 4.6.: Schéma de l'arbre des groupes permettant la caractérisation des défauts dans le cas général où \mathcal{N}_P et \mathcal{G}_C ne sont pas en relation groupe/sous-groupe.

deux groupes \mathcal{N}_P et \mathcal{G}_C et donc laissent invariants à la fois le cristal et la partie \mathcal{P} . Ce groupe intersection peut être compris comme l'élément neutre du problème au sens où tous ses éléments laissent invariants toutes les composantes géométriques du problème.

Le schéma fondamental de groupes est illustré dans la figure 4.6. Il permet de définir deux entiers n et m dont le sens est le suivant :

- n est le nombre total de cristaux différents qui partagent le même sous-ensemble \mathcal{P} de groupe de symétrie \mathcal{N}_P :

$$\mathcal{N}_P = \cup_{i=1}^n \hat{\mathbf{h}}_i \mathcal{J}$$

- m est le nombre de sous-ensembles équivalents \mathcal{P} au sein d'un même cristal de groupe d'espace \mathcal{G}_C :

$$\mathcal{G}_C = \cup_{j=1}^m \hat{\mathbf{g}}_j \mathcal{J}$$

A chaque complexe associé $\hat{\mathbf{h}}_i \mathcal{J}$ est associé un défaut entre deux cristaux distincts, et à chaque complexe associé $\hat{\mathbf{g}}_j \mathcal{J}$ est associé une opération interne du cristal qui transforme le sous-ensemble \mathcal{P} en l'un de ses équivalents.

L'application du schéma de groupe 4.6 à notre problème d'invariance de \mathbb{Z} -module s'effectue comme suit.

Ici, la référence de base est le \mathbb{Z} -module dans \mathbf{E}_{\parallel} , projection N -D du grand réseau Λ , c'est celui-ci qui est l'objet idéal de référence. Il a le groupe de symétrie \mathcal{N}_{Λ} dont les isométries $\hat{\mathbf{g}}$ dans l'espace à N -D laissent simultanément invariants Λ et \mathbf{E}_{\parallel} , c'est-à-dire les opérations N -D d'invariance de Λ qui commutent avec le projecteur $\hat{\pi}_{\parallel}$:

$$\mathcal{N}_{\Lambda} = \{\hat{\mathbf{g}} \in \mathcal{G}_{\Lambda} \mid \hat{\mathbf{g}} \hat{\pi}_{\parallel} = \hat{\pi}_{\parallel} \hat{\mathbf{g}}\}$$

Le cristal ayant le groupe \mathcal{G}_C , la décomposition en complexes associés de \mathcal{N}_{Λ} sur le groupe intersection $\mathcal{J} = \mathcal{N}_{\Lambda} \cap \mathcal{G}_C$ donnée par :

$$\boxed{\mathcal{N}_{\Lambda} = \cup_j \hat{\mathbf{g}}_j \mathcal{J}} \quad (4.3)$$

4. Les défauts de module

définit de façon exhaustive tous les défauts possibles du cristal qui laissent le \mathbb{Z} -module invariant; chaque défaut est caractérisé par un complexe associé $\widehat{\mathbf{g}}_j \mathcal{J}$.

4.3.1. Exemples explicites

Considérons nos deux précédents exemples définis figure 4.2.

Ils sont l'un et l'autre des sous-ensembles du même \mathbb{Z} -module standard engendrés par la projection du pentagone régulier d'un réseau 5-D dans l'espace euclidien 5-D qui se décompose selon :

$$R^5 = R_{\parallel}^2(x_{\parallel}, y_{\parallel}) \oplus R_{\perp}^2(x_{\perp}, y_{\perp}) \oplus R_{\Delta}(z_{\perp})$$

où R_{Δ} est la dimension surabondante, le long de la diagonale principale (1, 1, 1, 1, 1).

A partir d'un noeud 5-D $(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5)$, nous obtenons les différents composants en utilisant les formules suivantes [Duneau et Katz 1985] :

$$\begin{cases} x_{\parallel} &= \sqrt{\frac{2}{5}}(n_1 + n_2 \cos \phi + n_3 \cos 2\phi + n_4 \cos 2\phi + n_5 \cos \phi) \\ y_{\parallel} &= \sqrt{\frac{2}{5}}(n_2 \sin \phi + n_3 \sin 2\phi - n_4 \sin 2\phi - n_5 \sin \phi) \\ x_{\perp} &= \sqrt{\frac{2}{5}}(n_1 + n_2 \cos 2\phi + n_3 \cos \phi + n_4 \cos \phi + n_5 \cos 2\phi) \\ y_{\perp} &= \sqrt{\frac{2}{5}}(n_2 \sin 2\phi - n_3 \sin \phi + n_4 \sin \phi - n_5 \sin 2\phi) \\ z_{\perp} &= \frac{1}{\sqrt{5}}(n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5) \end{cases}$$

où $\phi = 2\pi/5$. En introduisant le nombre d'or $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ et observant que :

$$\begin{cases} \cos \phi &= (\tau - 1)/2, \quad \cos 2\phi = -\tau/2 \\ \sin \phi &= \sqrt{\tau + 2}/2, \quad \sin 2\phi = \sqrt{3 - \tau}/2 = (\tau - 1) \sin \phi \end{cases}$$

nous pouvons écrire ces relations sous une forme plus compacte :

$$\begin{cases} x_{\parallel} &= \frac{1}{\sqrt{10}}(2n_1 + (h - h')\tau - h) \\ y_{\parallel} &= \sqrt{\frac{3-\tau}{10}}(k + k'\tau) \\ x_{\perp} &= \frac{1}{\sqrt{10}}(2n_1 + (h' - h)\tau - h') \\ y_{\perp} &= \sqrt{\frac{3-\tau}{10}}(k' - k\tau) \\ z_{\perp} &= \frac{1}{\sqrt{5}}(n_1 + h + h') \end{cases} \quad (4.4)$$

où l'on a introduit les variables $h = n_2 + n_5$, $h' = n_3 + n_4$, $k = n_3 - n_4$, $k' = n_2 - n_5$ similaires à celles introduites par J. W. Cahn, D. Shechtman et D. Gratias [Cahn *et al.* 1986] pour l'indexation des phases icosédriques. Ici aussi $h + k'$ et $k + h'$ sont des sommes paires ; le passage de \mathbf{E}_{\parallel} à \mathbf{E}_{\perp} et réciproquement consiste à appliquer les règles de substitution suivantes :

$$h \leftrightarrow h' \text{ et } k \rightarrow k', -k \leftarrow k'$$

4.3. Généralisation des défauts de Z-module

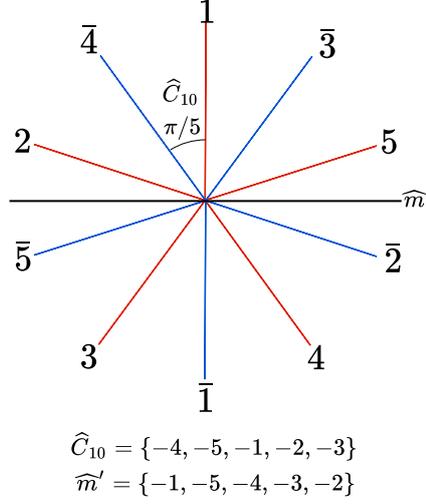


Figure 4.7.: La génération du groupe $10mm'$ nécessite deux générateurs : une rotation \widehat{C}_{10} d'un angle $\pi/5$ et un miroir \widehat{m}' . Ce groupe ponctuel à 20 éléments correspondant à la symétrie d'un décagone régulier. C'est le groupe de symétrie intrinsèque du réseau 5-D qui conserve l'espace physique \mathbf{E}_{\parallel} invariant.

Le groupe de symétrie d'un réseau hypercubique à 5-D possède $2^5 5! = 3840$ éléments, mais dont seulement 20 formant le sous-groupe $\mathcal{G} = 10mm'$ laissent \mathbf{E}_{\parallel} invariant. Ce groupe ponctuel est engendré par la rotation \widehat{C}_{10} de $\pi/5$ et un miroir \widehat{m}' représenté figure 4.7.

Ces bases géométriques posées, nous pouvons maintenant construire nos deux structures *haricot* et *nid d'abeilles* dans l'espace à 5D en repérant les vecteurs unitaires 5D A et B , les positions atomiques 5D définissant les structures et, enfin, calculer la matrice de cisaillement $\widehat{\varepsilon}$ et construire les cellules de Voronoi correspondantes dans \mathbf{E}_{\perp} .

La structure en haricot

La maille unitaire primitive (figure 4.8) est définie par les deux vecteurs à 5-D $A = (1, 1, \bar{1}, \bar{1}, 0)$ et $B = (1, 0, \bar{1}, \bar{1}, 1)$ tous deux perpendiculaire à R_{Δ} , et par trois orbites de translation $w_1 = (0, 0, 0, 0, 0)$, $w_2 = (0, 1, \bar{1}, 0, 0)$ et $w_3 = (1, 0, \bar{1}, 0, 0)$. Le réseau 2-D L_{\parallel} est défini par :

$$L_{\parallel} = \{uA + vB = (u + v, u, -u - v, -u - v, v) \mid u, v \in \mathbb{Z}\}$$

projeté dans \mathbf{E}_{\parallel} aux points de coordonnées :

$$\begin{cases} x_{\parallel} &= \frac{1}{\sqrt{10}}(3\tau + 1)(u + v) \\ y_{\parallel} &= \sqrt{\frac{\tau+2}{10}}(u - v) \end{cases}$$

La matrice de cisaillement $\widehat{\varepsilon}$ est une matrice 2×2 connectant R_{\parallel}^2 avec R_{\perp}^2 , le sous-espace redondant 1-D Δ ne subissant bien entendu aucun cisaillement. En utilisant

4. Les défauts de module

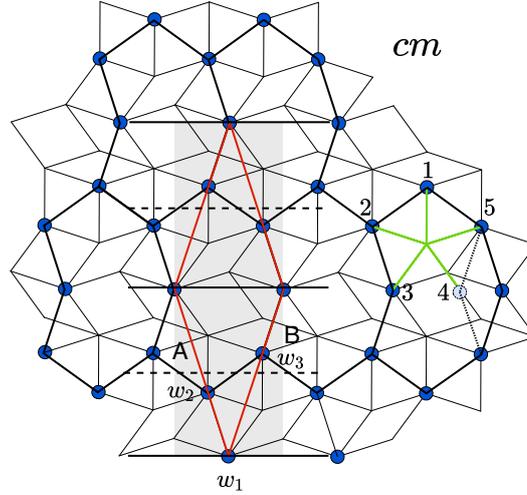


Figure 4.8.: La maille unitaire primitive de la structure haricot est obtenue en suivant le chemin à parcourir pour décrire les vecteurs A et B à l'aide des cinq vecteurs de base en vert à droite de la figure. Ainsi, observant que $A = -e_3 + e_1 + e_2 - e_4$, on trouve $A = (1, 1, \bar{1}, \bar{1}, 0)$; de même ayant $B = -e_3 + e_1 + e_5 - e_4$ on obtient $B = (1, 0, \bar{1}, \bar{1}, 1)$.

l'équation (4.2) avec les composantes parallèles et perpendiculaires des vecteurs A et B , nous obtenons après quelques calculs algébriques :

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 3\tau - 5 & 0 \\ 0 & \tau - 1 \end{pmatrix}$$

menant à :

$$\begin{cases} x'_{\perp} &= x_{\perp} + (5 - 3\tau)x_{\parallel} = \frac{2-\tau}{\sqrt{10}}(6n_1 - 4h + h') \\ y'_{\perp} &= y_{\perp} + (1 - \tau)y_{\parallel} = \sqrt{\frac{7-4\tau}{2}}k \end{cases}$$

Le réseau projeté $L_{\perp} = \hat{\pi}_{\perp}\Lambda$ dans \mathbf{E}_{\perp} est engendré par trois vecteurs $A' = (1, 0, 0, 1, 0)$, $B' = (1, 0, 1, 0, 0)$ et $C' = (0, 0, \bar{1}, 1, 0)$:

$$L_{\perp} = \{uA' + vB' + wC' = (u + v, 0, v - w, u + w, 0), \quad u, v, w \in \mathbb{Z}\}$$

La structure en nid d'abeilles

La maille unitaire (figure 4.9) est définie par deux vecteurs à 5-D $A = (0, 0, 1, 0, \bar{1})$ et $B = (0, 1, 0, \bar{1}, 0)$ tous deux, comme précédemment, perpendiculaires à R_{Δ} et par deux orbites de translation $w_1 = (0, 0, 0, 0, 0)$ et $w_2 = (0, 0, 1, \bar{1}, 0)$. Le réseau 2-D L_{\parallel} est défini par :

$$L_{\parallel} = \{uA + vB = (0, v, u, -v, -u), \quad u, v \in \mathbb{Z}\}$$

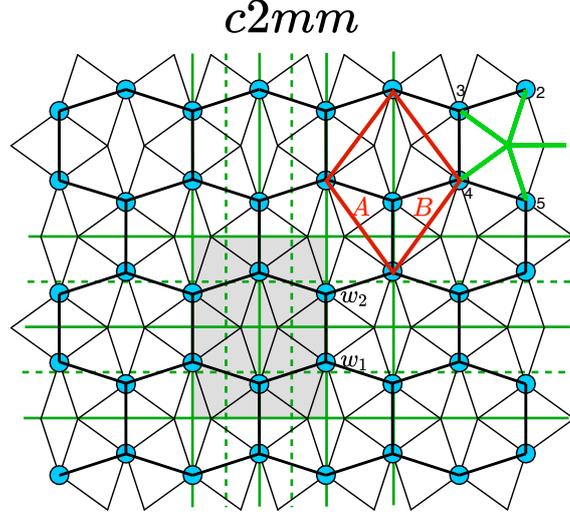


Figure 4.9.: La structure en nids d'abeilles est définie par la maille primitive $A = e_3 - e_5 = (0, 0, 1, 0, \bar{1})$ et $B = e_2 - e_4 = (0, 1, 0, \bar{1}, 0)$ et les deux orbites de translations w_1 choisie comme origine, $w_1 = (0, 0, 0, 0, 0)$ et $w_2 = e_3 - e_4 = (0, 0, 1, \bar{1}, 0)$.

se projetant dans \mathbf{E}_{\parallel} selon, les points de coordonnées :

$$\begin{cases} x_{\parallel} &= \frac{1}{\sqrt{10}}(v - u) \\ y_{\parallel} &= \sqrt{\frac{3+4\tau}{10}}(u + v) \end{cases}$$

la matrice de cisaillement est calculée de même :

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 3 - 2\tau \end{pmatrix}$$

donnant :

$$\begin{cases} x'_{\perp} &= x_{\perp} + x_{\parallel} = \frac{1}{\sqrt{10}}(2n_1 + (h' - h)(\tau - 1)) \\ y'_{\perp} &= y_{\perp} + (2\tau - 3)y_{\parallel} = \sqrt{\frac{1+\tau}{20}}(k + k'(\tau - 3)) \end{cases}$$

Le réseau projeté $L_{\perp} = \hat{\pi}_{\perp}\Lambda$ dans \mathbf{E}_{\perp} est engendré par trois vecteurs $A' = (1, 0, 0, 0, 0)$, $B' = (0, 1, 0, 1, 0)$ et $C' = (0, 0, 1, 0, 1)$:

$$L_{\perp} = \{uA' + vB' + wC' = (u, v, w, v, w), \quad u, v, w \in \mathbb{Z}\}$$

4.3.2. Macles de Z -module

D'un point de vue historique, les macles ont joué un rôle particulier dans la minéralogie et la cristallographie: ce sont des agrégats de cristaux d'une même substance, orientés les uns par rapport aux autres de manière très spécifique et souvent caractéristique du minéral en question.

4. Les défauts de module

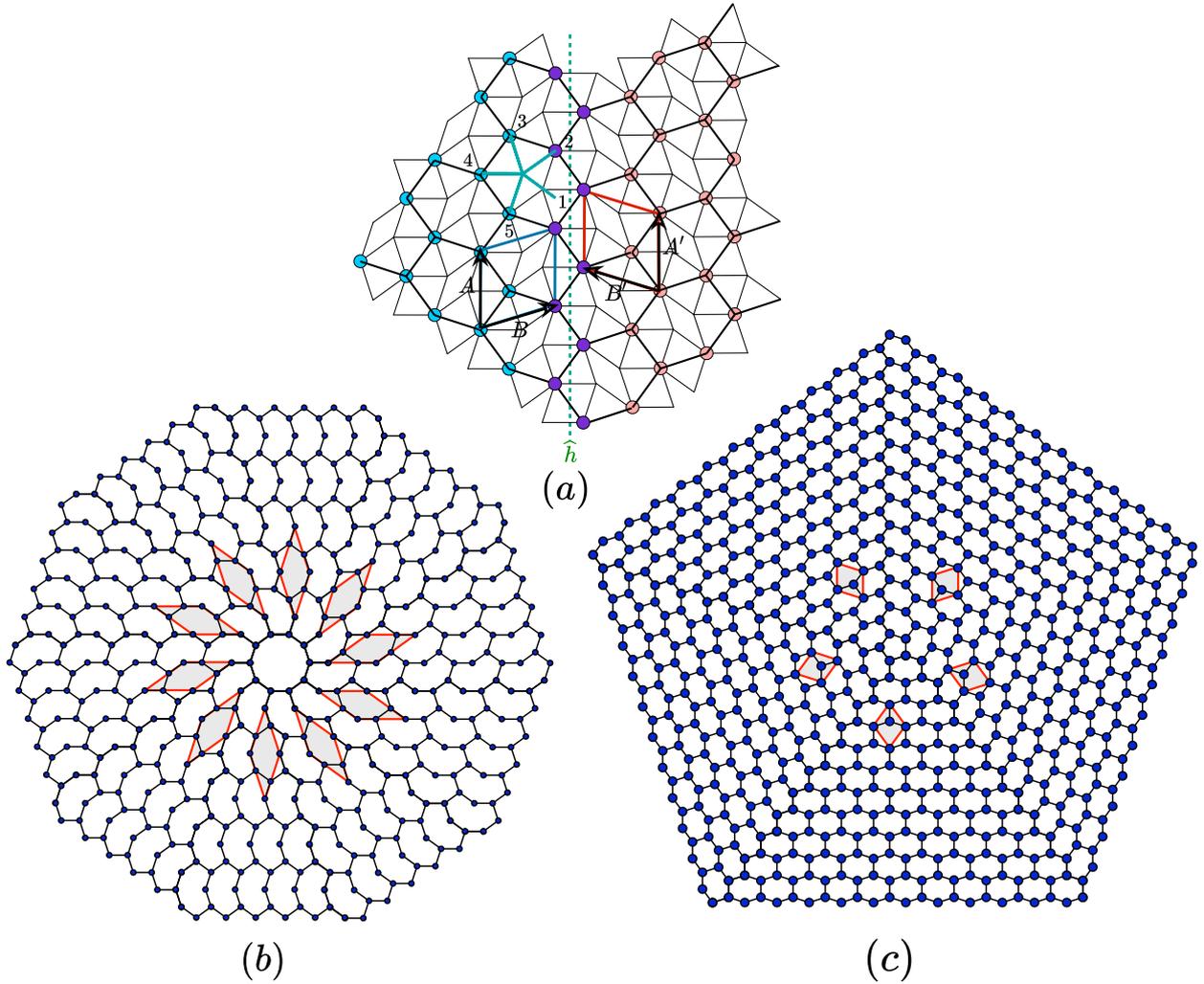


Figure 4.10.: (a) Macle par mériédrie (dans le sens où le \mathbb{Z} -module est commun aux deux variants) : l'opération de macle $\hat{h} = \{\bar{2}, \bar{1}, \bar{5}, \bar{4}, \bar{3}\}$ est un miroir associé à la translation $t = (0, 0, 1, \bar{1}, 0)$; ceci transforme la maille unitaire $\{A = (0, 0, 1, 0, \bar{1}), B = (0, 1, 0, \bar{1}, 0)\}$ en $\{A' = A, B' = (\bar{1}, 0, 0, 1, 0)\}$. L'interface est parfaitement cohérente avec deux rangées d'atomes en commun (en violet) et repose sur le pavage de Penrose dessiné en fine lignes grises. Bien que l'opération de macle laisse le \mathbb{Z} -module invariant, il n'y a pas de réseau de coïncidence 2-D entre les deux individus de macle. (b,c) Les variantes de macles sont engendrés par la décomposition de $10mm'$ sur (b) m' (structure haricot) avec $10mm' = \cup_{i=0}^9 \hat{C}_{10}^i m'$ et sur (c) mm' (structure en nid d'abeilles) avec $10mm' = \cup_{i=0}^4 \hat{C}_{10}^{2i} mm'$. Comme on le voit clairement ici, toutes les interfaces sont parfaitement cohérentes, bien qu'il n'y ait pas de réseau de cohérence 2-D entre deux variantes adjacentes.

4.3. Généralisation des défauts de \mathbb{Z} -module

De nombreuses lois de maclage ont été proposées qui partagent toutes cette idée fondamentale simple selon laquelle l'orientation relative d'un cristal maclé par rapport au cristal parent, est *une isométrie qui maintient invariante, exactement ou approximativement, une partie de la structure atomique voire une propriété géométrique*.

C'est ainsi que, dès le début du XXème siècle, G. Friedel [Friedel 1904, Friedel 1926, Friedel 1933] a proposé une classification des macles en tenant uniquement compte des propriétés géométriques [Bravais 1851, Mallard 1885, Donnay 1940] du réseau cristallin :

- macle par méridrie où les cristaux partagent le même réseau (ce qui donc n'est possible que pour les structures non holoédres) ;
- macle par méridrie réticulaire où les cristaux ne partagent qu'une fraction, un sous-réseau, du réseau cristallin. Cela correspond dans les métaux et les alliages aux joints de grain les plus fréquemment observés comme la macle miroir le long de la direction (111) souvent observée dans les métaux cfc ;
- les macles par pseudo-méridrie ou par pseudo-méridrie réticulaire où les définitions précédentes ne sont satisfaites qu'approximativement.

L'idée physique sous-tendant ces définitions est que plus la partie commune est grande, moins la macle requiert d'énergie pour se former et plus elle a de chance de se produire dans la nature.

Appliquée au cas présent, où c'est le \mathbb{Z} -module qui est invariant, l'application de la relation 4.3 est très simple. Le groupe d'invariance du \mathbb{Z} -module est $10mm'$ et les groupes ponctuels de nos deux structures d'illustration sont respectivement m' pour le haricot et mm' pour le nid d'abeilles. Les décompositions 4.3 s'écrivent ainsi :

$$10mm' = \cup_{i=0}^9 \widehat{C}_{10}^i m' \text{ et } 10mm' = \cup_{i=0}^4 \widehat{C}_{10}^{2i} mm'$$

soit 10 variantes pour la structure en haricot et 5 pour celle en nid d'abeilles comme le montre la figure 4.10. L'extraordinaire cohérence entre les différents individus de macle contigus s'explique, comme attendu, par le fait que tous les individus partagent un même \mathbb{Z} -module. A cet égard, ces défauts entrent parfaitement dans l'esprit de Georges Friedel dans la catégorie des macles par méridrie à ceci près qu'ici on a conservation du module et non du réseau.

Nous avons traité en détail dans un article [Quiquandon *et al.* 2016], le cas de la fameuse structure dessinée en 1525 par A. Dürer pour paver au mieux le plan avec des pentagones réguliers et des losanges. Ce travail est exposé dans l'appendice D du présent mémoire.

4.3.3. Défauts de translation

Partant toujours de la relation 4.3, nous notons que les défauts de translation sont engendrés par les complexes associés de la décomposition de Λ , réseau dans un espace de dimension N , sur L_{\parallel} qui est un réseau dans un sous-espace de dimension

4. Les défauts de module

$d < N$: cette décomposition engendre donc un nombre infini de complexes associés en sorte que pour prédire quelles translations devraient se produire de façon plausible, nous avons besoin d'un critère géométrique supplémentaire qui réduise à un petit nombre les complexes correspondant à une translation possible.

Un choix raisonnable consiste à rechercher une continuité maximale entre les variantes de translation adjacentes en maximisant le chevauchement entre les orbites atomiques d'une variante à l'autre.

Considérée dans \mathbf{E}_\perp , la structure est un ensemble de cellules de Voronoi attachées à une collection finie de nœuds w_i du réseau L_\perp où chaque w_i correspond à une orbite de translation de \mathbf{E}_\parallel . La stratégie est donc de choisir comme défauts de translation R plausibles, ceux dont la composante perpendiculaire R_\perp , vecteur de L_\perp , superpose un nombre maximum de cellules de Voronoi les unes sur les autres, engendrant ainsi des variantes adjacentes partageant un maximum d'orbites de translation.

Par exemple, la structure en nid d'abeilles étant définie avec deux orbites de translation $w_1 = (0, 0, 0, 0, 0)$ et $w_2 = (0, 0, 1, \bar{1}, 0)$, la réponse est triviale : la translation optimale que l'on peut attendre, est celle qui laisse invariant seulement une orbite de vecteur de faute $\vec{R} = w_2 - w_1 = (0, 0, 1, \bar{1}, 0)$ (voir figure 4.12 (d)).

Dans le cas de la structure en haricot, c'est à peine plus compliqué : celle-ci étant engendrée par trois cellules de Voronoi, on attend trois fautes possibles de vecteurs $\vec{R}_1 = w_2 - w_1 = (0, 1, \bar{1}, 0, 0)$, $\vec{R}_2 = w_3 - w_1 = (1, 0, \bar{1}, 0, 0)$ et $\vec{R}_3 = w_3 - w_2 = (1, \bar{1}, 0, 0, 0)$ selon l'orbite conservée (voir figure 4.12 (a), (b) et (c)).

Une autre façon d'engendrer des défauts de translation consiste à utiliser des couches fines d'une variante maclée à l'intérieur d'un cristal principal (micro-macle). Ceci est réalisé en appliquant une opération de macle telle que discutée dans la sous-section précédente, appelons-le $(h|t)$, suivie de son inverse mais déplacée d'une translation \vec{R} du réseau Λ , $(\hat{h}^{-1}| - \hat{h}^{-1}\vec{t} + \vec{R})$. On obtient ainsi l'opération globale :

$$(\hat{h}^{-1}| - \hat{h}^{-1}\vec{t} + \vec{R})(\hat{h}|\vec{t}) = (\hat{h}^{-1}\hat{h}| - \hat{h}^{-1}\vec{t} + \vec{R} + \hat{h}^{-1}\vec{t}) = (\hat{1}|\vec{R}) \quad (4.5)$$

illustrée sur la figure 4.12 (e) et (f). Les introductions successives de n blocs élémentaires engendre des translations globales de $n\vec{R}$ entre les deux parties du cristal d'origine.

4.3.4. Dislocation de \mathbb{Z} -module

Les défauts de translation précédents de vecteur de faute \vec{R} appartenant au \mathbb{Z} -module peuvent être bordés par des dislocations partielles de même vecteur de Burgers $\vec{b} = \vec{R}$. Ces dislocations partielles ont des vecteurs de Burgers qui sont des vecteurs du réseau Λ et peuvent être ainsi considérées comme les traces dans \mathbf{E}_\parallel de dislocations parfaites de Λ avec une composante du vecteur de Burgers non-nulle⁵ dans \mathbf{E}_\perp après

⁵Les dislocations parfaites usuelles du cristal sont quant à elles définies par $\vec{B}_\perp - \hat{\varepsilon}\vec{B}_\parallel = 0$.

4.3. Généralisation des défauts de Z -module

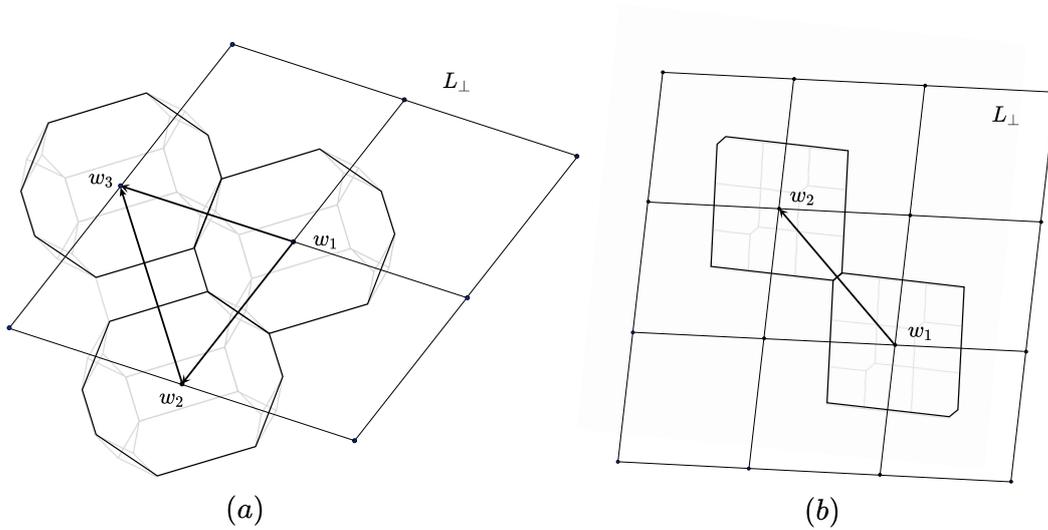


Figure 4.11.: (a) La structure en haricot représentée dans E_{\perp} est engendrée par trois cellules de Voronoi localisé respectivement en $w_1 = (0, 0, 0, 0, 0)$, $w_2 = (0, 1, \bar{1}, 0, 0)$ et $w_3 = (1, 0, \bar{1}, 0, 0)$; il y a donc trois translations possibles $\vec{R}_1 = w_2 - w_1$, $\vec{R}_2 = w_3 - w_1$ et $\vec{R}_3 = w_3 - w_2$. (b) La structure en nid d'abeilles représentée dans E_{\perp} est engendrée par deux cellules de Voronoi localisées respectivement en $w_1 = (0, 0, 0, 0, 0)$ et $w_2 = (0, 0, 1, \bar{1}, 0)$. Son défaut de translation possible est caractérisé par $R = (0, 0, 1, \bar{1}, 0)$ qui laisse invariant une orbite de translation (voir figure 4.12 (a), (b) et (c)).

4. Les défauts de module

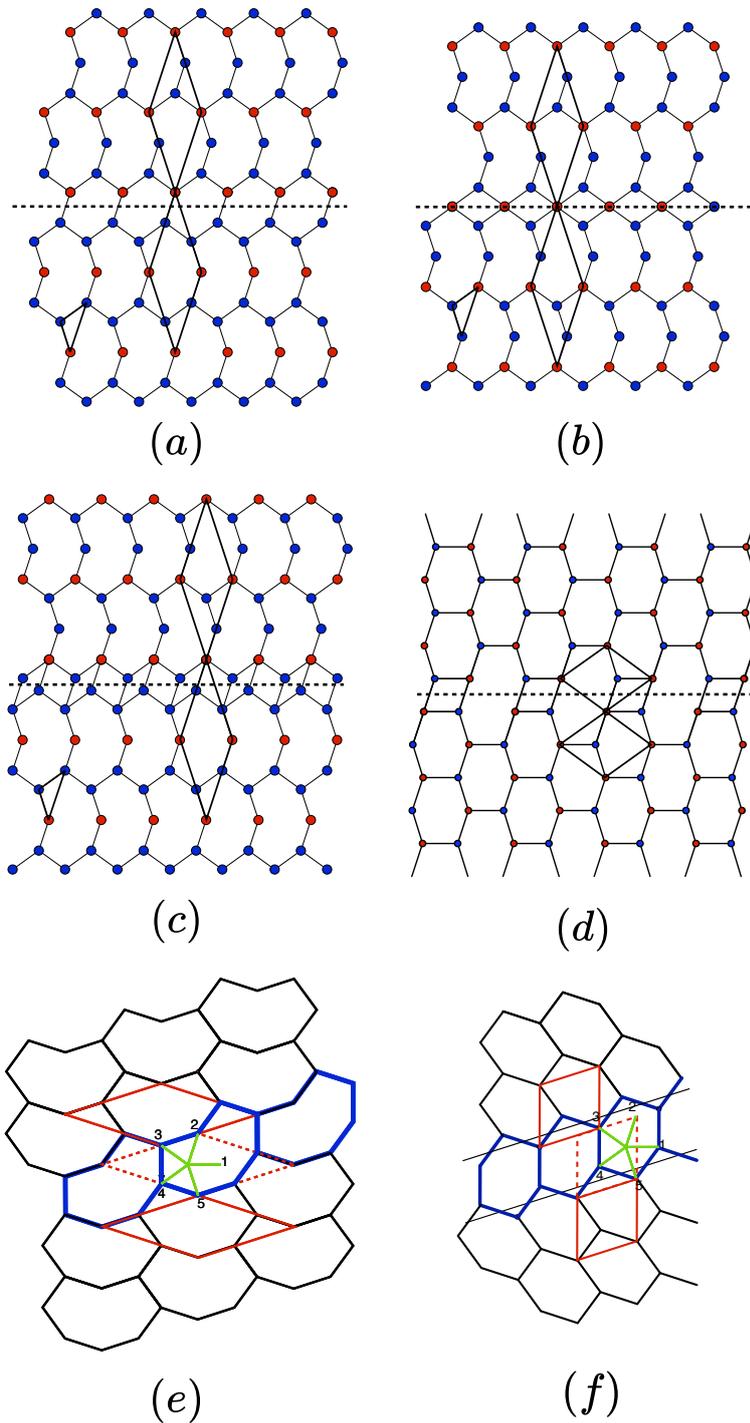


Figure 4.12.: (a), (b) et (c) : la translation associée à la structure en haricot est (a) $R_1 = w_2 - w_1 = (0, 1, \bar{1}, 0, 0)$, (b) $R_2 = w_3 - w_1 = (1, 0, \bar{1}, 0, 0)$, (c) $R_3 = w_3 - w_2 = (1, \bar{1}, 0, 0, 0)$. Dans les trois cas, une orbite de translation se poursuit sans discontinuité d'une variante à l'autre. (d) l'unique translation pour la structure en nid d'abeilles est $R = w_2 - w_1 = (0, 0, 1, \bar{1}, 0) = (0, 2 - \tau)$. Voir figure 4.11 pour les références des orbites de translation dans \mathbf{E}_1 . (e-f) Exemple de translation $\vec{R} = (0, \bar{1}, 1, 0, 0)$, cela peut être réalisée en introduisant une micro-macle : la micro-macle est réalisée par une l'application successive d'une opération de macle et son inverse déplacée d'un vecteur \vec{R} : dans le cas (e) c'est une rotation de $\pi/10$ suivi par son opposé $-\pi/10$ et pour (f) il s'agit d'un même miroir appliqué deux fois en décalage d'une maille.

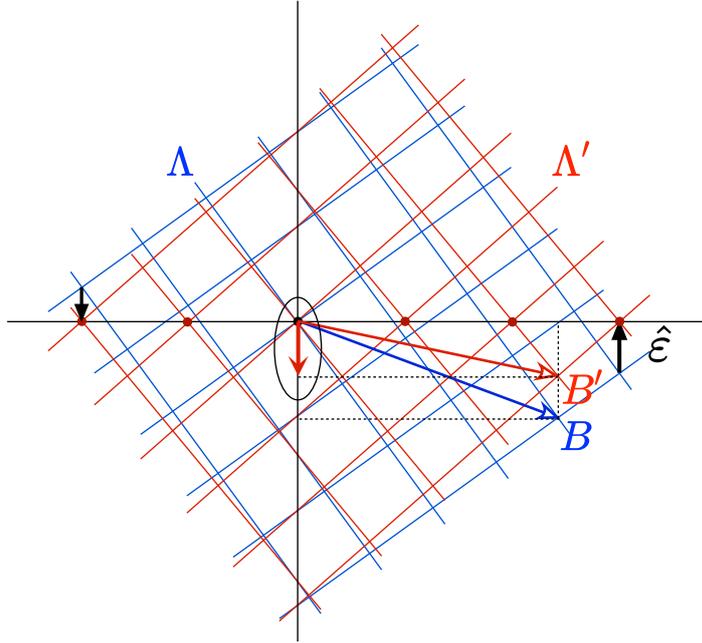


Figure 4.13.: Une dislocation de module est l'image dans \mathbf{E}_{\parallel} d'une dislocation parfaite de Λ dans un espace N -D, de vecteur de Burgers $B \in \Lambda$ avec une composante non nul B'_{\perp} dans \mathbf{E}_{\perp} après cisaillement $\hat{\varepsilon}$.

cisaillement $\hat{\varepsilon}$ comme illustré dans la figure 4.13 :

$$\vec{B}_{module} := \{\vec{B}_{\perp} - \hat{\varepsilon}\vec{B}_{\parallel} \neq 0\}$$

Ce sont les extensions naturelles des dislocations rencontrées dans certaines phases approximantes des quasicristaux . Nous les désignerons ici par *dislocations de module* [Klein *et al.* 1999, Hegen *et al.* 2008, Feuerbacher et Hegen 2010].

Ces dislocations de module diffèrent des dislocations usuelles dans les cristaux de deux manières fondamentales :

- le vecteur Burgers \vec{B} est un vecteur de Λ dans l'espace N -D ; c'est donc une dislocation parfaite pour le \mathbb{Z} -module ;
- le vecteur de Burgers \vec{B} ayant une composante non nulle dans \mathbf{E}_{\perp} après cisaillement, la dislocation partielle est bordée par une ou plusieurs fautes d'empilement.

Ceci est illustré sur la figure 4.14 avec une dislocation de vecteur de Burgers $\vec{B} = (0, \bar{1}, 1, 0, 0)$ représenté à 5-D à gauche ou l'équivalent à 3-D avec $\vec{B} = (1, 0, 0)$ sur la droite. Cette dernière représentation montre clairement la nature 3-D de la dislocation et sa faute d'empilement associée.

4. Les défauts de module

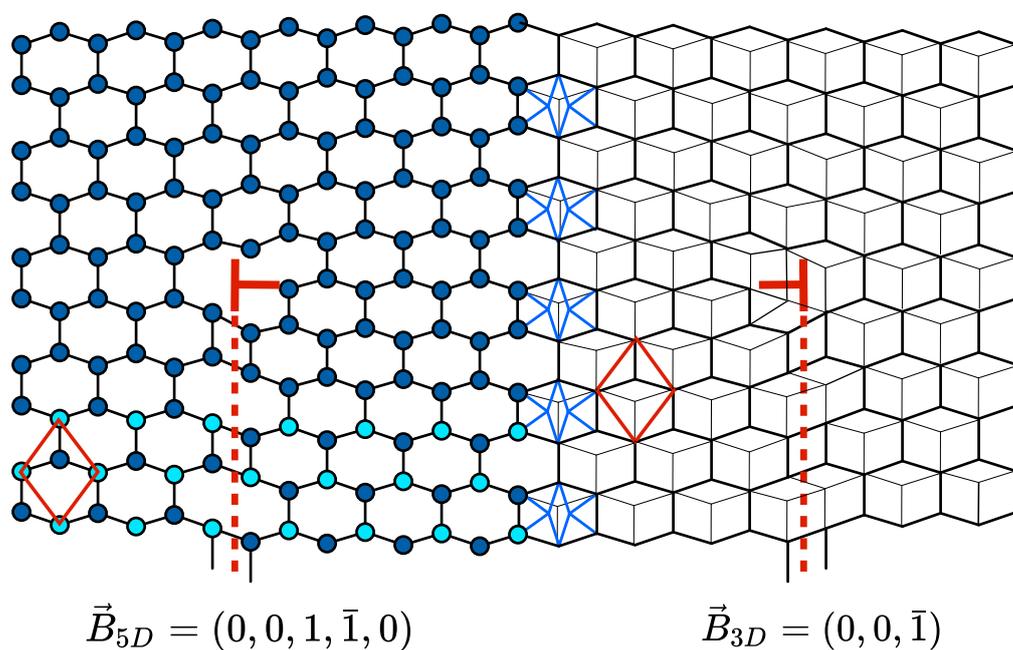


Figure 4.14.: Une dislocation typique de \mathbb{Z} -module dans la structure nid d'abeilles. On a dessiné ici un dipole pour montrer le double aspect de la dislocation qui peut être visualisée, à gauche, à l'aide du réseau Λ à 5-D avec le vecteur Burgers $B = (0, \bar{1}, 1, 0, 0)$, ou, à droite, en utilisant le réseau 3-D avec le vecteur Burgers $B = (1, 0, 0)$ tel qu'indiqué à droite. Bien sûr, les deux descriptions sont équivalentes.

4.3. Généralisation des défauts de Z-module

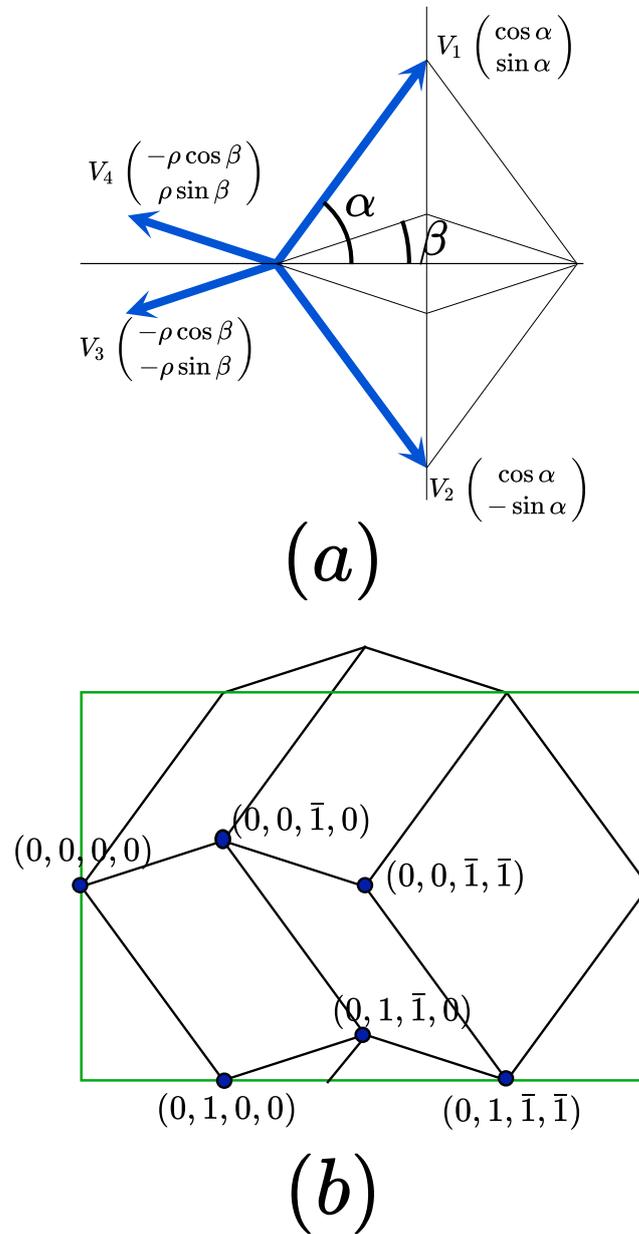


Figure 4.15.: (a) Exemple d'un module surabondant, $V_1 + V_2 + V_3 + V_4 = 0$, permettant de définir une dislocation scalaire de vecteur de Burgers $\vec{B} = (1, 1, 1, 1)$. La structure périodique, illustrée en (b), est définie par la maille primitive $A = (1, \bar{1}, 0, 0)$ et $B = (1, 1, \bar{1}, \bar{1})$ et six orbites de translation.

4. Les défauts de module

Dislocation scalaire

Il existe une situation particulière lorsque l'on utilise un \mathbb{Z} -module surabondant et que \mathbf{E}_\perp contient une ou plusieurs directions rationnelles du réseau⁶ Λ : des dislocations originales peuvent être définies qui ont un vecteur de Burgers non nul dans Λ mais avec une composante B_\parallel nulle dans l'espace physique : il suffit pour cela de choisir le vecteur de Burgers dans la partie rationnelle périodique de la projection de Λ dans \mathbf{E}_\perp :

$$\vec{B}_{\text{scalaire}} := \{B_\parallel = 0 \ \& \ B_\perp \neq 0\}$$

Ces étranges dislocations ont la propriété remarquable de n'engendrer aucun champ de déformation et donc d'être insensibles à tous les champs de contrainte et à toutes les autres dislocations. Ceci est facilement compréhensible en terme de pavage : n'engendrant aucune déformation locale, la faute topologique induite par la dislocation est entièrement prise en compte par un simple repavage des tuiles élémentaires sans aucune déformation. Nous proposons donc de désigner par *dislocation scalaire* ce type particulier de défaut topologique : sa principale caractéristique est la *longueur* du vecteur de Burgers, une propriété scalaire ; tout aspect vectoriel a disparu par la nullité de la composante parallèle du vecteur de Burgers.

Pour illustrer cette situation remarquable, nous considérons la structure 2-D de la figure 4.15 construite à partir de quatre vecteurs $\vec{V}_1, \vec{V}_2, \vec{V}_3$ et \vec{V}_4 tel que $\vec{V}_1 + \vec{V}_2 + \vec{V}_3 + \vec{V}_4 = 0$.

L'espace Euclidien 4-D se décompose comme suit :

$$R^4 = R_\parallel^2(x_\parallel, y_\parallel) \oplus R_\perp^2(x_\perp, y_\perp)$$

En utilisant les coordonnées des 4 vecteurs dans \mathbf{E}_\parallel , on remarque que la nullité de la somme des quatre vecteurs impose :

$$\cos \alpha = \rho \cos \beta.$$

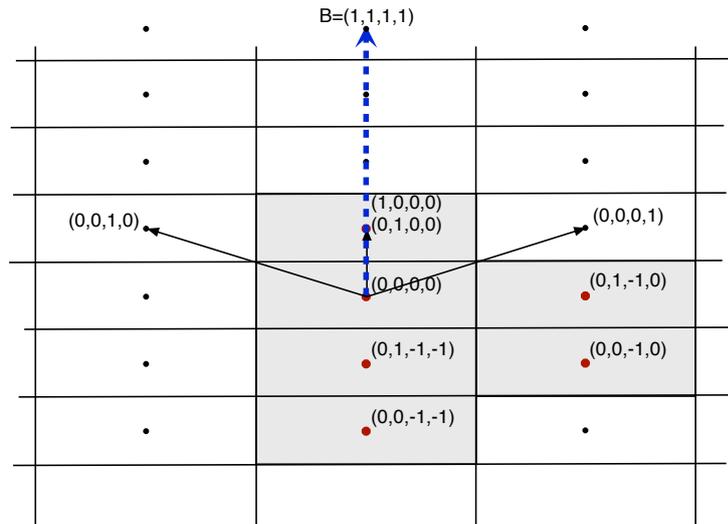
Soit (n_1, n_2, n_3, n_4) les noeuds du réseau Λ à 4-D et $(x_\parallel, y_\parallel), (x_\perp, y_\perp)$ ses composantes respectives dans \mathbf{E}_\parallel et \mathbf{E}_\perp . A un facteur inessential d'échelle près, on peut définir les projections dans \mathbf{E}_\parallel et \mathbf{E}_\perp selon la transformation :

$$\begin{pmatrix} x_\parallel \\ y_\parallel \\ x_\perp \\ y_\perp \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ \text{tg } \alpha & -\text{tg } \alpha & \text{tg } \beta & -\text{tg } \beta \\ \text{tg } \beta & -\text{tg } \beta & -\text{tg } \alpha & \text{tg } \alpha \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \end{pmatrix}$$

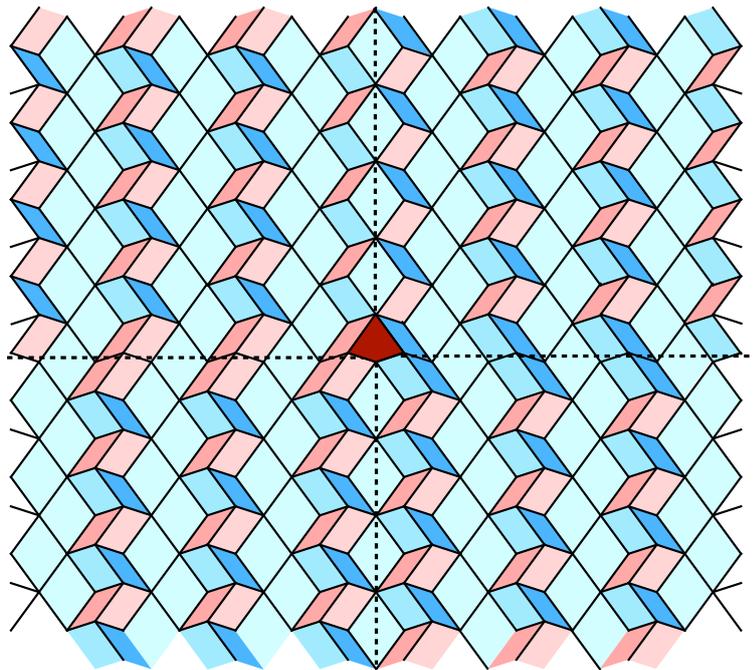
qui engendre un quasicristal parent quasipériodique le long de y_\parallel à 1-D (selon les valeurs relatives des angles α et β) et périodique le long de x_\parallel avec le paramètre

⁶C'est d'ailleurs le cas dans nos deux exemples précédents basés sur le pentagone régulier décrit en 5-D avec l'introduction du sous-espace 1-D supplémentaire $R_\Delta(z_\perp)$ dans \mathbf{E}_\perp et qui correspond au fait que, dans \mathbf{E}_\parallel , la somme des 5 vecteurs de base est le vecteur nul.

4.3. Généralisation des défauts de Z-module



(a)



(b)

Figure 4.16.: (a) La structure de la figure 4.15(b) projetée dans \mathbf{E}_\perp est définie par l'union des surfaces atomiques des six cellules de Voronoi en gris situées aux 6 orbites de translation projetées dans \mathbf{E}_\perp . (b) Le vecteur de Burgers $B = (1, 1, 1, 1)$ étant dans \mathbf{E}_\perp , on n'observe aucune déformations des tuiles ; la dislocation est caractérisée par une tuile étrangère en rouge qui définit la ligne de dislocation (ici, un point); elle s'emboîte sans distorsion avec les tuiles du pavage de base du module. Cette dislocation scalaire se trouve à l'intersection de quatre défauts de translation, chacun conservant quatre parmi les six orbites formant la structure.

4. Les défauts de module

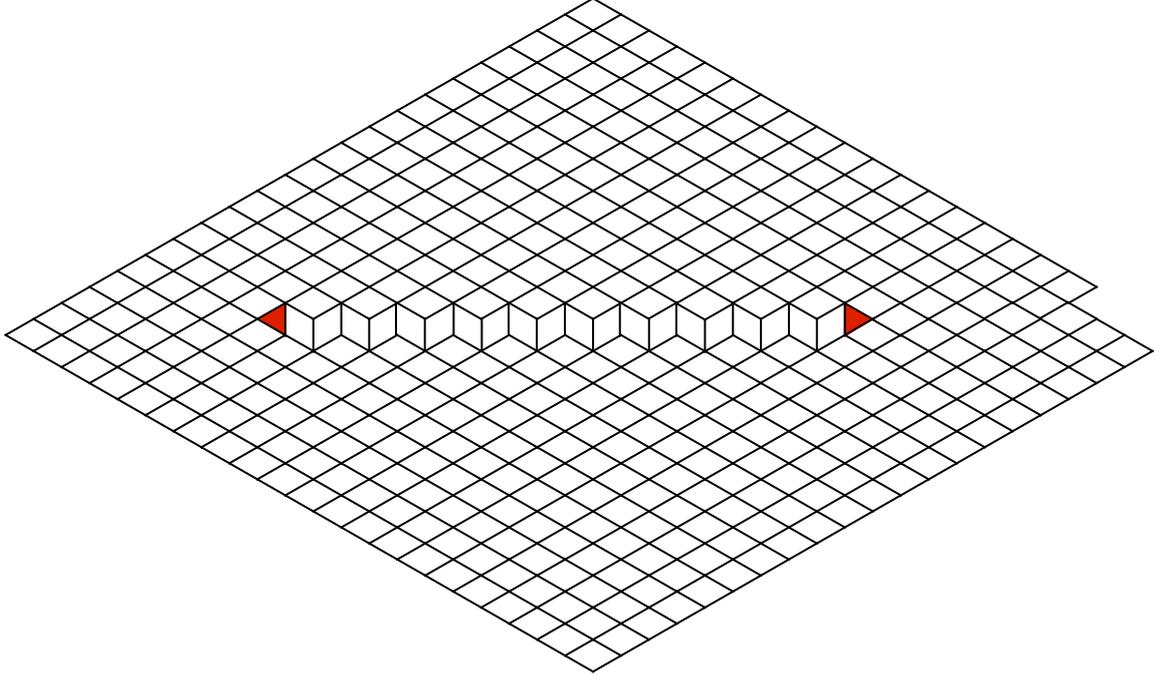


Figure 4.17.: Probablement le dipôle le plus simple formé par deux dislocations scalaires (en rouge) dans le pavage losange à 2-D issu du module trivial 3-D.

de la maille unitaire $B = (1, 1, \bar{1}, \bar{1})$ à 1-D. La projection 1-D perpendiculaire est dense le long de la direction x_{\perp} et périodique le long de la direction y_{\perp} avec comme période $\Delta = (1, 1, 1, 1)$. L'espace 4-D se décompose ainsi selon :

$$R^4 = R_{\parallel}(1, 1, \bar{1}, \bar{1}) \oplus R_{\parallel}(y_{\parallel}) \oplus R_{\perp}(x_{\perp}) \oplus R_{\perp}(1, 1, 1, 1)$$

Nous choisissons comme structure périodique dérivée, la structure de maille unitaire à 2D définie par $A = (1, \bar{1}, 0, 0)$ et, bien entendu, $B = (1, 1, \bar{1}, \bar{1})$ dessiné sur la figure 4.15. Pour cela, nous faisons un cisaillement le long x_{\perp} proportionnellement à y_{\parallel} et la matrice $\hat{\varepsilon}$ se réduit ici à un nombre :

$$\hat{\varepsilon} = \text{tg } \beta / \text{tg } \alpha$$

donnant donc :

$$x'_{\perp} = x_{\perp} - y_{\parallel} \text{tg } \beta / \text{tg } \alpha = (n_4 - n_3)(\text{tg}^2 \alpha + \text{tg}^2 \beta) / \text{tg } \alpha$$

Cette structure est définie par 6 orbites de translation montrées sur la figure 4.15(b) $w_1 = (0, 0, 0, 0)$, $w_2 = (0, 1, 0, 0)$, $w_3 = (0, 0, \bar{1}, 0)$, $w_4 = (0, 1, \bar{1}, 0)$, $w_5 = (0, 0, \bar{1}, \bar{1})$ et $w_6 = (0, 1, \bar{1}, \bar{1})$ se distribuant sur le réseau :

$$L_{\parallel} = uA + vB = (u + v, v - u, -v, -v), \quad u, v, \in \mathbb{Z}$$

Une dislocation scalaire de vecteur Burgers $B = (1, 1, 1, 1)$ est montrée sur la figure 4.16, avec le défaut en rouge, situé à l'intersection de quatre fautes d'empilement cohérentes.

Un circuit de Burgers entourant la dislocation conduit au vecteur de Burgers attendu. Observons toutefois que ceci n'est pas le cas si l'on choisit de faire simplement la somme des 4 vecteurs de faute déterminés ici, soit $\vec{R}_1 = \vec{R}_2 = \vec{R}_3 = \vec{R}_4 = (1, 0, 0, 0)$. En effet, chacun de ces vecteurs étant choisi à une translation du réseau près, on vérifiera que :

$$\vec{R}_1 + \vec{R}_2 + \vec{R}_3 + \vec{R}_4 = (1, 1, 1, 1) + 2(1, \bar{1}, 0, 0) + (1, 1, \bar{1}, \bar{1}) = (1, 1, 1, 1) \pmod{L_{\parallel}}$$

Chaque paroi de translation correspondant à un déplacement de $(1, 0, 0, 0)$ (ou équivalent à un vecteur de L_{\parallel} près) on constate dans \mathbf{E}_{\perp} que quatre orbites de translation se superposent et donc sont invariantes sur les six formant la structure. Il s'agit là, sur le plan cristallographique, de parois remarquablement cohérentes comme on le vérifiera sur l'image dans \mathbf{E}_{\parallel} de la figure 4.16.

Enfin, comme toutes les autres dislocations, les dislocations scalaires peuvent former des dipôles comme l'on voit sur ce qui est sans doute l'exemple le plus simple de dislocations scalaires : celles obtenues figure 4.17 dans le réseau losange de 3D à 2D avec une dislocation de vecteur de Burgers $\vec{B} = (1, 1, 1)$.

4.4. Conclusion

Il existe d'assez nombreux alliages (voir chapitre 3) pour lesquels les atomes sont situés sur un \mathbb{Z} -module non trivial. Outre les défauts usuels dus à une brisure locale de périodicité, ces alliages peuvent contenir de nouveaux défauts correspondant aux opérations de symétrie interne du \mathbb{Z} -module qui sont perdues en raison de la périodicité de l'alliage.

Ces défauts sont des macles, des défauts de translations et les dislocations qui les bordent et que nous désignons par *dislocations de modules* pour les différencier des usuelles *dislocations de réseau* et qui apparaissent comme des dislocations partielles bordant une ou plusieurs fautes d'empilement.

Nous avons vu que dans le cas de modules surabondants, des dislocations particulières peuvent exister avec des vecteurs de Burgers ayant une composante nulle dans l'espace physique. Ces dislocations, que nous appelons des *dislocations scalaires*, n'engendrent aucun champ de contrainte et ne sont sensibles à aucun champ de contrainte. Elles sont situées à l'intersection de défauts de translations cohérents correspondant à des repavages locaux utilisant les mêmes tuiles que le pavage initial sans aucune déformation locale.

4. Les défauts de module

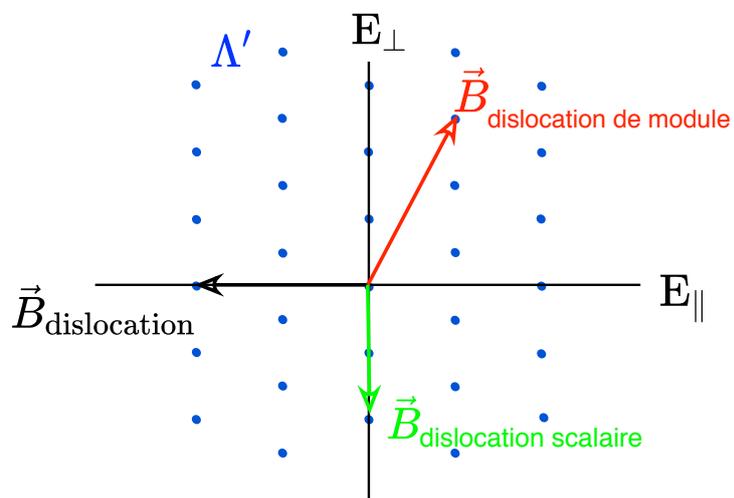


Figure 4.18.: Les divers types de dislocations susceptibles d'apparaître dans les structures cristallines utilisant des descriptions cristallographiques à $N > 3$ dimensions.

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

Dans ce chapitre, nous discutons de la phase de NiZr synthétisée dans le cadre de notre étude afin de voir la pertinence d'utiliser le Z-module dans des alliages métalliques périodiques.

Un première partie décrit la structure, les différents conditions expérimentales d'élaboration de la phase NiZr. De plus, nous avons fait une analyse structurale des échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB-EBSD) et par microscopie électronique à transmission (MET) avec l'étude d'une dislocation parfaite et l'observation d'une transition de phase orthorhombique/monoclinique à basse température.

Dans une deuxième partie, nous avons fait la description de la structure à 5D en montrant le cisaillement dans \mathbf{E}_\perp et la structure de NiZr dans \mathbf{E}_\perp .

Finalement, nous présentons les modèles des défauts de module tels que les macles quinaires, les défauts translations (micro-macle), des dislocations de module et les comparons aux résultats expérimentaux d'observations de défauts par microscopie électronique en haute résolution (HREM) et en fond noir annulaire en mode balayage (HAADF-STEM) effectuées sur cet alliage. Finalement, nous discutons l'intérêt et l'efficacité de notre analyse multi-dimensionnelle sur ce cas particulier.

5.1. La phase NiZr orthorhombique

De nombreuses phases intermétalliques, qui ne sont ni des quasicristaux ni des phases approximantes, ont une maille cristalline et les atomes du motif situés sur une fraction des noeuds d'un Z-module. Il en va ainsi, dans le système (Ni,Zr), de la phase NiZr stœchiométrique, qui est une structure orthorhombique de type Cr-B, comme nous allons le montrer dans ce chapitre.

La structure cristalline de la phase Ni₅₀Zr₅₀ du système (Ni,Zr) a été déterminée en 1962 par M. Kirkpatrick, D. Bayley et J. Smith [Kirkpatrick *et al.* 1962]. Cette phase orthorhombique de groupe $Cmcm$, de paramètre de maille $a = 0.3268$ nm, $b = 0.9973$ nm et $c = 0.4101$ nm et de motif atomique donné dans le tableau 5.1 est présentée sur la figure 5.1. Sa projection selon la direction $[0,0,1]$ est particulièrement intéressante : on remarque une collection équidistante de chaînes hexagonales séparées par des vallées. Chaque hexagone, où alternent Ni et Zr, est formé de la superposition tête-

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

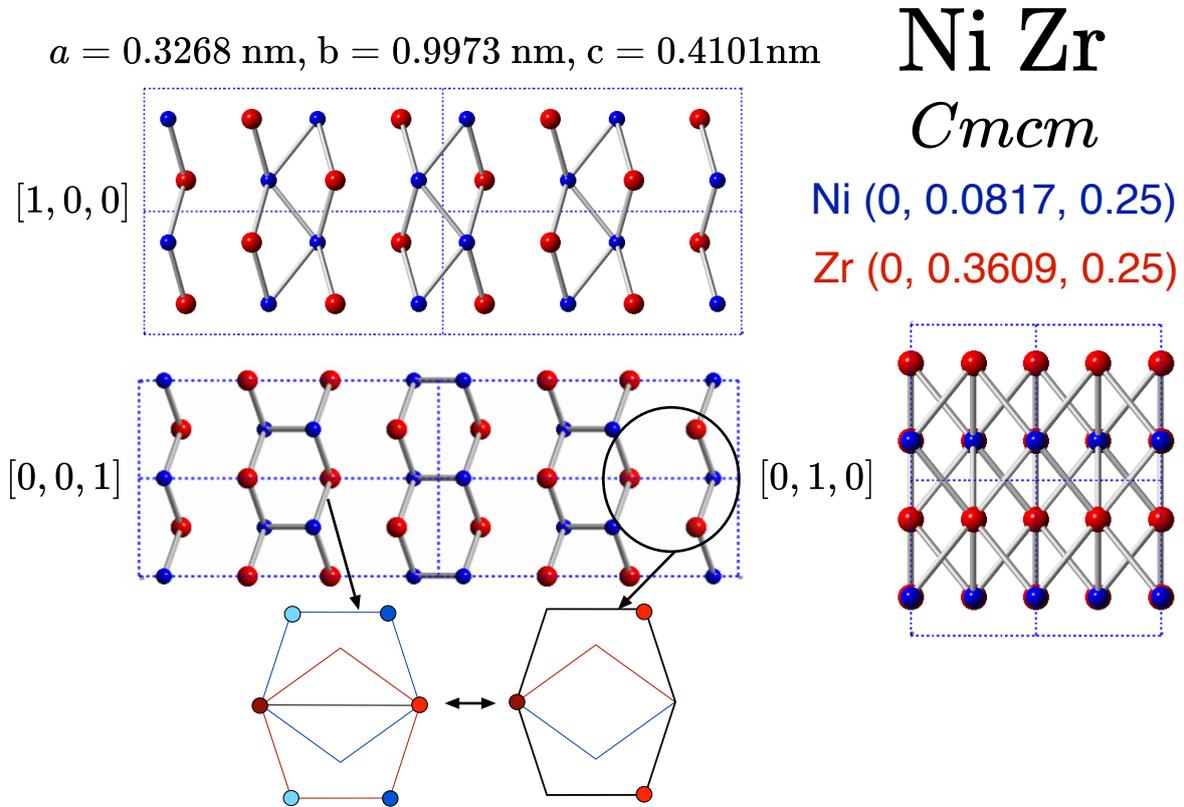


Figure 5.1.: Structure cristallographique de la phase NiZr orthorhombique observée selon les directions principales $[1,0,0]$, $[0,1,0]$ et $[0,0,1]$ (d'après [Kirkpatrick et al. 1962]). Observée selon la direction $[0,0,1]$, la structure présente des hexagones formés de deux pentagones réguliers imbriqués (rouge et bleu); les sommets de ces hexagones se distribuent donc sur le \mathbb{Z} -module de rang 5 associé au pentagone régulier de base.

bêche de deux pentagones réguliers partageant une diagonale. En outre, les vallées entre les chaînes d'hexagones sont elles-même construites sur ces mêmes pentagones. Ainsi, tous les atomes du motif sont localisés sur des nœuds du \mathbb{Z} -module pentagonal ainsi que les vecteurs unitaires \vec{A} et \vec{B} . C'est là l'exemple idéal d'une structure intermétallique basée sur un \mathbb{Z} -module comme nous le verrons en détail plus loin (section 5.2).

5.1.1. Elaboration

Le diagramme de phase du système (Ni,Zr) présente de nombreuses phases à l'état solide (voir figure 5.2) dont le composé $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ tracé en vert sur la figure 5.2 qui est la phase de solidification primaire aux alentours de la composition stœchiométrique.

Nous avons élaboré plusieurs lingots au voisinage de la composition $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (ICMPE). Nous avons en outre

5.1. La phase NiZr orthorhombique

$\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$	$Cmcm$	$a = 0.3268 \text{ nm}$	$b = 0.9973 \text{ nm}$	$c = 0.4101 \text{ nm}$
Atome	Wyckoff	x	y	z
Ni	1 a $m\bar{3}$	0.0	0.0817	0.25
Zr	1 b $m\bar{3}$	0.0	0.0361	0.25

Table 5.1.: Définition cristallographique de la phase $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$

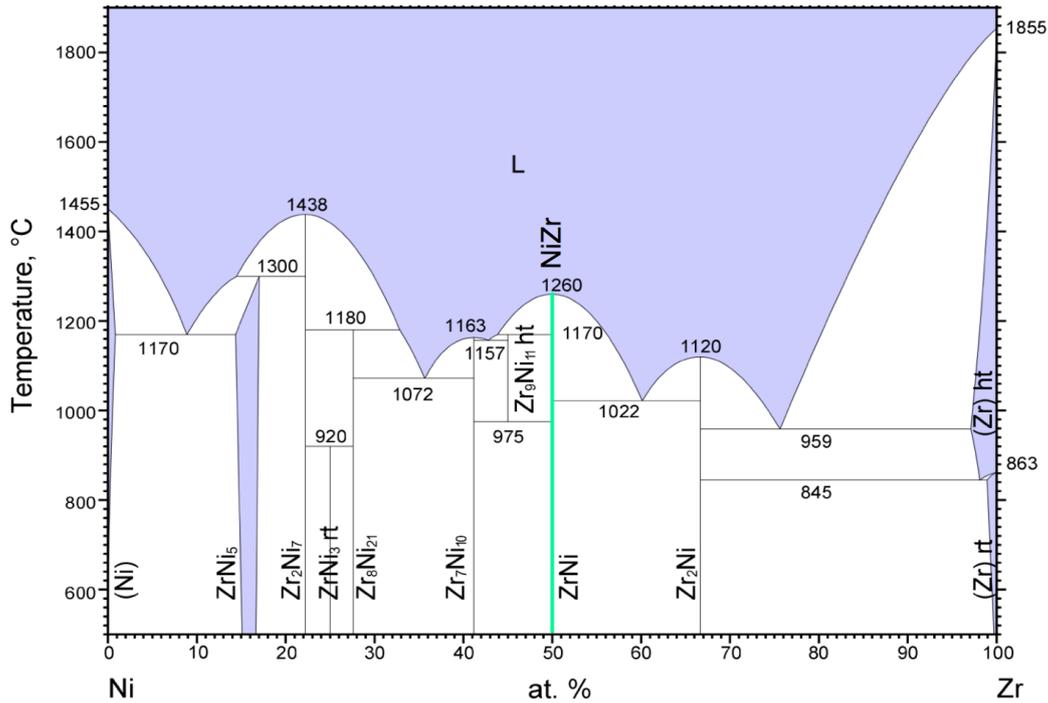


Figure 5.2.: Diagramme de phases d'équilibre du système binaire métallique (Ni,Zr).

travaillé sur d'autres échantillons (Ni,Zr) élaborés par une équipe collaboratrice de la Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt (DLR) en Allemagne.

En ce qui concerne l'élaboration à l'ICMPE, nous avons choisi une composition légèrement à droite de la stœchiométrie plus riche en Zr, vers $\text{Ni}_{44}\text{Zr}_{66}$ afin de profiter du plus simple chemin de solidification vers l'eutectique à 61% at de Zr. A cette concentration, on attend, à l'équilibre, un alliage biphasé avec la phase majoritaire orthorhombique $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ qui nous intéresse et une phase minoritaire du composé $\text{Ni}_{34}\text{Zr}_{66}$ (NiZr_2).

Deux alliages-mère $\text{Ni}_{44}\text{Zr}_{56}$ de 20 g ont été élaborés à l'ICMPE par fusion en semi-lévitation magnétique. Nous avons effectué quatre fusions consécutives afin d'obtenir un alliage bien homogène. On a obtenu un bon brassage des éléments et il n'y a pas eu d'évaporation observable. L'alliage refroidi se présente sous forme de petites billes homogènes brillantes.

Une des billes de l'alliage-mère a été trempée rapidement sur une roue de Cuivre

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

(alliage de Cu contenant du Co et du Be) de 200 mm de diamètre, à une vitesse tangentielle de roue de 20 m/s (voir appendice E) et une température d'éjection vers 1270° (contrôle pyrométrique). Nous avons obtenu des rubans d'environ 1 cm de large et 55-60 μm d'épaisseur (voir figure 5.3).

Une autre bille du même alliage-mère, nous a permis de faire un barreau d'environ 2.8 mm de diamètre au four à arc (voir figure 5.3) obtenu par une mise en fusion sous arc d'argon puis une aspiration pour obtenir le barreau (voir appendice E).

Les deux échantillons ont subi un recuit d'une semaine à 700°C sous ampoule scellée sous pression partielle d'argon afin de relaxer les contraintes internes, d'éliminer les phases métastables retenues lors de la trempe rapide et de faire croître les grains pour faciliter l'analyse au microscope électronique à transmission (MET) des échantillons.

Les échantillons de $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ de la DLR ont été élaborés très différemment par une première fusion au four à arc pour homogénéisation, puis une refusion par LASER sous lévitation électrostatique¹. L'explication de la technique de lévitation électrostatique et les détails de l'expérience sont donnés dans l'appendice E. L'alliage préparé en mélange stoechiométrique de Ni et Zr est une petite bille sphérique de 2,5 mm de diamètre et de 70 mg. Le gradient de température au refroidissement confère une symétrie axiale à la bille avec des domaines en quartiers d'orange le long de l'axe du gradient. Les pertes de masse pendant la fusion électrostatique ont été inférieures à 0,1 mg avec des compositions nominales vérifiées *a posteriori* (analyse ICP à la DLR).

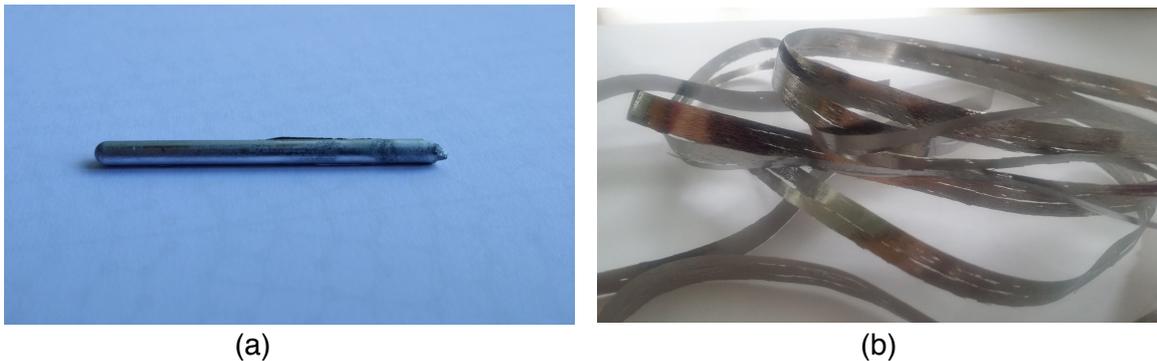


Figure 5.3.: (a) Photo du barreau de $\text{Ni}_{44}\text{Zr}_{56}$. (b) Photo du ruban de $\text{Ni}_{44}\text{Zr}_{56}$ après la trempe rapide.

¹La DLR utilise cette technique d'élaboration pour s'approcher des conditions de microgravité dans l'espace et étudier les mouvements de convection hors champs, magnétique et gravitation, dans les alliages métallique fondus. L'alliage NiZr est choisi car il a une très bonne tension de surface qui permet d'assurer la cohésion des billes métalliques fondues.

5.1.2. Analyse structurale des alliages (Ni,Zr)

Analyse par diffraction de poudre aux rayons X

La première étape après l'élaboration a été de faire une analyse aux rayons X d'un des alliages de (Ni,Zr) afin de vérifier les phases présentes dans nos échantillons. Nous avons ainsi broyé quelques paillettes de trempe dans un mortier. Nos diagrammes de rayons X de poudre sont faits sur un PANalytical X'Pert Pro muni d'une anticathode au Co ($K_{\alpha 1} = 0.17889$ nm).

Le diffractogramme des échantillons recuits une semaine à 700°C est présenté figure 5.4. On trouve, comme attendu, la présence de deux phases NiZr (Cmcm) et NiZr₂ (I4/mcm) dans un pourcentage massique — obtenu par analyse avec le logiciel MAUD — de 82.42% massique de la phase Ni₅₀Zr₅₀ et 17.58% de la phase NiZr₂. Un pic supplémentaire à $2\theta = 44.17^{\circ}$ n'a pas pu être identifié.

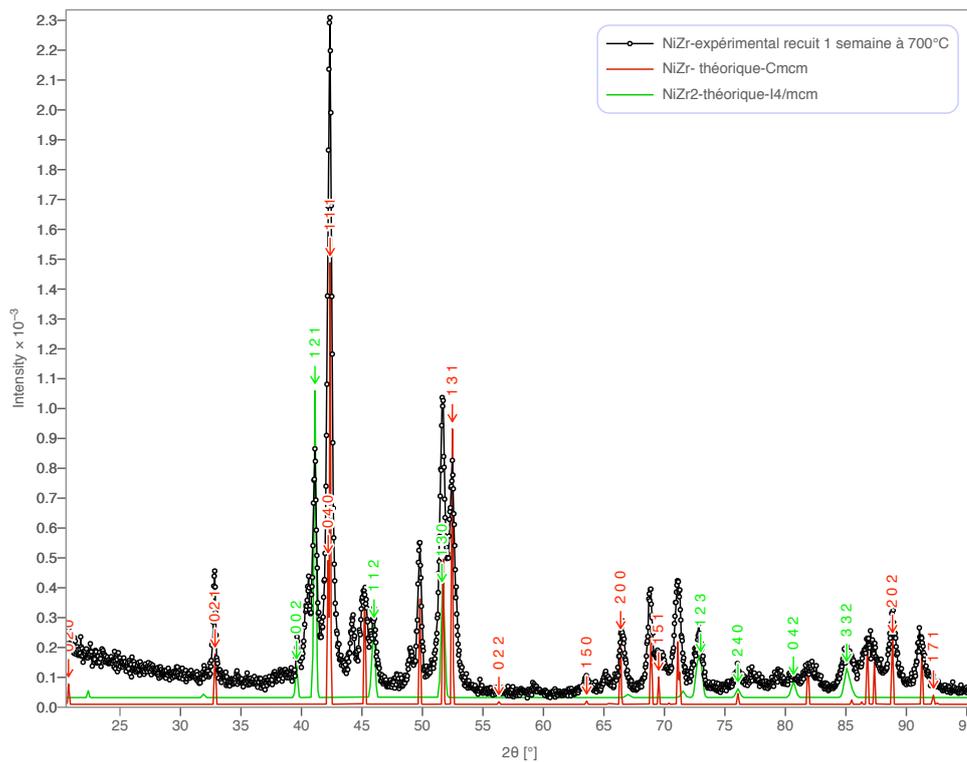


Figure 5.4.: Diffractogramme X (Cobalt) de l'alliage NiZr trempé et recuit pendant une semaine à 700°C comparé aux spectres théoriques de la phase Ni₅₀Zr₅₀ et NiZr₂. Il y a deux phases: 82.42% massique de NiZr et 17.58 % de NiZr₂.

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

Observations par microscopies optique et électronique à balayage-EBSD

Quelques étapes préliminaires de préparation sont nécessaires pour permettre une observation optimale des échantillons par microscopies optique et électronique à balayage.

Concernant la métallographie optique, on effectue un pré-polissage², qui consiste à nettoyer la surface des alliages pour éliminer les porosités et autres défauts de surface (petites traces, rainures lors de l'élaboration). Par la suite, on effectue un polissage avec des disques de granulométrie décroissante sous un liquide diamant afin d'avoir des surfaces planes sans rayures pour permettre l'observation au microscope (voir appendice E.2).

Nous avons donc fait une première observation au microscope optique en lumière polarisée sur un Zeiss AXI0 (voir figure dans l'appendice E.3) de la lame (2.5mm de diamètre et 100 μ m d'épaisseur) de NiZr reçu de nos collègues allemands de la DLR. On observe au microscope optique une surface assez propre presque sans aucune rayure ayant la caractéristique remarquable de présenter dix variantes de macles (notés de 1 à 10) se distribuant radialement autour de l'axe du gradient de température perpendiculaire à l'image 5.5.

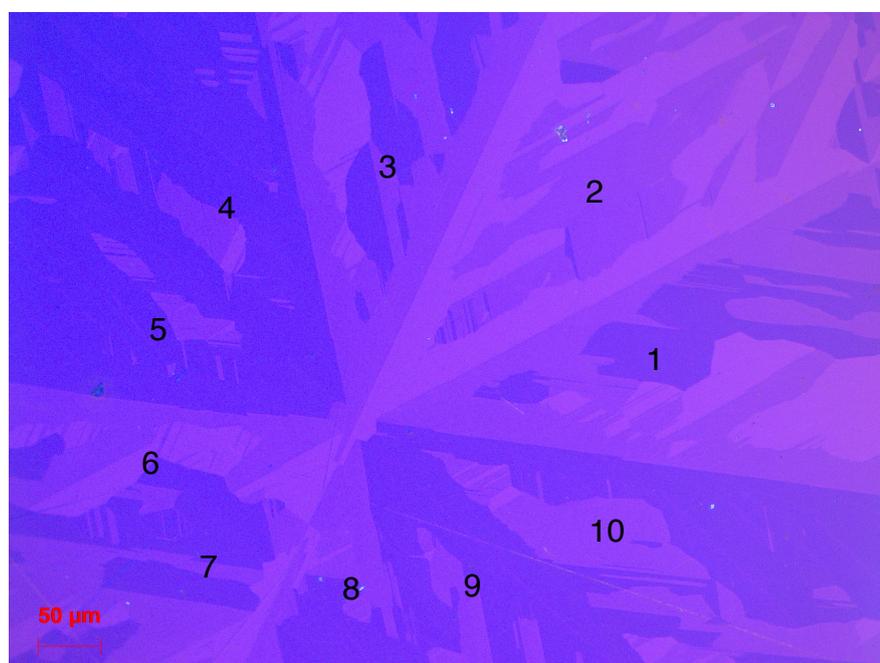


Figure 5.5.: Observation au microscope optique Zeiss AXI0 de la lame mince reçue de la DLR.

²Le pré-polissage consiste à tenir les matériaux de petite taille sur un disque abrasif tournant de granulométrie variable sous un jet d'eau.

5.1. La phase NiZr orthorhombique

Ce même échantillon de la DLR a ensuite³ été examiné en diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) afin de visualiser les orientations relatives des grains. On utilise ici une caméra EBSD intégrée NORDIF-UF series et logiciel TSL orientation imaging microscopy V7 dans un microscope électronique à balayage Zeiss LEO 1530 (MEB) (voir appendice E.3).

Les spectres EBSD confirment que la structure est bien orthorhombique. La carte d'orientation EBSD de la figure 5.6 montre une très vaste cohérence d'orientation (voir le code des couleurs en figure de pôle inverse en haut à gauche) avec un petit nombre de variantes d'orientation qu'on qualifiera ici de macles d'angle moyen de désorientation entre variantes contiguës de 36° environ. On note aussi qu'à l'intérieur d'une macle, il y a différentes orientations de macles secondaires identiques aux orientations d'autres domaines de macle non contigus. Notons que les endroits, en particulier au voisinages des joints, qui présentent un aspect multicolore sont dûs à la limite de résolution de la mesure EBSD.

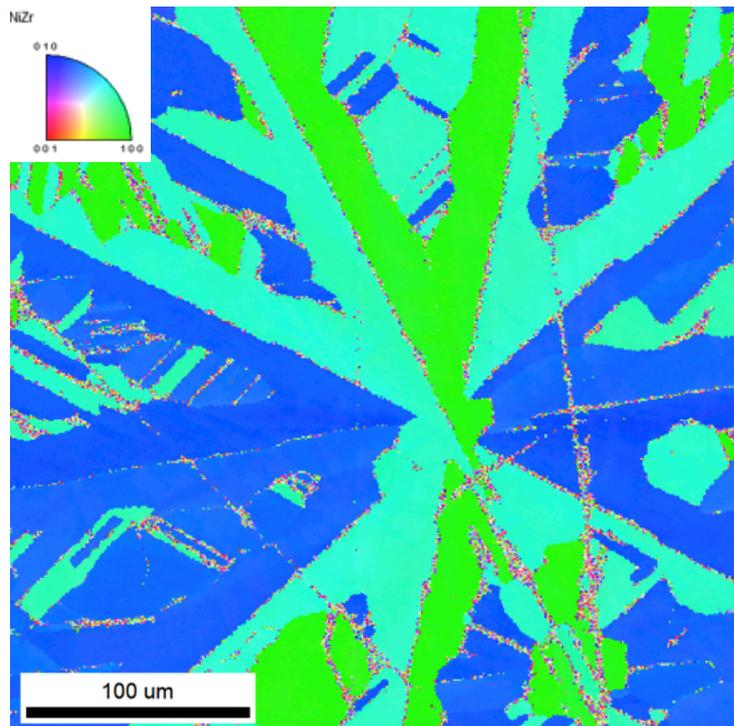


Figure 5.6.: Cartographie EBSD montrant la cohérence à l'échelle microscopique des orientations relatives des domaines de macle dans les échantillons de la DLR.

³Pour faire une observation EBSD, il faut une étape supplémentaire de polissage pour avoir une surface parfaitement miroir, sans aucune rayure. Nous avons donc fait un polissage au vibromètre qui crée des cycles de vibration que l'on peut régler manuellement pour faire le polissage (voir appendice E.2). La lame est collé sur un poids et polie avec une solution d'OPS (standard colloidal silica suspension) pendant 4 heures.

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

Observation par microscopie électronique conventionnelle

Les analyses des microstructures ont été effectuées sur un JEOL 2000EX opérant à 200 kV, équipé d'une cathode LaB₆ et de pièces polaires permettant des inclinaisons extrêmes des échantillons de $\pm 60^\circ$ (voir appendice E.3). Nous avons utilisé les deux types usuels de porte-objets double-inclinaison et inclinaison-rotation, essentiels pour l'observation et l'identification de défauts tels que les dislocations. La résolution spatiale ponctuelle théorique de l'appareil dans ces configurations est de 0,25 nm.

Les porte-objets demandent des lames minces d'environ 3 mm de diamètre et 20-30 nm d'épaisseur. On observe ces lames aux alentours de trous, dans des zones suffisamment minces pour être transparentes aux électrons. Pour effectuer cet amincissement ultime, nous avons choisi deux méthodes différentes: une méthode pour les alliages de Ni₄₄Zr₅₆ élaboré à l'ICMPE et une autre pour la lame de NiZr reçu de la DLR. Elles sont les suivantes.

- Dans le barreau de composition nominale Ni₄₄Zr₅₆, nous avons découpé avec une scie à fil, trois petites rondelles d'environ 400 μm d'épaisseur et effectué un pré-polissage grossier de la surface de coupe. Un polissage à la Tripode automatique sous jet d'eau permet d'obtenir une lame d'épaisseur finale de 100 μm avec des faces strictement parallèles et (voir appendice E.2). Nous avons commencé le polissage avec un disque diamanté de 20 μm de granulométrie pour aboutir à 1 μm en changeant de disque (granulométrie de nos disques 20 μm , 15 μm , 6 μm , 3 μm et 1 μm) et en réglant la vitesse de rotation de 50 tr/min à 20 tr/min. Le polissage automatique a été fait sur les deux faces de nos trois lames minces. Les épaisseurs des lames minces ont été contrôlées sous microscope optique. Lorsque les lames atteignaient une épaisseur d'environ 100 μm . Un polissage final au vibromètre pendant une heure conduit à une surface propre sans aucune rayure. L'étape ultime était de faire un trou à bords minces dans chaque lame, on a utilisé un PIPS Gatan (Precision Ion Polishing System voir appendice E.2.1), instrument dans lequel l'échantillon est fixé dans une chambre sous vide puis bombardé par un gaz neutre, ici l'argon, avec des angles d'incidence de $\pm 6^\circ$. Le bombardement peut prendre plusieurs heures dépendant de l'épaisseur initiale de la lame, mais aussi la vitesse d'érosion de la matière à la surface de l'échantillon. On suit l'évolution de la lame grâce à une loupe binoculaire installée sur le PIPS. Nous avons mis environ 10 heures par lame pour faire l'amincissement. Un décapage final au Plasma Cleaner (plasma sous H₂ et Ar) pendant quatre minutes a été effectué, pour obtenir une surface d'échantillon aussi propre que possible avant l'observation au MET (voir appendice E.2.1).

5.1. La phase NiZr orthorhombique

- Le ruban de composition nominale Ni₄₄Zr₅₆ a une épaisseur initiale environ 60 μ m. Des pastilles de 3 mm de diamètre ont été prélevées avec un emporte-pièce, (voir appendice E.2) dans lequel on place le ruban trempé. Une enclume cylindrique concave de 3mm de diamètre est appliquée qui permet d'obtenir les pastilles de diamètre souhaité. On diminue ensuite l'épaisseur par polissage automatique progressif jusqu'à environ 20 μ m. Après un polissage au vibromètre pendant 1 heure, l'amincissement final est effectué, comme précédemment, au PIPS Gatan pendant 6 heures puis au Plasma Cleaner pendant 4 minutes avant observation.
- Les lames préalablement polies reçues de la DLR ont été amincies par polissage électrolytique à double jet (Tenupol voir appendice E.2.1) avec une solution à 10% d'acide perchlorique et 90% de méthanol à -30°C sous 35 V. Cette méthode Tenupol est une technique assez rapide et il suffit souvent de quelques secondes pour faire un amincissement lorsque la composition de la solution électrolytique est trouvée et que les conditions de tension et de température sont optimisées... Un amincissement final est effectué par bombardement ionique durant 30 minutes au PIPS Gatan suivi d'un traitement de quelques minutes au Plasma Cleaner avant observation.

Microstructure générale de la phase NiZr

Nous avons effectué de nombreuses observations au microscope électronique conventionnel, basse et moyenne résolutions, en particulier pour suivre la qualité des lames selon les modes d'amincissement.

Les échantillons issus du barreau ou élaborés par trempe rapide présentent quelques rares grains de NiZr₂ et de très nombreux gros grains de NiZr. Ceux-ci, selon leurs orientations, présentent deux types de morphologie : - un contraste uniforme, avec la présence de dislocations parfaites, - une microstructure complexe contenant de nombreux défauts plans parois d'antiphase et macles.

Un exemple de la première morphologie est montré sur la figure 5.7 d'un échantillon issu du barreau où l'on observe une plage homogène de la phase NiZr orthorhombique présentant des contours d'extinction témoin d'une courbure locale notable de la feuille.

Les tailles de grains étant suffisamment importantes pour pouvoir travailler et identifier les défauts, nous avons pu analyser une dislocation parfaite dans une lame préparée à partir du ruban. Les résultats sont présentés sur la figure 5.8. On observe une seule extinction, lorsque $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ pour $\vec{g}_4 = (0,4,1)$. En faisant l'hypothèse raisonnable que le glissement des dislocations s'effectue dans les plans denses, on peut déterminer le plan de glissement en analysant la trace et l'inclinaison du plan sur la série des images : c'est le plan (0,1,0), en sorte qu'alors, la direction [1,0,0] est la seule direction dense dans le plan de glissement perpendiculaire à (0,4,1). Il s'agit donc très vraisemblablement d'une dislocation de vecteur de Burgers $\vec{b} = [1,0,0]$ (indiqué en rouge sur la projection stéréographique) glissant dans le plan (0,1,0).

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

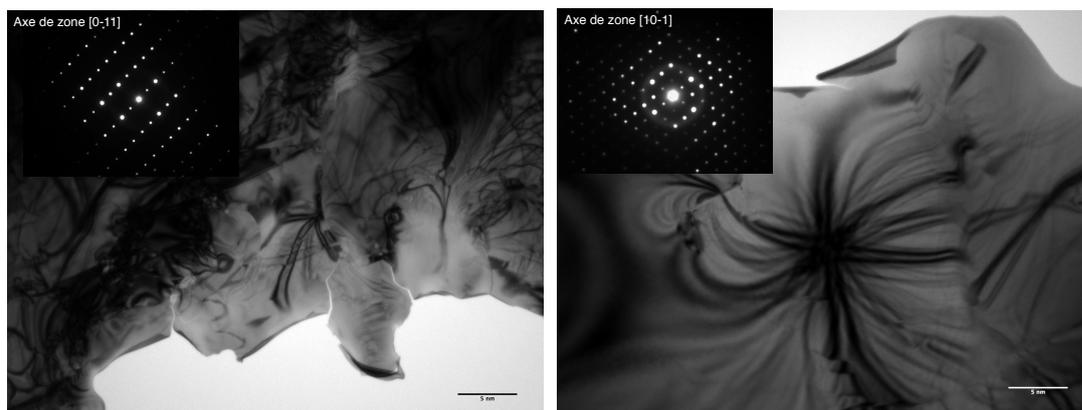


Figure 5.7.: Clichés de diffraction et images MET d'une lame mince (L1) issue du lingot de composition nominale $Ni_{44}Zr_{56}$ préparée à partir du barreau. On y reconnaît la structure orthorhombique NiZr (voir diffraction en encart) avec, sur le cliché central, une figure de pôle $[1, 0, \bar{1}]$ qui témoigne de la forte courbure locale de la partie mince de la lame

Ceci est cohérent avec les données cristallographiques où l'on note en effet que les distances les plus courtes entre les atomes sont selon la direction $[1,0,0]$ et que le vecteur \vec{A} est bien le plus petit vecteur de la maille élémentaire $Cmcm$. La figure 5.9 propose un modèle simple d'un dipôle de telles dislocations parfaites à l'échelle atomique construit à partir du réseau Λ à 5-D en utilisant le vecteur de Burgers $\vec{B}_{5D} = (0, 1, \bar{1}, \bar{1}, 1)$ (équivalent au paramètre A_{5D} de notre structure) correspondant à 3D au vecteur de Burgers $\vec{b}_{3D} = (1,0,0)$.

De nombreuses autres observations montrent, dans les mêmes échantillons, des images comme celles de la figure 5.10, avec une structure locale fortement micro-maclée, avec des domaines de translation présentant des parois à franges symétriques en fond clair, souvent bordées par des dislocations partielles. Nous avons réussi à caractériser certains de ces défauts comme des macles selon l'axe $[0,0,1]$ comme le montre la figure 5.11 d'un échantillon issu du barreau. L'angle de désorientation entre les individus est de l'ordre de 38° indiqué sur le clichés de diffraction avec les deux mailles en rouge. Compte-tenu de la valeur de cet angle proche de 36° , nous les désignerons par macles quinaires.

Hormis la présence de ces macles quinaires sur lesquelles nous reviendrons plus loin très en détail, celle de parois d'antiphase et de dislocations partielles nous a d'autant plus intrigués que les diffractogrammes correspondants ne semblaient pas révéler de surstructure particulière jusqu'à ce qu'on observe des tâches de diffraction supplémentaires, par exemple $1/2(1, 1, 1)$, selon quelques rares directions particulières dont $[0, 1, \bar{1}]$ comme le montre la figure 5.12.

Elles sont la signature de l'apparition à basse température d'une phase monoclinique identique à celle mise en évidence par [Bendesky *et al.* 1996] dans le système (Pd,Zr) et qui fait l'objet d'une étude détaillée dans l'appendice F.

5.1. La phase NiZr orthorhombique

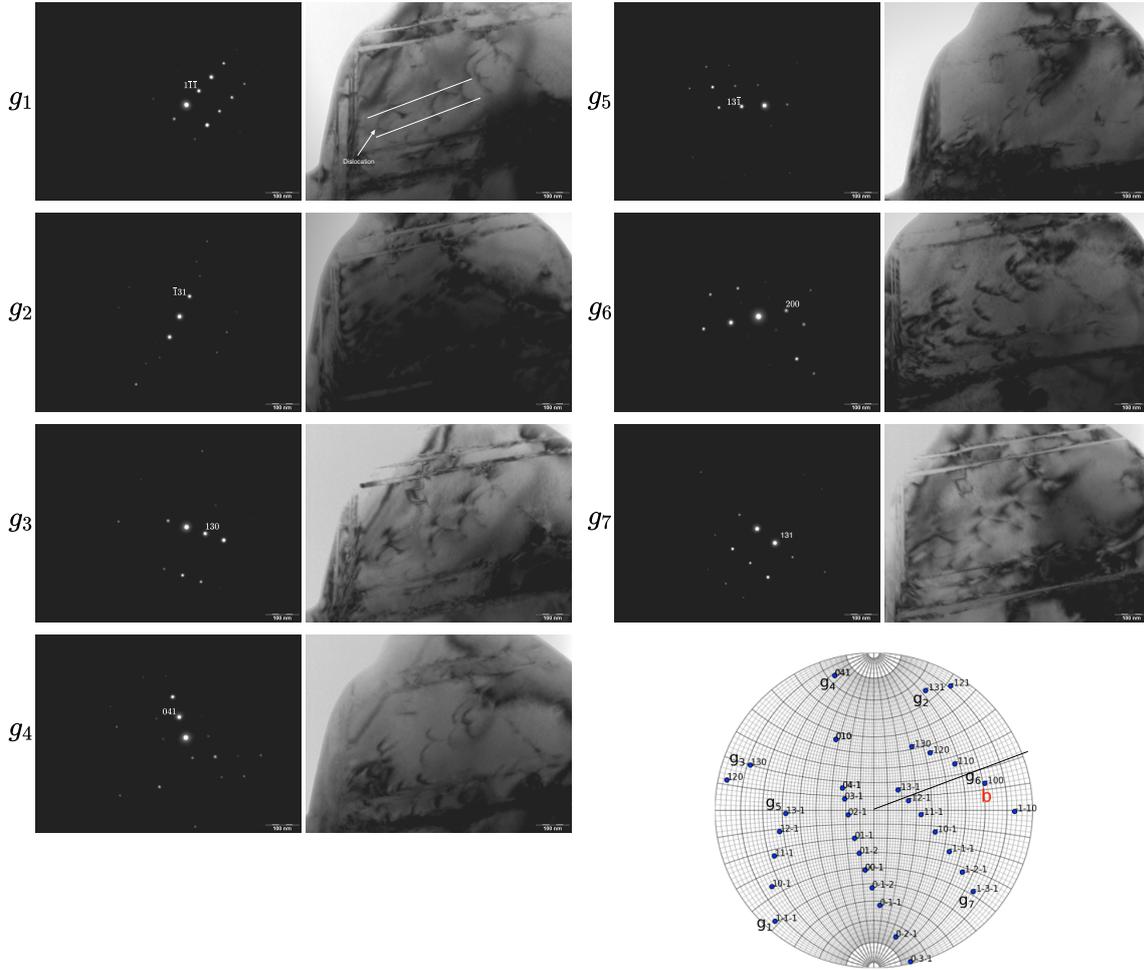


Figure 5.8.: Observation et étude d'une dislocation parfaite dans NiZr préparé à partir du ruban. Projection stéréographique avec le vecteur $\vec{b}=[1,0,0]$ indiqué en rouge. Il y a extinction pour le vecteur $g_4=(0,4,1)$.

Cette phase monoclinique est une surstructure de la phase orthorhombique de maille $A_M = 2A_O$, $B_M = 2C_O$ et $C_M = -(A_O + B_O)/2$ où A_O , B_O et C_O sont les vecteurs unitaires de la maille orthorhombique (voir figure 5.13).

La décomposition groupe — sous-groupe conduit à :

$$\begin{aligned}
 Cmcm(A_O, B_O, C_O) = & \{(1|0, 0, 0) + (1|0, 0, 1)\} \\
 & \times \{(1|0, 0, 0) + (m_x|0, 0, 0) + (m_y|0, 0, \frac{1}{2}) + (2_z|0, 0, \frac{1}{2})\} \\
 & \times C1m1(2A_O, 2C_O, -1/2(A_O + B_O))
 \end{aligned}$$

soit quatre types de variantes d'orientation (miroirs perpendiculaires aux axes x et y et un axe binaire selon z) et deux types de variantes de translations (translation

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

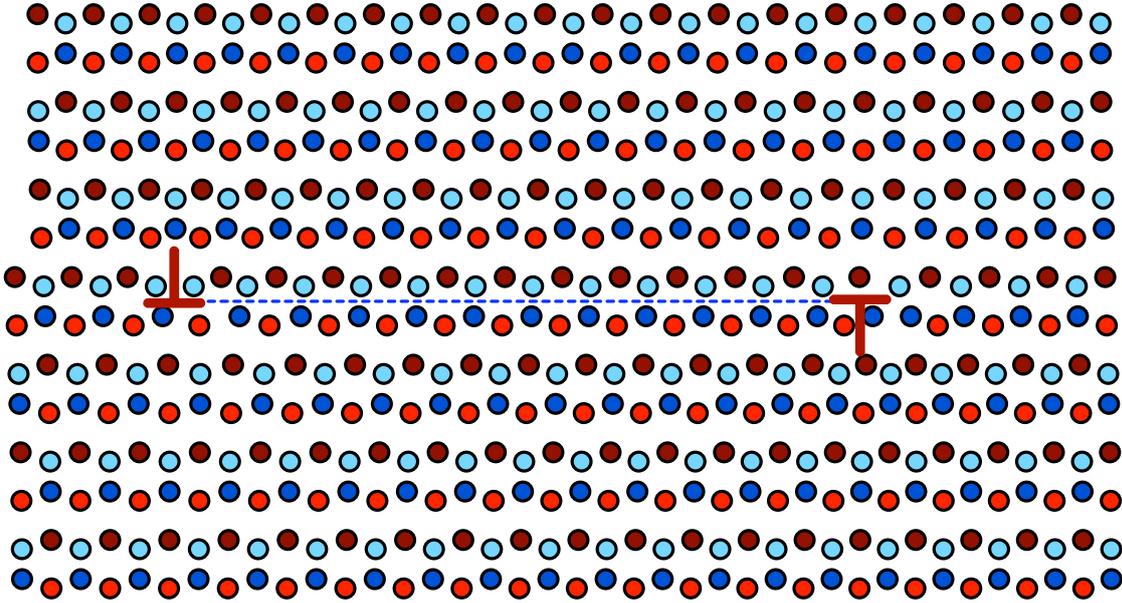


Figure 5.9.: Modèle simple d'un dipôle de dislocations parfaites $\vec{b} = \pm(1,0,0)$ dans NiZr orthorhombique.

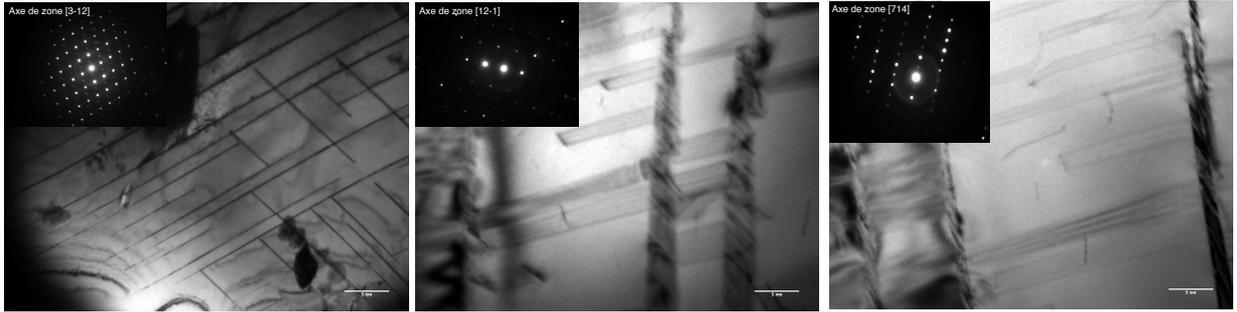


Figure 5.10.: Aspects caractéristiques de zones NiZr (issu du barreau) révélant des séries de macles, des parois d'antiphase et des dislocations partielles surprenantes eu égard la relative simplicité des diffractions correspondantes.

($1|0,0,1$)), un total de huit variantes. Cela explique la complexité des défauts plans, macles et parois d'antiphase, observés par MET par rapport à la simplicité relative des diagrammes de diffraction.

Le facteur de structure $F(h, k, \ell)$, exprimé sur la base du réseau réciproque de la structure monoclinique, est donné par :

$$F(h, k, \ell) = e^{-i\alpha(x,z)}(1 + e^{i\pi k}) + 2e^{i\alpha(x,z)} \cos \frac{\pi}{2}\beta k \quad \text{avec } h + k = 2n$$

où $\alpha(x, z) = 2\pi(hx + \ell z)$ et β est un paramètre mesurant le déplacement des atomes selon z .

Le premier terme disparaît pour k impair et le second disparaît pour k impair et $\beta = 1$, soit pour la structure $Cmcm$. Ces extinctions sont indépendantes de la valeur

5.1. La phase NiZr orthorhombique

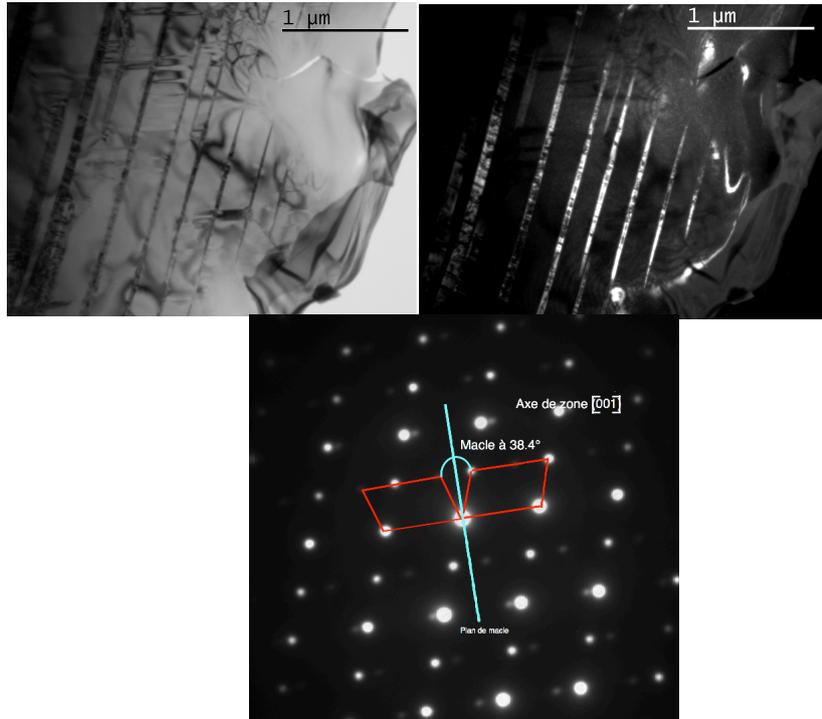


Figure 5.11.: Cliché MET d'une macle dans le plan (001) avec les deux images sur fond clair et fond noir de la lame mince (L2) de $Ni_{44}Zr_{56}$ préparé à partir du barreau. L'angle de désorientation entre les deux variantes est environ de 38° .

de $\alpha(x, z)$. Ainsi, la structure monoclinique est une dérivation de la structure de type Cr-B avec $\beta \neq 1$, c'est-à-dire des atomes Ni et Zr légèrement déplacés le long de la direction y de la phase monoclinique soit la direction z de la phase orthorhombique.

Nous avons effectué une expérience de chauffage *in situ* dans le MET pour suivre cette transformation et voir l'évolution des défauts au passage de la transition. Nous avons fait une lente montée de température depuis la température ambiante jusqu'à 300°C . La transformation de phase monoclinique – orthorhombique apparaît aux alentours de 200°C (voir figure 5.14) et s'accompagne de la disparition d'un grand nombre de défauts dont les parois d'antiphase et les macles miroirs perpendiculaires aux axes x et y , conformément à la décomposition de groupe. Corrélativement, sur les clichés de diffraction selon l'axe $[1,1,0]$ repéré dans la maille $Cmcm$, on observe la disparition des taches de type $1/2(1, 1, 1)$. Les macles quinaires ne sont pas affectées par la transition.

Notre objectif dans ce travail étant d'étudier les défauts engendrés par l'existence d'un Z -module projeté dans le plan (x, y) , (ici macles quinaires et dislocations de module), la présence de cette transition monoclinique—orthorhombique, ne modifiant la position des atomes que dans la direction z , n'a aucune influence sur la description de ces défauts observés selon la direction $[0,0,1]$: il n'y aura aucune

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

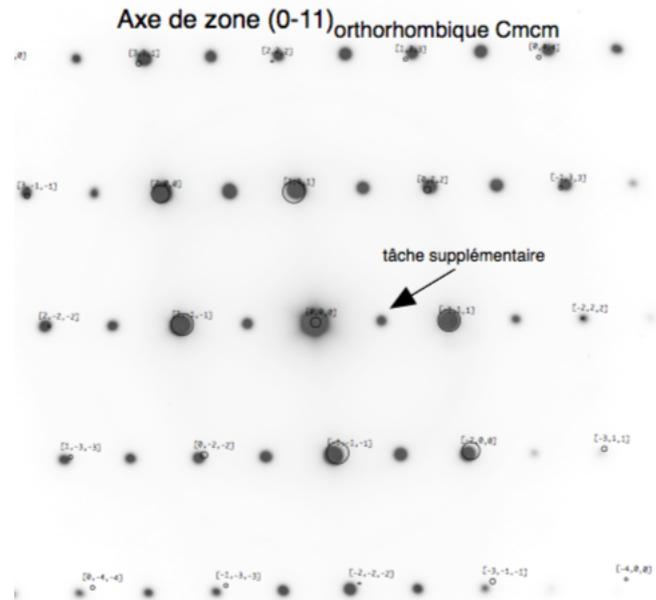


Figure 5.12.: Cliché de diffraction d'une lame mince préparée à partir du barreau.

différence dans les images de microscopie électronique à haute résolution entre les deux structures $Cmcm$ et $C1m1$ dans cette direction. Nous allons donc maintenant discuter en détail la description 5D de la structure atomique de NiZr monoclinique et/ou orthorhombique en prenant soin de distinguer la direction z des deux autres.

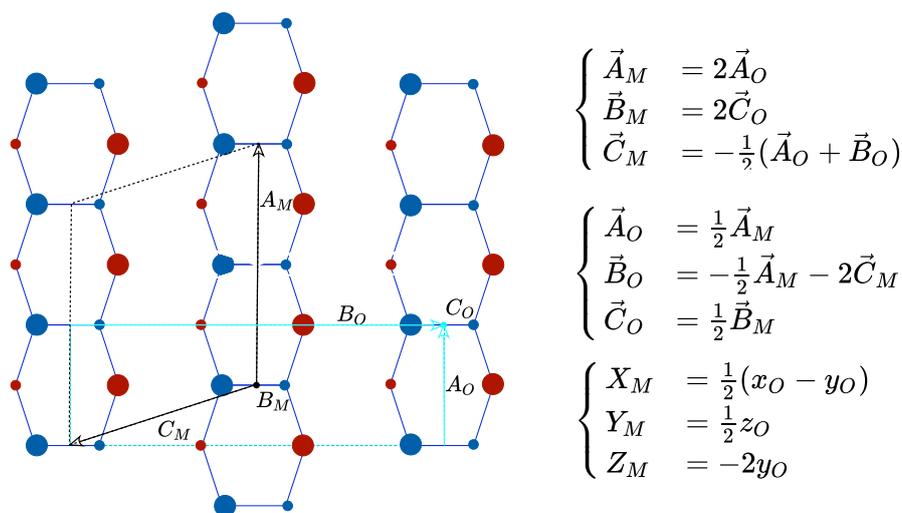
5.2. Revisiter la description cristallographique de la phase NiZr

Nous choisirons, par simplicité, le référentiel orthorhombique comme référence dans toute la suite de ce chapitre.

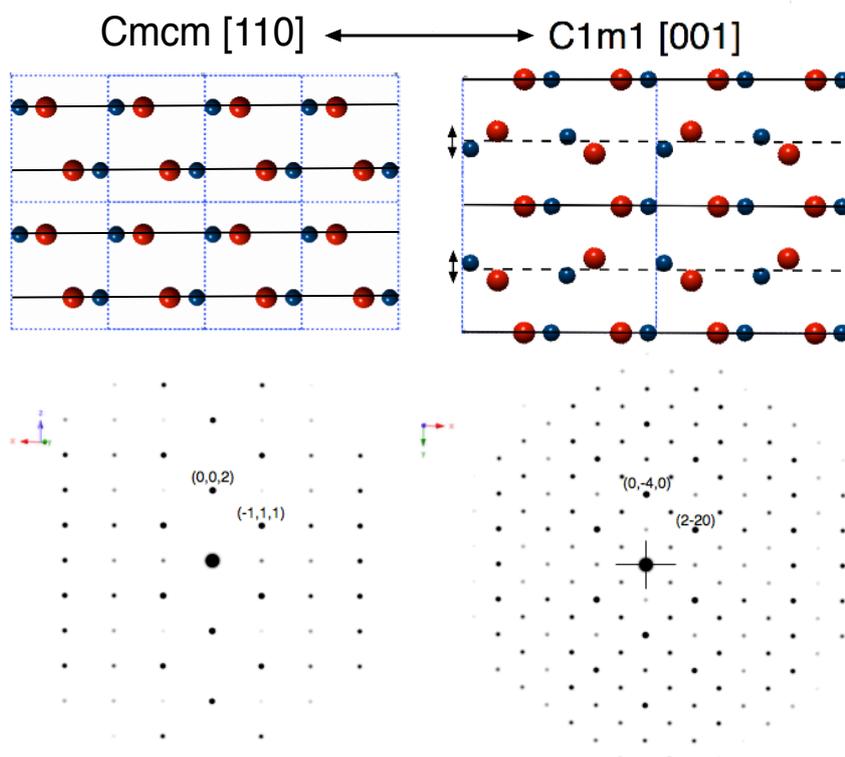
5.2.1. Description à 5D

A un redécoupage de la maille près (voir figure 5.13), les atomes de la phase monoclinique sont disposés aux mêmes points dans le plan (x, y) que dans la phase orthorhombique, la seule différence étant la cote z qui passe de $\pm 1/4$ dans la phase orthorhombique $Cmcm$ à $\pm \beta/4$ avec $\beta \neq 1$ dans la phase monoclinique $C1m1$. Dans les deux cas, l'ossature commune qui nous intéresse est le sous-ensemble des atomes Ni et Zr qui forment un réseau d'hexagones connectés définis par la superposition de deux pentagones opposés communs partageant une diagonale. On peut idéaliser ces pentagones en pentagones réguliers en observant que le rapport des paramètres de réseau $Cmcm$ $|a|/|b| = 0.3268/0.9973 = 0.3277$ est très proche de la valeur idéale

5.2. Revisiter la description cristallographique de la phase NiZr



(a)



(b)

Figure 5.13.: (a) Définition de la structure monoclinique $C1m1$ (A_M, B_M, C_M , en noir) et orthorhombique $Cmcm$ (A_O, B_O, C_O , en turquoise) dans son plan $[001]$ et les transformations correspondantes des vecteurs et coordonnées des mailles unitaires. (b) la structure monoclinique (à droite) résulte d'un léger déplacement des atomes — un miroir pur devient un miroir à glissement — le long de la direction z de la phase $Cmcm$. Les deux structures sont indiscernables lorsqu'observées selon $[0, 0, 1]$.

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

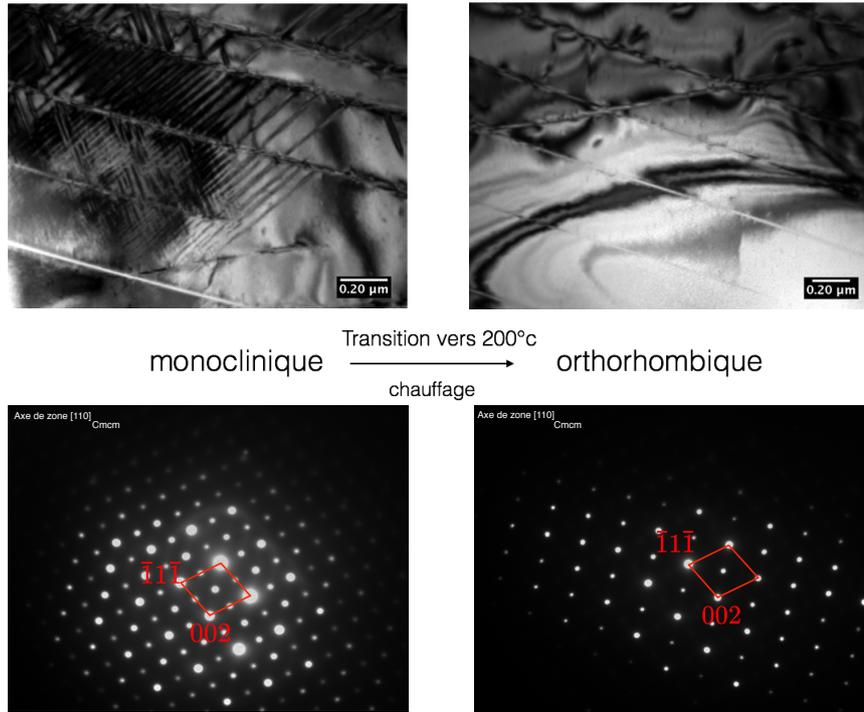


Figure 5.14.: Chauffage *in situ* montrant la transformation de phase monoclinique — orthorhombique. Clichés de diffraction et images MET d'une lame mince préparée à partir du barreau (Les deux micrographies ne sont pas prises exactement au même endroit).

$\tan \pi/10 \approx 0,3249$ à moins de 1 %. On notera qu'alors les coordonnées y des atomes se mettent sous la forme $y_{Zr} = (2 + \tau)/10$ et $y_{Ni} = (3\tau - 4)/10$ [Hornfeck *et al.* 2014].

Les atomes le long de la direction z se distribuent sur un réseau 1D à des altitudes prenant deux valeurs $\pm\beta/4$. Nous pouvons donc caractériser cette coordonnée 1D selon z par le symbole à deux valeurs \pm , analogue à une variable de spin.

Pour les deux coordonnées restantes, (x, y) , nous observons que la structure 2D résultante, identique dans les deux formes $Cmcm$ et $C1m1$, peut être entièrement décrite à l'aide des positions des noeuds du réseau hypercubique primitif 5D où les cinq vecteurs de base se projettent sur les sommets d'un pentagone régulier selon la projection déjà utilisée au chapitre 2 (voir 4.3.1).

Nous pouvons donc reformuler la structure orthorhombique de NiZr dans un espace 5D à l'aide des positions atomiques V avec 5 indices pour les (x, y) positions et l'indice de spin à deux valeurs \pm représentant les coordonnées $z = \pm\beta/4$.

Les 5 indices sont déterminés sans ambiguïté à toute translation 5D le long de la diagonale principale $\Delta = (1, 1, 1, 1, 1)$ près. Nous choisissons donc de rassembler toutes les positions atomiques dans un même plan 4D perpendiculaire à Δ sans perte de généralité. Ainsi, dans la représentation 5D, les positions atomiques de la

5.2. Revisiter la description cristallographique de la phase NiZr

structure NiZr sont des vecteurs de la forme :

$$V = (n_1, n_2, n_3, n_4, n_5; \pm) \text{ avec } \sum_{i=1}^5 n_i = Cte.$$

La figure 5.15 représente la structure de NiZr avec les 5 coordonnées explicites et, en grisé, les tuiles de Penrose sous-jacentes. Nous avons en rouge les atomes de Zr et en bleu les atomes de Ni ; les symboles + et - désignent la côte z des atomes respectivement $\beta/4$ et $-\beta/4$. Les 5 vecteurs générateurs du \mathbb{Z} -module de rang 5 sont dessinés en vert sur la figure et notés de 1 à 5. On choisit l'origine $(0, 0, 0, 0, 0)$ au point Ω .

En suivant le tracé des tuiles en grisé, on trouve alors les deux vecteurs unitaires de la maille centrée : $A = (0, 1, \bar{1}, \bar{1}, 1)$ et $B = (0, \bar{3}, \bar{1}, 1, 3)$ et toutes les coordonnées entières des orbites de translation à 5-D des atomes de Ni et Zr (en vert sur la figure). On constate qu'indépendamment de la symétrie ponctuelle, la structure est entièrement décrite par les quatre orbites de translation trouvées au sein de l'encadré en pointillé sur la figure :

$$\text{NiZr} := (0, 1, 0, 0, 0; +)_{Zr}, (0, 0, 1, 0, 0; -)_{Ni}, (0, 0, 0, 1, 0; +)_{Ni}, (0, 0, 0, 0, 1; -)_{Zr} L_{\parallel}$$

avec :

$$L_{\parallel} = \{(0, n - 2m, n, m, m - 2n) \mid n, m, \in \mathbb{Z}\}$$

Les éléments de symétrie 5D sont des opérateurs $\hat{g} = (g|t)$ où g est l'opération de symétrie ponctuelle écrite comme une permutation signée $p(e_i)$ des vecteurs unitaires à 5D et une multiplication simple ± 1 pour la variable de spin (coordonnée z) avec la translation 5D associée à t :

$$\hat{g} = (g|t) = (\{p(e_1), p(e_2), p(e_3), p(e_4), p(e_5); \pm 1\}|t)$$

Par exemple, avec Ω comme origine, le miroir vertical c_x transforme e_1 en lui-même, e_2 en e_5 et vice-versa, e_3 en e_4 et vice-versa et ajoute $1/2$ à la coordonnée z ainsi transforme (+) en (-) et vice-versa ce qu'on symbolise par une multiplication par -1. Il s'écrit donc :

$$\hat{m}_x = (\{1, 5, 4, 3, 2; \bar{1}\}|0, 0, 0, 0, 0)$$

avec Ω comme origine.

De même, le miroir pur m_y perpendiculaire à la direction y s'écrit :

$$\hat{m}_y = (\{\bar{1}, \bar{5}, \bar{4}, \bar{3}, \bar{2}; 1\}|0, 1, 0, 0, 1).$$

Enfin, le miroir perpendiculaire à z et passant en $1/4$ selon z se réduit évidemment à l'identité :

$$\hat{m}_z = Id = (\{1, 2, 3, 4, 5; 1\}|0, 0, 0, 0, 0).$$

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

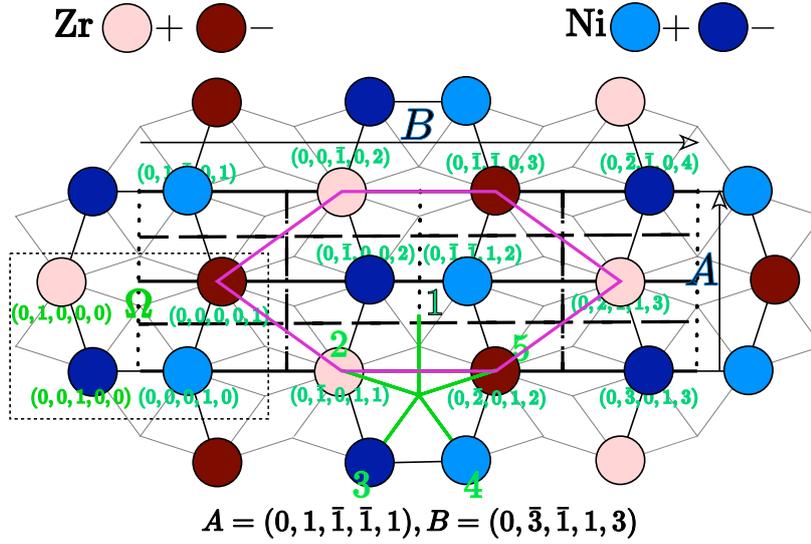


Figure 5.15.: Structure de NiZr observée selon le plan $(0,0,1)$ et décorée avec les deux tuiles prototypes de Penrose (gris clair). La maille unitaire est définie par $A = (0, 1, \bar{1}, \bar{1}, 1)$ et $B = (0, \bar{3}, \bar{1}, 1, 3)$. Le point Ω est choisi comme origine ; le \mathbb{Z} -module est engendré par les cinq vecteurs de base du pentagone notés de 1 à 5 en vert. Le motif atomique le plus simple de la structure est l'hexagone tracé en magenta constitué de six atomes Zr en périphérie et deux Ni au centre.

5.2.2. Cisaillement selon \mathbf{E}_\perp

Pour engendrer la structure périodique (orthorhombique ou monoclinique), nous appliquons un cisaillement du réseau Λ le long de \mathbf{E}_\perp tout en gardant ainsi le module d'origine dans \mathbf{E}_\parallel invariant de manière à aligner d nœuds indépendants de Λ le long de \mathbf{E}_\parallel par la transformation 4.1 et 4.2.

Les vecteurs unitaires⁴ A et B étant perpendiculaires à Δ , le cisaillement dans \mathbf{E}_\perp se développe uniquement dans le plan (x_\perp, y_\perp) . Explicitement, on a :

$$[A_\parallel] = 1/\sqrt{10} \begin{pmatrix} (4\tau - 2) & 0 \\ 0 & \sqrt{(3 - \tau)}(-6\tau - 2) \end{pmatrix}$$

et :

$$[A_\perp] = 1/\sqrt{10} \begin{pmatrix} (2 - 4\tau) & 0 \\ 0 & \sqrt{(3 - \tau)}(2\tau - 6) \end{pmatrix}$$

qui permettent de calculer la matrice $\hat{\varepsilon}$ à l'aide de l'équation 4.2 :

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 2\tau - 3 \end{pmatrix}$$

⁴Le choix de la maille orthorhombique ou monoclinique est indifférent, les deux mailles étant l'une et l'autre dans le même espace \mathbf{E}_\parallel .

5.3. Les défauts de module dans le NiZr

Ainsi, une position atomique $V = (n_1, n_2, n_3, n_4, n_5; \pm)$ se projette dans \mathbf{E}_{\parallel} (voir les relations 4.4) et \mathbf{E}_{\perp} après cisaillement selon :

$$\begin{cases} x_{\parallel} &= \frac{1}{\sqrt{10}}(2n_1 + (n_2 + n_5 - n_3 - n_4)\tau - n_2 - n_5) \\ y_{\parallel} &= \sqrt{\frac{3-\tau}{10}}(n_3 - n_4 + (n_2 - n_5)\tau) \\ x'_{\perp} &= \sqrt{\frac{2}{5}}(2n_1 - \frac{1}{2}(n_2 + n_3 + n_4 + n_5)) \\ y'_{\perp} &= \frac{\tau-1}{2}\sqrt{3-\tau}\sqrt{\frac{2}{5}}(n_2 - n_5 - 3(n_3 - n_4)) \\ z'_{\perp} &= \sqrt{\frac{1}{5}}(n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5) \end{cases} \quad (5.1)$$

Les relations (5.1) permettent de reconstruire entièrement la structure NiZr dans l'espace physique 3D et d'en faire l'image dans \mathbf{E}_{\perp} .

5.2.3. La structure NiZr dans \mathbf{E}_{\perp}

Comme on l'a discuté au chapitre 2, la structure dans \mathbf{E}_{\perp} est l'union des surfaces atomiques associées à chaque orbite de translation, ici, donc, l'union des cellules de Voronoï du réseau projeté $L_{\perp} = \hat{\pi}_{\perp}\Lambda$ des quatre orbites de translation $w_1 = (0, 1, 0, 0, 0)$, $w_2 = (0, 0, 1, 0, 0)$, $w_3 = (0, 0, 0, 1, 0)$ et $w_4 = (0, 0, 0, 0, 1)$. En appliquant les relations 5.1, on trouve les positions w_i exprimées selon $w_i = (x_{\parallel}, y_{\parallel}; x'_{\perp}, y'_{\perp}, z'_{\perp})$:

$$\begin{cases} w_1 &= (x_0, \tau y_0; x'_0, y'_0, z'_0) \\ w_2 &= (-\tau x_0, y_0; x'_0, -3y'_0, z'_0) \\ w_3 &= (-\tau x_0, -y_0; x'_0, 3y'_0, z'_0) \\ w_4 &= (x_0, -\tau y_0; x'_0, -y'_0, z'_0) \end{cases} \quad (5.2)$$

où $x_0 = (\tau - 1)/\sqrt{10}$, $y_0 = \sqrt{(3 - \tau)/10}$, et $x'_0 = -(1/2)\sqrt{2/5}$, $y'_0 = ((\tau - 1)/2)\sqrt{(6 - 2\tau)/5}$ et $z'_0 = 1/\sqrt{5}$.

Les quatre cellules de Voronoï s'alignent dans \mathbf{E}_{\perp} le long de la direction y_{\perp} . Elles présentent dans leur ensemble une symétrie $2/m$ avec l'axe binaire le long de y_{\perp} et le miroir dans le plan (x_{\perp}, z_{\perp}) en grisé sur la figure 5.16 et qui échange w_1 avec w_4 et w_3 avec w_2 .

5.3. Les défauts de module dans le NiZr

Les défauts de module proviennent de la brisure de symétrie du réseau 5D engendrée par le cisaillement perpendiculaire. Ici, la symétrie ponctuelle passe de $10mm$ à $2mm$ (voir chapitre 2) créant ainsi 5 variantes d'orientation possibles pour un même module de base.

La réalisation concrète de ces variantes passe par la compatibilité cristallographique d'accolement des variantes adjacentes. Nous allons donc nous intéresser aux défauts

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

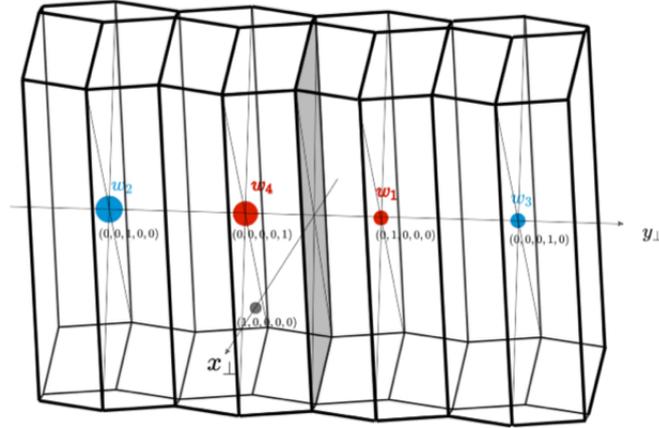


Figure 5.16.: Les quatre cellules de Voronoï dans \mathbf{E}_\perp définissant les surfaces atomiques pour la phase orthorhombique de NiZr sont alignées le long de la direction y'_\perp (Zr en rouge, Ni en bleu). Cette situation particulière assez inattendue, indique qu'on peut trouver des parois de translation partageant trois orbites de translation sur les quatre (voir texte).

de module tels qu'au franchissement de la paroi séparant deux individus, l'ordre chimique entre premiers voisins, les longueurs des liaisons et les angles entre elles doivent être respectés.

Pour cela, nous observons que la structure est le pavage périodique d'une unique tuile hexagonale montrée sur la figure 5.17 construite avec les atomes de Zr en périphérie et un doublet d'atomes de Ni au centre (ayant tous deux des z de $\pm 1/4$). Tout pavage construit avec cette unique tuile, sans interstice ni recouvrement, respecte partout l'environnement local géométrique et chimique de premiers voisins ainsi que les liaisons correspondantes et leurs angles relatifs.

5.3.1. Les macles

Les 5 variantes d'orientation de macles engendrées par la brisure de symétrie de $10mm$ à $2mm$ sont caractérisées par la décomposition⁵ (voir figure 5.18) :

$$10mm = (m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + m_5)2mm$$

où m_i désigne le miroir vertical qui contient le vecteur i (en vert sur la figure 5.17). La première variante, engendrée par m_1 , alias le miroir c élément de symétrie de la structure, est la variante de référence. Eu égard à cette symétrie c (voir figure 5.15) les quatre autres variantes sont deux à deux symétriques par rapport à ce miroir en sorte qu'il ne reste que deux types de variantes à considérer. On note ensuite que

⁵le premier terme $m_1 \times 2mm$ contient l'identité puisque m_1 appartient au groupe $2mm$; cette écriture permet simplement de respecter la symétrie du problème.

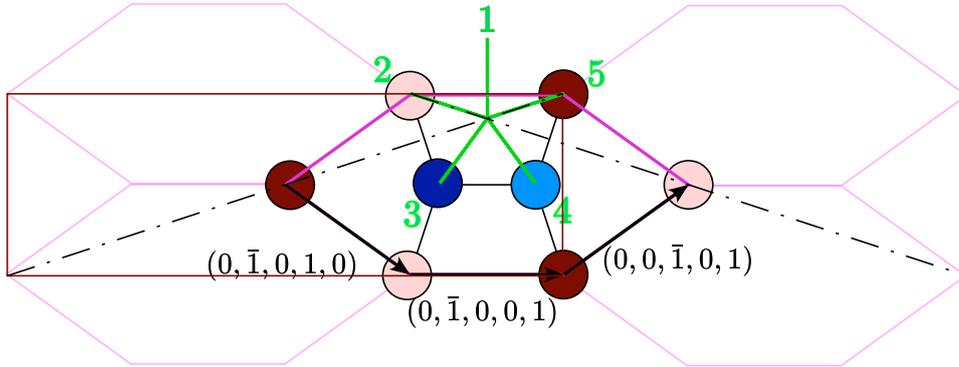


Figure 5.17.: Le motif de base de la structure NiZr est un hexagone dont les sommets sont des Zr avec un doublet de Ni au centre. La structure est un pavage périodique losange de cette unique tuile hexagonale.

les miroirs m_2 et m_5 sont dans les plans respectivement $(1, 1, 0)$ et $(\bar{1}, 1, 0)$ alors que m_3 et m_4 sont dans des plans irrationnels par rapport à la structure en sorte qu'une variante ne peut avoir que deux individus de macle adjacents cohérents symétriques par rapport au miroir c .

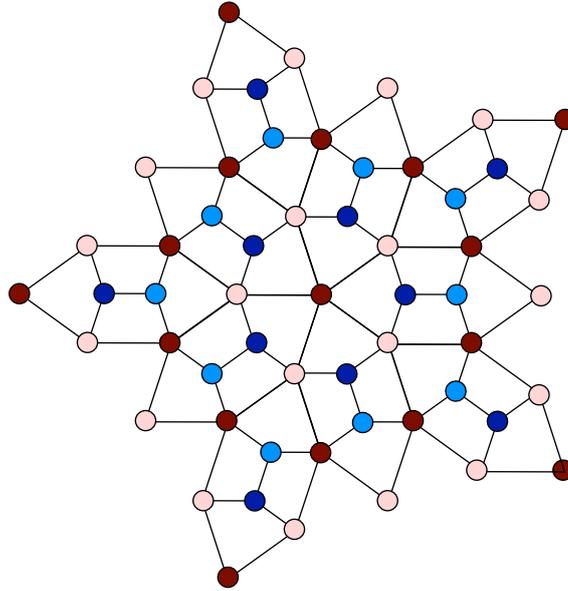


Figure 5.18.: Ensemble des variantes cohérentes dans la décomposition $10mm$ sur $2mm$. Chaque variante admet deux variantes adjacentes, déduites d'une rotation $\pm\pi/10$ (ou de façon équivalente d'un miroir c dans les plan $(\pm 1, 1, 0)$).

Le détail de l'opération de macle la plus plausible est lisible directement sur la figure 5.17. Choissant l'origine sur le site atomique Zr+ noté 2 sur la figure, l'opération ponctuelle miroir est définie par:

$$m_{[110]} = (\{3, 2, 1, 5, 4; -1\})$$

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

la multiplication par -1 sur la variable de spin signifiant une translation irréductible $\pm 1/2$ selon z . Ensuite, pour que le pavage se poursuive sans discontinuité au franchissement de l'interface, il faut associer à cette opération passant par 2, la translation de module allant de 2 à 5 soit le vecteur $\vec{t} = (0, \bar{1}, 0, 0, 1)$ qui se décompose en une partie irréductible dans le plan miroir $\vec{t}_i = 1/2(0, \bar{2}, 0, 1, 1)$ et une partie réductible $\vec{t}_r = 1/2(0, 0, 0, \bar{1}, 1)$ qui décale le plan du miroir en le faisant passer par le point médiateur entre 2 et 5. L'opération complète de macle, choix fait du site 2 comme origine, est ainsi :

$$\widehat{\mathbf{m}}_{[110]} = (\{3, 2, 1, 5, 4; -1\} | (0, 1, 0, 0, \bar{1}))$$

La translation associée $\vec{t} = (0, 1, 0, 0, \bar{1})$ est intéressante à discuter.

On rappelle que toute translation \vec{t} associée à une opération ponctuelle $\widehat{\mathbf{g}}$ est décomposable en une partie *réductible* \vec{t}_r (qu'on peut rendre nulle par un choix *ad hoc* de l'origine) et une partie *irréductible* \vec{t}_i (invariante par changement d'origine). Cette décomposition est particulièrement simple lorsque l'opération $\widehat{\mathbf{g}}$ est d'ordre deux, c'est-à-dire lorsque $\widehat{\mathbf{g}}^2 = \widehat{\mathbf{1}}$. En effet, $\widehat{\mathbf{g}}$ admet alors ± 1 comme valeurs propres. La partie irréductible est la composante de \vec{t} dans le sous-espace propre de $\widehat{\mathbf{g}}$ associé à la valeur propre $+1$ et la partie réductible, la composante de \vec{t} dans le sous-espace propre associé à la valeur propre -1 :

$$\widehat{\mathbf{g}}\vec{t}_i = \vec{t}_i \quad \text{et} \quad \widehat{\mathbf{g}}\vec{t}_r = -\vec{t}_r$$

On trouve ainsi que la translation irréductible \vec{t}_i est :

$$\vec{t}_i = \frac{1}{4}(0, \bar{4}, 0, 2, 2) = \frac{1}{4}(\vec{B} - \vec{A})$$

soit au total, compte-tenu de la translation (elle-même irréductible) $\pm 1/2$ selon z , une partie irréductible exprimée dans les coordonnées de la maille cristalline :

$$\vec{t}_i = \frac{1}{4}[\bar{1}, 1, 2] = \frac{1}{4}[\bar{1}, 1, 0] + \frac{1}{2}[0, 0, 1]$$

La partie réductible vaut quant à elle :

$$\vec{t}_r = \frac{1}{2}(0, 0, 0, \bar{1}, 1)$$

Le modèle global de la macle est montré sur la figure 5.19. Observé à plus grande échelle, on note sur la figure 5.19 (b) que, suite à la présence de la translation irréductible, la macle induit un décalage des chaînes d'hexagones de part et d'autre de l'interface qui doit être observable et mesurable dans les images de haute résolution en microscopie électronique. Nous désignerons ce modèle de macle par *macle cohérente* car elle respecte parfaitement la pavage avec la grande tuile hexagonale.

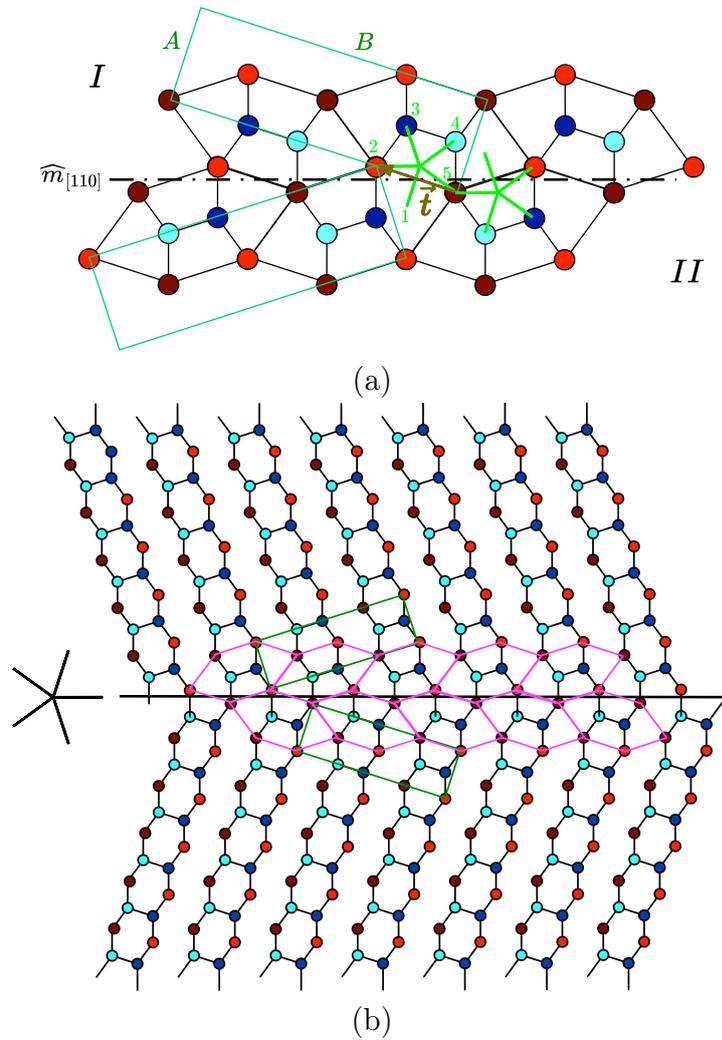


Figure 5.19.: Le modèle de la macle cohérente. (a) Interface théorique entre le cristal I et II selon l'axe $[0,0,1]$ de la phase $Cmcm$ du NiZr respectant l'invariance de module et une parfaite cohérence cristallographique : il n'y a aucune mauvaise liaison de premiers voisins au niveau de la paroi. Le plan miroir de la macle est selon la direction $[1,1,0]$ indiqué en pointillé et la translation associée est $\vec{t} = (0, 1, 0, 0, \bar{1})$ indiquée en marron, cette translation admet une partie irréductible et une partie réductible. (b) Vue sur une plus grande échelle, cette macle met en regard les vallées en face des chaînes d'hexagones et réciproquement.

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

L'importance de la translation *réductible* associée est capitale. C'est elle qui fixe la localisation du miroir (à glissement), à une maille près. Elle est multiforme puisqu'elle dépend à la fois du choix de l'origine choisie et de l'opération d'interface au sein du complexe associé dans la décomposition groupe sous-groupe. En particulier, toutes les solutions de la forme $\vec{t} + \widehat{\mathbf{m}}_{[110]} \times L_{\parallel}$ sont acceptables : elles n'ont pour effet que de changer le choix de l'origine. Le choix que nous avons fait ici est de prendre la translation réductible qu'on doit appliquer *au plus près de l'interface*.

Nous avons construit les deux macles qui seraient obtenues pour des translations différentes: celle qui fait passer le miroir par l'atome Zr en cote $-$ (rouge clair et translation associée $\vec{t} = (0, 0, 0, 0, 0)$) et celle qui fait passer le miroir par l'atome Zr en cote $+$ (rouge foncé et translation associée $\vec{t} = (0, \bar{1}, 0, \bar{1}, 2)$). Dans le premier cas, figure 5.20 (a), les hexagones se joignent au niveau de l'interface via des pentagones réguliers (tracé en noir). En y superposant la tuile hexagonale du pavage de base, en magenta, on remarque qu'il y a alors recouvrement des tuiles ce qui entraîne que l'ordre chimique et les liaisons sont significativement perturbés au niveau de la paroi de macle. Concernant le second cas, figure 5.20 (b) les hexagones se raccordent avec une structure en forme de haricot (en noir) à l'interface les tuiles hexagonales laissent cette fois un interstice (losanges en vert) témoin du fait que, là aussi, l'ordre chimique local n'est pas respecté. Ceci montre bien combien il est essentiel dans ce type de défaut de préciser le choix de l'origine et celui de l'opération de macle avec sa translation associée.

En conclusion de cette analyse théorique, nous attendons des macles à 36° se développant dans les plans $[1, 1, 0]$ et $[\bar{1}, 1, 0]$ et associées à des translations irréductibles de type $[1/4, 1/4, 1/2]$ de coordonnée selon \vec{B} irrationnelle (voir figure 5.19). Chaque individu ne peut avoir au plus que deux types de macles contigües. Ces macles doivent être de très faible énergie de faute car elles sont parfaitement cohérentes à l'échelle atomique et correspondent à un pavage parfait, sans déformation locale, de la tuile hexagonale du motif élémentaire, voir figure 5.17.

5.3.2. Observations des macles par microscopie électronique

Les recherches antérieures sur les macles dans l'alliage NiZr orthorhombique sont assez peu nombreuses. Les premières ont été menées par le groupe de H. Kuo et ses collègues en 1985 [Jiang *et al.* 1985] qui ont étudié et observé en microscopie électronique haute résolution les macles à 5 variantes selon l'axe $[0,0,1]$ dans un alliage de NiZr rapidement solidifié. En analysant les déphasages entre les interférences des images de plans de part et d'autre de l'interface, ils proposent une translation irréductible de $\vec{t} = 1/4[1, \bar{1}, 0]$ associée au miroir dans le plan $[1,1,0]$ sans préciser la localisation du miroir dans la maille. On comprend l'absence de composante selon z puisque leurs observations sont dans le plan $[0,0,1]$.

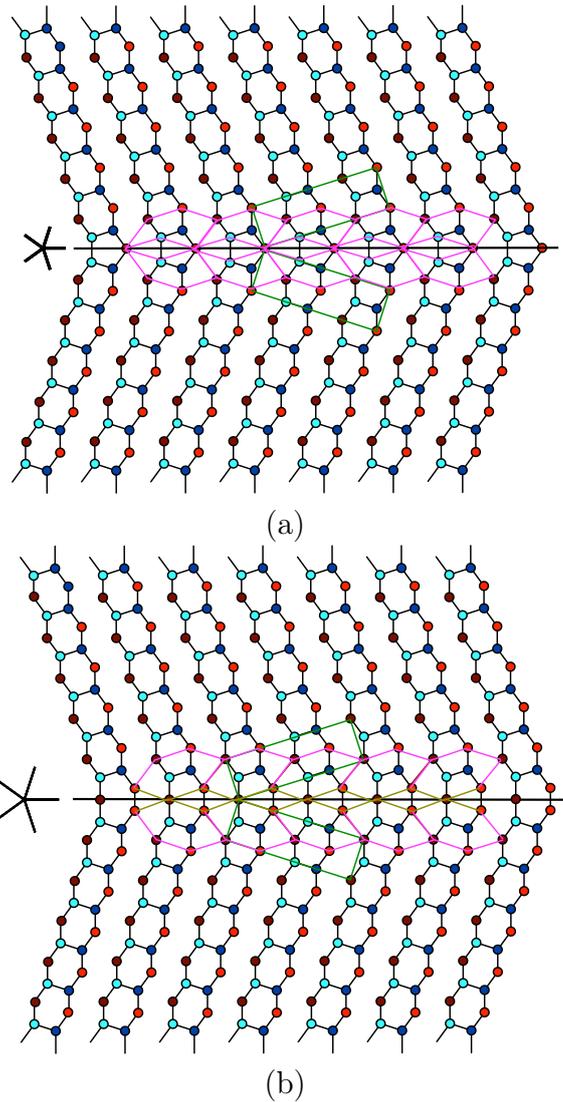


Figure 5.20.: Les autres modèles de macle (a) par invariance des Zr- : les chaînes d'hexagones en noir (4 atomes de Ni et deux atomes de Zr) s'intersectent au niveau du joint et forment des pentagones. Les grands hexagones (en magenta) se superposent les uns les autres à l'interface. L'environnement chimique est significativement perturbé au niveau de la macle : il y a apparition de deux atomes de Ni (en turquoise) proches voisins à la même côte z. (b) par invariance des Zr+ : les hexagones en noir se joignent avec une structure en forme de haricot. Les grands hexagones (en magenta) créent une nouvelle tuile en vert à l'interface de maillage. L'environnement chimique n'est pas respecté dans ce modèle. Il y a deux atomes de Zr (rouge) lié l'un avec l'autre ce qui modifie la liaison chimique et les angles.

Macle cohérente observée selon l'axe $[1,1,2]$

Nous avons fait de la microscopie électronique à haute résolution à l'ICMPE sur une lame mince de NiZr faite à partir du ruban. Le microscope utilisé Le microscope

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

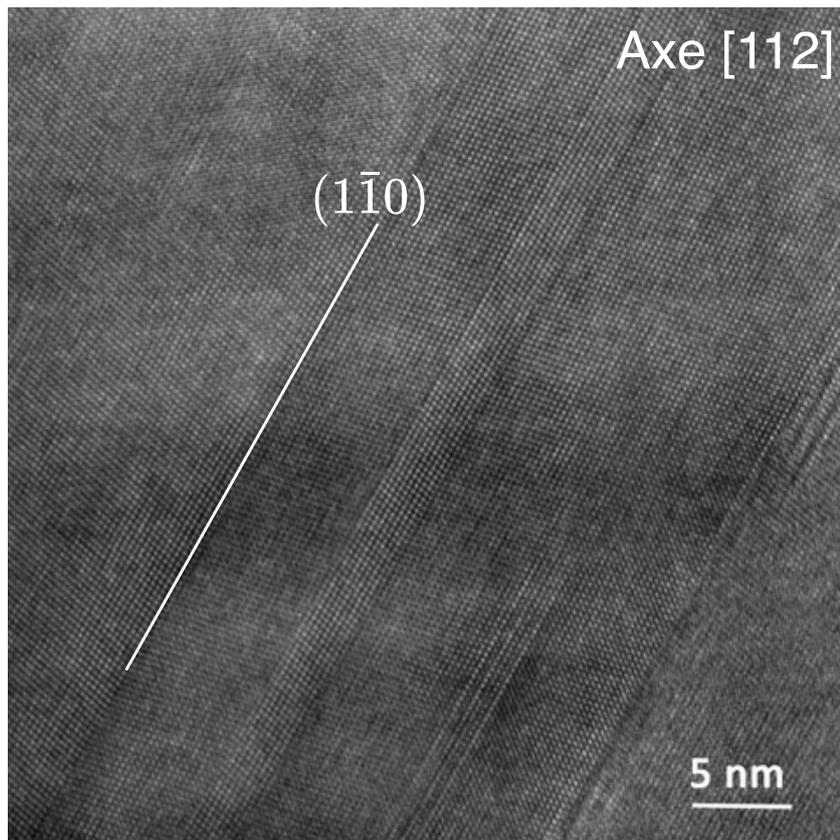


Figure 5.21.: Image typique de haute résolution de lame mince faite à partir du ruban orienté selon la direction $[1,1,2]$. Les individus de macles se développent parallèlement les uns aux autres avec des interfaces planes comme prévu selon les plans $(1,1,0)$.

5.3. Les défauts de module dans le NiZr

utilisé est un Topcon 002B avec une cathode de LaB_6 opérant à 200kV et une résolution point par point de 0.18 nm (voir appendice E.3).

L'image HRTEM de la figure 5.21 nous montre plusieurs macles selon la direction $[1,1,2]$ correspondant à des rotations de 36.2° autour de l'axe $[0,0,1]$. La figure 5.22 représente la macle cohérente de la figure 5.19 observée selon $[1,1,2]$. On y voit une symétrie miroir passant entre deux rangées de Zr. Compte-tenu d'un petit écart entre l'axe de zone et le faisceau incident, on constate qu'il y a un accord presque parfait entre l'image haute résolution de la figure 5.22 et le modèle projeté. Le miroir est selon le plan $(\bar{1}\bar{1}0)$ et les atomes de Zr sont situés sur les points blancs.

Cette observation selon l'axe $[1,1,2]$ est intéressante et très encourageante, mais, pour être confirmé, notre modèle de macle cohérente (figure 5.19) doit être comparé aux images des macles quinaires observées selon l'axe $[0,0,1]$.

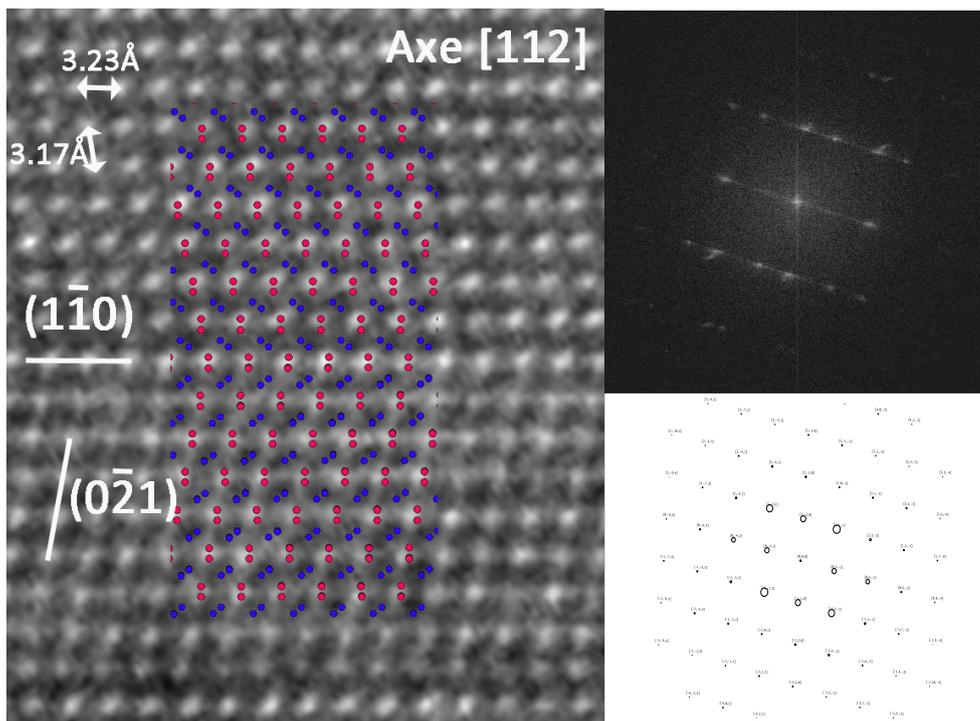


Figure 5.22.: Image haute résolution du NiZr avec superposition de notre modèle de macle cohérente observé selon $[1,1,2]$. L'interface miroir est selon le plan $(1,-1,0)$ et les atomes de Zr sont situés sur les points blancs. Il y a un excellent accord entre le modèle et l'image. En haut à droite le spectre de puissance de l'image (transformée de Fourier) et en dessous la diffraction simulée selon l'axe $[1,1,2]$

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

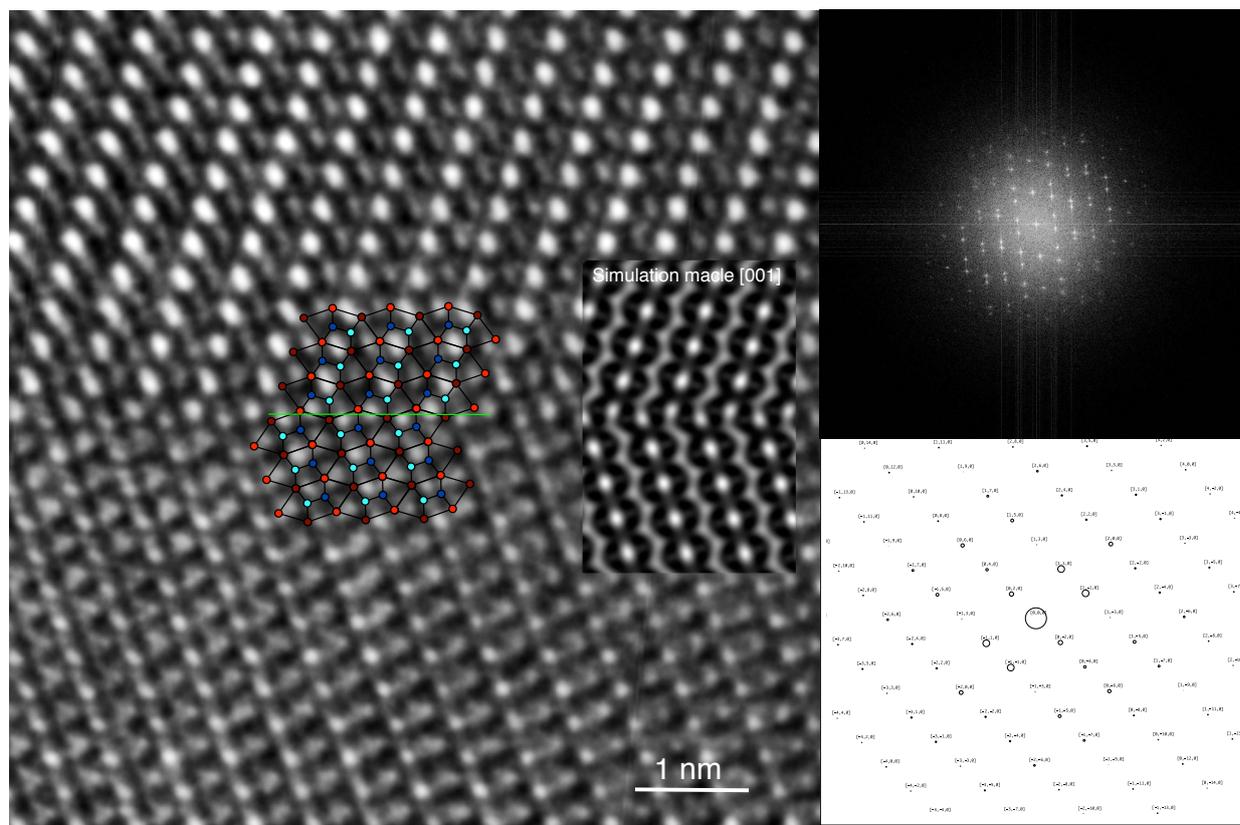


Figure 5.23.: Image haute résolution filtrée de NiZr avec superposition de notre modèle de maclé cohérente. Il y a un parfait accord à l'échelle atomique ultime entre le modèle et l'image. En haut à droite la FFT (transformée de Fourier) et en dessous la diffraction simulée selon l'axe $[0,0,1]$. La simulation de la maclé $[0,0,1]$ est en accord avec notre observation haute résolution.

Maclé observée selon l'axe $[0,0,1]$

Toutes les observations HREM et STEM-HAADF dans les parties suivantes sont faites sur la lame mince reçue de la DLR.

Nous avons fait de la microscopie électronique à haute résolution au CEMES sur une lame mince issue des billes de la DLR sur un microscope Hitachi3300 opérant à 300kV avec correcteur d'aberration sphérique et une cathode "cold FEG". La résolution point par point annoncée est de 0.08 nm (on a 0.19 nm sans correcteur). L'image haute résolution (HR) de la figure 5.23 nous montre une maclé quinaire selon l'axe $[0,0,1]$. Notre modèle de maclage cohérent proposé figure 5.19 est en parfaite adéquation avec l'image HR et la simulation dynamique insérée dans l'image.

Pour aller plus loin dans nos observations et atteindre la résolution atomique, nous avons fait de la microscopie électronique par transmission en mode STEM-HAADF.

5.3. Les défauts de module dans le NiZr

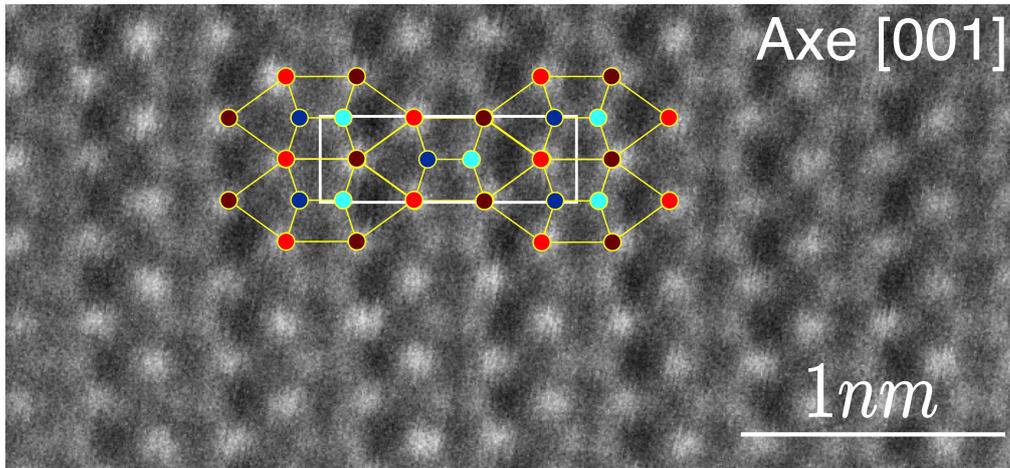


Figure 5.24.: Image STEM-HAADF selon l'axe $[0,0,1]$ avec la superposition du modèle des hexagones basés sur le Zr. Les atomes de Zr en rouge sont sur les points blancs car un peu plus lourd que le Ni. Il y a une parfaite cohérence entre l'image HAADF et le modèle.

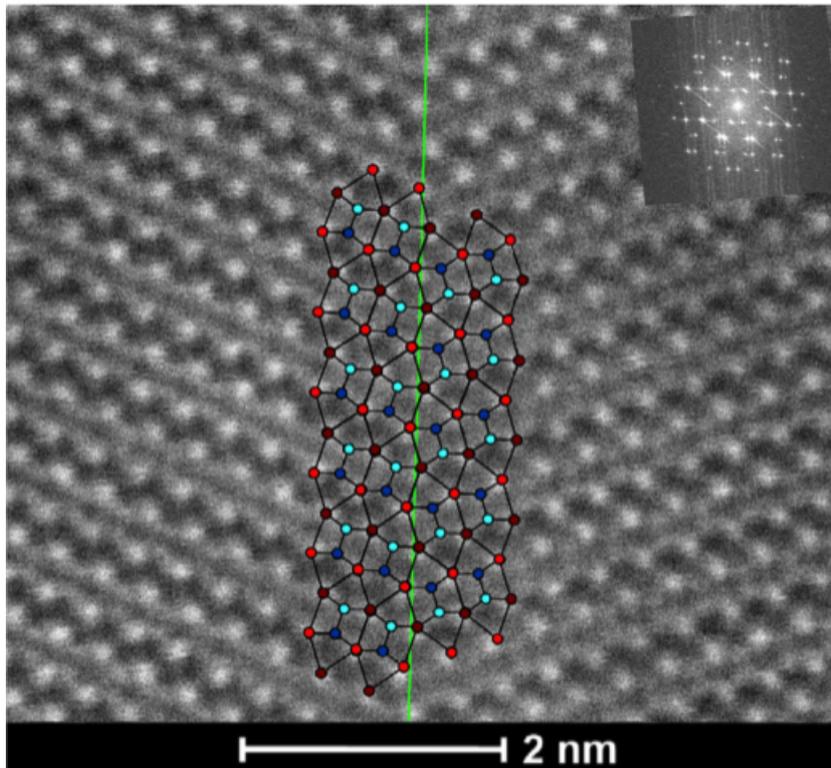


Figure 5.25.: Image STEM-HAADF de la macle $[0,0,1]$ avec la superposition du modèle (figure 5.19). Les atomes de Zr en rouge sont sur les points blancs car un peu plus lourd que le Ni. Il y a une parfaite cohérence entre les deux variantes.

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

L'appareil STEM-HAADF utilisé pour faire nos observations au C2N (Centre de Nano-sciences et de Nano-technologies) est un FEI Titan Themis corrigé des aberrations sphériques et muni d'une cathode XFEG opérant à 200kV (voir appendice E.3).

Dans notre cas, le Zr étant un peu plus lourd que le Ni, il est possible de distinguer préférentiellement les colonnes d'atomes de Zr et donc le pavage élémentaire engendré par le grand hexagone du motif voir image 5.24. L'image 5.25 montre la macle $[0,0,1]$ à l'échelle atomique ultime et qui est en parfaite cohérence avec le modèle. Le miroir selon la direction $[1,1,0]$ est représenté en vert. Outre l'adéquation du modèle, les conditions de diffraction de l'image sont remarquablement constantes de part et d'autre de la paroi. Ceci témoigne de la remarquable cohérence de l'interface et de la totale absence de champ de déformation à son voisinage.

Ainsi, nous avons montré jusqu'à l'échelle atomique l'existence de macles quinaires (miroir $[1,1,0]$) par nos observations HREM et STEM-HAADF selon l'axe $[0,0,1]$. Ceci, avec les résultats de déphasage obtenus des observations selon la direction $[1,1,2]$, nous permet d'attribuer la translation de $(0, \tau/(3\tau+1), 1/2)$ associée au miroir $[1,1,0]$ à glissement dans le plan $[1,1,0]$ passant par les milieux de la liaison Zr-Zr constituée d'atomes contigus de l'hexagone de référence de la figure 5.17.

Ces résultats sont à comparer avec ceux du groupe de H. Kuo [Jiang *et al.* 1985] préalablement cités mais aussi à ceux plus récents effectués en 1991 par E. Bouzy *et al.* [Bouzy *et al.* 1991] sur les macles d'un même type dans l'alliage $\text{Cr}_3\text{C}_{2-x}$ de type Re_3B isomorphe à la phase NiZr orthorhombique. Ces auteurs proposent une translation irréductible de $\vec{t} = 1/4[1, 1, 0] + 1/2[0, 0, 1]$ associée à un miroir selon la direction $[\bar{1}, 1, 0]$ qui est précisément la même partie irréductible de notre modèle $\vec{t}_i = 1/2(0, \bar{2}, 0, 1, 1)$. Au mieux de notre compréhension de leur analyse, la partie réductible de la translation n'est pas précisée ce qui rend difficile la localisation exacte de la paroi de macle au sein de la structure. Il reste que la translation irréductible proposée par E. Bouzy *et al.* est identique à celle de notre modèle construit sur le principe d'invariance de module.

La macle quinaire miroir $[1,1,0]$ attendue par invariance du \mathbb{Z} -module est celle effectivement observée. C'est un argument fort en faveur de la pertinence cristallographique de notre démarche qui tient le \mathbb{Z} -module comme partie intrinsèque fondamentale de la symétrie de la structure.

5.3.3. Les défauts de translation

Comme discuté au chapitre 2, les défauts de translation induits par la décomposition d'un \mathbb{Z} -module sont *a priori* en nombre infini et il faut recourir à des critères plus sélectifs pour sélectionner les défauts les plus probables. Le critère fondamental est l'énergie de faute associée au défaut. Nous limitant ici à une approche purement géométrique, nous admettrons que les défauts de translation de plus faible énergie de

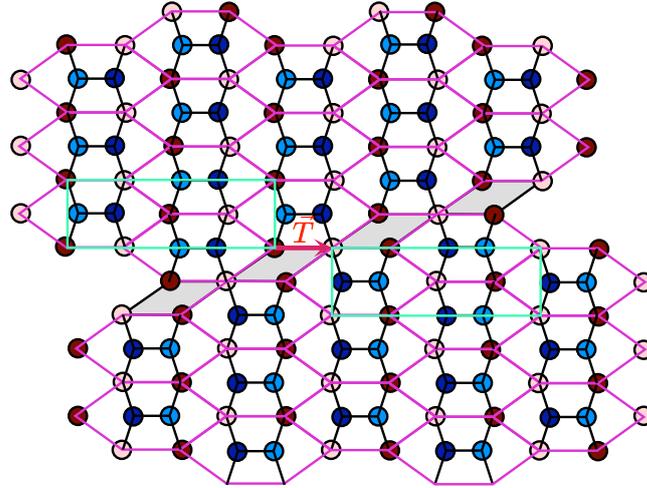


Figure 5.26.: L'unique défaut de translation possible qui conserve trois orbites de translation sur quatre a comme vecteur de faute $\vec{T} = (0, \bar{1}, 0, 0, 1)$ soit à 3D le vecteur $(0, \tau/(3\tau + 1), 1/2)$. C'est la même valeur que la translation associée à la macle cohérente ; là aussi les chaînes de petits hexagones sont en regard des vallées au franchissement de la paroi et réciproquement. Toutefois, les grands hexagones ne forment pas un pavage jointif et de nouvelles liaisons apparaissent au niveau du joint qui sont défavorables à sa création.

faute sont plausiblement ceux qui conservent un maximum d'orbites de translation au passage de la paroi.

Une façon très efficace de mesurer ce recouvrement consiste à analyser la structure dans \mathbf{E}_\perp (voir chapitre 2). Nous avons vu que les quatre surfaces atomiques identiques ont la propriété remarquable de s'aligner selon y_\perp à égale distance (voir figure 5.16 et relation 5.2). Ceci signifie qu'il est possible de construire trois défauts de translation, chacun laissant invariantes trois orbites de translation sur quatre. Ce sont $\vec{t}_1 = w_4 - w_2 = (0, 0, \bar{1}, 0, 1)$, $\vec{t}_2 = w_4 - w_1 = (0, \bar{1}, 0, 0, 1)$ et $\vec{t}_3 = w_3 - w_1 = (0, \bar{1}, 0, 1, 0)$, cette dernière étant la symétrique de \vec{t}_1 par le miroir central. Ces vecteurs sont les cotés de l'hexagone 5.17. On observe que $\vec{t}_1 + \vec{t}_2 = (0, \bar{2}, 0, 1, 1) = 1/2(\vec{B} - \vec{A})$ est une translation du réseau C en sorte qu'en fait, ces deux défauts sont équivalents.

Il ne reste donc de cette analyse qu'un seul type de défaut de translation conservant trois orbites sur quatre caractérisé par $\vec{T} = (0, \bar{1}, 0, 0, 1)$ (voir figure 5.26). Ce défaut échange un site Ni avec un site Zr et échange deux sites Zr. Le vecteur de faute étant le même que celui de la macle cohérente, on note que, là aussi, les colonnes des petits hexagones sont en regard des vallées au franchissement de la paroi et réciproquement.

Contrairement à la macle quinaire précédente, ce défaut ne conserve ni l'ordre

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

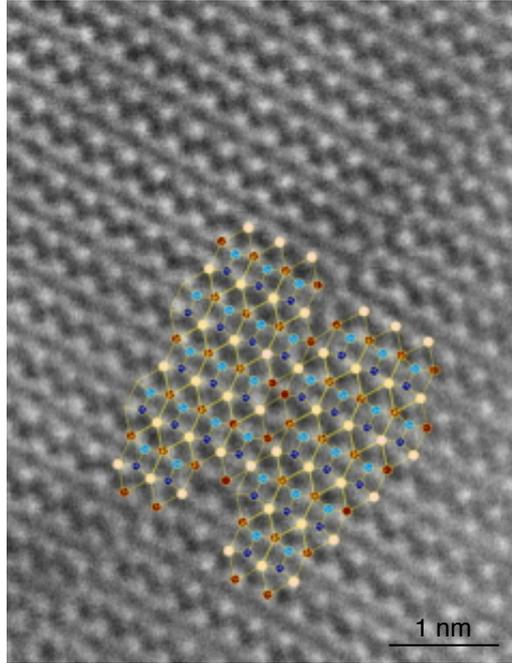


Figure 5.27.: Image HAADF hypothétique défaut de translation de vecteur de faute $\vec{T} = (0, \bar{1}, 0, 0, 1)$. On arrive à la limite de la technique compte-tenu des déformations locales, pour pouvoir assurer que le défaut présent est bien celui que nous avons décrit ici dans la figure 5.26.

chimique local ni les liaisons. Il doit donc avoir une énergie de faute significativement supérieure à celle des macles cohérentes précédentes. En outre, on ne peut construire de paroi de translation purement conservative (dont le plan de faute contient le vecteur de faute) que pour \vec{t}_2 , orienté selon le vecteur \vec{B} . Le vecteur \vec{t}_2 , orienté irrationnellement par rapport à la maille, pourrait être associé à une paroi selon $[1,1,0]$, comme les macles cohérentes avec une petite composante non conservative. Nous avons recherché ce genre de parois de translation sur environ une trentaine de nos meilleurs clichés de HAADF. Nous en avons trouvé quelques uns qui pourraient être en effet la réalisation de cette translation comme celui présenté sur la figure 5.27.

Nous avons fait un modèle simple de la dislocation de \mathbb{Z} -module qui viendrait border ce défaut et donc de vecteur de Burgers $\vec{b} = \vec{T} = (0, \bar{1}, 0, 0, 1)$ et représenté sur la figure 5.28. Avec ou sans composante $1/2$ selon z du vecteur de faute, et quelle que soit l'orientation du plan d'accrolement, la faute d'empilement ne respecte pas la chimie locale en sorte qu'il y a peu d'espoir de pouvoir rencontrer ce genre de défaut en grand nombre, s'il existe, dans nos échantillons.

5.3.4. Micromaclage

L'image HR de la figure 5.30, effectuée au CEMES sur le microscope Hitachi 3300, correspond parfaitement au modèle. Le modèle est confirmé par les images HAADF

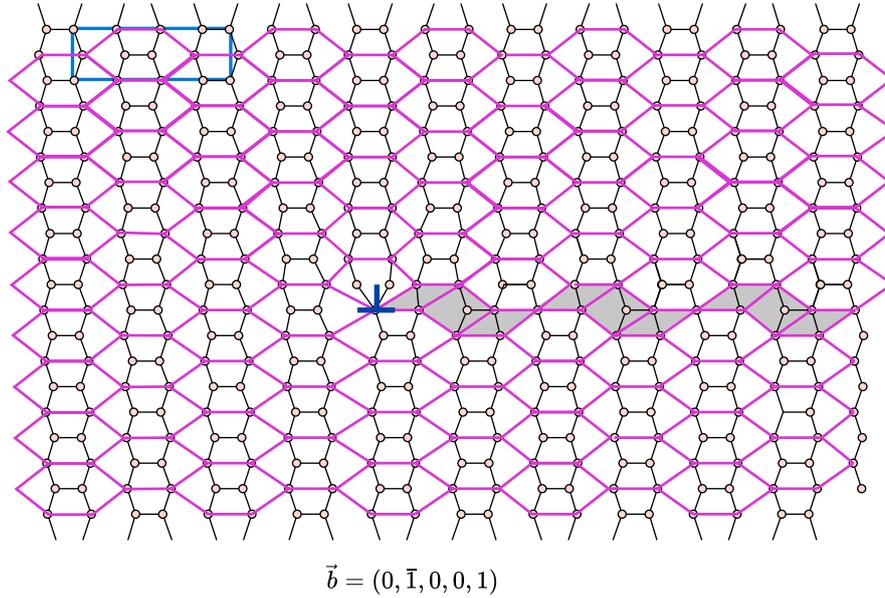


Figure 5.28.: Dislocation de module avec une faute d'empilement de vecteur de Burgers $\vec{b} = (0, \bar{1}, 0, 0, 1)$. La faute d'empilement met les hexagones en face des vallées et vice-versa.

de la figure 5.31 qui montrent en (a) une micromacle construite avec une seule couche de gros hexagones et en (b) une autre construite avec deux couches de gros hexagones conduisant à une translation double : $\vec{T}_2 = 2\vec{T} = (2 - \tau)[\bar{1}, 1, 0]$.

Nous avons toutefois observé de nombreux défauts plans de translation, traversant les domaines maclés de part en part. Les examens en haute résolution HRTEM et HAADF ont montré que ces défauts sont en fait constitués d'une couche unique de gros hexagones maclés à l'intérieur du cristal voir figure 5.29. Ce défaut est réalisé par l'application successive de l'opération miroir de macle comme ceux décrits dans la figure 4.12 et construits à partir de la relation (5.29) du second chapitre. Dans ce cas, à nouveau, outre l'invariance de module, nous retrouvons la parfaite cohérence chimique et donc, peu ou pas de déformation au niveau de l'interface. On note, qu'observé à plus petite échelle, ce défaut décale les rangées de petits hexagones de façon légèrement moins prononcée que le précédent.

5.3.5. Conclusion

La phase orthorhombique/monoclinique NiZr stœchiométrique présente une maille cristalline dont les atomes sont situés sur une fraction du \mathbb{Z} -module engendré par le pentagone régulier à mieux de 1%. Elle est ainsi parfaitement descriptible dans un espace euclidien à 5D avec un réseau de symétrie globale $10mm$. La brisure de symétrie de $10mm$ à $2mm$ permet d'engendrer des défauts (comme des macles quinaires ou des défauts de translation) qui laissent invariants le réseau 5D, donc

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

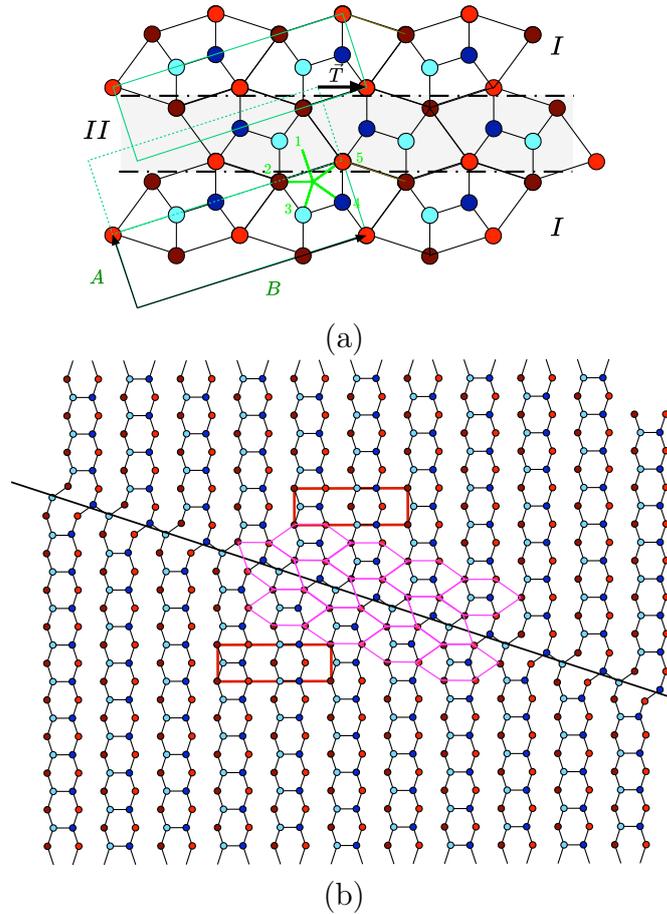


Figure 5.29.: (a) Modèle de la translation par micromaclage. La translation se poursuit sans discontinuité d'une variante à l'autre. (b) ce défaut engendre un décalage des chaînes de petits hexagones avec une vecteur de translation le long de la diagonale $\vec{T} = (1, \bar{2}, 1, 0, 0)$ soit à $3D$, $\vec{T} = (2 - \tau)/2[\bar{1}, 1, 0]$.

le module qui en est la projection dans l'espace physique. Nous avons fait plusieurs modèles de ces défauts en tenant compte de deux critères : l'invariance de module et l'invariance chimique au niveau des parois. Ces deux critères très sélectifs nous ont permis de proposer un petit nombre de modèles qui se sont avérés conformes aux défauts effectivement identifiés par microscopie électronique à haute résolution.

Nous n'avons pas pu identifier de façon certaine des dislocations de module eu égard à l'échelle à laquelle il faut travailler pour pouvoir repérer avec précision les positions atomiques au voisinage de la ligne de dislocation et le long du défaut étendu associé. L'idée est donc de trouver un alliage similaire de plus grande maille qui permettrait, à résolution identique, de mieux décrire les défauts. Il se trouve que l'alliage $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$, approximant d'une phase décagonale (virtuelle) étudiée récemment par Wang *et al.* [Wang *et al.* 2016], présente une topologie en tous points

5.3. Les défauts de module dans le NiZr

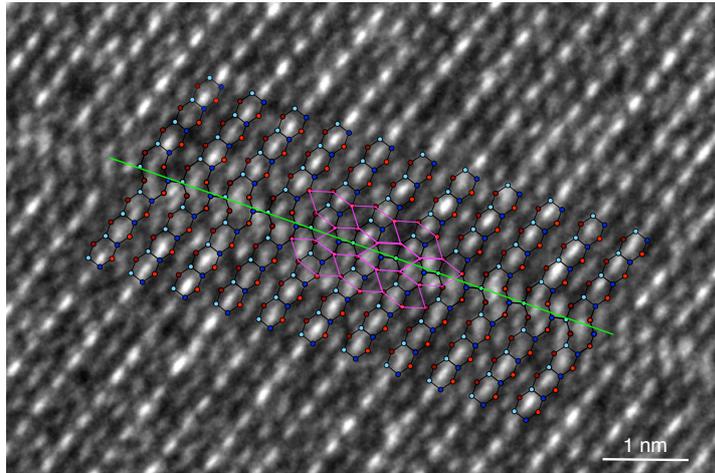


Figure 5.30.: Image haute résolution d'un défaut de translation (micro-macle) avec superposition de notre modèle selon l'axe $[0,0,1]$ dans NiZr. Il y a un bon accord à l'échelle atomique entre le modèle et l'image.

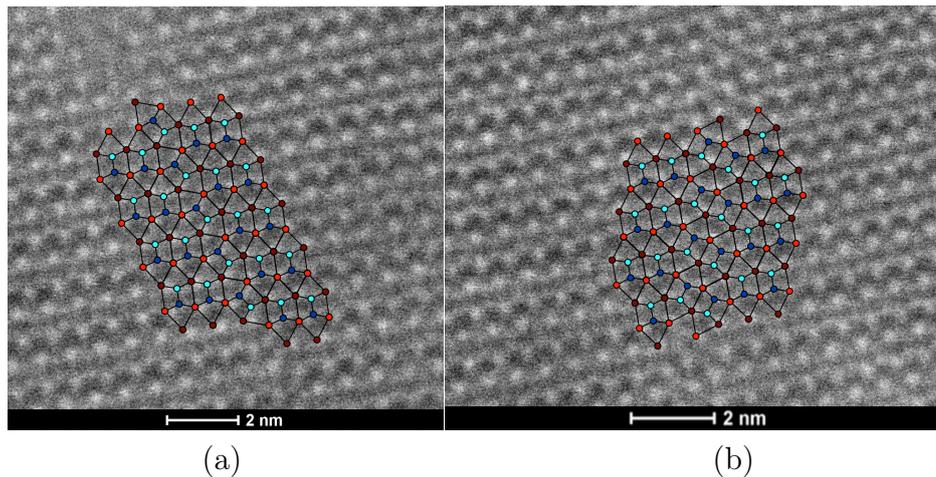


Figure 5.31.: (a) Image STEM-HAADF d'un défaut de translation de NiZr selon l'axe $[0,0,1]$. Image en presque parfaite adéquation avec le modèle précédemment proposé. L'invariance du module mais également l'invariance chimique est respectées. C'est une micro-macle simple avant une série d'hexagones désorientés. (b) Image STEM-HAADF d'un défaut de translation de NiZr selon l'axe $[0,0,1]$. Image en presque parfaite adéquation avec le modèle mais cette fois-ci deux séries d'hexagones désorientés. L'invariance du module mais également l'invariance chimique sont respectées.

identique à celle de NiZr, mais avec un facteur d'échelle d'environ τ^2 plus grand qui facilite significativement les observations comme le montre l'image HAAADF de la figure 5.32. On reconnaît les grands hexagones de motifs ayant cette fois deux atomes intermédiaires le long de chaque arête. L'examen attentif du cliché révèle les mêmes

5. Défauts de module dans la phase intermétallique NiZr

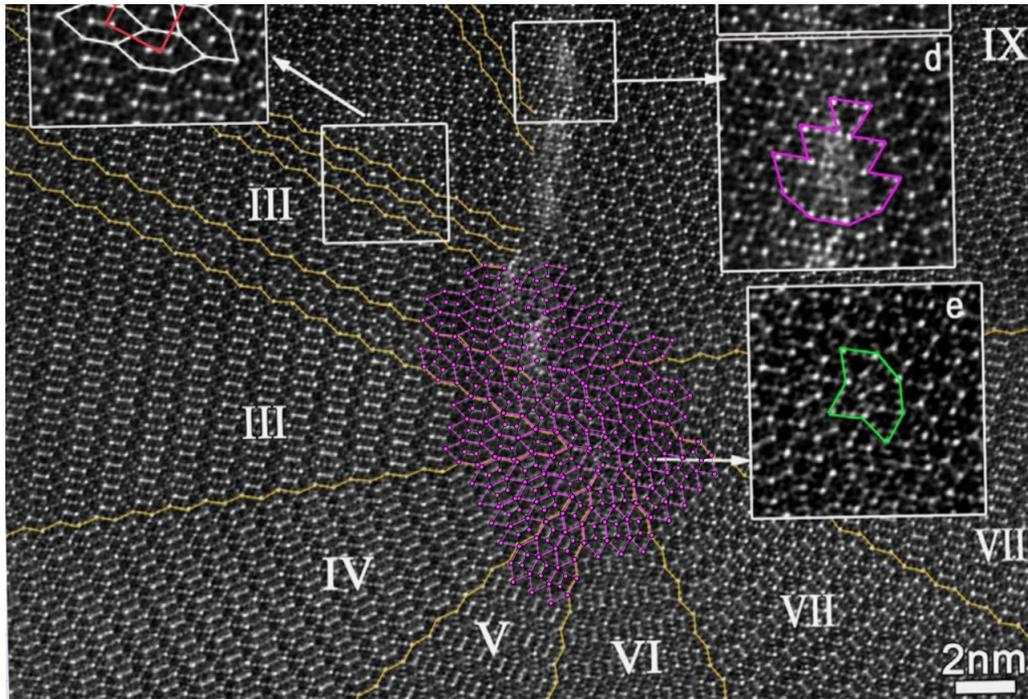


Figure 5.32.: *L'alliage $Al_{20}Cu_2Mn_3$, approximant d'une phase décagonale, étudié en HAADF par [Wang et al. 2016] présente tous les critères d'un alliage à base de \mathbb{Z} -module. On observe de nombreux défauts de macle et micromacle dont les topologies sont identiques à celles de ceux que nous avons étudiés ici. Il serait certainement très intéressant d'effectuer des observations HAADF sur de plus vastes zones pour chercher d'éventuelles dislocations de module ...*

types de défauts que ceux de NiZr avec quelques figures nouvelles au centre. Toutes ont la propriété remarquable d'être analysables en termes de translation de module, c'est-à-dire des vecteurs à cinq indices entiers correspondant au pentagone élémentaire. On a ici un autre très bel exemple d'alliage à base de \mathbb{Z} -module susceptible de présenter des dislocations de module originales.

Marginalement à cette étude, nous avons étudié les morphologies globales de nos lames minces, identifiant des dislocations parfaites de vecteur de Burgers $\vec{b}_{3D} = (1,0,0)$ et une transition de phase dans NiZr avec un passage réversible vers 200°C de la phase orthorhombique $Cmcm$ à celle monoclinique $C1m1$.

6. Conclusions et perspectives

Le présent travail traite de l'intérêt d'utiliser la notion de \mathbb{Z} -module — projection irrationnelle d'un réseau d'un espace de dimension N dans un sous-espace de dimension $d < N$ — dans notre description de certains défauts cristallins pouvant apparaître dans les alliages intermétalliques. L'idée tient en un réexamen de celle proposée par de Wolff, Janner et Janssen [Janner et Janssen 1977], [de Wolff *et al.* 1981] d'utiliser ces \mathbb{Z} -modules pour l'indexation à coefficients entiers des phases dites incommensurables et qui présentent plus de périodes que la dimension de l'espace.

Il s'agit ici de supposer que les atomes se distribuent de façon périodique sur une partie ordonnée des nœuds d'un \mathbb{Z} -module alors que, bien sûr, les réflexions se répartissent aux nœuds du réseau réciproque. De telles structures présentent en général des symétries locales cachées qui sont directement liées au caractère N -dimensionnel du module support : il en va ainsi des phases dites approximantes des quasicristaux icosaédriques où les atomes se distribuent aux nœuds du \mathbb{Z} -module de rang $N = 6$ engendré par les six vecteurs unitaires le long des six axes de rotation quinaire de l'icosaèdre. L'objet du premier chapitre est de montrer que des structures cristallines ayant leurs atomes distribués sur les nœuds d'un module de plus grande symétrie que le réseau existant, en particulier bien sûr dans les quasicristaux mais aussi dans leurs phases approximantes et que, d'une façon plus générale, les amas atomiques de haute symétrie rencontrés dans ces alliages sont de bons exemples de décoration du \mathbb{Z} -module icosaédrique.

Ainsi, nous avons montré qu'il y a une presque parfaite adéquation entre les positions atomiques des amas de Mackay et Bergman dans les approximants et celles engendrés à partir du module avec seulement des petites distorsions entre les positions expérimentales et théoriques. Seul l'amas de Tsai est un peu plus compliqué : encore qu'on retrouve bien les orbites du module, il faut faire des relaxations assez importantes du modèle pour superposer correctement les positions atomiques avec celles mesurées expérimentalement.

Nous avons complété cette étude en discutant *ex nihilo* la structure de la phase $\text{Sc}_{81}\text{Ru}_{19}$ qui est un approximant cubique 1/1 d'une phase icosaédrique hypothétique. Cette phase est construite à partir de deux amas de Mackay centrés à l'origine et au centre de la maille cubique. Les écarts entre les résultats expérimentaux des positions atomiques des amas de Mackay de la phase $\text{Sc}_{81}\text{Ru}_{19}$ et ceux calculés à partir des projections des nœuds de la structure icosaédrique à 6D idéale sont en très bon accord ce qui nous a permis de conclure qu'il pouvait en effet être intéressant d'étudier les propriétés géométriques particulières de ces phases cristallines très particulières

6. Conclusions et perspectives

dont les positions atomiques sont sur les nœuds d'un \mathbb{Z} -module de rang supérieur à 3.

Ce qui est donc discuté dans le chapitre 2 tourne autour de la question simple **quels nouveaux défauts originaux peuvent être engendrés lorsque les atomes d'une structure périodique sont situés sur un \mathbb{Z} -module?**. Ce chapitre expose le cadre formel géométrique nécessaire pour traiter de façon exhaustive les éventuels types de défauts propres à ces structures qui ont la propriété fondamentale de laisser le module invariant. Ces défauts sont des macles, des défauts de translation et encore des dislocations de module. Cette étude systématique requiert plusieurs étapes :

- la première étape est de déterminer le rang N du \mathbb{Z} -module ;
- la seconde consiste à engendrer la structure périodique, elle-même dans l'espace de dimension N avec la méthode de coupe puis le cisaillement perpendiculaire ;
- la dernière est la construction des surfaces atomiques dans cet espace de dimension N en utilisant l'union des cellules de Voronoï du réseau projeté après cisaillement dans l'espace perpendiculaire \mathbf{E}_\perp .

Toutes ces étapes et les défauts de module ont été illustrés avec les exemples de deux différentes structures modèles 2D, l'une en forme de *haricot*, l'autre en forme de *nid d'abeilles*.

Il y a un cas extrême particulièrement intrigant et intéressant de dislocations de module, celles dont le vecteur de Burgers est orthogonal à l'espace physique. On les a désigné par *dislocations scalaires* car, alors, la dislocation n'engendre aucun champ de contrainte et n'interagit avec aucun autre. Nous gardons l'espoir de pouvoir en observer un jour.

Nous avons trouvé un alliage répondant aux critères structuraux d'alliage à base de module : il s'agit du NiZr sous ses deux formes orthorhombique $Cmcm$ et monoclinique $C1m1$ et dont l'étude est l'objet du chapitre 3.

Nous avons basé notre analyse des défauts probables de cette structure d'abord et bien entendu, sur le critère d'invariance du module, mais aussi pour mieux cribler les défauts de faible énergie de faute, ceux parmi les invariants de module qui conservent en premiers voisins la chimie et les liaisons dans leurs longueurs et leurs angles relatifs. On a montré que la cristallographie est conservée par tous les défauts qui respectent un pavage sans interstices ni recouvrements construit avec pour tuile le grand hexagone (lui-même invariant de module) formé par les atomes de Zr.

Notre étude expérimentale sur cet alliage a montré qu'il existe des macles quinaires parfaitement cohérentes sans réseau de coïncidence 3D et que pourtant, l'on peut désigner, comme des macles par *mériédrie de module* par opposition à macle par *mériédrie de réseau* comme dans la définition traditionnelle de G. Friedel. En outre,

il existe des défauts de translation constitués de micro-macles qui, là aussi, conservent à la fois le module et la chimie de premiers voisins. Nous avons caractérisé ces défauts grâce à la microscopie électronique en mode HREM et HAADF dont les résolutions ultimes sont telles qu'on arrive à distinguer parfaitement les colonnes d'atomes les unes des autres aussi bien de Zr que de Ni. Dans tous les cas, nos modèles géométriques idéaux de ces défauts sont en très bon accord avec les images expérimentales.

A notre grand regret, nous n'avons pas réussi à identifier avec certitude des dislocations de module, ni, bien sûr, des dislocations scalaires. Nous savons que celles-ci sont peu plausibles dans le cas de NiZr car elles ne respectent pas la cristallochimie locale et doivent donc être associées à une importante énergie de formation et de faute d'empilement. Les chances d'observation de ce genre de défauts seraient certainement plus grandes pour un alliage de même topologie mais ayant une maille de plus grande taille, comme celui de la figure 5.32 et qui est descriptible à l'aide de plus d'une tuile cristallographique (voir par exemple les encadrés (d) et (e) sur la figure). Il serait sans aucun doute très intéressant d'étudier en détail de vastes zones de cet alliage en HAADF pour tenter de repérer des dislocations de module.

Nous avons finalement montré dans ce travail comment immerger la structure dans l'espace à N -D, où N est le rang du module, est une façon élégante permettant de décrire et dénombrer exhaustivement les défauts spécifiques du module susceptibles d'apparaître dans la structure et qui sont témoins des symétries cachées des motifs atomiques en-deçà de la symétrie de réseau. C'est un petit pas de plus vers des descriptions toujours plus fines des alliages métalliques qui ont été considérés au début comme de simples réseaux d'atomes, puis des motifs construits sur des positions rationnelles du réseau (par exemple les alliages ordonnés) et enfin ici des motifs construits sur des figures de symétrie non nécessairement cristallographique et de coordonnées non nécessairement rationnelles avec le réseau.

Ce travail a été financé par l'ANR METADIS 13- BS04-0005.

Références bibliographiques

- [Audier et Guyot 1986] M. Audier & P. Guyot, *Phil. Mag. B*, **53**, L43 (1986)
- [Bendersky *et al.* 1996] L.A. Bendersky, J.K. Stalick, R. Portier & R.M. Waterstrat
Journal of Alloys and Compounds, **236**, 19–25 (1996)
- [Bergman *et al.* 1957] G. Bergman, J. L. T. Waugh & L. Pauling, *Acta Cryst.*, **10**,
254–259 (1957)
- [Black 1955] P. J. Black , *Acta Cryst.*, **8**, 43–48, (1955) ; ibidem *Acta Cryst.*, **8**,
175–180 (1955)
- [Boudard *et al.* 1992] M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot, G. Heger, C. Beeli,
H.-U. Nissen, H. Vincent, R. Ibberson, M. Audier & J. M. Dubois, *J. Phys.:
Condens. Matter* **4**, 10149 (1992)
- [Bouzy *et al.* 1991] E. Bouzy, G.Le Caër & E.Bauer-Grosse, *Philos. Mag.*, **64**, 1–6
(1991)
- [Bravais 1851] M.Bravais, *J. Ecole Polytechn.*, XX (XXXIV), 248–276 (1851)
- [Brouns *et al.* 1964] E. Brouns, J. W. Veisser & P.M. de Wolff, *Acta Cryst.*, **17**, 614,
(1964)
- [Cahn *et al.* 1986] J.W. Cahn, D. Schechtman & D. Gratias, *J. Matter. Res.*, **1**, 13
(1986)
- [Cenzual *et al.* 1984] K.Cenzual, B.Chabot & E.Parthé, *Acta Cryst.*, **C41**, 313–319
(1984)
- [Conway 1985] J. Conway, private communication à l’IHES Janvier (1985)
- [Cornier *et al.* 1985] M. Cornier, R. Portier & D. Gratias. *J. Microsc. Spectro.*,
10:A, 30 (1985)
- [Cornier-Quiquandon *et al.* 1991] M. Cornier-Quiquandon, A. Quivy, S. Lefebvre,
E. Elkaim, G. Heger, A. Katz, & D. Gratias, *Phys. Rev. B* **44**, 2071 (1991)
- [Donnay 1940] G.Donnay, *Am. Mineral.*, **25**, 578–586 (1940)
- [de Wolff *et al.* 1981] P.M. de Wolff, T. Janssen & A. Janner, *Acta Cryst. A* **37**,
62–636 (1981)

Références bibliographiques

- [Duneau et Katz 1985] M. Duneau, & A. Katz, *Phys. Rev. Lett* , **54**, 2688–2691 (1985)
- [Dürer 1525] A.Dürer, (1525). *A Manual of Measurement of Lines, Areas and Solids by Means of Compass and Ruler, Fac simile Edition (1977)*, (Abaris Books, New York), translated with commentary by W. L. Strauss.
- [Elser 1985] V.Elser, *Phys. Rev.view B*, **32**, 8, 4892–4898 (1985)
- [Elser et Henley 1985] V. Elser & C. L. Henley, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2883 (1985)
- [Feuerbacher et Heggen 2010] M.Feuerbacher & M.Heggen, *Dislocations in solid.*, **Ch.94**, 110–170 (2010)
- [Friedel 1904] G.Friedel, *Bulletin de la Société de l'Industrie minière*, (1904), Quatrième série, Tomes IIIe IV. Saint-Étienne: Société de l'Imprimerie Théolier J. Thomas et C., 485 pp.
- [Friedel 1926] G.Friedel, *Leçons de Cristallographie*, (1926), Berger-Levrault, Nancy, Paris, Strasbourg, XIX+602 pp.
- [Friedel 1933] G.Friedel, *Bull. Soc. Franç. Minér.*, **56**, 26–274 (1933)
- [Gratias *et al.* 1995] D.Gratias, A.Katz & M.Quiquandon, *J.Phys, Matter*, **7**, 9101–9125 (1995)
- [Guo *et al.* 2000] J. Q. Guo, E. Abe & A. P. Tsai, *Phys. Rev. B*, **62**, 14605–14608 (2000)
- [Guyot et Audier 1985] P. Guyot & M. Audier, *Phil. Mag. B*, **52(1)**, L15 (1985)
- [Hegen *et al.* 2008] M.Heggen, L.Houben & M.Feuerbacher, *Philos. Mag.*, **88**, 2333–234 (2008)
- [Henley 1985] C. L. Henley, *J. Non-Cryst Sol.*, 75–91 (1985)
- [Hornfeck *et al.* 2014] W.Hornfeck, R.Kobold, M.Kolbe, & D.Herlach, *Condensed Matter*, (2014)
- [Janner et Janssen 1977] A. Janner, T. Janssen, *Phys. Rev. B*, **15**, 643–658 (1977)
- [Janssen 1986] T. Janssen, *Acta Cryst. A* **42**, 261–271 (1986)
- [Janssen 1988] T. Janssen, *Phys. Rep.*, **168**, 55–113 (1988)
- [Janssen et Janner 2014] T. Janssen et A. Janner, *Acta Cryst. B* **4**, 617–651 (2014)
- [Jaric et Mohanty 1987] M.V.Jaric. & U.Mohanty, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 23–233 (1987)

- [Jiang *et al.* 1985] W.J.Jiang, K.Hei, Y.X.Guo & H.Kuo, *Philos. Mag. A*, **52**, L53–L58 (1985)
- [Kalugin *et al.* 1985] P. A. Kalugin, A. Y. Kitayev & L. S. Levitov, *JETP. Lett*, **41**, 145–147 (1985)
- [Katz et Duneau 1986] A. Katz and M. Duneau. *J. de Physique*, **47**, 181–196 (1986)
- [Kirkpatrick *et al.* 1962] M.Kirkpatrick, D.Bayley & J.Smith, *Acta Cryst.*, **15**, 252–261 (1962)
- [Klein *et al.* 1999] H.Klein, M.Feuerbacher, P.Schall & K.Urban, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3468–3471 (1999)
- [Levine et Steinhardt 1984] Dov Levine & Paul.J.Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2477 (1984)
- [Mackay 1962] A. L. Mackay, *Acta Cryst.*, **15**, 916 (1962)
- [Mackay 1982] A. L. Mackay, *Physica*, **114A**, 609–613 (1982)
- [Mallard 1885] E.Mallard, *Bull. Soc. franc. Minér.*, **8**, 452–469 (1885)
- [Penrose 1974] R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.* **10**, 266 (1974)
- [Quiquandon *et al.* 1999] M.Quiquandon, A.Katz, F.Puyraimond & D.Gratias, *Acta Cryst.*, **A 55**, 975–983 (1999)
- [Quiquandon et Gratias 2014] M. Quiquandon & D. Gratias, *C.R. Physique 15-1*, 18 (2014)
- [Quiquandon *et al.* 2016] M.Quiquandon, D.Gratias, A.Sirindil & R.Portier, *Acta Cryst A*, **A72** (2016)
- [Shechtman et Blech 1985] D.Shechtman & I. Blech, *Met. Trans.*, **16A**, 005–1012 (1985)
- [Shechtman *et al.* 1984] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias & J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1951–1953 (1984)
- [Sirindil *et al.* 2017a] A.Sirindil, M.Quiquandon & D.Gratias, *Struc. Chem.*, **28**, 123–132 (2017)
- [Sirindil *et al.* 2017b] A.Sirindil, M.Quiquandon & D.Gratias *Acta Cryst.* **A 73** 427—437 (2017)
- [Takakura *et al.* 2001] H. Takakura, J. Q. Guo, and A. P. Tsai *Philosophical Magazine Letters*, **81**(6) 411–418 (2001)

Références bibliographiques

- [Takakura *et al.* 2007] H. Takakura, C. P. Gomez, A. Yamamoto, M. de Boissieu & A. P. Tsai, *Nat. Mater.*, **6**, 58 (2007)
- [Tsai *et al.* 1987] A. P. Tsai, A. Inoue & T. Masumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1403–1405 (1987)
- [Tsai *et al.* 2000] A. P. Tsai, J. Q. Guo, E. Abe, H. Takakura & T. J. Sato, *Nature*, **408**, 537–538 (2000)
- [Yamamoto *et al.* 2000] A. Yamamoto, H. Takakura & A. P. Tsai, *Phys. Rev. B*, **68** (2003)
- [Wang *et al.* 2016] J.Wang, B.Zhang, Z.B.He, B.Wu & X.L.Ma, *Philos. Mag.*, **96**, No : 23, 2457–2467 (2016)

A. Formalisme

Présentation des concepts de périodicité, quasipériodicité, \mathbb{Z} -modules et autres précisions mathématiques.

A.1. La périodicité cristalline

Jusqu'en 1991, un cristal était défini par l'Union Internationale de Cristallographie (IUCr) comme un solide homogène dont les molécules se répartissent de façon triplement périodique dans l'espace. Ainsi :

- *A solid composed of atoms arranged in a pattern periodic in three dimension dans X-ray diffraction, Cullity 1959*
- *Atoms in a crystal are arranged in a pattern that repeats itself in three dimensions throughout the interior of the crystal dans Structure of Metals, Barrett and Massalski, 1966*

Après la découverte des phases incommensurables puis celle des quasicristaux, cette définition a été modifiée en 1991 de la façon suivante :

- *....By crystal we mean any solid having an essentially discrete diffraction diagram, and by aperiodic crystal we mean any crystal in which three dimensional lattice periodicity can be considered to be absent (dans Report of the Executive Committee for 1991, Acta Cryst. A48(1992) 922-946).*

Ainsi, dans la vision traditionnelle, un cristal possède un groupe d'invariance par translation dont les éléments sont représentés un réseau Λ caractérisé par trois vecteurs de base linéairement indépendants \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} qui définissent la *maille élémentaire*, parallélépipède de côtés $|\vec{a}|$, $|\vec{b}|$ et $|\vec{c}|$ à partir de laquelle on construit le cristal par simple copie adjacente selon les trois directions périodiques de l'espace:

$$\Lambda = \{ \vec{\lambda} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}, \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \}$$

Les opérations de rotation propres au réseau sont représentées par des matrices à coefficients entiers dans le référentiel de la maille cristalline, car elles transforment tout point du réseau en un point du réseau et donc tout triplet d'entiers en un triplet

A. Formalisme

symétrie	Id	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
$\theta = 2\pi/n$	$2\pi/1$	$2\pi/2$	$2\pi/3$	$2\pi/4$	$2\pi/5$	$2\pi/6$
$2 \cos \theta$	2	-2	-1	0	τ^{-1}	1

Table A.1.: Les rotations compatibles avec un réseau 3D sont celles pour lesquelles $2 \cos \theta \in \mathbb{Z}$. On trouve ainsi 2π , π , $2\pi/3$, $\pi/2$ et $\pi/3$, à l'exclusion de toute autre valeur, en particulier $2\pi/5$ dont le cosinus vaut $\tau^{-1}/2$ (où τ est le nombre d'or $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 \approx 1.6180339$).

d'entiers. Sachant qu'à 3 dimensions dans un référentiel orthonormé, une rotation autour de l'axe z d'un angle θ s'écrit :

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

il suffit de conjuguer cette matrice par celle de changement de référentiel vers celui de la maille, pour obtenir une matrice à coefficients entiers si la susdite rotation d'angle θ est un élément de symétrie du réseau.

Or, on sait que la trace (somme des éléments diagonaux) d'une matrice est invariante par conjugaison de changement de référentiel et qu'en conséquence, $2 \cos \theta + 1$ – et donc $2 \cos \theta$ – doit être un nombre entier. Le tableau A.1 résume la situation pour les angles usuels de la forme $2\pi/n$.

On note que la rotation de $2\pi/5$ admet $(\tau - 1)/2$ comme cosinus qui n'est pas un demi-entier ainsi que, comme on pourra aisément le vérifier, toutes les rotations d'angle $2\pi/n$ avec $n > 6$ fini : la rotation quinaire et les rotations d'angle inférieur à $2\pi/6$ sont incompatibles avec la périodicité cristalline.

C'est la restriction fondamentale de la symétrie dite cristalline de n'admettre que des rotations d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6 à l'exclusion de toutes les autres.

A.2. La presque-périodicité

Les mathématiciens¹ se sont intéressés dès le début du XX-ème siècle à des fonctions continues dont les propriétés sont aussi proches que possible de celles des fonctions périodiques. Elles sont dites *fonctions presque-périodiques* et ont été étudiées en particulier par Harald Bohr (frère de Niels Bohr) qui en a découvert les propriétés fondamentales.

Définition : Les fonctions presque-périodiques sont des fonctions f continues telles qu'il existe des *presque-périodes* T de plus en plus grandes où l'on trouve une périodicité approchée de plus en plus précise, c'est-à-dire que pour tout x l'écart $f(x + T) - f(x)$ peut être rendu arbitrairement petit.

¹Ernest Esclangon, *Les fonctions quasi-périodiques*, Thèse soutenue le 27 Juin 1904 devant Mrs Paul Appell, Henri Poincaré et Paul Painlevé, Faculté des Sciences de Paris.

A.2. La presque-périodicité

Définition : Ayant $\epsilon > 0$, On désigne par T_ϵ un nombre réel non nul, appelé une ϵ -presque période de f :

$$\sup_{x \in \mathbb{R}} |f(x + T_\epsilon) - f(x)| < \epsilon \quad (\text{A.1})$$

Le théorème de Bohr (1925) énonce la propriété fondamentale suivante :

Théorème A.2.1. *La fonction continue $f(t)$ est dite presque-périodique si, pour tout $\epsilon > 0$, l'ensemble des ϵ -périodes $E(T_\epsilon)$ est un ensemble relativement dense, c'est-à-dire, s'il existe un réel R fini tel que :*

$$\forall x \in \mathbb{R}, [x, x + R[\cap E(T_\epsilon) \neq \emptyset \quad (\text{A.2})$$

Parmi les autres propriétés des fonctions presque-périodiques, l'une des plus importantes est la suivante:

Théorème A.2.2. *Toute fonction $f(x)$ presque-périodique peut s'écrire sous la forme :*

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{2i\pi f_n x}$$

où $\{f_1, f_2, \dots, f_n, \dots\}$ est une suite dénombrable de nombres réels correspondant aux fréquences de Fourier de la fonction.

Utilisant :

$$M(g) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_a^{a+T} g(u) du$$

on peut montrer qu'alors on a l'inégalité :

$$\sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 \leq M(|f|^2)$$

A.2.1. Les fonctions quasipériodiques

La quasipériodicité initialement introduite par Esclangon (1904) est un cas particulier de la presque-périodicité. C'est le sous-ensemble des fonctions presque-périodiques dont les fréquences de Fourier, f_n , peuvent se mettre sous la forme :

$$f_n = \sum_{k=1}^p q_k^n \alpha_k$$

où les nombres q_k^n sont des nombres rationnels, $q_k^n \in \mathbb{Q}$, et les p nombres α_k sont incommensurables entre eux, c'est-à-dire qu'aucune combinaison linéaire à coefficients rationnels $\sum_k q_k \alpha_k$, avec $q_k \in \mathbb{Q}$ n'est nulle sauf pour $q_k = 0$ pour tout $k \in [1, p]$.

A. Formalisme

On dit des nombres α_k qu'ils sont linéairement *arithmétiquement* indépendants. Ils engendrent un \mathbb{Z} -module de rang p fini.

Ceci entraîne la propriété fondamentale suivante.

Théorème A.2.3. *Une fonction quasipériodique à une variable $f(x)$ de module de Fourier de rang p est la restriction 1D le long de la diagonale principale $x = y_2 = \dots = y_p$ d'une fonction p -périodique $F(x, y_2, \dots, y_p)$ dans un espace de dimension p où toutes les périodes sont irrationnelles entre elles (linéairement arithmétiquement indépendantes).*

Exemple : La fonction $f(x) = \cos 2\pi x + \cos 2\pi\sqrt{2}x$ est quasipériodique. Son spectre de fréquence s'appuie sur les deux nombres 1 et $\sqrt{2}$, incommensurables entre eux. La fonction à deux variables $F(x, y) = \cos 2\pi x + \cos 2\pi\sqrt{2}y$ est une fonction périodiques de périodes 1 selon x et $1/\sqrt{2}$ selon y . On voit que la fonction $f(x)$ peut être simplement obtenue en la considérant comme la restriction à une dimension le long de la droite $y = x$ de la fonction $F(x, y)$:

$$f(x) = F(x, x)$$

la droite de coupe $y = x$ ayant une orientation incommensurable avec les directions rationnelles du réseau 2D rectangle de paramètres $|a| = 1$ et $|b| = 1/\sqrt{2}$ voir figure A.1

A.3. Notion de module

La notion de \mathbb{Z} -module est l'ingrédient de base du présent travail. Cette extension naturelle de la notion de réseau et a été introduite en cristallographie en 1977 par A. Janner et T. Janssen dans leur description des phases incommensurables pour lesquelles quatre ou plusieurs indices *entier* sont nécessaires pour désigner sans ambiguïté chaque réflexion de l'espace réciproque.

A.3.1. Définition

Un \mathbb{Z} -module \mathfrak{J} de rang N dans \mathbb{R}^d avec $d < N$ est l'ensemble des points $\vec{\xi}$ de \mathbb{R}^d tels que :

$$\mathfrak{J} = \{\vec{\xi} \in \mathbb{R}^d, \xi = n_1\vec{e}_1 + n_2\vec{e}_2 + \dots + n_N\vec{e}_N \text{ avec } n_1, n_2, \dots, n_N \in \mathbb{Z}\} \quad (\text{A.3})$$

où les N vecteurs \vec{e}_i sont arithmétiquement linéairement indépendants.

- un \mathbb{Z} -module de rang $N > d$ dans \mathbb{R}^d est la *projection irrationnelle* d'un réseau $\Lambda = \mathbb{Z}^N$ dans \mathbb{R}^N ;

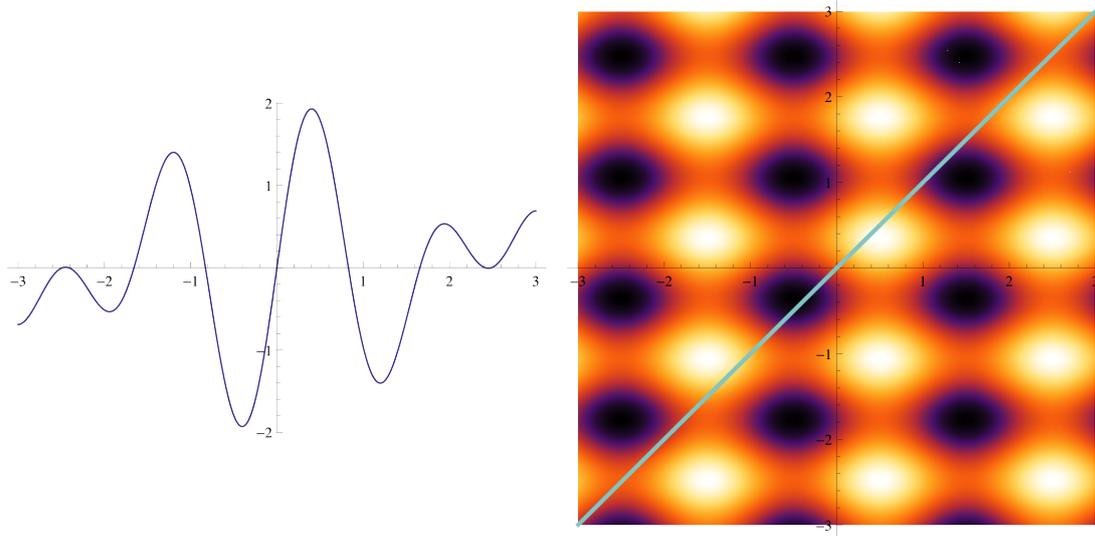


Figure A.1.: La fonction à une variable $f(x) = \cos 2\pi x + \cos 2\pi\sqrt{2}x$ tracée à gauche est quasipériodique à une variable ; la fonction à deux variables $F(x,y) = \cos 2\pi x + \cos 2\pi\sqrt{2}y$ est périodique de période 1 selon x et $1/\sqrt{2}$ selon y . La fonction $f(x)$ est donc la restriction à une dimension le long de la droite $y = x$ de la fonction périodique à deux variables $F(x,y) : f(x) = F(x,x)$.

- un \mathbb{Z} -module de rang $N > d$ dans \mathbb{R}^d forme un ensemble dense dénombrable de points ;
- lorsque $d = N$, le \mathbb{Z} -module est un réseau de \mathbb{R}^d .

Le point essentiel à noter ici est le fait qu'un \mathbb{Z} -module de rang N dans un espace de dimension $d < N$ est la *projection selon une orientation irrationnelle d'un réseau* Λ de dimension N dans l'espace de dimension d comme l'illustre l'exemple simple $N = 3, d = 2$ de la figure A.2 de la projection d'un réseau cubique dans un plan irrationnel de ce réseau.

A.4. Projecteurs

L'introduction d'un espace de dimension $N > d$ est fondée sur la double idée que :

- certaines opérations de symétrie, par exemple la rotation quinaire, n'ont pas de représentation matricielle à coefficients entiers dans l'espace physique de dimension d , mais peuvent en avoir dans des espaces de dimension N supérieure ;
- la projection d'un réseau Λ de cet espace de dimension N donne un \mathbb{Z} -module dans le sous-espace physique de dimension d .

A. Formalisme

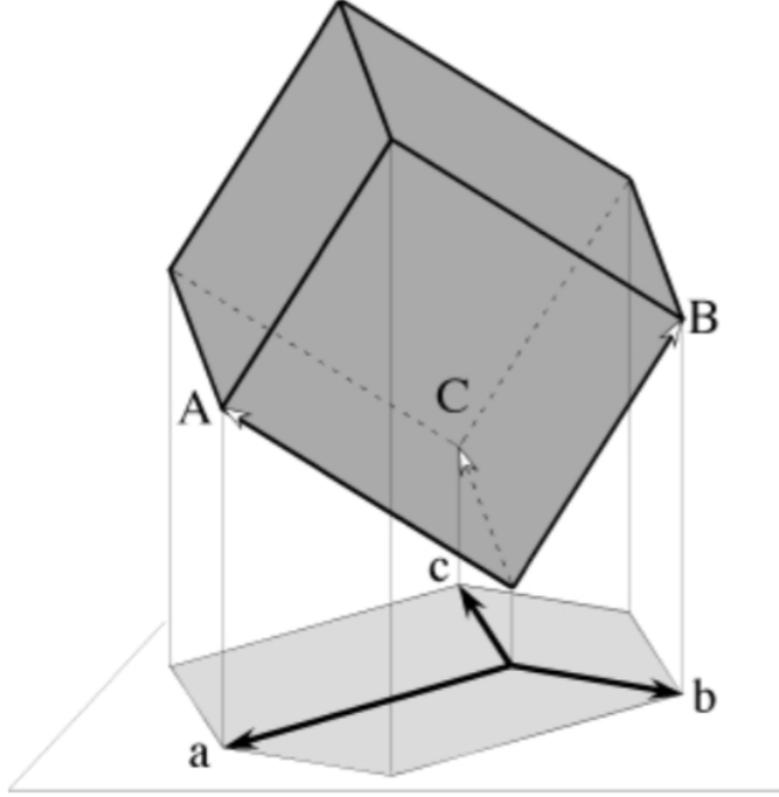


Figure A.2.: Projeter les noeuds d'un réseau cubique 3D dans un plan 2D selon une direction irrationnelle du réseau engendre un \mathbb{Z} -module de rang $N = 3$ dans le plan ($d = 2$).

On est ainsi conduit à construire un formalisme dans un grand espace \mathbf{R}^N qu'on décompose en deux sous-espaces que l'on appelle \mathbf{E}_{\parallel} pour l'espace physique de dimension d et \mathbf{E}_{\perp} pour l'espace complémentaire de dimension $N - d$.

$$\boxed{\mathbf{R}^N = \mathbf{E}_{\parallel} \oplus \mathbf{E}_{\perp}} \quad (\text{A.4})$$

Les outils de base à utiliser dans ces espaces euclidiens sont les projecteurs orthogonaux qui se prêtent très bien à l'utilisation des notations de Dirac avec cette double simplification que les espaces sont ici euclidiens et de dimension finie. Ainsi, on caractérisera les sous-espaces \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} par leurs projecteurs en spécifiant les projections des vecteurs de la base standard dans chacun d'entre eux :

$$\forall V \in \mathbf{R}^n \quad \hat{\pi}_{\parallel} V \in \mathbf{E}_{\parallel}, \quad \hat{\pi}_{\perp} V \in \mathbf{E}_{\perp} \quad (\text{A.5})$$

$$\hat{\pi}_{\parallel}^2 = \hat{\pi}_{\parallel}, \quad \hat{\pi}_{\perp}^2 = \hat{\pi}_{\perp}, \quad \hat{\pi}_{\parallel} + \hat{\pi}_{\perp} = \hat{\mathbf{1}} \quad (\text{A.6})$$

Ces opérateurs sont caractérisés par un sous-espace propre à valeur propre +1, celui de la projection, et son complémentaire à valeur propre nulle. Désignant par

$\{|\alpha\rangle\}$ une base orthonormée définissant \mathbf{E}_{\parallel} de dimension d et par $\{|\bar{\alpha}\rangle\}$ une autre définissant \mathbf{E}_{\perp} de dimension $N - d$, on écrira les projecteurs $\hat{\pi}_{\parallel}$ et $\hat{\pi}_{\perp}$ sous la forme :

$$\boxed{\hat{\pi}_{\parallel} = \sum_{\alpha \in \mathbf{E}_{\parallel}} |\alpha\rangle\langle\alpha|, \quad \hat{\pi}_{\perp} = \sum_{\bar{\alpha} \in \mathbf{E}_{\perp}} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|} \quad (\text{A.7})$$

L'utilisation de ces projecteurs nous permet de définir de façon synthétique les \mathbb{Z} -modules Ξ_{\parallel} et Ξ_{\perp} qui résultent des projections du réseau Λ dans respectivement \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} . Soit Λ le réseau dans \mathbf{R}^N défini par $\Lambda = \{|\lambda\rangle = \sum_{i=1}^N n_i|i\rangle, n_i \in \mathbb{Z}\}$, on a alors :

$$\Xi_{\parallel} = \hat{\pi}_{\parallel}\Lambda = \{|\xi\rangle_{\parallel} = \sum_{i=1}^N n_i \hat{\pi}_{\parallel}|i\rangle, n_i \in \mathbb{Z}\} \quad (\text{A.8})$$

$$\Xi_{\perp} = \hat{\pi}_{\perp}\Lambda = \{|\xi\rangle_{\perp} = \sum_{i=1}^N n_i \hat{\pi}_{\perp}|i\rangle, n_i \in \mathbb{Z}\} \quad (\text{A.9})$$

Il y a deux façons équivalentes de caractériser ces projecteurs.

La première consiste à exprimer la matrice de changement de base de $\{|i\rangle\}$ à $\{|\alpha\rangle, |\bar{\alpha}\rangle\}$. Pour cela, écrivant tout vecteur V du grand espace comme la somme d'un vecteur de \mathbf{E}_{\parallel} et d'un vecteur de \mathbf{E}_{\perp} :

$$V = v_{\parallel} + v_{\perp} = \hat{\pi}_{\parallel}V + \hat{\pi}_{\perp}V$$

et posant $V = \sum_i n_i|i\rangle$:

$$V = \sum_i \left(\sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|i\rangle + \sum_{\bar{\alpha}} |\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|i\rangle \right) n_i$$

on voit que la matrice $N \times N$, $\hat{\mathbf{R}}$, définie par les éléments :

$$\boxed{R_{k,i} = \langle\alpha_k|i\rangle \text{ pour } k \leq d; \quad R_{k,i} = \langle\bar{\alpha}_{k-d}|i\rangle \text{ pour } d < k \leq N} \quad (\text{A.10})$$

transforme un vecteur V du grand espace exprimé sur la base $|i\rangle$ en les coordonnées de sa projection dans \mathbf{E}_{\parallel} exprimées sur la base $\{|\alpha\rangle\}$ pour les d premières composantes et en les coordonnées de sa projection dans \mathbf{E}_{\perp} exprimées sur la base $\{|\bar{\alpha}\rangle\}$ pour les $N - d$ composantes restantes. Ainsi $\hat{\mathbf{R}}$ est la matrice de changement de base de $\{|i\rangle\}$ à $\{|\alpha\rangle, |\bar{\alpha}\rangle\}$ cherchée. Elle est obtenue en calculant les composantes des vecteurs de base $|i\rangle$ sur les bases $|\alpha\rangle$ et $|\bar{\alpha}\rangle$.

La seconde façon de caractériser les projecteurs consiste à les exprimer directement dans le grand espace par des matrices réelles orthogonales dont les éléments sont :

$$\boxed{\langle i|\hat{\pi}_{\parallel}|j\rangle = \sum_{\alpha} \langle i|\alpha\rangle\langle\alpha|j\rangle; \quad \langle i|\hat{\pi}_{\perp}|j\rangle = \sum_{\bar{\alpha}} \langle i|\bar{\alpha}\rangle\langle\bar{\alpha}|j\rangle} \quad (\text{A.11})$$

A. Formalisme

Ici, les coordonnées des vecteurs initiaux et projetés sont exprimées par rapport au référentiel du grand espace. Une façon directe de calculer les matrices de ces projecteurs à partir de la matrice de changement de base $\widehat{\mathbf{R}}$ consiste à décomposer cette dernière en deux matrices rectangles $\widehat{\mathbf{R}}_{\parallel}$ et $\widehat{\mathbf{R}}_{\perp}$ de dimensions respectivement $N \times d$ et $N \times N - d$. On trouve alors :

$$\boxed{\widehat{\boldsymbol{\pi}}_{\parallel} = {}^t \widehat{\mathbf{R}}_{\parallel} \widehat{\mathbf{R}}_{\parallel}, \quad \widehat{\boldsymbol{\pi}}_{\perp} = {}^t \widehat{\mathbf{R}}_{\perp} \widehat{\mathbf{R}}_{\perp}} \quad (\text{A.12})$$

Considérons, comme exemple de manipulation de projecteurs en cristallographie 3D usuelle, le calcul des projections d'un vecteur quelconque $|v\rangle = (u, v, w)$ dans le plan $(1, 1, 1)$ du système cubique. Ici, $N = 3$, l'espace \mathbf{E}_{\parallel} est le plan $(1, 1, 1)$ avec $d = 2$, et l'espace perpendiculaire \mathbf{E}_{\perp} est sa normale avec $N - d = 1$. Il suffit de choisir deux vecteurs orthonormés de \mathbf{E}_{\parallel} , par exemple $|u_x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, \bar{1}, 0)$ et $|u_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(1, 1, \bar{2})$ pour obtenir le projecteur $\widehat{\boldsymbol{\pi}}_{\parallel}$:

$$\widehat{\boldsymbol{\pi}}_{\parallel} = \frac{1}{2}|1, \bar{1}, 0\rangle\langle 1, \bar{1}, 0| + \frac{1}{6}|1, 1, \bar{2}\rangle\langle 1, 1, \bar{2}|$$

et le projecteur perpendiculaire en choisissant $|u_z\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(1, 1, 1)$:

$$\widehat{\boldsymbol{\pi}}_{\perp} = \frac{1}{3}|1, 1, 1\rangle\langle 1, 1, 1|$$

d'où la matrice $\widehat{\mathbf{R}}$:

$$\widehat{\mathbf{R}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \sqrt{3} & -\sqrt{3} & 0 \\ 1 & 1 & -2 \\ \sqrt{2} & \sqrt{2} & \sqrt{2} \end{pmatrix}$$

Un vecteur générique $|V\rangle = (u, v, w)$ se projette ainsi selon :

$$|v_{\parallel}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(u - v)|u_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}(u + v - 2w)|u_y\rangle$$

et :

$$|v_{\perp}\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(u + v + w)|u_z\rangle$$

Pour les projecteurs on obtient explicitement les matrices 3×3 :

$$\widehat{\boldsymbol{\pi}}_{\parallel} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} \sqrt{3} & 1 \\ -\sqrt{3} & 1 \\ 0 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{3} & -\sqrt{3} & 0 \\ 1 & 1 & -2 \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

et

$$\widehat{\boldsymbol{\pi}}_{\perp} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} (1 \quad 1 \quad 1) = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

Nous observons, comme attendu, que la somme des deux projecteurs donne bien l'identité :

$$\widehat{\pi}_{\parallel} + \widehat{\pi}_{\perp} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix} + \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

D'une façon générale, dans l'espace 3D usuel, le projecteur $\widehat{\pi}_{\perp}$ selon la direction $\vec{n} = (u = \cos \theta \sin \phi, v = \sin \theta \sin \phi, w = \cos \phi)$ est donné par :

$$\begin{aligned} \widehat{\pi}_{\perp} &= \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} (u \ v \ w) = \begin{pmatrix} u^2 & uv & uw \\ vu & v^2 & vw \\ wu & wv & w^2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos^2 \theta \sin^2 \phi & \cos \theta \sin \theta \sin^2 \phi & \cos \theta \sin \phi \cos \phi \\ \cos \theta \sin \theta \sin^2 \phi & \sin^2 \theta \sin^2 \phi & \sin \theta \sin \phi \cos \phi \\ \cos \theta \sin \phi \cos \phi & \sin \theta \sin \phi \cos \phi & \cos^2 \phi \end{pmatrix} \end{aligned}$$

et son complémentaire, $\widehat{\pi}_{\parallel}$, projection selon un plan perpendiculaire à \vec{n} :

$$\begin{aligned} \widehat{\pi}_{\parallel} &= \begin{pmatrix} 1 - u^2 & -uv & -uw \\ -vu & 1 - v^2 & -vw \\ -wu & -wv & 1 - w^2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 - \cos^2 \theta \sin^2 \phi & -\cos \theta \sin \theta \sin^2 \phi & -\cos \theta \sin \phi \cos \phi \\ -\cos \theta \sin \theta \sin^2 \phi & 1 - \sin^2 \theta \sin^2 \phi & -\sin \theta \sin \phi \cos \phi \\ -\cos \theta \sin \phi \cos \phi & -\sin \theta \sin \phi \cos \phi & 1 - \cos^2 \phi \end{pmatrix} \end{aligned}$$

On vérifiera aisément ici que, la projection $\widehat{\pi}_{\perp}$ étant selon une direction, pour tout vecteur \vec{V} , $\widehat{\pi}_{\perp} \vec{V} = \lambda \vec{n}$ avec $\lambda = \vec{n} \cdot \vec{V}$.

A.5. Groupes de symétrie

L'utilisation des projecteurs orthogonaux est extrêmement puissante pour définir les sous-espaces à utiliser selon les symétries recherchées et déterminer les groupe de symétrie. Les éléments du groupe de symétrie \mathcal{G} transformant un objet en un équivalent doivent en conséquence conserver le sous-espace physique \mathbf{E}_{\parallel} (et, par voie de conséquence, \mathbf{E}_{\perp}) en sorte que le projecteur doit commuter avec les opérations du groupe que l'on souhaite conserver dans \mathbf{E}_{\parallel} (et par conséquent dans \mathbf{E}_{\perp}) :

$$\boxed{[\mathcal{G}, \widehat{\pi}_{\parallel}] = [\mathcal{G}, \widehat{\pi}_{\perp}] = 0}$$

Cette propriété impose des contraintes très fortes sur les éléments de matrice des projecteurs. Considérons ainsi à titre d'exemple simple, quels projecteurs orthogonaux $\widehat{\pi}$ engendrent des sous-espaces 1D et 2D, qui conservent l'opération de symétrie

A. Formalisme

ternaire du système cubique définie par :

$$\widehat{\mathbf{A}}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Définissant ce projecteur par la matrice :

$$\widehat{\boldsymbol{\pi}} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ b & d & e \\ c & e & f \end{pmatrix}$$

Cet opérateur commute avec $\widehat{\mathbf{A}}_3$ s'il est de la forme :

$$\widehat{\boldsymbol{\pi}} = \begin{pmatrix} a & b & b \\ b & a & b \\ b & b & a \end{pmatrix}$$

avec comme solutions pour $\widehat{\boldsymbol{\pi}}^2 = \widehat{\boldsymbol{\pi}}$, les couples suivants :

$$\begin{cases} a = b = 0; \\ a = b = 1/3; \\ a = 2/3, b = -1/3; \\ a = 1, b = 0. \end{cases}$$

La dimension du sous-espace de projection étant égale à $3a$,

- la première solution ($a = b = 0$) correspond à une projection sur l'origine de dimension 0 ;
- la seconde ($a = b = 1/3$) sur un sous-espace de dimension 1, la diagonale principale $\Delta = (1, 1, 1)$;
- la troisième ($a = 2/3, b = -1/3$) sur un sous-espace de dimension 2 et qui est le plan orthogonal à Δ ;
- enfin la dernière solution ($a = 1, b = 0$) correspond à la matrice identité de l'espace de dimension 3.

Cette technique de construction des projecteurs en utilisant les relations de commutation avec les éléments des groupes de symétrie recherchés est remarquablement puissante et générale.

B. Géométrie des phases icosaoédriques

Les phases icosaoédriques, parmi lesquelles Al_6Mn , constituent la classe la plus étudiée et la plus répandue des phases quasicristallines connues.

B.1. Symétrie icosaoédrique et géométrie 6D

L'examen des diagrammes de diffraction des phases icosaoédrique conduit à définir 6 indices entiers pour pouvoir indexer sans ambiguïté tous les pics de Bragg observés. Ceci est cohérent avec la table de caractère B.1 du groupe de l'icosaèdre 235 dont les projections stéréographiques sont représentées sur la figure B.1. En effet, la représentation physique de dimension 3 usuelle est Γ_3 ; il lui correspond une autre représentation, $\Gamma_{\bar{3}}$, de même dimension et qui lui est arithmétiquement conjuguée, c'est-à-dire que combinant l'une avec l'autre on obtient une représentation de dimension 6, notée Γ_6 correspondant à une réalisation du groupe 235 par des matrices à coefficients tous entiers et contenant la représentation physique Γ_3 :

$$\Gamma_6 = \Gamma_3 + \Gamma_{\bar{3}}$$

Les structures idéales des phases quasicristallines icosaoédriques sont descriptibles par des objets périodiques dans l'espace euclidien \mathbf{R}^6 de dimension 6. L'analyse de la représentation Γ_3 conduit à choisir les projections des 6 vecteurs de base selon les 6 directions quinaires (voir figure B.2) Dans un référentiel orthonormal défini par

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

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

B. Géométrie des phases icosaédriques

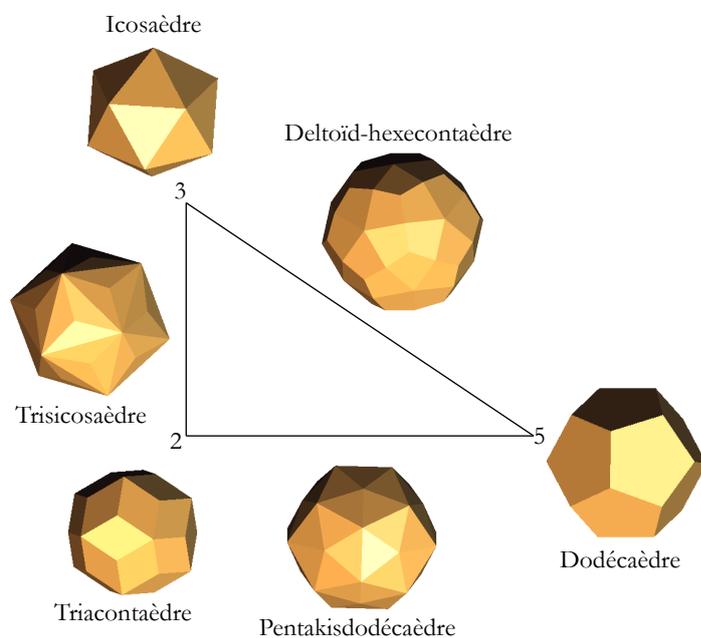


Figure B.1.: Polyèdres typiques de symétrie 235.

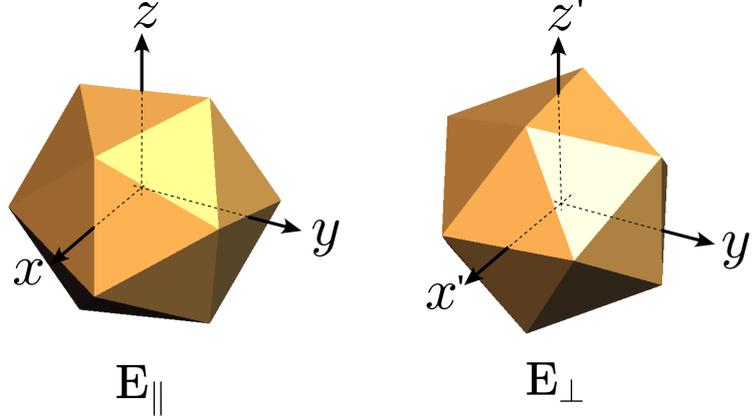


Figure B.2.: Projection des six vecteurs de base de la phase icosaédrique dans le repère (x, y, z) de \mathbf{E}_{\parallel} et (x', y', z') dans \mathbf{E}_{\perp} où, par rapport au cas parallèle, l'icosaèdre est tourné de $\pi/2$ autour de l'axe z' .

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

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

trois axes binaires orthogonaux deux à deux, ces axes quinaires ont les composantes $\langle \alpha | i \rangle$ données dans la partie gauche du tableau B.2. L'analyse de la représentation $\Gamma_{\bar{3}}$ conduit à choisir, comme précédemment ses trois vecteurs de base alignés le long des axes quinaires d'un icosaèdre mais cette fois tourné de $\pi/2$ selon un axe binaire choisi comme direction z par rapport au choix fait pour \mathbf{E}_{\parallel} . On obtient alors les coordonnées fournies dans la partie droite du tableau B.2.

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

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

d'où, pour les phases icosaédriques, en utilisant les valeurs du tableau B.2, le facteur de normalisation $\mathcal{K} = 1/\sqrt{2(2+\tau)}$ par lequel il faut multiplier toutes les composantes pour obtenir des vecteurs normalisés. On obtient alors :

$$\widehat{\mathbf{R}}_{\parallel} = \mathcal{K} \begin{pmatrix} 1 & \tau & 0 & -1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & \tau & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau & 0 & -1 & \tau \end{pmatrix} \quad \widehat{\mathbf{R}}_{\perp} = \mathcal{K} \begin{pmatrix} -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 \end{pmatrix}$$

en sorte que la matrice de changement de base $\widehat{\mathbf{R}}$ reliant la base $\{|i\rangle\}$ aux deux

B. Géométrie des phases icosaédriques

bases partielles de \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} s'écrit donc :

$$\widehat{\mathbf{R}} = \mathcal{K} \begin{pmatrix} 1 & \tau & 0 & -1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & \tau & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau & 0 & -1 & \tau \\ -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 \end{pmatrix}$$

appliquée à un vecteur $|V\rangle$ de \mathbf{R}^6 , elle donne sa projection parallèle exprimée sur la base interne de \mathbf{E}_{\parallel} pour les trois premières composantes et sa projection perpendiculaire, exprimée sur la base interne de \mathbf{E}_{\perp} pour les trois dernières. On vérifiera aisément que $\widehat{\mathbf{R}}^{-1} = {}^t\widehat{\mathbf{R}}$ en sorte qu'un vecteur U de \mathbf{E}_{\parallel} , de coordonnées internes (x, y, z) sur la base $\{|\alpha\rangle\}$ admet, sur la base $\{|i\rangle\}$, les (six) coordonnées :

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

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

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

La matrice de projection dans \mathbf{E}_{\parallel} est calculées à partir de $\pi_{i,j}^{\parallel} = \sum_{\alpha \in \mathbf{E}_{\parallel}} \langle i|\alpha\rangle\langle\alpha|j\rangle$, soit :

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

Le projecteur dans l'espace perpendiculaire \mathbf{E}_{\perp} est obtenu à partir du précédent par la relation $\widehat{\pi}_{\perp} = \widehat{\mathbf{1}} - \widehat{\pi}_{\parallel}$ où $\widehat{\mathbf{1}}$ désigne l'opérateur identité.

B.1.1. Quasi-dilatation

On vérifiera aisément que la combinaison linéaire suivante des projecteurs $\widehat{\pi}_{\parallel}$ et $\widehat{\pi}_{\perp}$:

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

conduit à une matrice à coefficients demi-entiers :

$$\widehat{\mathbf{T}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

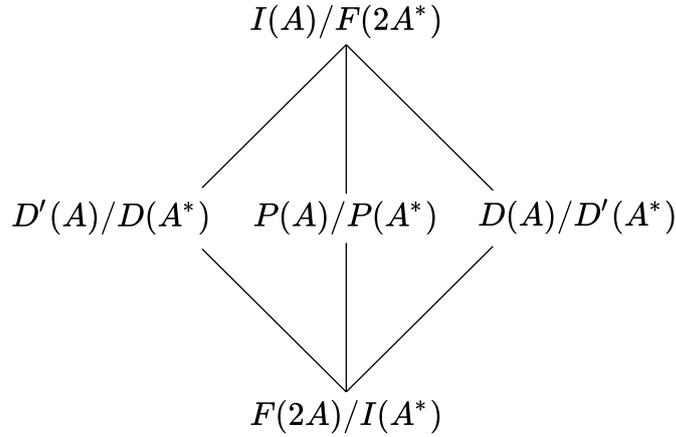


Figure B.3.: les cinq réseaux 6D

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

B.2. Réseaux et indexation

Les réseaux de Bravais six-dimensionnels construits sur une base de vecteurs orthonormés sont de trois types principaux :

- le réseau $I(A)$ défini par :

$$I(A) = \mathbb{Z}^6 + \frac{1}{2}(1, 1, 1, 1, 1, 1)\mathbb{Z}^6$$

- le réseau $P(A)$ défini par :

$$P(A) = \mathbb{Z}^6$$

- le réseau $F(2A)$ défini par :

$$F(2A) = \mathbb{Z}^6 \text{ tels que } \sum n_i = 2p$$

Ces réseaux ont une relation de groupe-sousgroupe $I(A) \supset P(A) \supset F(2A)$ d'indice 2 à chaque fois et admettent comme espaces réciproques :

$$I(A) \rightarrow F(2A^*), \quad P(A) \rightarrow P(A^*) \quad \text{et} \quad F(2A) \rightarrow I(A^*)$$

Les trois réseaux $I(A)$, $P(A)$ et $F(2A)$ ne sont pas distinguables dans les plans de symétrie 5 et 3 mais ont des signatures clairement différentes dans les plans

B. Géométrie des phases icosaédriques

binaires comme le montre la figure B.4. En addition à ces trois réseaux de base, on peut construire deux autres réseaux, analogues aux structures de type diamant à 3 dimensions, qu'on va désigner par $D(A)$ et $D'(A)$ définis par :

$$\begin{aligned} D(A) &= F(2A) + \frac{1}{2}(1, 1, 1, 1, 1, -1)F(2A) \\ D'(A) &= F(2A) + \frac{1}{2}(1, 1, 1, 1, 1, 1)F(2A) \end{aligned}$$

dont les projections parallèles sont homothétiques de celle de $P(A)$ avec pour facteur d'échelle τ pour $D(A)$ et $\tau - 1$ pour $D'(A)$:

$$D'(A) \xrightarrow{\widehat{T}} P(A) \xrightarrow{\widehat{T}} D(A) \quad \text{et dans l'espace réciproque} \quad D(A^*) \xrightarrow{\widehat{T}} P(A^*) \xrightarrow{\widehat{T}} D'(A^*)$$

Ces deux réseaux n'offrent par d'intérêt pour la description des structures atomiques au sens où, il y a une équivalence stricte dans \mathbf{E}_{\parallel} entre structures décrites dans n'importe lesquels des trois réseaux. Ainsi, une structure décrite dans le réseau $D(\tau^{-1}A)$ avec des surfaces atomiques S_j localisées en R_j est identique à une structure décrite dans le réseau $P(A)$ avec des surfaces atomiques $\tau^2 S_j$ localisées en $\widehat{T}R_j$. Ainsi, pour les études cristallographiques, on ne retiendra qu'un seul réseau parmi ces trois, le plus simple à décrire, le réseau primitif $P(A)$.

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

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

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

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

et

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

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

$$\begin{aligned} h &= n_1 - n_4, & h' &= n_2 + n_5 \\ k &= n_3 - n_6, & k' &= n_1 + n_4 \\ \ell &= n_2 - n_5, & \ell' &= n_3 + n_6 \end{aligned} \tag{B.1}$$

et, inversement :

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

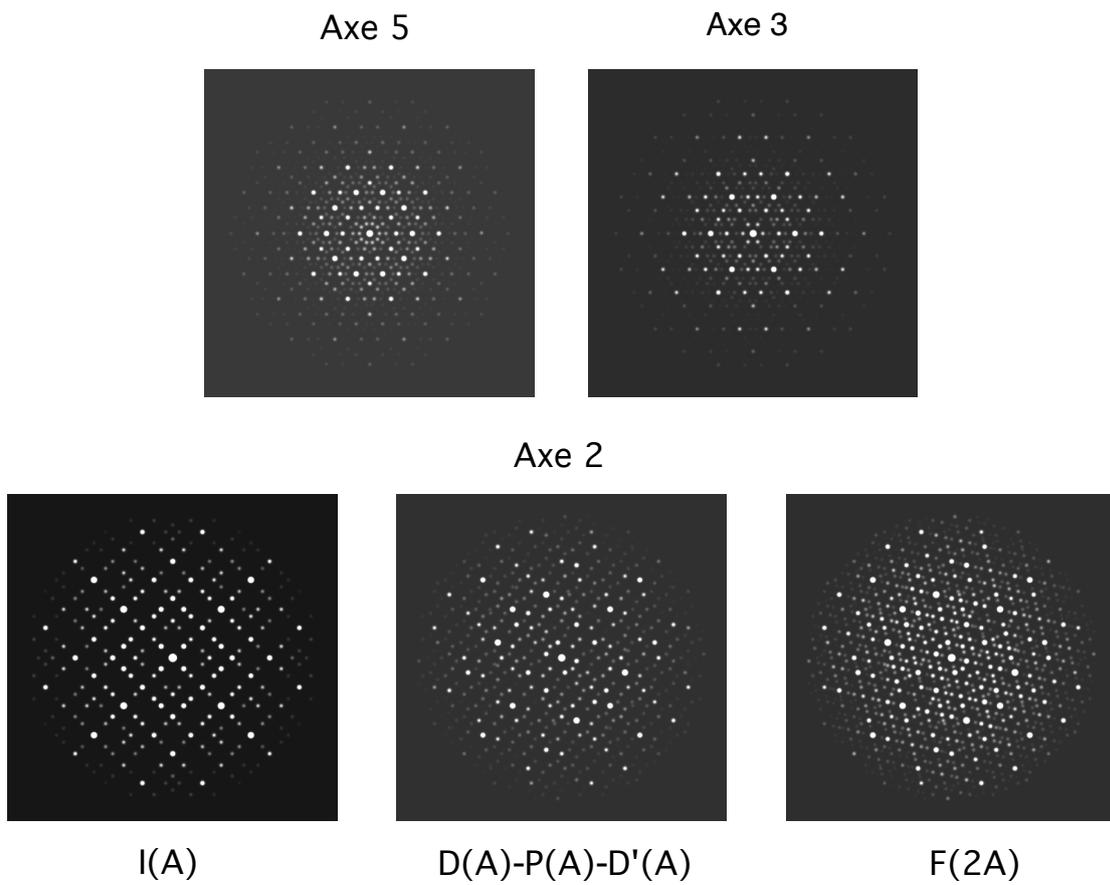


Figure B.4.: les diagrammes de diffraction typiques des phases icosaédriques : les types de réseau 6D sont reconnaissables uniquement dans les plans binaires

B. Géométrie des phases icosaédriques

Ces nouveaux indices permettent de caractériser une réflexion Q de façon très simple. On la note $Q = \langle h/h', k/k', \ell/\ell' \rangle$, (notations de Cahn *et al.* [Cahn *et al.* 1986], dites notations dites CSG)¹ avec trois couples d'entiers, le symbole ”/” signifiant l'opération suivante :

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

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

On introduit les deux nombres N et M définis par :

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

qui permettent de paramétrer les longueurs des vecteurs Q selon :

$$\boxed{Q^2 = A^{*2}N/2, \quad q_{\parallel}^2 = A^{*2}\mathcal{K}^2(N + M\tau), \quad q_{\perp}^2 = A^{*2}\mathcal{K}^2\tau(N\tau - M)} \quad (\text{B.3})$$

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

$$\boxed{-\lfloor N/\tau \rfloor \leq M \leq \lfloor N\tau \rfloor}$$

Ces inégalités permettent de construire une hiérarchie des réflexions (voir figure B.5) en fonction de la longueur de leurs composantes perpendiculaires : les réflexions les plus intenses correspondant aux plus petites valeurs de $|q_{\perp}|$ c'est-à-dire pour chaque N , aux valeurs de M les plus proches de la borne maximale $\lfloor N\tau \rfloor$.

Tous les couples (N, M) ne correspondent pas nécessairement à des taches du réseau réciproque. Celles-ci doivent en effet obéir à certaines contraintes entre les n_i et les h_i selon le type de réseau, I, D, P, D' ou F :

- pour le réseau direct $I(A)$, réseau réciproque $F(2A^*)$, N et M sont pairs ;
- pour le réseau direct $D(A)$, réseau réciproque $D'(A^*)$ seul M est pair ;
- pour le réseau direct $P(A)$, réseau réciproque $P(A^*)$, seul N est pair ;
- pour le réseau direct $D'(A)$, réseau réciproque $D(A^*)$, la somme $N + M$ est paire ;
- pour le réseau direct $F(2A)$, réseau réciproque $I(A^*)$, il n'y a aucune condition sur N et M .

Par exemple, pour un réseau P, la relation B.2 impose aux couples (h, k') , (l, h') et (k, l') d'être de même parité. En conséquence N est nécessairement pair.

¹Tout ce qui est dit ici pour les nœuds de l'espace réciproque vaut bien entendu et exactement à l'identique pour les nœuds du réseau direct.

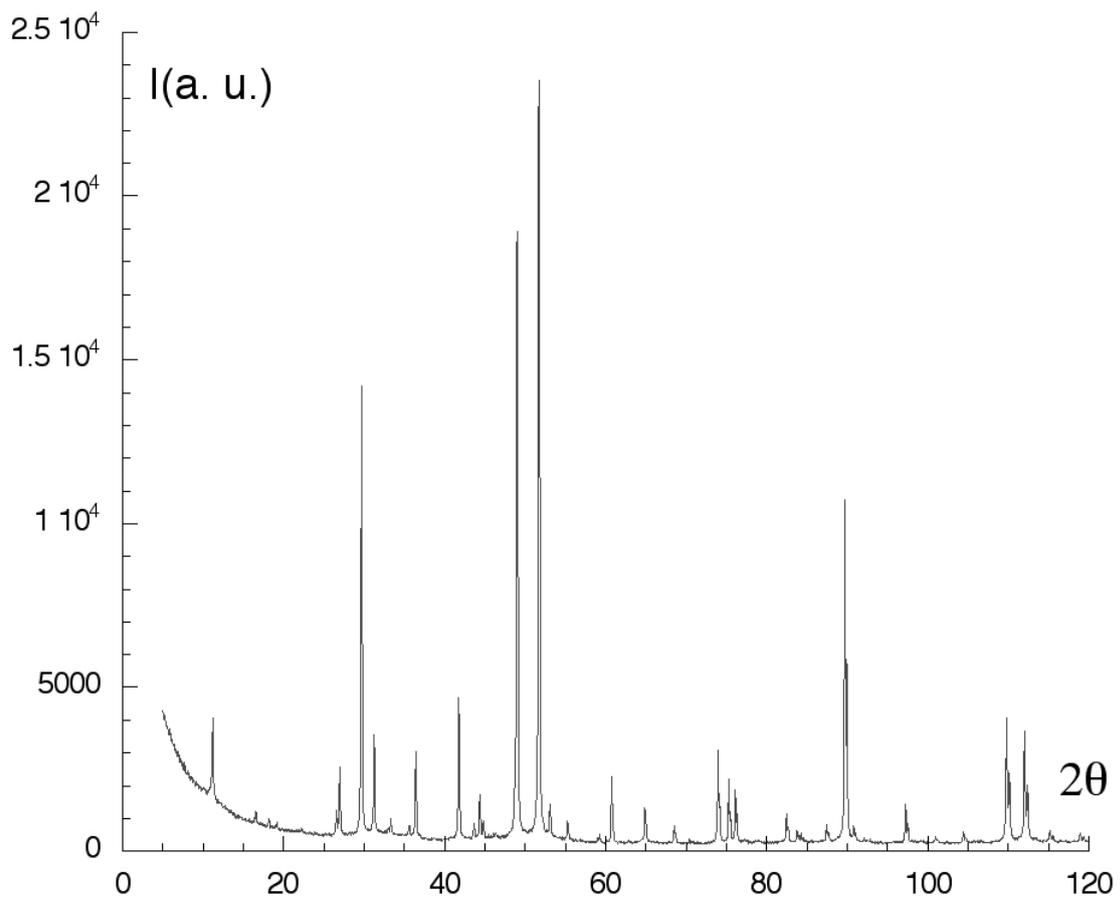


Figure B.5.: Exemple de spectre de poudre de diffraction de rayons-X de la phase icosaédrique AlPdMn. Chaque raie est caractérisée par les deux entiers N et M (voir tableau B.3).

B. Géométrie des phases icosaédriques

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

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

B. Géométrie des phases icosaédriques

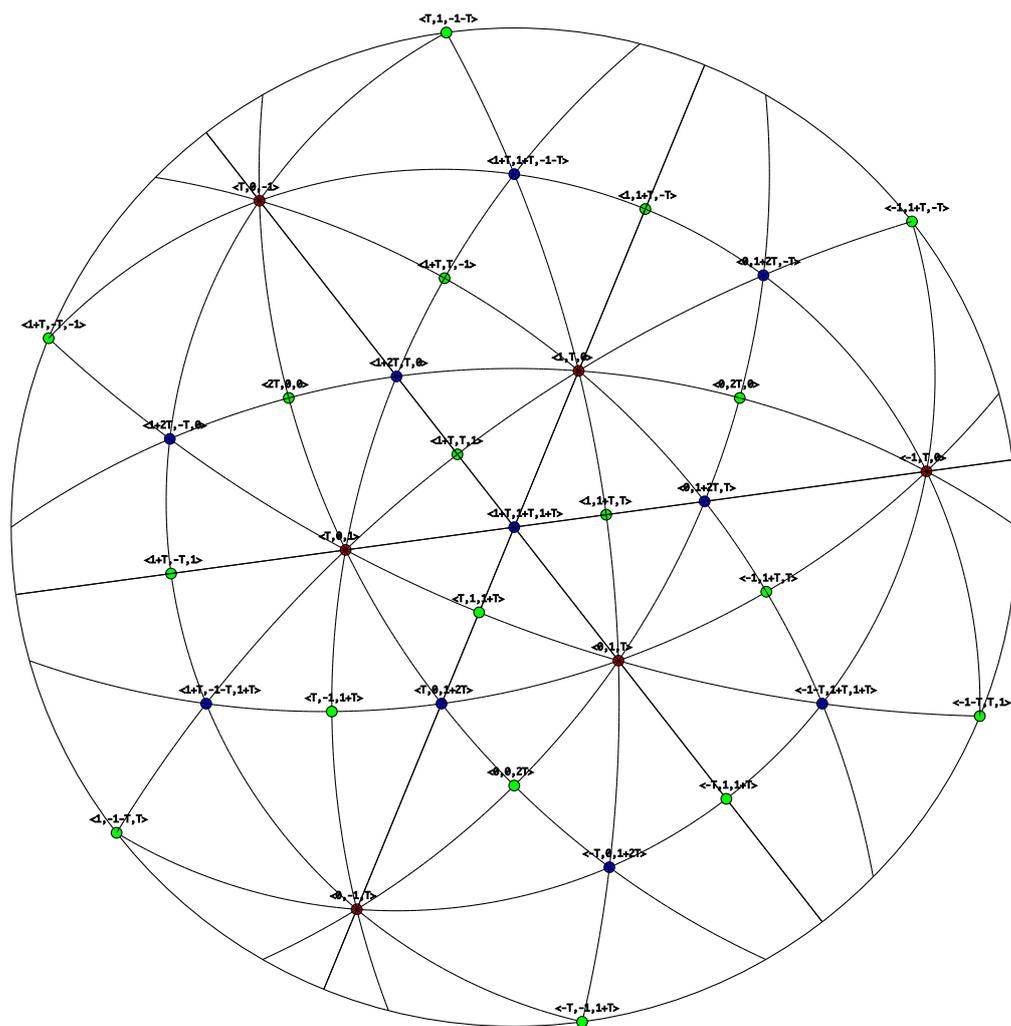


Figure B.7.: LProjection stéréographique selon un axe ternaire du groupe 235 de l'icosaèdre.

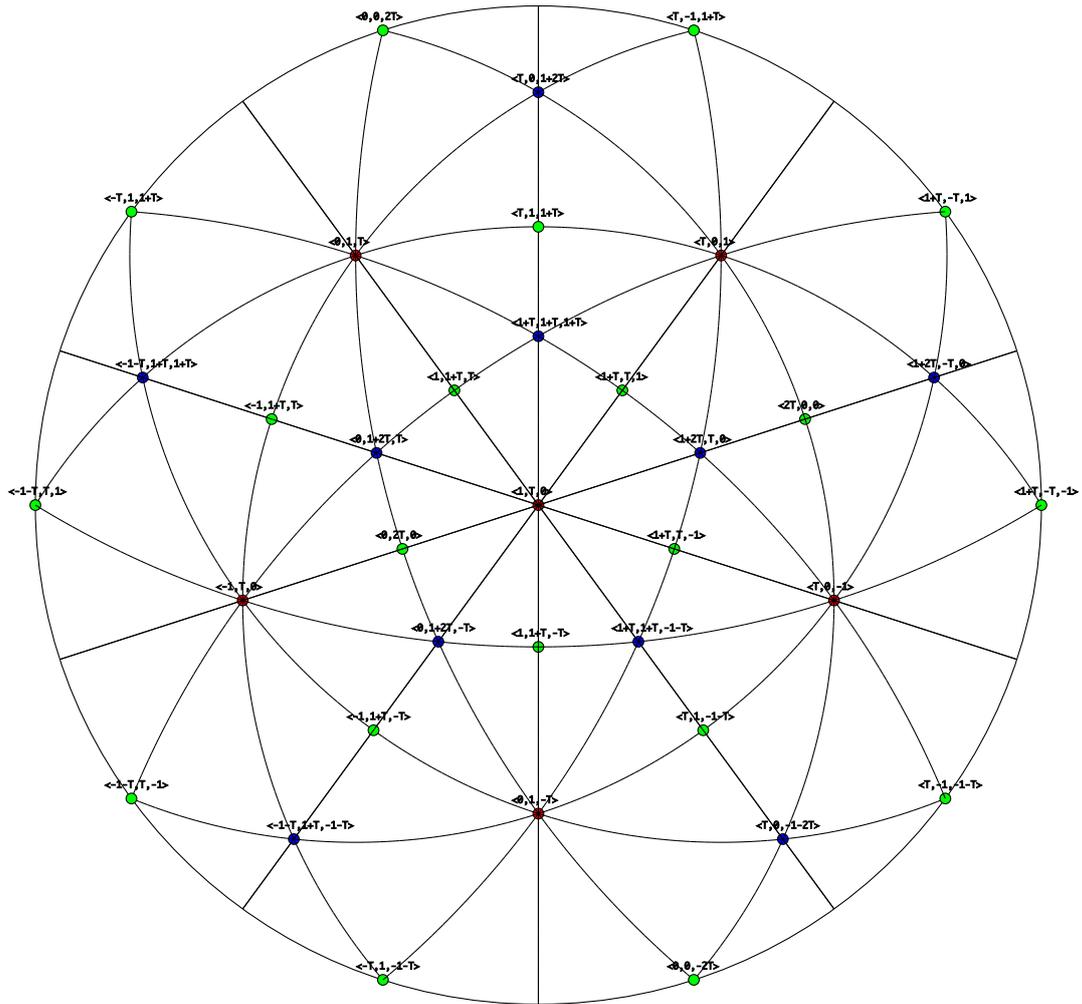


Figure B.8.: Projection stéréographique selon un axe quinaire du groupe 235 de l'icosaèdre.

C. La méthode du cisaillement perpendiculaire

Il y a deux façons de passer géométriquement d'une structure quasicristalline à une structure cristalline :

- modifier la coupe \mathbf{E}_c vers une orientation rationnelle avec le réseau Λ , on construira alors si l'orientation rationnelle est proche de celle du quasicristal parent une *structure approximante* ;
- modifier la projection du réseau réciproque Λ^* vers une orientation rationnelle, collecter le réseau réciproque d -dimensionnel ainsi obtenu et en faire la transformée de Fourier inverse pour obtenir la *structure moyenne périodique* connue sous le terme PAS (Periodic Average Structure).

Ces deux approches sont réciproques l'une de l'autre. Nous ne discuterons ici que la première en utilisant la technique qui consiste à cisailer le réseau Λ le long de \mathbf{E}_\perp pour amener dans \mathbf{E}_\parallel d de ses vecteurs linéairement indépendants définissant les structures approximantes.

Le terme *approximant* est largement répandu dans la littérature et prend des significations différentes selon les auteurs.

Dans la plupart des cas, il désigne des structures périodiques constitués d'amas atomiques similaires à ceux rencontrés dans les quasicristaux. Pour d'autres, la définition est sensiblement plus restrictive : les amas atomiques doivent en plus être connectés les uns aux autres à courte distance de la même façon que dans le quasicristal. Ils constituent ainsi une sorte de répétition périodique d'un fragment de quasicristal. Plus ce fragment est grand plus l'approximant est *proche* du quasicristal au sens où il mimique le quasicristal sur des distances toujours plus grandes présentant alors des propriétés physiques — au moins celles dépendant de l'ordre atomique à courte et moyenne distance — de plus en plus proches de celles du quasicristal.

Ces définitions qualitatives requièrent bien entendu un contexte quantitatif que nous allons choisir ici à partir de la géométrie. Nous dirons d'une structure qu'elle est un approximant d'un quasicristal si elle peut être construite à partir du quasicristal via une transformation géométrique impliquant des petits paramètres. Par exemple, dans la méthode de coupe à 2D, une séquence 1D obtenue à partir d'une coupe d'angle rationnel, donc différent de celui du quasicristal, est un approximant du quasicristal si la différence angulaire entre les deux angles est un nombre petit soit si l'angle rationnel est un approximant de l'angle irrationnel au sens diophantien

C. La méthode du cisaillement perpendiculaire

du terme.

Il y a de nombreuses façons de construire des structures approximantes à partir de la méthode de coupe. Nous choisissons ici celle qui respecte la projection dans \mathbf{E}_{\parallel} en modifiant simplement la coupe par un cisaillement le long de \mathbf{E}_{\perp} ce qui permet de garder le même \mathbb{Z} -module de projection dans \mathbf{E}_{\parallel} , et donc les mêmes distances interatomiques et les mêmes amas atomiques pour le quasicristal et ses approximants: On amène un sous-réseau de Λ dans le plan de coupe et on engendre ainsi un approximant périodique. Cette méthode de cisaillement dans \mathbf{E}_{\perp} est caractérisée par la matrice: ε :

$$\varepsilon = \sum_{\alpha, \bar{\alpha}} |\bar{\alpha}\rangle \varepsilon_{\bar{\alpha}\alpha} \langle \alpha| \quad (\text{C.1})$$

qui translate la composante x_{\perp} d'un vecteur X de Λ de $-\varepsilon x_{\parallel}$, et laisse la composante x_{\parallel} invariante, soit :

$$\Lambda' \begin{cases} x'_{\parallel} = x_{\parallel} \\ x'_{\perp} = x_{\perp} - \varepsilon x_{\parallel} \end{cases}$$

Cette transformation s'accompagne d'une modification dans l'espace réciproque. L'invariance des arguments de phase $\vec{Q} \cdot \vec{\lambda}$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{Q} \cdot \vec{\lambda} &= \vec{Q}' \cdot \vec{\lambda}' \\ q_{\parallel} \cdot x_{\parallel} + q_{\perp} \cdot x_{\perp} &= q'_{\parallel} \cdot x'_{\parallel} + q'_{\perp} \cdot x'_{\perp} \\ &= q'_{\parallel} \cdot x_{\parallel} + q'_{\perp} \cdot (x_{\perp} - \varepsilon x_{\parallel}) \\ &= (q'_{\parallel} + \tilde{\varepsilon} q'_{\perp}) \cdot x_{\parallel} + q'_{\perp} \cdot x_{\perp} \end{aligned}$$

soit $q'_{\perp} = q_{\perp}$, $q'_{\parallel} = q_{\parallel} + \tilde{\varepsilon} q_{\perp}$ où $\tilde{\varepsilon}$ désigne la matrice transposée de ε .

La transformation dans l'espace de Fourier s'écrit donc :

$$\Lambda'^* \begin{cases} q'_{\parallel} = q_{\parallel} + \tilde{\varepsilon} q_{\perp} \\ q'_{\perp} = q_{\perp} \end{cases}$$

où $\tilde{\varepsilon}$ désigne la matrice transposée de ε . Les nouveaux projecteurs pour les espaces direct et réciproque sont alors :

$$E^N \begin{cases} \hat{\pi}'_{\parallel} = \hat{\pi}_{\parallel} \\ \hat{\pi}'_{\perp} = \hat{\pi}_{\perp} - \sum_{\bar{\alpha}, \alpha} |\bar{\alpha}\rangle \varepsilon_{\bar{\alpha}, \alpha} \langle \alpha| \end{cases} \quad E^{*N} \begin{cases} \hat{\pi}'_{\parallel} = \hat{\pi}_{\parallel} + \sum_{\alpha, \bar{\alpha}} |\alpha\rangle \varepsilon_{\alpha, \bar{\alpha}} \langle \bar{\alpha}| \\ \hat{\pi}'_{\perp} = \hat{\pi}_{\perp} \end{cases}$$

Sur la base $\{|\alpha\rangle, |\bar{\alpha}\rangle\}$, l'opérateur $\hat{\varepsilon}$ a la forme matricielle $n \times n$:

$$\hat{\Xi} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \varepsilon & \mathbf{0} \end{pmatrix} \text{ constituée de blocs } \begin{pmatrix} d \times d & d \times (N-d) \\ (N-d) \times d & (N-d) \times (N-d) \end{pmatrix}$$

Construisant dans cette même base la matrice :

$$\widehat{\Upsilon} = \widehat{Id} - \widehat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ -\varepsilon & \widehat{1} \end{pmatrix}$$

on obtient l'expression du cisaillement qui transforme le réseau Λ en Λ' :

$$\Lambda' = {}^t \widehat{\mathbf{R}} \widehat{\Upsilon} \widehat{\mathbf{R}} \Lambda$$

Le choix de la matrice de cisaillement $\widehat{\varepsilon}$ peut être fait de plusieurs manières selon les besoins.

La première, la plus générale, s'appuie sur la classification par symétrie. Soit donc \mathcal{H} , un sous-groupe du groupe \mathcal{G} du quasicristal parent, le groupe de symétrie de l'approximant. On doit donc avoir la relation de commutation $[\mathcal{H}, \widehat{\pi}'_{\perp}] = 0$, soit :

$$[\mathcal{H}, \widehat{\varepsilon}] = 0$$

Les opérations $\widehat{\mathbf{H}}$ de \mathcal{H} commutant avec $\widehat{\pi}_{\parallel}$ et $\widehat{\pi}_{\perp}$ admettent \mathbf{E}_{\parallel} et \mathbf{E}_{\perp} comme sous-espaces invariants et ont donc la forme :

$$\widehat{\mathbf{H}} = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \widehat{\mathbf{h}}_{\parallel} \langle \alpha| + \sum_{\bar{\alpha}} |\bar{\alpha}\rangle \widehat{\mathbf{h}}_{\perp} \langle \bar{\alpha}|$$

avec :

$$\widehat{\mathbf{h}}_{\parallel} = \widehat{\mathbf{R}}_{\parallel} \widehat{\mathbf{H}} {}^t \widehat{\mathbf{R}}_{\parallel} \text{ et } \widehat{\mathbf{h}}_{\perp} = \widehat{\mathbf{R}}_{\perp} \widehat{\mathbf{H}} {}^t \widehat{\mathbf{R}}_{\perp}$$

en sorte que la règle de commutation sur $\widehat{\varepsilon}$ s'écrit :

$$\boxed{\forall \widehat{\mathbf{H}} \in \mathcal{H}, \widehat{\mathbf{h}}_{\perp} \widehat{\varepsilon} = \widehat{\varepsilon} \widehat{\mathbf{h}}_{\parallel}} \quad (\text{C.2})$$

Cette relation impose à la matrice ε une forme spécifique en fonction du groupe \mathcal{H} dépendant de un ou plusieurs paramètres continus. En conséquence, ces structures approximantes sont en générale quasicristallines et ne seront périodiques que pour certaines valeurs particulières des paramètres.

Mais la façon la plus la plus immédiate pour obtenir des approximants cristallins, consiste à choisir *a priori* un ensemble de d vecteurs a de Λ , de petites composantes selon \mathbf{E}_{\perp} et dont les composantes parallèles forment la maille du composé cristallin. On choisira donc $\widehat{\varepsilon}$ comme la transformation de cisaillement qui annule les composantes perpendiculaires de ces d vecteurs :

$$a'_{\perp} = a_{\perp} - \widehat{\varepsilon} a_{\parallel} = 0$$

On construit les matrices $d \times (N-d)$ A_{\parallel} et A_{\perp} dont les colonnes sont les coordonnées dans \mathbf{E}_{\parallel} et dans \mathbf{E}_{\perp} pour les d vecteurs a_i ($i = 1, 2, \dots, d$). La matrice de cisaillement $\widehat{\varepsilon}$ est alors explicitement donnée par $\widehat{\varepsilon} A_{\parallel} = A_{\perp}$ soit :

$$\boxed{\widehat{\varepsilon} = A_{\perp} A_{\parallel}^{-1}} \quad (\text{C.3})$$

C. La méthode du cisaillement perpendiculaire

La structure approximante est obtenue par une *coupe* par \mathbf{E}_{\parallel} et donc, dans l'espace réciproque, par une *projection* dans \mathbf{E}_{\parallel}^* . La structure est *périodique* avec des atomes localisés sur des nœuds du \mathbb{Z} -module du quasicristal. En conséquence, le support de Fourier est un réseau périodique et chaque pic de Bragg est localisé en un point qui est à lui seul la projection d'un sous-réseau $(N - d)$ -dimensionnel de Λ^* .

D. Maclage de la structure de Dürer

Sans doute parmi les premières macles dessinées figurent celles inventées par Albrecht Dürer, reproduites dans la figure D.1 (a) issue de ses oeuvres originales *De Symmetria . . . Humanorum Corporum, Underweysung der Messung* (1525). Elles s'appuient sur une structure remarquable parfaite construite sur le \mathbb{Z} -module engendré par le pentagone régulier et qu'on désignera ici par *structure de Dürer*.

D.0.1. La structure de Dürer

La structure de Dürer de la figure D.1(a) est construite à partir de six pentagones réguliers adjacents et son groupe d'espace 2D est $c2mm$. En choisissant le rayon du pentagone élémentaire comme unité de longueur (voir figure D.2 (a) sur la gauche) nous trouvons les paramètres du réseau comme étant $A = \sqrt{2 + \tau}$ et $B = 3\tau + 1$ où τ est le nombre d'or $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$.

Du point de vue cristallographique, la structure est décrite par deux positions de Wyckoff qui sont en $((2 - \tau)/2, 0)$ et $(0, (2 - \tau)/2)$ dessinées en vert et bleu sur la figure.

Le maclage complet de la structure de Dürer peut être engendré très symétriquement avec 10 variantes, soit de façon radiante comme dans le dessin original soit en croissance spirale en dix cristaux 2D le long des dix directions d'un décagone régulier comme on le voit sur la figure D.1 (b). Le point important est que bien que l'allure globale des variantes suggère des rotations de 72° à chaque passage d'une variante à l'autre, les pentagones élémentaires sont évidemment identiques et parallèles les uns aux autres. Ceci montre que toutes ces opérations laissent le \mathbb{Z} -module invariant ; on peut dire ainsi que ces macles sont des macles par mériédrie au sens de G. Friedel, mais ici c'est le module qui est invariant et non pas le réseau comme nous allons le voir maintenant .

D.0.2. Les symétries cachées de la structure de Dürer

La caractéristique très spécifique de la structure de Dürer est que ses sites x_j se distribuent aux sommets des pentagones réguliers qui sont tous interconnectés. Ces sites sont donc tous définis comme des sommes *entières* des cinq vecteurs reliant le

D. Maclage de la structure de Dürer

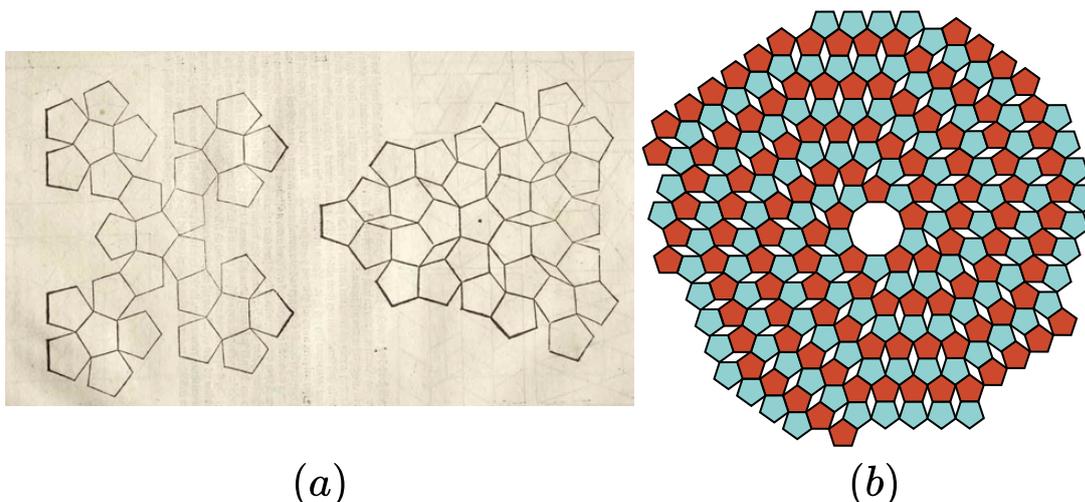


Figure D.1.: (a) Dessins originaux des structures pentagonales créées par A.Dürer (1525). Le dessin sur la gauche gauche est une structure périodique 2D, désigné ici par "la structure de Dürer", macles multiple autour d'un axe 5. (b) Des macles à 10 variantes de la structure de Dürer sont obtenues par un mode de croissance en spirale ; le point capital à noter ici est que tous les pentagones sont identiques, et parallèles entre eux: cet ensemble s'appuie un seul et unique \mathbb{Z} -module (voir texte).

centre aux sommets du pentagone élémentaire :

$$x_j = \sum_{k=1}^5 n_k^j e_k$$

de sorte que la structure peut être considérée comme une décoration périodique 2D du \mathbb{Z} -module de rang 5 engendré par le pentagone régulier sachant que la somme des 5 vecteurs est nulle. En d'autre terme, la structure de Dürer est une projection 2D d'une structure périodique à 5D construite dans un hyperplan 4D perpendiculaire à la diagonale principale 5D $(1, 1, 1, 1, 1)$.

La mise en place de la structure de Dürer dans l'espace à 5 dimensions s'effectue de la façon suivante.

Nous choisissons pour origine le point Ω montré sur la figure D.2 (b). La maille unitaire est caractérisée dans cet espace par $A = (0, \bar{1}, 0, 0, 1)$ et $B = (2, 1, \bar{2}, \bar{2}, 1)$ deux vecteurs perpendiculaires à la diagonale principale $(1, 1, 1, 1, 1)$ comme requis. Les deux positions de Wyckoff sont les noeuds $w_1 = (0, 1, 0, 0, 0)$ pour le site bleu et $w_2 = (0, 0, 1, 0, 0)$ pour le site vert.

Les opérations de symétrie ponctuelles du groupe $2mm$ sont des matrices de permutation 5×5 données par :

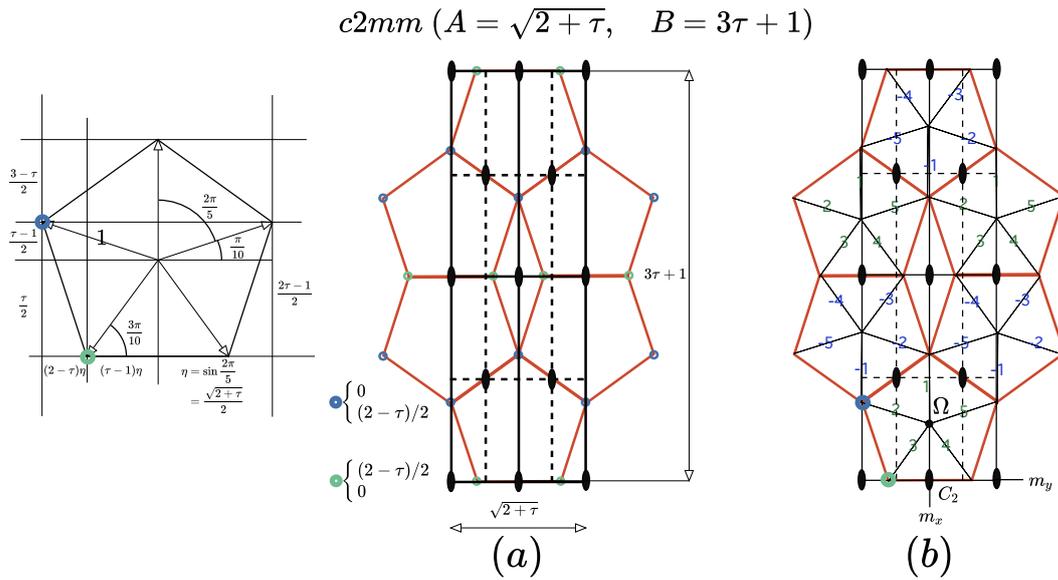


Figure D.2.: (a) Description cristallographique conventionnelle du pavage de Dürer. Cette structure se retrouve presque parfaitement à l'identique dans des empilements planaires des positions Wyckoff du Fe dans l'alliage $FeAl_3$ phase identifiée par Black (P. J. Black 1955). Il a été aussi l'exemple de base dans l'interprétation des macles observées dans la phase cubique approximante dans le système (Al,Cu,Fe) (L. Bendersky et al 1989, L. Bendersky and J. W. Cahn 2006). (b) La structure de Dürer est construite à partir des cinq vecteurs qui relient le centre Ω aux cinq sommets du pentagone régulier. Ce sous-ensemble périodique du \mathbb{Z} -module quinaire a comme maille unitaire $A = (0, \bar{1}, 0, 0, 1)$ et $B = (2, 1, \bar{2}, \bar{2}, 1)$ et est défini à partir des deux positions de Wyckoff à 5D $w_1 = (0, 1, 0, 0, 0,)$ et $w_2 = (0, 0, 1, 0, 0)$.

D. Maclage de la structure de Dürer

$$\mathbf{C}_2 = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \mathbf{m}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \mathbf{m}_y = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

et les opérations engendrant le groupe d'espace $c2mm$ sont :

$$\widehat{C}_2 = (\mathbf{C}_2|0, 0, 1, 1, 0), \widehat{m}_x = (\mathbf{m}_x|0, 0, 0, 0, 0), \widehat{m}_y = (\mathbf{m}_y|0, 0, 1, 1, 0)$$

Ces opérations multipliées par le groupe de translation (A, B) forment une représentation fidèle du groupe $c2mm$ dans l'espace Euclidien à 5D.

D.0.3. Opération de maclage

Dans l'espace 5D, le réseau engendrant le \mathbb{Z} -module est l'ensemble formé par les cinq vecteurs orthonormés $\vec{e}_i, i = 1, 5$. Le groupe qui laisse ce réseau invariant est $p10mm$ qui est engendré par :

$$\mathbf{C}_5 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \mathbf{m}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \bar{\mathbf{1}} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

Ainsi, la description générale groupe/sous-groupe avec les groupes ponctuels $\mathcal{N}_P = 10mm$ (ordre 20), $\mathcal{G}_C = \mathcal{J} = 2mm$ (ordre 4) qui caractérise l'invariance du \mathbb{Z} -module, donne $20/4 = 5$ variantes de maclage qui sont les cinq individus dessinés sur la figure D.1 (b). Ces macles peuvent être qualifiées comme étant des *macles par méridrie* car $\mathcal{G}_C \equiv \mathcal{J}$.

L'un des complexes associés dans la décomposition de \mathcal{N}_P sur \mathcal{G}_C correspond à l'opération miroir suivante :

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 & 0 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 0 & 0 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix}, \widehat{h} = (\mathbf{h}|1, 0, 0, 0, 1)$$

et le miroir à glissement montré dans la figure D.3.

Nous pouvons vérifier que cette maclage est parfaitement cohérente bien qu'il n'y a pas de réseau de coïncidence à 2D. En effet, indépendamment du centrage c , le réseau de la structure de Dürer est l'ensemble des points à 5D avec $V = pA + qB =$

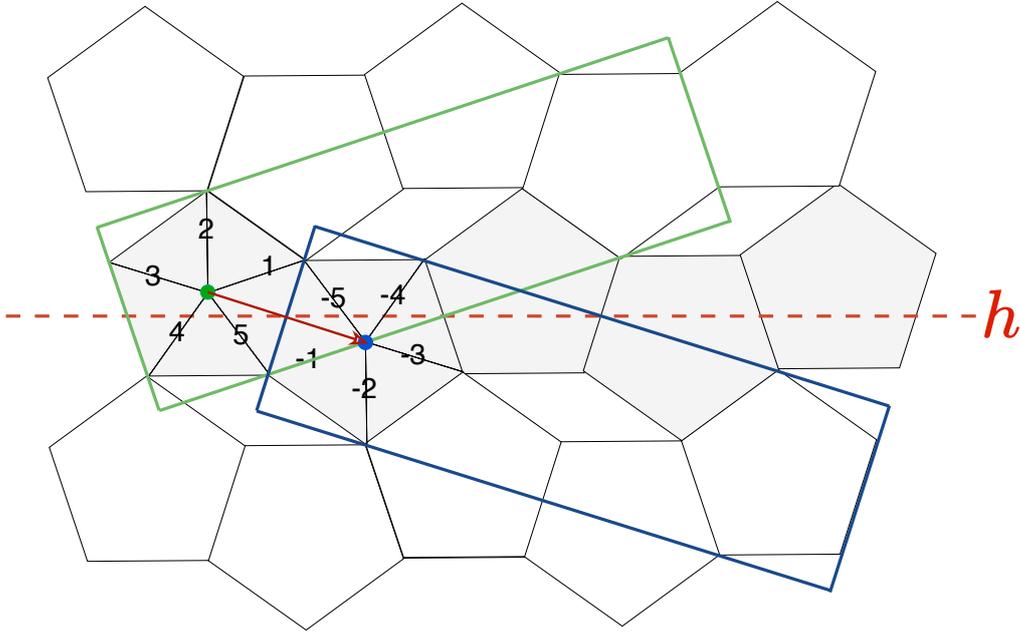


Figure D.3. L'opération de macle de la structure de Dürer est caractérisée, entre autres, par le miroir à glissement horizontal \hat{h} tracé en rouge. Il échange les mailles unitaires verte et bleu et laisse l'interface commune invariante.

$(2q, q - p, -2q, -2q, p + q)$ où p et q sont des entiers. Ce réseau se transforme en l'ensemble $V' = (2q', p' - q', -2q', -p' - q', 2q')$ et les noeuds du réseau en commun sont tels que :

$$2q = 2q' = p + q = p' + q' \text{ et } q + q' = p + p',$$

et qui n'a de solutions que seulement pour $p = p' = q = q'$ soit la direction $(1, 1)$, qui est précisément la direction d'accolement de la macle. Nous avons donc une épitaxie parfaite sans toutefois avoir un réseau de coïncidence 2D.

D.1. Au-delà de la structure de Dürer

On peut trouver des structures monogènes semblables à celles de Dürer en utilisant des polygones réguliers d'ordre n identiques, où on les désigne par n -gones, parallèles entre eux et connectés par des arêtes. Toutes ces structures ont la propriété de bases d'être définies par les positions de Wyckoff qui sont sur un même \mathbb{Z}^n module et peuvent être décrite comme une coupe et projection 2D d'une structure n -dimensionnelle.

Un moyen efficace pour caractériser ces structures, consiste à lister, pour un nombre p donné de n -gones connectés à un n -gone central, le nombre d'arêtes libres entre arêtes connectées en parcourant le périmètre de n -gone central comme montré dans la figure D.4 pour $n = 9$. Ainsi, avec ces notations, la structure de Dürer précédente s'écrit $(0, 1, 1)$ avec $n = 5$ et $p = 3$.

D. Maclage de la structure de Dürer

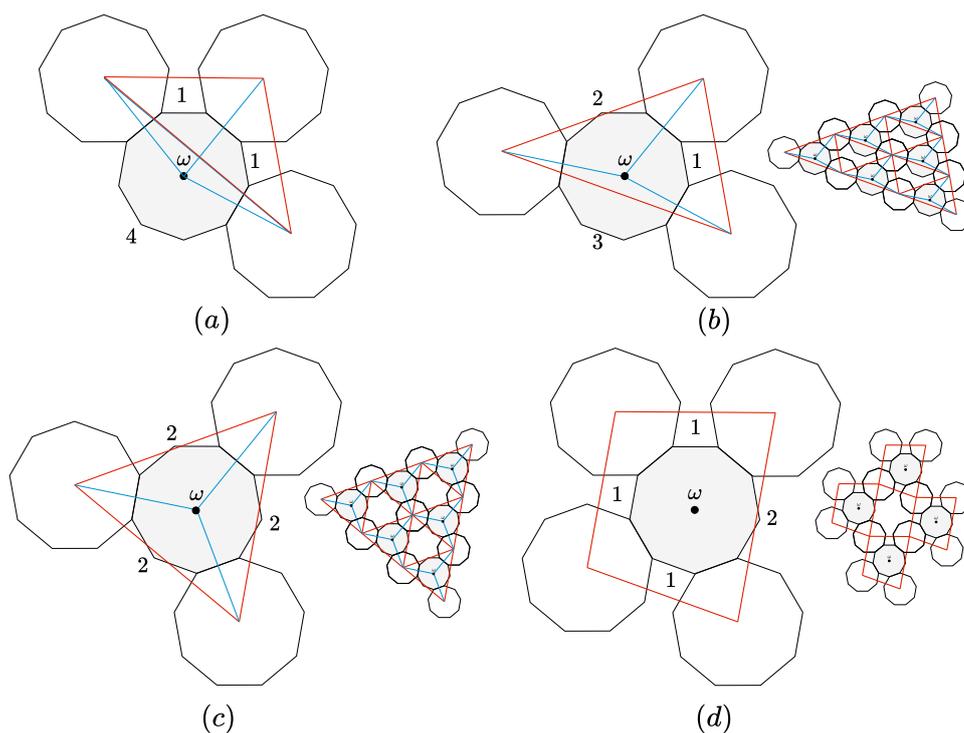


Figure D.4.: La configuration locale des n -gones autour du centre est caractérisée par la séquence du nombre d'arêtes libres du n -gone entre deux connexions consécutives. Un exemple de pavages de 9-gone avec une coordination $p = 3$ à partir des configuration (a) à (c): $(1, 1, 4)$, $(1, 2, 3)$ et $(2, 2, 2)$. La configuration (a) $(1, 1, 4)$ n'engendre aucun motif périodique de chevauchement de n -gones car le centre ω se trouve hors du triangle formé par le centre des 3 n -gones adjacents. Pour la coordination $p = 4$, il y a une configuration $(1, 1, 1, 2)$ issue de (a) et, montrée en (d) un motif non-monogène — il y a deux sortes de n -gones, un en gris de coordination 4 et un au autre en blanc de coordination 2 — hors du cadre présent.

D.1. Au-delà de la structure de Dürer

La recherche de solutions périodiques possibles est considérablement simplifiée en observant que pour un n -gone entouré par p identiques d' n -gone, la liste des arêtes libres $(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_p)$ est telle que $\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_p = n - p$ avec $\nu_i \geq \lfloor \frac{n-1}{6} \rfloor$. De plus, le nombre maximal P_n possible de n -gones sans chevauchement partageant un centre identique de n -gones, est donné par :

$$P_n = \lfloor \frac{n}{\lfloor \frac{n-1}{6} \rfloor + 1} \rfloor.$$

Pour le cas simple $p = 3$, les motifs périodiques monogènes formés de n -gones sans chevauchement existent lorsque le centre du n -gone est à l'intérieur du triangle formé par le centre de 3 n -gones adjacents auquel cas ce triangle caractérise la maille unitaire de la structure (voir figure D.4). Cette configuration est de la forme $(\nu_1, \nu_2, n - \nu_1 - \nu_2 - p)$. En supposant que les indices des rangs sont pris mod n , les centres des 3 n -gones sont localisés en $V_1 = (1, 1, 0, \dots)$, $V_2 = (0, 0, \dots, 1_{\nu_1+2}, 1, 0, \dots)$ et $V_3 = (0, 0, \dots, 1_{\nu_1+\nu_2+3}, 1, 0, \dots)$ engendrant la maille primitive unitaire définie par $A = (\bar{1}, \bar{1}, 0, \dots, 1_{\nu_1+2}, 1, 0, \dots)$ et $B = (\bar{1}, \bar{1}, 0, \dots, 1_{\nu_1+\nu_2+3}, 1, 0, \dots)$.

Les macles par mériédrie dans ces structures sont caractérisées par les éléments de symétrie du réseau n -dimensionnel qui n'appartiennent pas au groupe de symétrie de la structure (voir figure 4.6). Dans l'espace à 2D, les opérations de macles sont des opérations de symétrie centrale du n -gone et qui ne sont pas des éléments de symétrie de la structure périodique 2D qui laissent invariant une rangée de la structure pour former un plan d'épitaxie parfait. Pour $p = 3$, ces éléments sont des permutations signées des vecteurs n basiques engendrant n -gone qui transforme entre deux autre n -gones adjacents et les mettent le nouveau dans une positions différentes. Cette configuration peut être traduit en échangeant deux symboles tout en maintenant le troisième constant. Par exemple, la configuration $(1, 2, 3)$ dans le cas de $n = 9$ engendre trois possibilités de maillage: $(1, 3, 2)$, $(3, 2, 1)$ et $(2, 1, 3)$ alors que la configuration $(1, 2, 2)$ pour le cas $n = 7$ engendre seulement deux possibilités $(2, 2, 1)$ et $(2, 1, 2)$ illustré dans la figure D.4. Les opération d'interface sont des miroirs à glissement orientés de l'axe en commun des n -gones partagés entre les deux cristaux comme indiqué dans les figures D.5 et D.6.

D. Maclage de la structure de Dürer

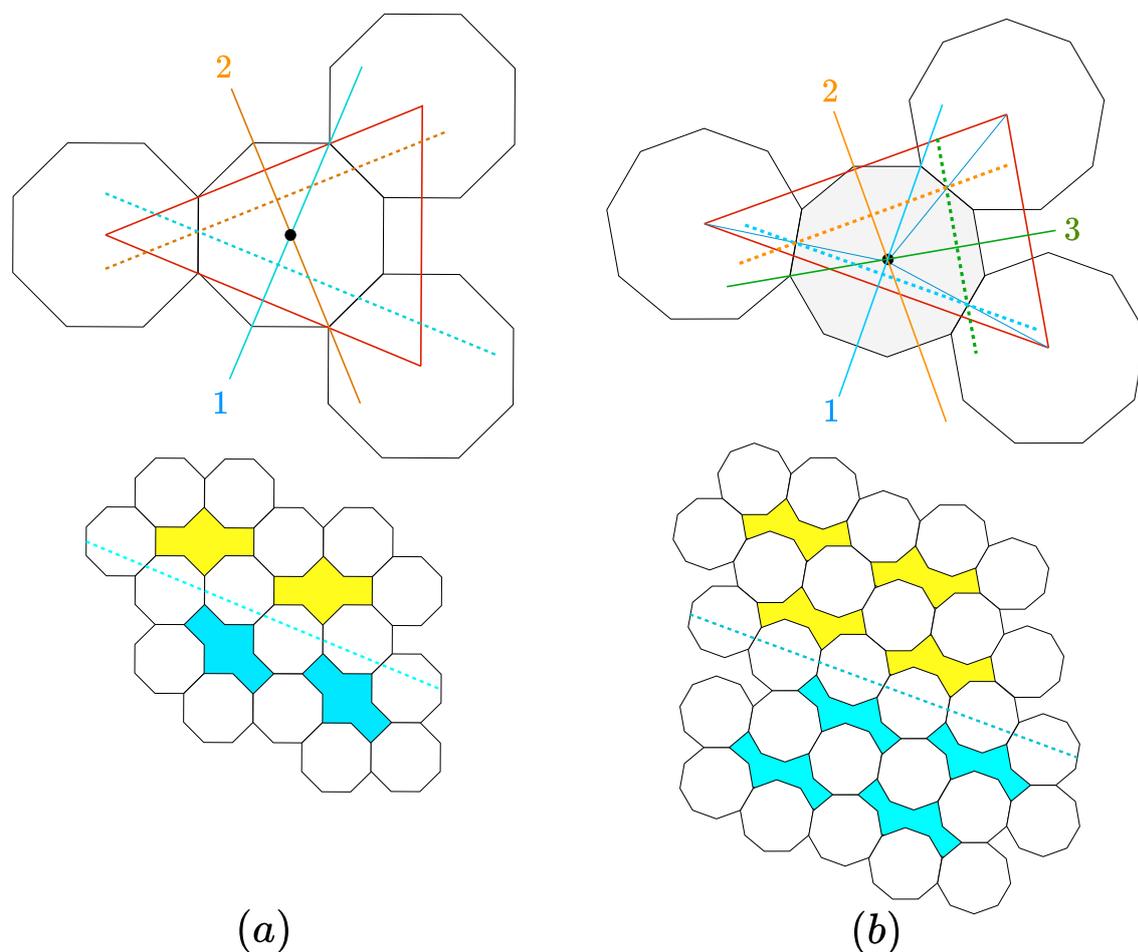


Figure D.5.: Pour le cas simple $p = 3$, la macule cohérente est engendrée en échangeant deux symboles dans la configuration et en laissant le troisième constant. On voit ici les exemples d'une structure d'8-gone (1, 2, 2) en (a) et 9-gone (1, 2, 3) en (b). En raison de sa propre symétrie la structure 8-gone permet deux échanges seulement (2, 2, 1) le miroir bleu et (2, 1, 2) le miroir orange. Pour le 9-gone (1, 2, 3), il y a un échange de plus qui est permis (1, 3, 2) caractérisé par le miroir 3 en vert. Dans tous les cas, l'interface de la macule est engendrée par un miroir à glissement dessiné en pointillé, perpendiculaires aux précédents.

D.1. Au-delà de la structure de Dürer

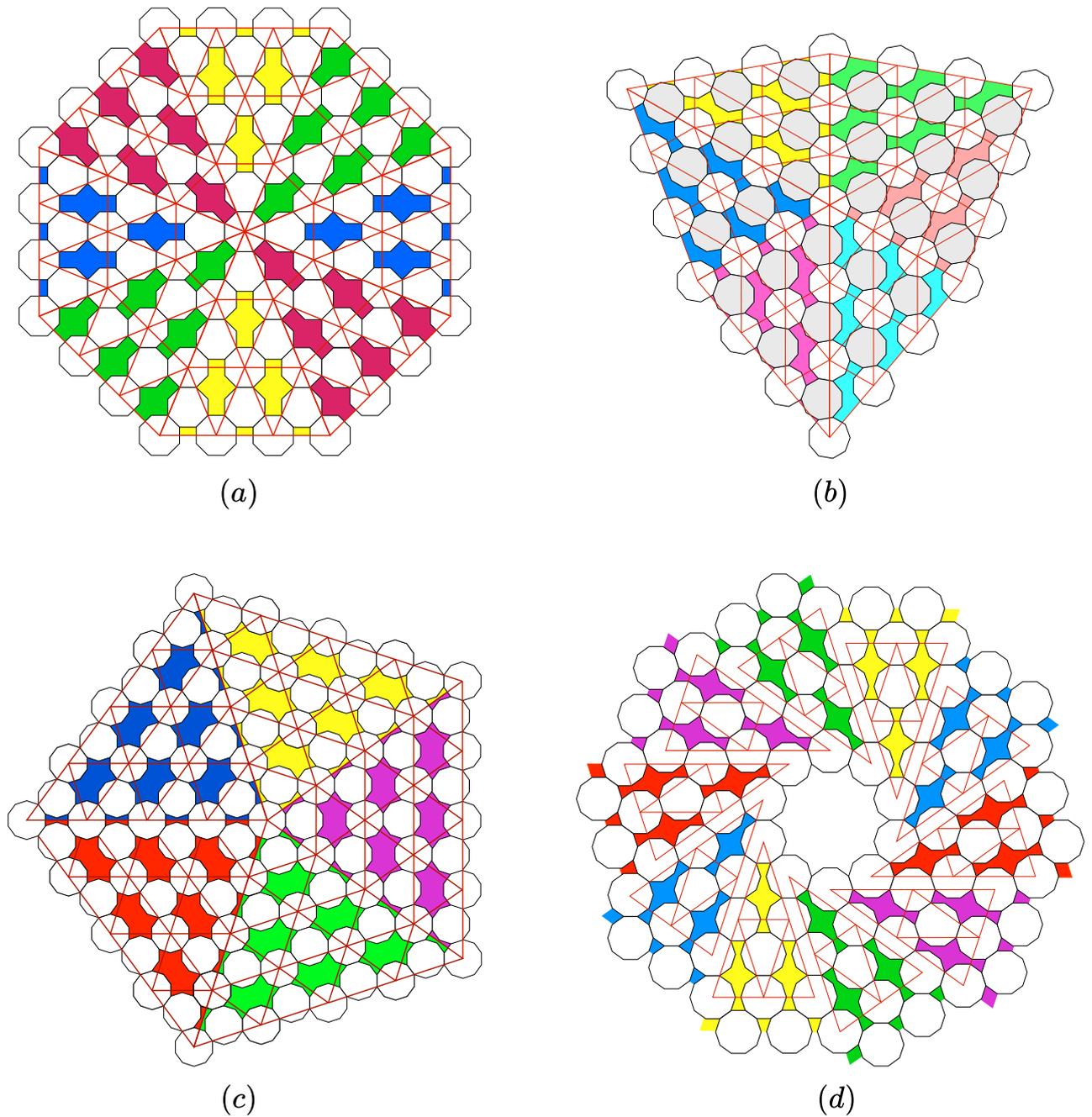


Figure D.6.: Exemple de macles d'invariance de module pour les structures de (a) 8-gone (1, 2, 2), (b) 9-gone (1, 2, 3), (c) 10-gone (2, 2, 3) et (d) 10-gone (1, 3, 3).

E. Technique d'élaboration et de caractérisation

Cet appendice se propose de décrire sommairement les techniques et les protocoles expérimentaux que nous avons utilisés pour synthétiser nos alliages de différentes compositions, les caractériser et les observer.

E.1. Techniques d'élaboration

E.1.1. La fusion en semi-lévitation

La fusion en semi-lévitation se fait par induction magnétique engendrée par un générateur apériodique CELES de 50kW (voir figure E.1). Le creuset pour la fusion est en cuivre conique et refroidi par eau. La fusion se déroule sous atmosphère inerte, en l'occurrence dans notre cas sous hélium, afin d'éviter l'oxydation de l'alliage. L'énergie est apportée par induction magnétique. L'échantillon fond, prend une forme ovoïde et se trouve en semi-lévitation. On obtient selon la forme du creuset des lingots grossièrement en forme de cône.



Figure E.1.: *Fusion en semi-lévitation sous atmosphère d'hélium. La spire en forme de bobine transmet le champ magnétique par induction et crée un intense courant de Foucault dans l'échantillon ce qui permet la fusion de l'alliage par effet Joule dans un temps très court.*

E. Technique d'élaboration et de caractérisation

E.1.2. La fusion de zone



Figure E.2.: Fusion sur nacelle de cuivre sous atmosphère d'hélium utilisée pour l'élaboration du $Ru_{13}Sc_{57}$.

La fusion de zone s'effectue dans des nacelles en cuivre refroidies par eau, sous atmosphère d'hélium pour éviter l'oxydation des échantillons (voir figure E.2). La fusion se fait aussi par induction magnétique, mais il n'y a pas de lévitation dans ce cas. Le lingot obtenu est sous la forme d'un barreau adoptant en section la forme du creuset. Nous avons utilisé cette technique d'élaboration pour seulement un seul de nos échantillons dans la perspective de voir l'influence de la technique d'élaboration sur l'alliage.

E.1.3. La trempe rapide



Figure E.3.: A gauche: le système complet de trempe rapide (*melt spinning*). A droite : intérieur de l'appareil avec une roue en cuivre faiblement allié au béryllium-cobalt de 20 cm de diamètre, au-dessus de la roue emplacement de la buse et système haute fréquence permettant de mettre en fusion l'alliage. La température de l'échantillon est contrôlée par un pyromètre optique.

La technique de trempe rapide sur roue (*planar flow casting*) consiste à placer l'échantillon dans une buse de quartz ayant un orifice en forme de fente de 0,20 mm (voir figure E.3). La buse est placée à environ 0,15 mm de la roue en alliage de cuivre allié cobalt-béryllium de 20 cm de diamètre tournant à grande vitesse (environ 120

E.1. Techniques d'élaboration

km/h en vitesse tangentielle). Les lingots d'élaboration sont préalablement cassés en petits morceaux pour être introduits dans la buse. Ces morceaux sont chauffés jusqu'à la fusion sous atmosphère d'hélium. La température est contrôlée par un pyromètre optique. L'alliage fondu est éjecté de la buse par une brusque pression d'argon et se solidifie au contact de la roue. Le refroidissement est ultra-rapide pouvant atteindre 10^6K/s , ce qui permet d'éviter la formation des phases solides intermédiaires à cinétique lente du diagramme d'équilibre.

L'échantillon final se présente sous la forme de rubans et/ou de paillettes selon la fragilité de l'alliage trempé (voir figure E.4).



Figure E.4.: *Forme finale de l'échantillon : rubans et paillettes après trempe.*

Le recuit permet de relaxer les contraintes internes et d'avoir des grains de taille suffisante pour pouvoir faire des analyses au MET dans de bonnes conditions. L'alliage placé dans des ampoules scellées en silice afin d'éviter toute oxydation liée au temps de recuit assez important.

E.1.4. La fusion au four à arc

Le four à arc est une fusion par arc électrique de l'alliage. L'appareil utilisé à l'ICMPE est un Buhler offrant la possibilité de préparer des alliages de 5 g à 60 g sous atmosphère inerte (voir photo E.5). Nous avons également la capacité de faire des coulées par aspiration directement dans l'enceinte du four à arc pour faire des barreaux comme utilisé pour faire le barreau de de l'alliage (Ni,Zr). La technique consiste à placer l'alliage sur le plateau en cuivre refroidi par eau avec un alliage témoin de Ti dans notre cas. Le tout est mis sous atmosphère inerte (argon). Plusieurs fois le vide, puis éjection de gaz inerte est effectué pour avoir une bonne atmosphère inerte. L'arc électrique est dirigée par un bras comme indiqué sur la photo. Tout d'abord nous faisons la fusion de l'alliage témoin pour capter si il est reste les traces d'oxygène puis notre alliage est fondu pour ensuite subir une aspiration. Nous obtenons un barreau de 2.8mm de diamètre. Il y a bien sûr la possibilité de faire des barreaux de plus grand diamètre.

E. Technique d'élaboration et de caractérisation

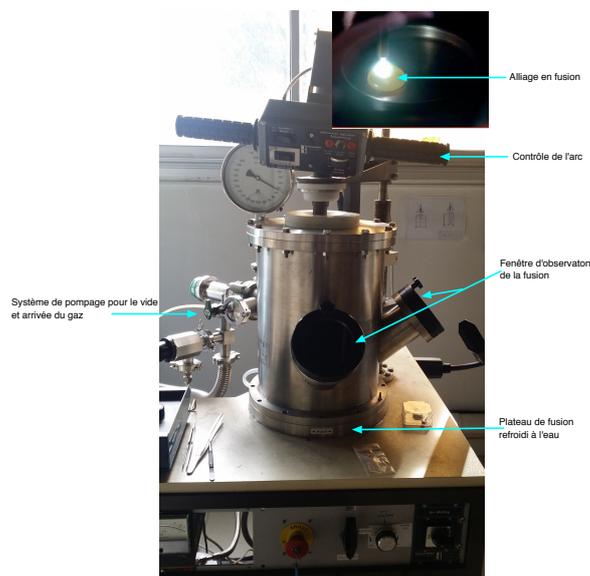


Figure E.5.: Four à arc pour faire la fusion d'alliage mais aussi des barreaux par aspiration.

E.1.5. La fusion électrostatique

La lévitation électrostatique (ESL) est une méthode de pointe pour l'élaboration d'alliages dans des conditions de haute pureté similaire à celles de la lévitation magnétique. Un cycle de traitement comprend la fusion par laser ($\lambda = 808 \text{ nm}$) et un refroidissement de l'échantillon, jusqu'à ce que la cristallisation spontanée se produise à la température de nucléation T_n . La chaleur latente libérée localement donne un contraste d'émissivité observable avec une caméra haute vitesse (HSC). Le refroidissement final s'effectue par convection naturelle sous vide. La fusion de l'alliage a été réalisée en lévitation électrostatique à l'aide d'un laser infrarouge ($P = 75 \text{ W}$, $\lambda = 808 \text{ nm}$) et le suivi de température à été fait grâce à un pyromètre ultra-rapide (Impac IGA 120-TV). Une caméra Photron Ultima APX 775k a permis l'observation directe de la solidification avec 10 000 fps (voir figure E.7). Contrairement au cas magnétique, la lévitation électrostatique crée un équilibre *mécanique* métastable qu'il faut contrôler en permanence. La position de l'échantillon est déterminée et ajustée en temps réel par l'ombre de l'échantillon issue d'un double éclairage orthogonal avec une paire de lasers He / Ne sur des détecteurs photosensibles montés en opposition (voir le schéma du montage E.6).

Sur la figure E.7 on voit l'évolution des billes fondues de NiZr en lévitation via la caméra ultra-rapide. Une micrographie MEB (vert) montre un gros plan de la surface de la goutte après refroidissement montrant le développement de macles en quartiers d'orange d'axe la gradient de température au refroidissement. .

On a suivi le profil de température de solidification sur la figure E.8 avec les microstructures correspondante. L'étape 4 est le début de solidification.

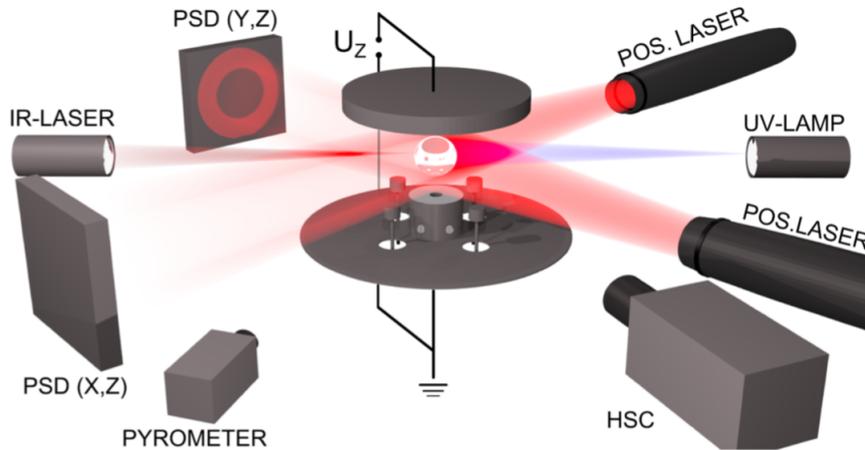


Figure E.6.: Schéma de la configuration expérimentale de la fusion électrostatique composé d'un système quadripolaire d'électrodes symétriques et le système de mesure du positionnement (plan (x, y) et côte z) de l'échantillon au cours de la lévitation.

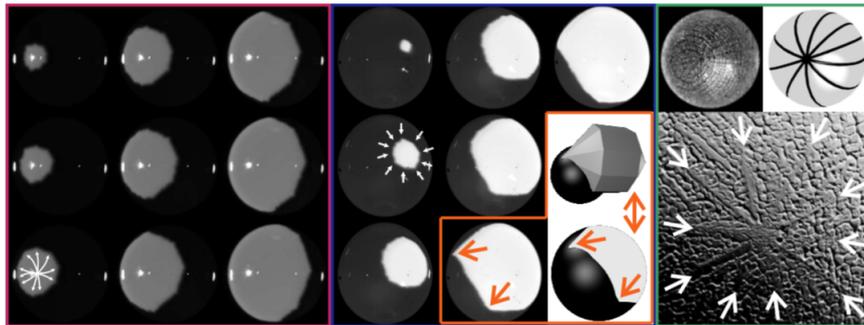


Figure E.7.: Observation par caméra ultra-rapide (HSC) de la solidification du NiZr lors du refroidissement.

E.2. Techniques de préparation

Nous résumons ici les principes de base des moyens techniques de préparation que nous avons utilisés lors du présent travail.

Préparation des alliages pour métallographie

L'emporte-pièce voir image E.9, nous permet de faire des pastilles avec un diamètre d'environ 3mm à partir des rubans d'hypertrempe. Il s'agit d'une enclume cylindrique concave de diamètre souhaitée contrôlée manuellement par un bras .

On effectue un pré-polissage, première étape de préparation des échantillons pour examen métallographique. Cette technique consiste à nettoyer la surface des alliages des porosités, défauts (petites traces de rainures lors de la mise en oeuvre). Le pré-

E. Technique d'élaboration et de caractérisation

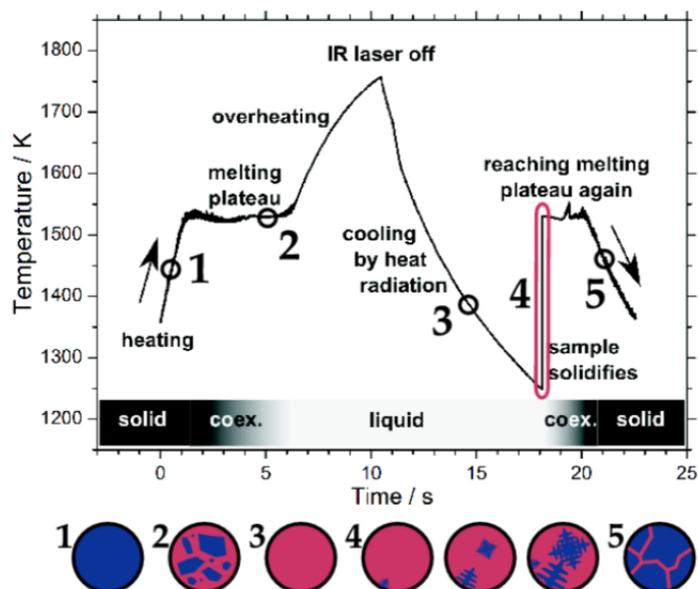


Figure E.8.: Profil de température en fonction du temps pour la solidification NiZr. Les processus qui se produisent à l'intérieur de l'échantillon sont représentés schématiquement.

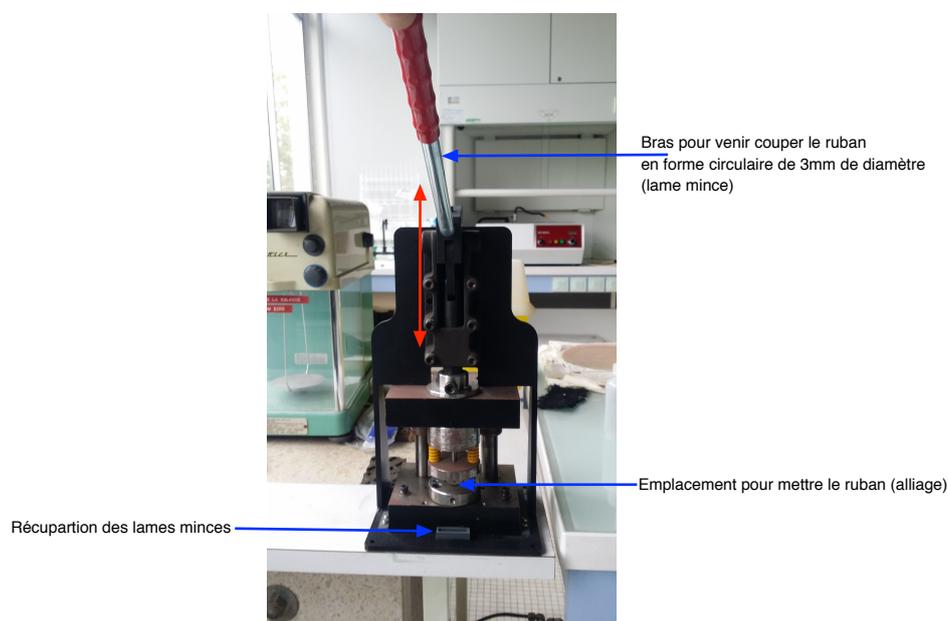


Figure E.9.: Emporte-pièce pour faire des pastilles de 3mm de diamètre à partir des rubans d'hypertrempe.

polissage consiste à tenir manuellement les matériaux de petite taille sur un disque abrasif non collant de granulométrie variable qui tourne automatiquement sous un jet d'eau (voir figure E.10).

E.2. Techniques de préparation

Par la suite, on effectue un polissage afin d'avoir des surfaces sans aucune rayure pour faire une analyse au microscope. Le polissage s'effectue avec un tissu de polissage 100% laine. On utilise un liquide de diamant pulvérisé manuellement sur le tissu afin d'éliminer les très petites rayures provenant des grains du disque abrasif. On



Figure E.10.: Bancs de polissage mécanique.

peut faire également faire un polissage automatique pour des échantillons de faible épaisseur, quelques microns seulement, car cette technique prend beaucoup temps. Nous collons donc l'échantillon sur un support parfaitement plat puis nous le plaçons sur le bras mécanique qui effectue des va-et-vient en plus de la rotation du plateau. Nous réglons la pénétration souhaitée de notre échantillon sur le disque diamanté et la vitesse de rotation. Nous pouvons également mettre un poids pour appliquer une certaine pression sur l'alliage (voir photo E.11). Il existe plusieurs granulométries pour les disques diamantés : nous avons commencé à $20\mu\text{m}$ pour aller jusqu'à $1\mu\text{m}$. Il faut assez souvent contrôler l'épaisseur enlevée de la surface de la lame par le polissage via un microscope optique jusqu'à une épaisseur d'environ $20\mu\text{m}$.

Après avoir fait le polissage mécanique ou automatique, on effectue un polissage miroir au vibromètre (voir image E.12) pendant quelques heures pour avoir une surface parfaite sans aucune rayure. Ce polissage n'est pas nécessaire pour les observations au microscope électronique à transmission mais il est très important pour faire de la diffraction en électrons rétrodiffusés (EBSD). Cette technique consiste à coller sur un poids l'échantillon et le placer sur le plateau qui va faire des cycles de vibration que l'on peut bien évidemment régler. Il faut mettre une solution dans notre de l'OPS pour éviter le contact direct disque et échantillon donc les rayures. Il faut souvent plusieurs heures pour obtenir une surface bien polie.

E.2.1. Technique d'amincissement des lames minces

Le Tenupol Stuers est un appareil d'amincissement électrolytique utilisé pour faire des trous à bord minces dans les échantillons destinés aux observations MET. Cette

E. Technique d'élaboration et de caractérisation

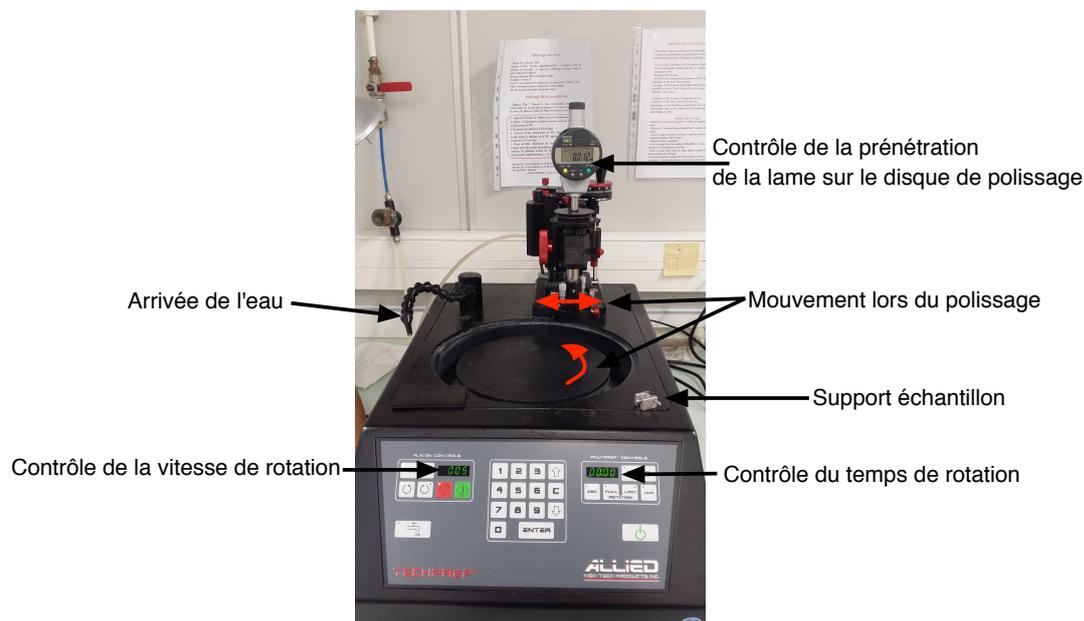


Figure E.11.: Machine de polissage automatique.



Figure E.12.: Vibromètre utilisé pour le polissage miroir de nos échantillons.

technique consiste à placer la lame sur le support (en gris sur la photo) et insérer le tout dans l'enceinte en noir (voir photo E.13). La solution électrolytique est dans le bac. Il y a plusieurs paramètres réglables via l'écran de contrôle : la tension, la température et la vitesse du jet. Après avoir fait ces réglages, nous lançons le processus d'attaque électrochimique des deux cotés de l'échantillon et qui va percer la lame en seulement quelques secondes. Un polissage électrolytique réussi est tel que la lame est bien polie aux alentours du trou par la solution, mais également que le trou est de très petite taille, unique (pas de structure en passoire) et est plus ou moins bien centré. Pour nos amincissement, nous avons testé plusieurs solution et plusieurs conditions de polissage. Nous avons finalement trouvé comme conditions idéales une température de -30° sous une tension de 35V avec une solution de 10%

E.3. Techniques de caractérisation

d'acide perchlorique et 90% de méthanol. Une autre technique d'amincissement,



Figure E.13.: Tenupol Struers utilisé pour faire un trou mince pour observation au microscope électronique.

complémentaire du Tenupol, est d'utiliser le PIPS Gatan (Precision Ion Polishing System de la figure E.14). Cette technique consiste à faire un bombardement d'ions argon sur l'échantillon jusqu'à l'obtention d'un petit trou. Nous fixons la lame mince pour ensuite la placer dans la chambre. Après avoir effectué le vide, nous réglons la tension souhaitée, pour nous 4 KeV, la vitesse de rotation et les angles du faisceau, pour nous $\pm 6^\circ$ à l'aide des boutons de réglage indiqués en noir sur la figure E.14. La lame est contrôlée par une loupe binoculaire connectée à un écran. Le bombardement peut être très rapide ou très long selon l'épaisseur initiale de la lame. Il convient de stopper le processus immédiatement après que la lame est percée, faute de quoi on perd très rapidement toute la zone mince de l'échantillon.

Il est toujours utile de faire un nettoyage de surface des lames minces avant l'observation au MET. Pour ce faire, nous utilisons un plasma cleaner voir photo E.15 qui permet de nettoyer en quelques minutes les surfaces des échantillons, en particulier faire disparaître les traces de graisses et d'hydrocarbures, via un plasma de gaz inerte.

E.3. Techniques de caractérisation

E.3.1. Diffraction aux rayons X

Dans un diffractomètre de poudre, l'ensemble capteur-goniomètre effectue des rotations synchronisées : le goniomètre tourne d'un angle θ et le capteur d'un angle 2θ

E. Technique d'élaboration et de caractérisation

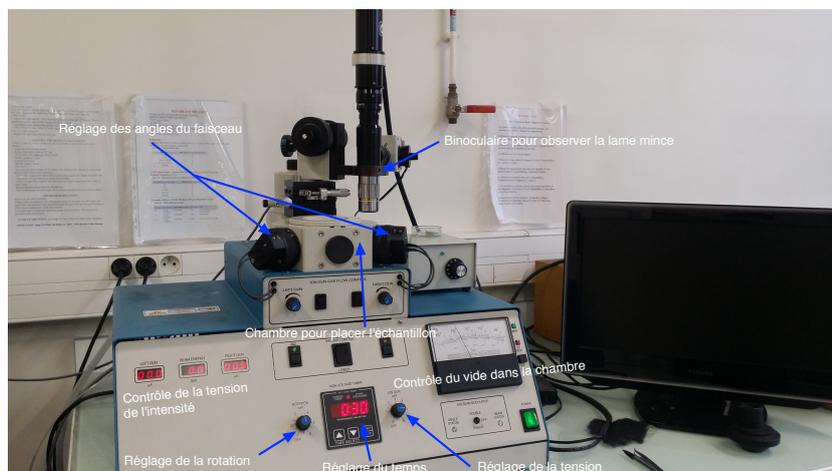


Figure E.14.: L'appareil PIPS Gatan d'amincissement ionique pour lames minces de microscopie électronique en transmission.



Figure E.15.: Plasma cleaner pour nettoyer la surface des lames minces

afin de respecter la condition de diffraction donnée par la loi de Bragg $2d \sin(\theta) = n\lambda$, où d est la distance entre plans réticulaires, θ , le demi-angle de diffraction, n est un entier et λ la longueur d'onde du rayonnement incident.

Nous avons utilisé un diffractomètre Xpert Pro Panatycal ayant une cathode au Co ($\lambda = 1.789\text{nm}$) à l'ICMPE pour faire la diffraction des rayons X sur poudres de nos échantillons voir figure E.16.

E.3.2. Microscopie optique

Le microscope optique, nous permet de voir la surface de l'échantillon avec des grossissements pouvant aller confortablement jusqu'à 100X (voir photo E.17). Nous avons fait des observations au microscope optique Zeiss AXI0 dans le but de suivre l'état de la surface de la lame au cours du polissage. Nous avons pu observer en lumière polarisée les 10 variantes de la macule dans le NiZr de la DLR.



Figure E.16.: Diffractomètre Xpert Pro Panalytical utilisé pour faire la DRX sur nos échantillons



Figure E.17.: Microscope optique pour observer la surface des échantillons à l'échelle de quelques dizaines microns

E.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) forme une image de la surface de l'échantillon par balayage progressif d'une sonde alors que, le microscope optique donne une image globale et instantanée de l'échantillon. Le MEB est basé sur le principe des interactions électrons-matière et fournit une image à l'échelle du micron de la surface de nos alliages (voir figure E.20).

Le MEB possède un canon à électrons dont l'émetteur est un filament de tungstène chauffé par un courant.

Le principe des mesures est le suivant : un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à analyser. L'échantillon, en retour, émet des particules, électrons

E. Technique d'élaboration et de caractérisation

rétrodiffusés, secondaires, émissions visibles, U-V et rayons X qui donnent chacune lieu à un signal qui est analysé par un détecteur particulier et renseigne sur les propriétés physico-chimiques de l'échantillon (voir figure E.19).

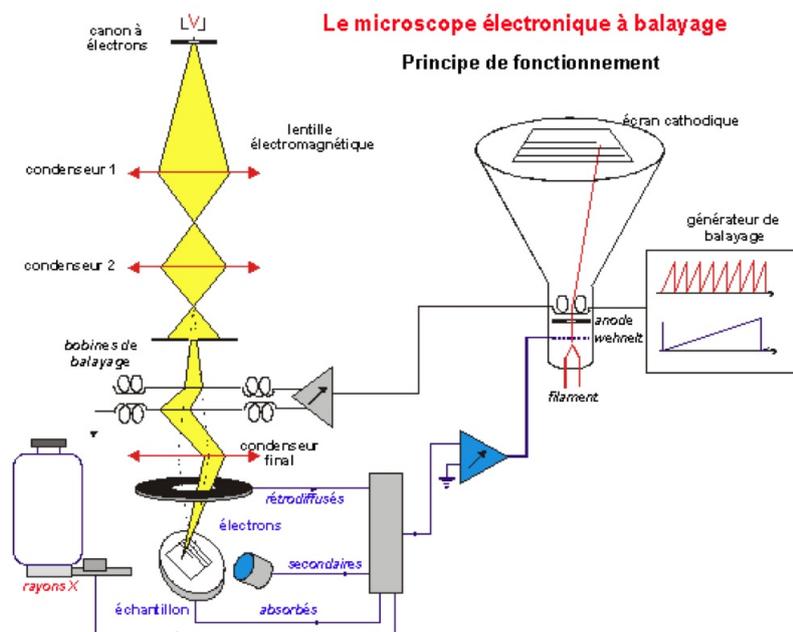


Figure E.18.: Principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage

Microscope électronique à balayage Zeiss Leo 1530 équipé d'un détecteur EBSD au laboratoire de métallurgie structurale à l'ENSCP utilisé pour faire nos clichés EBSD. Le microscope est équipé de de 2 détecteurs d'électrons secondaires et un détecteur d'électrons rétrodiffusés rétractable.

E.3.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

Dans la microscopie électronique à transmission (MET) conventionnelle (voir figure ??), un filament, ordinairement en tungstène ou en LaB_6 , est chauffé à haute température par effet Joule. Le système complet est sous vide pour permettre aux électrons de circuler sans interaction avec les particules de l'enceinte. Le faisceau d'électron est accéléré par une électrode (anode) sous une tension usuellement de



Figure E.19.: Microscope électronique à balayage Zeiss Leo 1530 équipé d'un détecteur EBSD au laboratoire de métallurgie structurale à l'ENSCP utilisé pour faire nos clichés EBSD

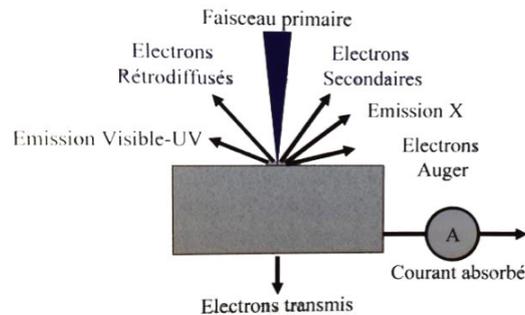


Figure E.20.: Le faisceau d'électron interagit avec l'échantillon et produit plusieurs rayonnements d'électrons et d'onde électromagnétiques. Plusieurs capteurs sont mis en place sur le MEB pour analyser ces rayonnements. Par exemple, les électrons secondaires (SE) renseignent sur la topographie de l'alliage, les électrons rétrodiffusés (BSE) permettent d'obtenir des images en contraste chimique et permettent de mettre en évidence l'orientation des grains (EBSD). On peut aussi faire une analyse chimique locale des éléments présents (EDS) en examinant le spectre en énergie du rayonnement X émis.

100 ou 200 kV. Puis, grâce à un système de plusieurs lentilles condenseur le faisceau est focalisé vers l'échantillon. A sa sortie, le faisceau traverse une lentille objectif et l'image ou la diffraction est projetée sur un écran phosphorescent qui transforme l'intensité électronique en image optique. Les lentilles sont un assemblages de bobines qui produisent un champ électromagnétique lors du passage d'un courant électrique ce qui permet de faire converger ou diverger le faisceau.

L'inconvénient du MET est que les échantillons doivent être de très petites taille et transparents aux électrons. Pour y effectuer une observation, les échantillons subissent une préparation d'amincissement par broyage, dissolution chimique ou par bom-

E. Technique d'élaboration et de caractérisation

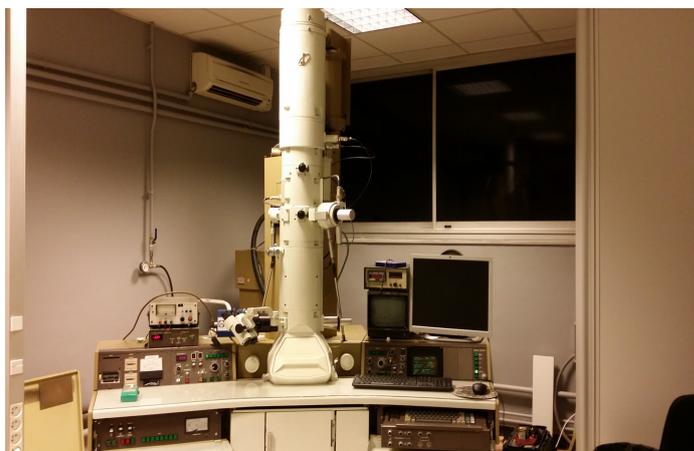


Figure E.21.: *Microscope électronique à transmission Jeol 2000 à l'ICMPE utilisé pour faire les observations des morphologies de nos alliages.*

bardement ionique. Pour la dissolution chimique, l'échantillon est placé dans un bain d'acide et d'alcool, en général maintenu à basse température vers $-30/-40^{\circ}\text{C}$. Pour le bombardement ionique, on place l'échantillon dans un support isolant seul la partie au centre est exposé au bombardement. On réalise par ce bombardement un trou à bord mince, donc transparent aux électrons pour analyse au MET.

En mode haute résolution, le cristal est orienté de façon à amener plusieurs familles de plan réticulaires en condition de diffraction. Cela revient à amener un axe de zone d'indice faible parallèle au faisceau incident. Le contraste de l'image résulte des interférences entre les différents faisceaux (diffractés + transmis) et dépend de l'épaisseur de l'échantillon, de la défocalisation et des aberrations du microscope. L'interprétation de l'image (positionnement des colonnes atomiques sur l'image) nécessite de connaître l'ensemble de ces paramètres et le recours à la simulation. La résolution du microscope est grandement améliorée grâce au correcteur d'aberrations sphériques permettant ainsi de séparer sur l'image des colonnes atomiques distantes de seulement un angström.

Pour ce qui est de la microscopie électronique en transmission à balayage en mode HAADF, l'image est construite par le balayage d'une sonde électronique de très faible diamètre ($< 1\text{\AA}$) sur l'échantillon. Le contraste de l'image résulte de la collection, par un détecteur annulaire, des électrons diffusés aux grands angles par les colonnes atomiques (voir figure E.22). L'intensité diffusée dans ce cas dépend essentiellement du numéro atomique moyen de la colonne atomique (Z-contrast) ce qui autorise une lecture directe de l'image par rapport à la structure cristalline projetée. La photo E.23 correspond au microscope électronique en transmission à balayage FEI Titan Themis 200 au laboratoire des nanosciences et nanostructures (C2N) utilisé pour faire nos observations HAADF sur nos alliages NiZr. Ce microscope a un canon

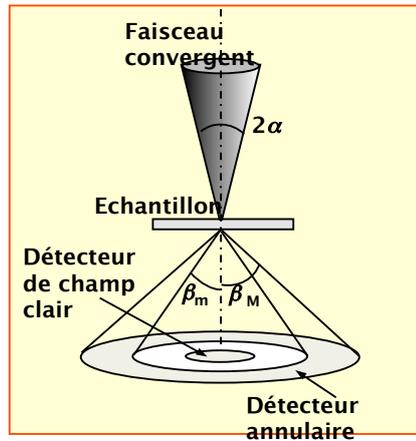


Figure E.22.: Schéma de fonctionnement de la microscopie électronique à transmission à balayage (STEM-HAADF) image prise de la présentation de Esnouf Claude INSA Lyon

XFEG fonctionnant 80-200 keV équipé d'un C_s sonde (STEM) avec un correcteur C_s (résolution de 80 pm) possédant plusieurs modes d'imageries STEM, BF, ABF, HAADF et ayant une caméra CMOS CETA 4kx4k.

E. Technique d'élaboration et de caractérisation

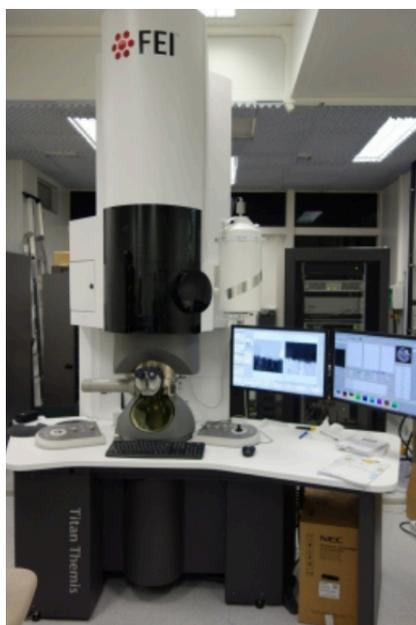


Figure E.23.: *Microscope FEI Titan au laboratoire des nanosciences et nanostructures (C2N) utilisé pour faire de la HAADF.*

F. La phase NiZr monoclinique

Comme défini dans le diagramme de phase, le système (Ni,Zr) est supposé présenter à température ambiante une structure unique de type CrB à la composition Ni₅₀Zr₅₀ représentée sur la figure 5.2. Nous avons montré toutefois que, comme dans le cas des études faites par Bendersky et al. sur le PdZr, une transition apparaît à basse température vers 200°C caractérisée par une surstructure monoclinique de groupe spatial C1m1 défini sur la figure F.1.

F.1. La transformation monoclinique

Nous adoptons le changement de maille proposé par Bendersky et al. pour l'alliage PdZr et qui marche parfaitement dans le cas ici de NiZr. La maille monoclinique est une surstructure de la maille orthorhombique comme montrée sur la figure F.1.

Dans l'espace réciproque, les relations sont données par :

$$\begin{cases} a_M^* &= \frac{1}{2}(a_O^* + b_O^*) \\ b_M^* &= \frac{c_O^*}{2} \\ c_M^* &= 2b_O^* \end{cases} \quad \begin{cases} a_O^* &= 2a_M^* - \frac{c_M^*}{2} \\ b_O^* &= 2c_M^* \\ c_O^* &= 2b_M^* \end{cases}$$

Donnant les relations suivantes entre les différents indices :

$$\begin{cases} h &= \frac{H}{2} \\ k &= \frac{H}{2} - 2L \\ \ell &= \frac{K}{2} \end{cases} \quad \begin{cases} H &= 2h \\ K &= 2\ell \\ L &= \frac{1}{2}(h - k) \end{cases}$$

Les indices de réseau sont donnés par la valeur absolue du déterminant des relations entre les mailles unitaires :

$$i_{C(2A_O, 2C_O, -1/2(A_O+B_O))/C(A_O, B_O, C_O)} = \det \begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{vmatrix} = 2$$

Conduisant à la décomposition de l'orbite de translation (exprimée sur la base *Cmcm*) comme suit :

$$C(A_O, B_O, C_O) = \{(1|000) + (1|001)\} \times C(2A_O, 2C_O, -1/2(A_O + B_O))$$

F. La phase NiZr monoclinique

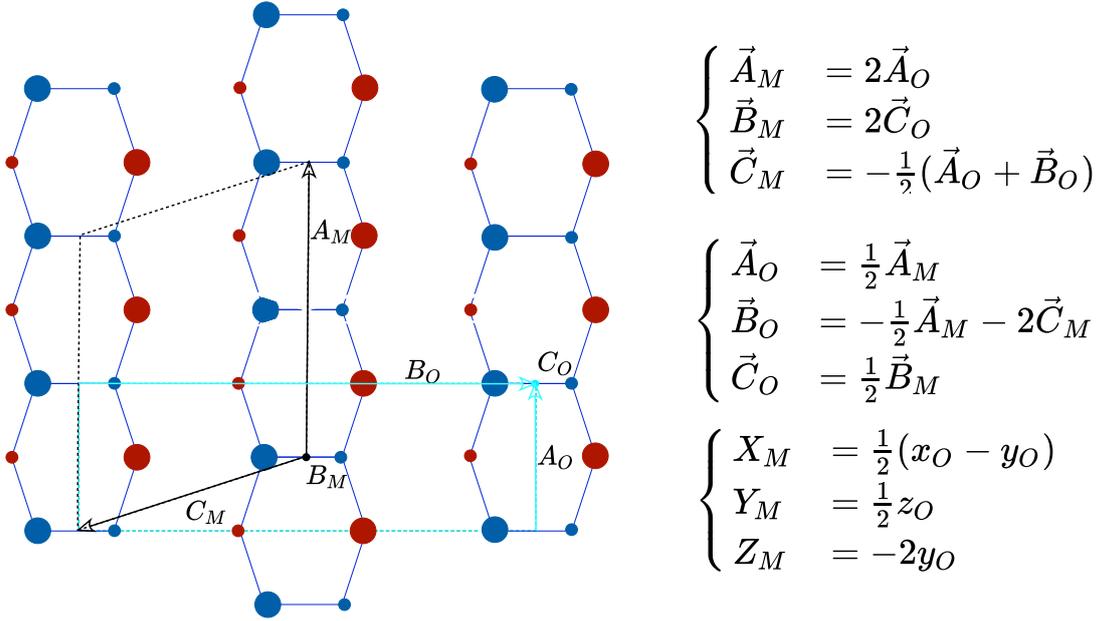


Figure F.1.: Définition de la structure monoclinique $C1m1(A_M, B_M, C_M$, en noir) en $Cmcm$ orthorhombique (A_O, B_O, C_O , en turquoise) dans son plan $[001]$ et les transformations correspondantes des vecteurs et coordonnées des mailles unitaires (voir Bendersky et al.).

et la décomposition du groupe de points :

$$m_x m_y m_z = (1 + m_x + m_y + 2z) m_z$$

De sorte que la décomposition complète de coset de base pour cette transformation écrit :

$$\begin{aligned} Cmcm(A_O, B_O, C_O) &= \{(1|000) + (1|001)\} \\ &\times \{(1|000) + (m_x|000) + (m_y|00\frac{1}{2}) + (2z|00\frac{1}{2})\} \\ &\times C1m1(2A_O, 2C_O, -1/2(A_O + B_O)) \end{aligned}$$

Cela montre que, dans la phase monoclinique, nous devrions observer quatre types de variantes d'orientation par rapport à deux types de variantes de translations, soit huit variantes. Tous partagent un même réseau réciproque pour même k . Cela explique la complexité rare des défauts planaires observés par MET par rapport à la simplicité relative des diagrammes de diffraction. Initialement décrit par la position de Wyckoff $4c$: $0, y, \frac{1}{4}$ et $0, \bar{y}, \frac{3}{4}$, pour chaque atome de Ni et Zr, la structure en $C1m1$ est décrite avec les nouvelles positions de Wyckoff :

$$x_M = \frac{1}{2}(x_O - y_O), \quad y_M = \frac{1}{2}z_O, \quad z_M = -2y_O.$$

F.1. La transformation monoclinique

Explicitement pour le cas présent $x_M = -y/2, y_M = 1/8, z_M = -2y$ afin que nous finissions avec la description de cristal en utilisant le modèle pour les deux atomes :

Dans notre cas de l'alliage NiZr, les valeurs de X_M et z_M sont les suivants : $x_{Zr} = 0.18045, z_{Zr} = 0.7218, x_{Ni} = 0.04085, z_{Ni} = 0.1634$ (et, bien sûr, $\beta = 1$ pour la structure $Cmcm$)

$$\begin{aligned} w_1 &= -x_M & 0 & -z_M \\ w_2 &= x_M & \beta/4 & z_M \\ (w'_2 &= x_M & -\beta/4 & z_M) \\ w_4 &= -x_M & 1/2 & -z_M \end{aligned}$$

Où nous faisons une translation de l'origine pour $C1m1$ le long de l'axe b de $1/8$ pour le choisir sur le miroir pur perpendiculaire à l'axe b (l'axe c de la structure $Cmcm$). Avec β qui est égal à 1 dans la structure orthorhombique $Cmcm$, mais peut prendre n'importe quelle valeur en $C1m1$. La facture de structure (ou l'amplitude de diffraction) exprimée dans le réseau réciproque de la structure monoclinique $F(h, k, \ell)$ est facilement calculée. Posons $\alpha(x, z) = 2\pi(hx + \ell z)$:

$$F(h, k, \ell) \propto (e^{-i\alpha(x,z)}(1 + e^{i\pi k}) + e^{i\alpha(x,z)}(e^{-i\frac{\pi}{2}\beta k} + e^{i\frac{\pi}{2}\beta k}))(1 + e^{i\pi(h+k)})$$

soit :

$$F(h, k, \ell) = e^{-i\alpha(x,z)}(1 + e^{i\pi k}) + 2e^{i\alpha(x,z)} \cos \frac{\pi}{2}\beta k \quad \text{avec } h + k = 2n$$

Le premier terme disparaît pour k impair et le second disparaît pour k et $\beta = 1$ (dans la structure $Cmcm$). Ces extinctions sont indépendantes de la valeur de $\alpha(x, z)$. Cela signifie que la structure monoclinique est la dérivation de la structure de type Cr-B où $\beta \neq 1$, dont les atomes sont engendrés par w_2 et w'_2 sont (légèrement) déplacés le long de la direction y de la phase monoclinique, (la direction z de la structure de type Cr-B).

En résumé, le cas $\beta = 1$ engendre le diagramme de diffraction correspondant à la structure standard Cr-B $Cmcm$ alors que $\beta \neq 1$ engendre la diffraction correspondant à la structure déformée monoclinique avec des atomes de Ni (Zr) (légèrement) déplacé le long de la direction z de la structure Cr-B. Pour l'aspect métallurgique, il est hautement plausible que la phase monoclinique soit à basse température par rapport à la structure de type Cr-B (haute et moyenne température) dans une transition qui soit le plus susceptible d'être displacive (un shuffle de certains atomes le long de la direction z).

Il n'y aura essentiellement aucune différence dans les images HREM des deux structures simulé avec le logiciel "crystal" de Denis Gratias, si elles sont observées le long de la direction $[001]$ (toutes les directions sont données en $Cmcm$) et très peu sur $[1\bar{1}0]$ direction qui montre un maximum de points de superstructure comme montré sur la figure F.4.

En microscopie électronique standard, les extinctions d'un défaut ($\alpha|\tau$) sont obtenues pour les réflexions q telles que :

$$\alpha q = q \quad q \cdot \tau \in \mathbb{Z} \quad (\text{F.1})$$

F. La phase NiZr monoclinique

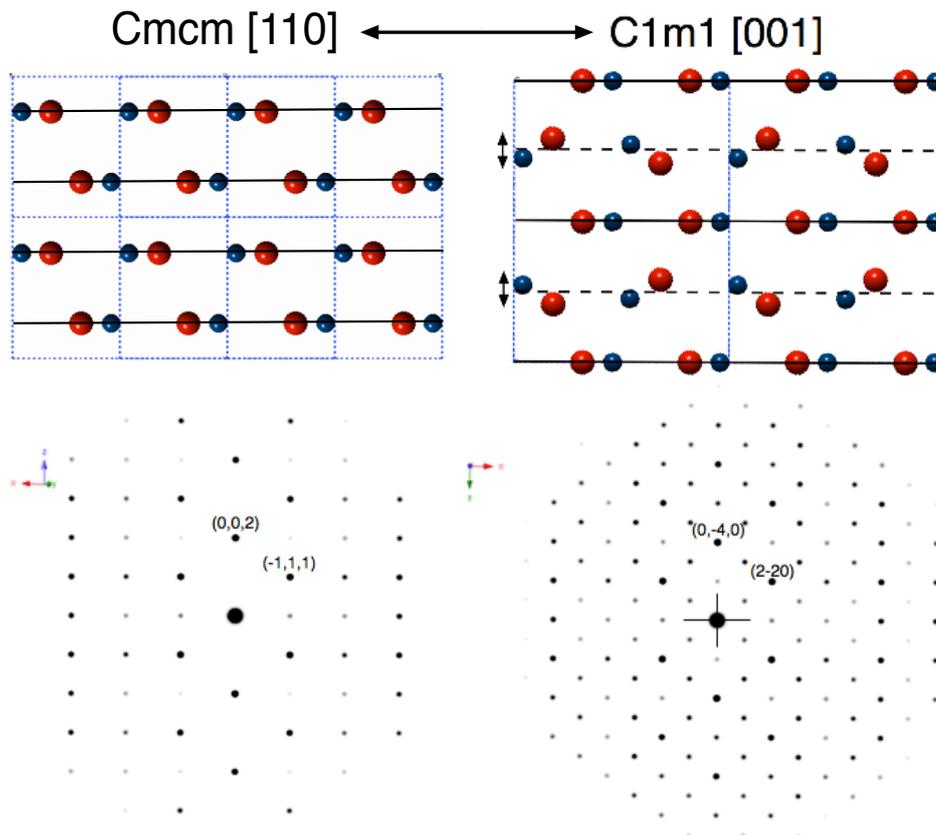


Figure F.2.: Ni sont en bleu et Zr en rouge. Dans la phase monoclinique, les atomes situés sur le miroir glisse peuvent s'éloigner librement du plan miroir: la plus petite différence entre les deux structures consiste à déplacer perpendiculairement ces atomes vers le miroir.

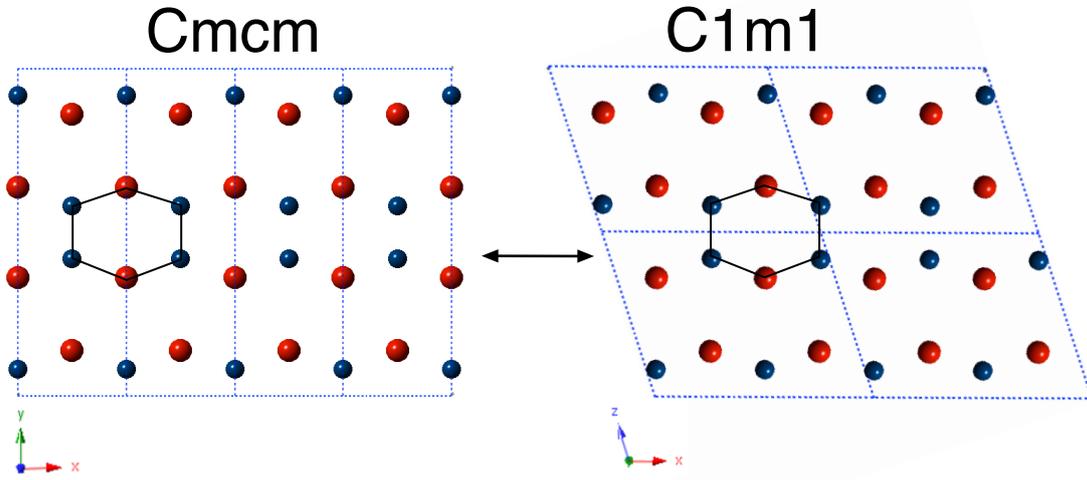


Figure F.3.: Comparaison entre les deux structures: la phase monoclinique comporte des atomes en bleu foncé (Ni) et rouge (Zr) décalés le long de la direction z de la structure $Cmcm$.

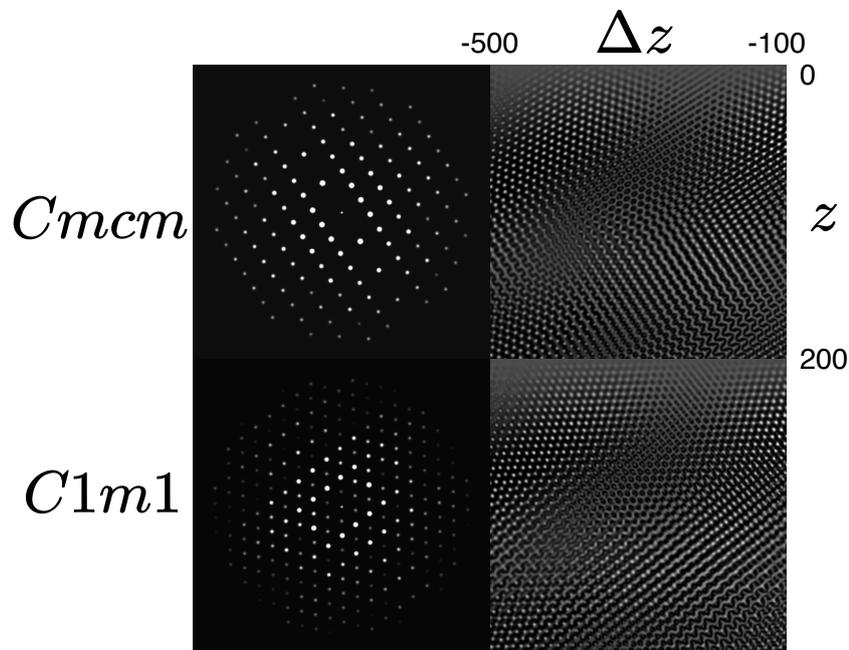


Figure F.4.: Comparaison entre les deux structures par des simulations HREM.

F. La phase NiZr monoclinique

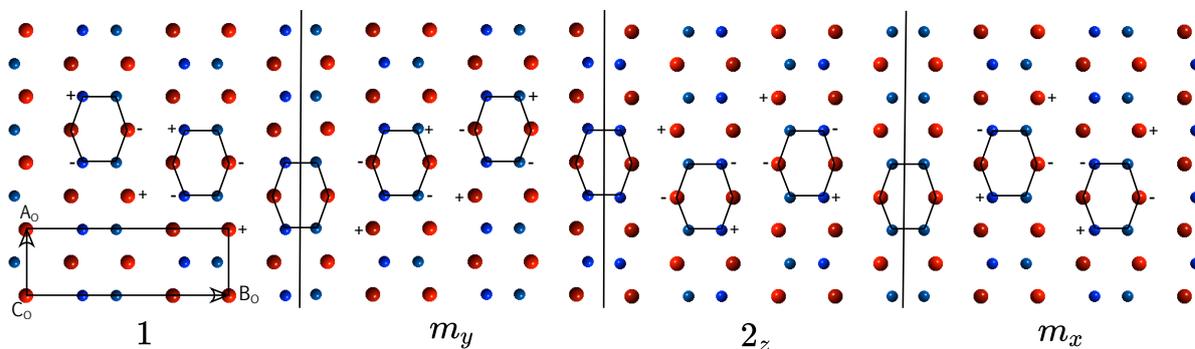


Figure F.5.: Les quatre variantes d'orientation (indépendamment de la translation $[001] - z$).

Ceci s'applique pour les points individuels dans l'approximation cinématique, et pour l'ensemble du plan de diffraction dans des conditions dynamiques. Quoiqu'il en soit, il devrait y avoir des différences importantes entre les images DF pour observer les défauts. Ceux-ci sont dessinés dans $[001]$ sur figure F.5. Les réflexions à choisir pour avoir les contrastes minimaux doivent satisfaire aux équations F.1.