

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER-GRENOBLE 1
SCIENCES & GÉOGRAPHIE

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 18 décembre 1998 par

Franck GIROUD

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER

Discipline : Physique

**ÉLABORATION ET ÉTUDES DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DE
COUCHES MINCES QUASICRISTALLINES AlCuFe**

Commission d'examen:

Président:	M. M. VALLADE	
examineurs:	Mme C. BERGMAN	rapporteur
	M. B. PANNETIER	rapporteur
	M. D. SHECHTMAN	
	M. Th. GRENET	
	Mme C. BERGER	

Thèse préparée au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides
(CNRS Grenoble)

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides du CNRS de Grenoble dirigé par Jean-Louis Tholence, Directeur de recherche au CNRS.

Sa direction a été assurée conjointement par Claire Berger (Chargée de recherche au CNRS) et Thierry Grenet (Chargé de recherche au CNRS). Je tiens à les remercier pour avoir su, chacun à leur manière, me faire partager leurs compétences scientifiques. Leur disponibilité quasi-permanente ainsi que leurs qualités pédagogiques m'ont permis de bénéficier d'un encadrement de haute qualité. Leurs qualités humaines ont enfin contribué à rendre ces trois années très agréables, y compris dans les derniers instants toujours difficiles.

Je remercie Marcel Vallade (Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble I) d'avoir accepté avec une grande gentillesse de présider le jury de ma thèse. Mes remerciements vont également à Claire Bergman (Chargée de recherche au CNRS) et Bernard Pannetier (Directeur de recherche au CNRS), rapporteurs, pour leurs commentaires détaillés et leurs remarques judicieuses. Enfin, je remercie tout particulièrement Dan Shechtman d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse, avec une simplicité à la mesure de son expérience dans le domaine des Quasicristaux.

Je n'oublie pas les autres membres de l'équipe Quasicristaux (et ceux qui en ont temporairement fait partie) : Thomas Schaub, Julien Delahaye, Didier Mayou, Joel Chevrier, Claire Gignoux, Guy Trambly, Stephan Roche. Je les remercie vivement pour les discussions toujours intéressantes que nous avons eues, ainsi que pour l'excellente ambiance de travail qu'ils ont su ménager.

Je tiens à remercier particulièrement Guy Fourcaudot et Jean-Claude Grieco pour la patience qu'ils ont bien voulu m'accorder lorsque des problèmes techniques voyaient le jour...Et les jours ont été nombreux !

Cette thèse a également reçu l'appui de nombreuses collaborations, toujours avec la plus grande gentillesse. Aussi j'exprime ma gratitude à :

- L'équipe du Professeur Peter B. Barna du RITP-HAS de Budapest, et notamment Zsolt Radi, pour les études de microscopie électronique en transmission.*
- Jean-Luc Joulaud et Maria Capitan pour leur aide précieuse lors des expériences à l'ESRF de Grenoble.*
- Annick Quivy et Yvonne Calvayrac du CECM-CNRS de Vitry pour les mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante, et les discussions très enrichissantes que nous avons eues.*
- Michel Brunel et Gaetant Patrat du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble, pour les mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante.*
- Marc Audier du LMGP de Grenoble pour ses études de microscopie électronique en transmission.*

Je remercie également tous les membres du Laboratoire pour leurs encouragements, et plus particulièrement Bernard Maire-Amiot et William Del Net pour leur disponibilité et leurs compétences en électronique et informatique dont j'ai abondamment abusé.

Je pense également à mes collègues thésards : Anne, les 2 Christophes, Fabrice, Isabelle, Jean-Manu, Lionel, Pierre, Sylvie, Udo, et ceux que j'oublie...Je les remercie pour leur constante bonne humeur.

Je ne saurais terminer sans saluer la bande des moutons (ma deuxième famille) : Martin, Stéphane et Karine, Fred et Fabienne, Cathy et Fred, Marcus, Michael et Isa, Walter et Nathalie, avec qui j'ai vécu de merveilleux moments.

Je pense enfin à ma famille qui m'a toujours apporté son soutien durant toutes ces années. En particulier mes parents qui m'ont toujours montré leur confiance. Je n'oublie pas ma petite soeur pour nos longues discussions sur tout et n'importe quoi (et ses précieux conseils en méca Q!).

*à Sophie,
à Chloé.*

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
I - LES QUASICRISTAUX - PRÉSENTATION	5
1 Alliages et phases quasicristallines	6
2 Quasipériodicité et environnements locaux (espace réel et réciproque)	8
2 - 1 Modélisation structurale	8
2 - 2 Quasipériodicité à une dimension	9
2 - 3 Pavages quasipériodiques en dimension > 1	12
2 - 4 Le quasicristal vu comme un presque cristal	16
2 - 5 Cristallographie étendue aux quasicristaux	17
3 Des Propriétés physiques étonnantes	19
3 - 1 Propriétés électroniques	19
3 - 2 Applications potentielles des quasicristaux	26
II - ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES DE QUASICRISTAUX.	33
1 Revue bibliographique.	33
2 Dépôt séquentiel et diffusion réactive	38
2 - 1 Présentation et développements du bâti d'évaporation	38
2 - 2 Traitement thermique des multicouches	46

3	Caractérisation microstructurale	48
3 - 1	Microstructure par AFM et MET	48
3 - 1 - 1	Microscopie à force atomique	48
3 - 1 - 2	Microscopie électronique en transmission	51
3 - 2	Diffraction des rayons X	55
4	Propriétés de transport	57
4 - 1	Techniques expérimentales de mesure	57
4 - 2	Mesures	59
5	Conclusion	61

III - ÉTUDE DES CHEMINS RÉACTIONNELS ET OBTENTION DE LA PHASE ICOSAÉDRIQUE

1	Problématique	65
2	Diffraction de rayons X in-situ	71
2 - 1	Les alliages binaires du système Al-Cu-Fe	71
2 - 1 - 1	Al-Fe	71
2 - 1 - 2	Al-Cu	73
2 - 1 - 3	Fe-Cu	75
2 - 2	Diagramme de phases ternaires AlCuFe	76
2 - 3	Étude par diffraction X des réactions lors du traitement thermique	78
2 - 3 - 1	Échantillons étudiés	81
2 - 3 - 2	Résultats expérimentaux	82
2 - 4	Discussion	88
3	Conclusion	99

IV - OBTENTION DE COUCHES TRÈS MINCES : À LA RECHERCHE D'UN RÉGIME À 2 DIMENSIONS DANS LE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE **103**

1 Préparation et caractérisation	103
1 - 1 Microstructure	103
1 - 1 - 1 Dépôt de couches minces	104
1 - 1 - 2 Effet d'une couche d'encapsulation	108
1 - 2 Caractérisation structurale	112
1 - 3 Mesures de conductivités électriques	115
2 Transport et effet d'interférences quantiques	118
2 - 1 Effet d'interférences quantiques : régime à trois dimensions	118
2 - 1 - 1 Localisation faible	119
2 - 1 - 2 Effets d'interaction électron-électron	123
2 - 1 - 3 Dépendance en température de la conductivité (3D)	123
2 - 1 - 4 Dépendance en champ magnétique de la conductivité (3D)	123
2 - 2 Effet d'interférences quantiques : régime à deux dimensions	128
2 - 2 - 1 Dépendance en température de la conductivité (2D)	128
2 - 2 - 2 Dépendance en champ magnétique de la conductivité (2D)	128
2 - 3 Paramètres et longueurs caractéristiques	130
2 - 3 - 1 Longueur de diffusion inélastique	131
2 - 3 - 2 Longueur de diffusion magnétique	132
2 - 3 - 3 Longueur de diffusion thermique	133
2 - 4 Résultats expérimentaux	134
2 - 4 - 1 Conductivité $\delta\sigma(T)$	134
2 - 4 - 2 Magnétoconductivité jusqu'à 8T	136
2 - 4 - 3 Effet de l'orientation du champ magnétique sur la magnétoconductivité	139
2 - 5 Discussion	142
2 - 5 - 1 Dépendance en température de la conductivité (2D)	142
2 - 5 - 2 Dépendance en champ magnétique de la conductivité	143
3 Discussion générale	149

CONCLUSION GÉNÉRALE **155**

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les alliages quasicristallins découverts en 1984 ont mis en évidence un ordre atomique jusque là inédit. Leur structure quasipériodique ordonnée mais non périodique possède des symétries inexistantes en cristallographie classique (axes d'ordre cinq pour les phases icosaoédriques par exemple).

La phase icosaoédrique i-AlCuFe, découverte en 1987 est thermodynamiquement stable, ce qui a permis pour la première fois d'élaborer des échantillons de phase icosaoédrique pure et de très grande qualité structurale. De nombreuses études se sont alors développées. Elles concernent en premier lieu la structure atomique de cette phase qui peut être décrite à un très haut degré de précision par des modèles atomiques quasipériodiques. Les conditions de stabilité de la phase icosaoédrique et des phases cristallines environnantes (phases approximantes notamment) ont pu être précisées (le diagramme de phases s'est révélé en effet très complexe). D'autre part, les propriétés physiques et, pour ce qui nous concerne, les propriétés électroniques de la phase icosaoédrique AlCuFe ont également fait l'objet de nombreuses recherches mettant en évidence de fortes valeurs de résistivité électrique et des dépendances en température inverses de celles attendues pour un alliage constitué uniquement de métaux dont près de 70% d'aluminium.

L'élaboration de cette phase sous forme de couches minces d'épaisseur submicronique n'a été obtenue qu'en 1994 par T. Klein et O. Symko [1 *Klein*], et ce travail était encore le seul publié lorsque notre sujet de recherche a débuté en 1995. Les films minces ouvrent un champ d'expériences nouvelles sur les quasicristaux, telles que la fabrication de multicouches, par exemple pour des études de spectroscopie tunnel en jonctions planaires, telles que l'étude des constantes optiques (par des mesures en réflexion et transmission), ou des mesures liées à la dimensionalité, aux effets mésoscopiques ...

L'objet de cette thèse est l'élaboration de couches minces de la phase quasicristalline AlCuFe par évaporation séquentielle et traitements thermiques de multicouches, la caractérisation des films ainsi obtenus, afin d'en cerner les mécanismes de formation, et d'étudier les propriétés électroniques. Le manuscrit est divisé en quatre parties.

Le chapitre I présentera un aperçu des caractéristiques principales des quasicristaux. Nous commencerons par un bref rappel historique comprenant une présentation des alliages où les différentes phases quasicristallines ont été découvertes. Nous aborderons ensuite la notion de quasipériodicité en exposant les bases des modèles structuraux. Nous résumerons enfin les propriétés physiques singulières de ces matériaux en insistant sur les propriétés électroniques, qui ont motivé notre étude.

Le chapitre II sera consacré à l'élaboration et à la caractérisation de couches de quelques milliers d'angström de l'alliage quasicristallin AlCuFe. Après une revue des méthodes d'élaboration utilisées dans la littérature pour réaliser des couches minces de quasicristaux, nous exposerons la technique que nous avons choisie et détaillerons nos conditions de dépôts : pour former l'alliage quasicristallin, nous procédons par interdiffusion réactive des éléments purs déposés séquentiellement. Nous présenterons la microstructure caractéristique de nos échantillons par des études en microscopie électronique en transmission (MET) et microscopie à force atomique (AFM). La caractérisation structurale sera faite par diffraction des rayons X (XRD). Cette étape de caractérisation est cruciale car les mesures physiques nécessitent une bonne connaissance des couches quasicristallines afin de bien discerner les effets intrinsèques au quasicristal de ceux qui pourraient être induits par la présence de phases parasites ou même par la microstructure des couches (taille de grains, continuité de la couche, rugosité de surface, homogénéité de l'épaisseur et de la composition chimique, ...). Nous présenterons enfin les mesures de résistivité électrique à basse température, qui attestent de la qualité des couches obtenues, par la similarité des comportements avec les phases icoaédriques massives.

L'étude des chemins réactionnels en température conduisant à la phase quasicristalline, en partant d'un dépôt multicouches d'éléments purs, sera conduite au chapitre III. En effet, si quelques études ont été menées pour des composés binaires métastables, aucune étude des mécanismes de formation de la phase quasicristalline n'a été abordée pour les phases quasicristallines ternaires stables. Nous verrons que notre méthode d'élaboration induit la formation en premier lieu d'alliages binaires puis d'alliages ternaires que nous avons pu identifier.

Enfin le chapitre IV sera consacré à l'étude des propriétés électroniques des films minces et à la recherche d'une transition vers un régime à deux dimensions dans les propriétés de transport. Pour cela, la morphologie des échantillons et la nature des phases présentes seront étudiées au moyen de AFM, MET et XRD pour des couches de très faible épaisseur (jusqu'à 125 angström). La motivation de l'étude vient de l'observation d'effets d'interférences quantiques dans les quasicristaux alors que ces théories avaient été initialement élaborées pour

comprendre les propriétés de transports de métaux désordonnés. Ces effets sont basés sur la présence de trajectoires électroniques en boucles fermées sur lesquelles la cohérence de phase de l'électron est préservée. A basse température, la taille de ces boucles est limitée dans une direction par l'épaisseur faible de la couche, ce qui change les dépendances de la conductivité en température et en champ magnétique et induit une anisotropie de la conductivité selon que le champ est parallèle ou perpendiculaire aux couches. L'observation de tels effets constitue un argument supplémentaire pour valider les effets d'interférences quantiques dans les phases quasicristallines.

- [1] T. Klein et O. G. Symko, *Appl. Phys. Lett.* **64** (4), 431-433 (1994).

CHAPITRE I

LES QUASICRISTAUX - PRÉSENTATION

CHAPITRE I

LES QUASICRISTAUX - PRESENTATION

C'est en 1982 que D. Shechtman [1 *Shechtman*] observait pour la première fois par diffraction (et à sa grande surprise *Figure I - 1*) un solide métallique ($\text{Al-Mn}_{14\text{at.}\%}$) présentant un ordre orientationnel à longue distance, mais possédant un groupe de symétrie ponctuel icosaédrique incompatible avec un réseau périodique. Les pics de diffraction observés étaient aussi fins que ceux de cristaux sans pouvoir être indexés par aucun réseau de Bravais.

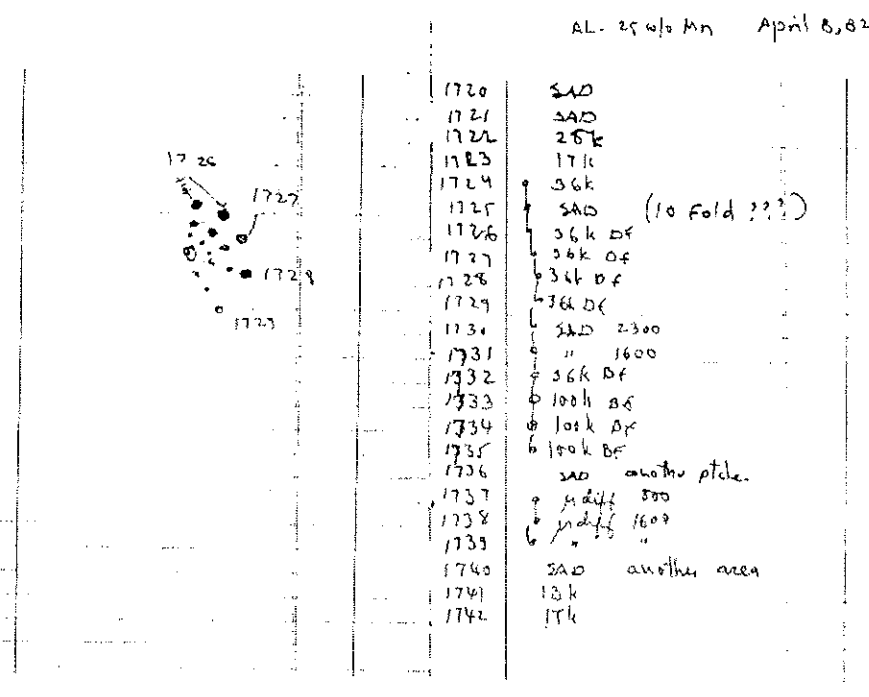


Figure I - 1 : le 8 avril 1982, "cahier de manip. de D. Shechtman"

1 ALLIAGES ET PHASES QUASICRISTALLINES

Depuis la découverte initiale, de nombreux autres alliages ordonnés présentant des symétries interdites par la cristallographie ont été mis à jour. Ces alliages peuvent être regroupés selon leur symétrie. On a essentiellement (*Figure I - 2*) :

- Les phases icosaédriques (notées i-) qui possèdent un ordre quasipériodique à trois dimensions et dont les clichés de diffraction présentent les symétries du groupe ponctuel de l'icosaèdre.
- Les phases décagonales qui sont constitués de plans quasipériodiques à symétrie 10 empilés périodiquement le long de l'axe de symétrie dix [2 *Bendersky*].

Signalons également l'existence d'autres phases présentant des symétries d'ordre 5 (phases pentagonales) par exemple dans AlCuFe [3 *Quiquandon*] ou GaMgZn [4 *Ohashi*], d'ordre 8 [5 *Wang*] et d'ordre 12 [6 *Ishimasa*, 7 *Chen*], ainsi que des phases quasipériodiques dans une dimension. [8 *He*].

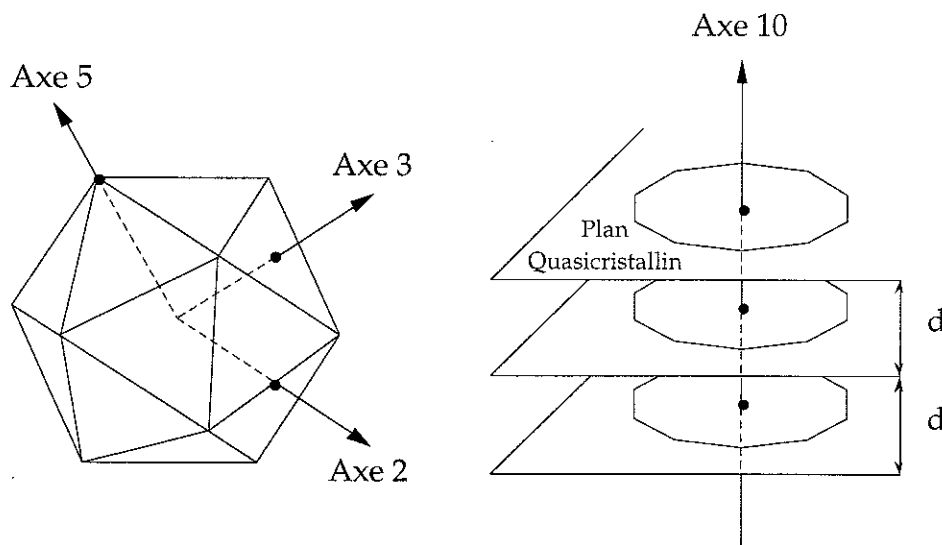


Figure I - 2 : Symétrie icosaédrique et décagonale

Les premières phases quasicristallines découvertes, élaborées par des techniques de solidification rapide, étaient métastables. C'est à dire que ces alliages n'appartiennent pas au diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique. Il s'agit majoritairement de composés d'aluminium allié à un ou plusieurs métaux de transition (MT) de composition proche de

$\text{Al}_{80}\text{-MT}_{20}$ avec par exemple $\text{MT} = \text{Co, Cr, Fe, Mo, Pd, Re}$ et des systèmes ternaires AlFeMn , AlCuCr . On peut également substituer à l'Al du Si ou Ge (AlCoSi , AlCrFeGe). Ces phases contiennent de nombreux défauts structuraux et des phases parasites dont il est impossible de se débarrasser complètement par traitement thermique, du fait de leur métastabilité. Les pics de diffraction sont alors assez larges et correspondent à des longueurs de cohérence de quelques centaines d'angström. De nombreux autres alliages quasicristallins icosaédriques tels que AlLiZn , AlMgCu , AlMgZn [9 *Suryanarayana*, 10 *Chen*] ou FeCu , FeMo , MnTi , NiV [9 *Suryanarayana*, 11 *Holzer*] ont d'autre part été découverts dans des alliages qui donnent des phases de Frank et Kasper [12 *Frank*, 13 *Frank*]. Ces derniers sont des phases cristallines qui comportent une grande proportion d'environnements atomiques locaux icosaédriques.

En 1986 ont été obtenues les premières phases quasicristallines stables icosaédriques dans les systèmes AlLiCu [14 *Saintfort*] et GaMgZn [15 *Tsai*] (notons qu'il s'agit de systèmes ternaires). Il est cette fois possible de les élaborer par des techniques conventionnelles de solidification lente. Cependant dans les monograins de taille centimétrique d' AlLiCu , on observe pour certaines réflexions des clichés de diffraction, un écart par rapport à leur position idéale calculée pour une symétrie icosaédrique parfaite. Des défauts structuraux subsistent donc dans ces phases.

En 1987, un nouveau système : AlCuMT ($\text{MT} = \text{Fe, Ru, Os}$) [15 *Tsai*], apparaît dans un domaine restreint de composition autour de $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{MT}_{12}$. Deux ans plus tard en 1989, la première phase quasicristalline icosaédrique stable parfaite (au sens d'une grande qualité cristalline) est obtenue dans AlCuFe . Ces échantillons sont élaborés par hypertrempe suivie d'un traitement thermique à 800°C [16 *Hiraga*, 17 *Calvayrac*, 18 *Guryan*]. Les clichés de diffraction obtenus correspondent aux positions attendues pour une symétrie icosaédrique et donnent des longueurs de cohérence d'environ $2000 \text{ \AA}$. Cependant l'élaboration de monograins reste très difficile. Ce n'est que très récemment que des monograins AlCuFe de taille millimétrique ont pu être élaborés [19 *Lograsso*].

C'est en 1990 qu'est découverte une autre famille : AlPdMT ($\text{MT} = \text{Mn, Re}$). Le système AlPdMn permet notamment d'obtenir des échantillons purs et de bonne qualité structurale à l'état brut de trempe. On obtient également avec cet alliage pour la première fois de gros monograins de taille centimétrique. Ils sont élaborés par des techniques de croissance lente (tirage Czochralski et Bridgman) [20 *Yokoyama*, 21 *Yokoyama*, 22 *de Boissieu*]. Notons également que ce système présente pour des compositions différentes une phase icosaédrique et une phase décagonale stables. La phase icosaédrique AlPdRe quant à elle a été étudiée assez

récemment et présente des propriétés physiques très particulières qui seront développées plus loin.

Notons enfin quelques phases icosaédriques contenant des terres rares ZnMgRE (RE = Dy, Er, Ho, Tb), obtenues depuis peu sous forme de monograins, ce qui permet l'étude des propriétés magnétiques spécifiques des terres rares dans cette structure (comportements magnétique des électrons localisés 4f dans une structure non périodique) [23 Charrier].

Il existe d'autre part des phases décagonales d'excellente qualité comme par exemple AlCuCo, AlCoNi, AlPdFe [24 Zhang, 25 Tsai, 26 Tsai], que l'on sait obtenir sous forme de monograins.

Phases approximantes

Les phases approximantes ont des structures cristallines, c'est à dire périodiques, dont les environnements atomiques locaux sont très proches de ceux des phases quasicristallines. On en trouve dans les alliages AlMnSi, AlCuFe, AlGaMgZn, AlCuRu, et AlPdMn. L'approximant rhomboédrique de la phase i-AlCuFe par exemple possède une maille élémentaire de côté $a=32$ angströms contenant près de 600 atomes. Les environnements atomiques locaux sont identiques à la phase icosaédrique sur plusieurs dizaines d'angströms. Ces phases sont très intéressantes dans la mesure où elles permettent de discriminer les influences respectives de l'environnement local et de la quasipériodicité.

2 QUASIPERIODICITE (ESPACE REEL ET RECIPROQUE)

2 - 1 Modélisation structurale

Peu après l'observation de Shechtman, différents modèles ont été développés afin d'expliquer la symétrie de ces clichés de diffraction. Nous allons dans la suite présenter les quatre modèles qui ont été évoqués.

Le premier modèle historiquement proposé par Shechtman et *coll.* est celui du verre icosaédrique. Il s'agissait de représenter la structure comme un empilement désordonné de petits amas de symétrie icosaédrique ayant un ordre orientationnel à longue distance (sans

périodicité en translation). Les simulations numériques de diffraction par cette structure ont donné des résultats assez proches des observations expérimentales avec cependant des raies relativement élargies par la présence du désordre. Ce modèle bien que représentatif des premières phases métastables s'est avéré inadapté aux phases quasicristallines stables parfaites présentant des raies de diffraction fines.

Le modèle de cristaux maclés quant à lui était basé sur l'idée d'un arrangement de cristaux périodiques par maclage induisant une symétrie de type icosaédrique. Cependant des études de microscopie électronique à haute résolution n'ont jamais pu mettre en évidence l'existence de ces macles. Notons que ce modèle s'est avéré décrire correctement la structure d'un monocristal (supposé décagonal) de la famille AlCuCoSi , mais seulement pour une composition très précise [27 *Fettweis*].

Le modèle quasipériodique part du constat qu'une structure possédant une transformée de Fourier discrète (taches ponctuelles des clichés de diffraction) n'est pas forcément périodique. Il suffit que cette structure obéisse à une condition moins stricte de "quasipériodicité" que nous allons détailler au paragraphe suivant. Elle peut alors posséder des symétries qui sont impossibles pour des arrangements périodiques. Ce modèle est celui qui représente le mieux les quasicristaux en permettant l'observation de symétries 5, 8, 12 [28 *Duneau*] normalement interdites dans les systèmes périodiques. La structure d'un quasicristal possède ainsi un ordre en translation quasipériodique allié à un ordre orientationnel à longue distance. Les modèles de structures quasipériodiques permettent de reproduire les données expérimentales de diffraction avec une grande précision.

Enfin, les modèles dits de pavages aléatoires peuvent notamment être construits à partir des modèles quasipériodiques dans lesquels on introduit certains types de défauts (appelés phasons). Ces structures conservent les diagrammes de diffraction des quasicristaux parfaits, avec un fond continu diffus supplémentaire dû au désordre. Leur grande entropie de configuration pourrait expliquer la stabilité des quasicristaux à haute température.

2 - 2 Quasipériodicité à une dimension

De façon générale, une fonction est quasipériodique si elle est la restriction d'une fonction périodique d'un espace de dimension supérieure (cette définition inclut également les fonctions périodiques). Un exemple simple de fonction quasipériodique est obtenu en sommant

deux fonctions périodiques de périodes incommensurables (rapport des périodes irrationnel), par exemple:

$$F(x) = \sin(x) + \sin(\pi x)$$

Il s'agit bien de la restriction à la droite $y=x$ de la fonction périodique à 2 D suivante:

$$F(x,y) = \sin(x) + \sin(\pi y)$$

La transformée de Fourier (TF) de $F(x)$ est égale à la somme des TF des deux termes et est donc discrète. On voit ainsi que les diagrammes de diffraction de structures quasipériodiques peuvent être constitués de taches ponctuelles, comme dans les cristaux.

La chaîne de Fibonacci est un exemple de suite quasipériodique. On peut l'engendrer à partir des règles d'inflation suivantes :

$$L \rightarrow LC \quad \text{et} \quad C \rightarrow L$$

On obtient la chaîne de manière récurrente :

1 L
 2 LC
 3 LCL
 4 LCLLC
 5 LCLLCLCL
 6 LCLLCLCLLCLLC
 7 LCLLCLCLLCLLCLLCLCL
 etc...

De manière plus générale, on a cherché à développer des méthodes permettant de générer des objets quasipériodiques. La méthode de coupe que nous allons détailler est l'une d'elles.

Méthode de coupe

Cette méthode permet de générer des structures quasipériodiques à partir d'un réseau périodique de dimension supérieure. Elle découle du fait que toute fonction quasipériodique peut

être décrite, comme nous l'avons dit, comme la restriction d'une fonction périodique définie dans un espace supérieur. Elle peut servir par exemple à construire une chaîne de Fibonacci à partir d'un réseau plan carré *Figure I - 3*.

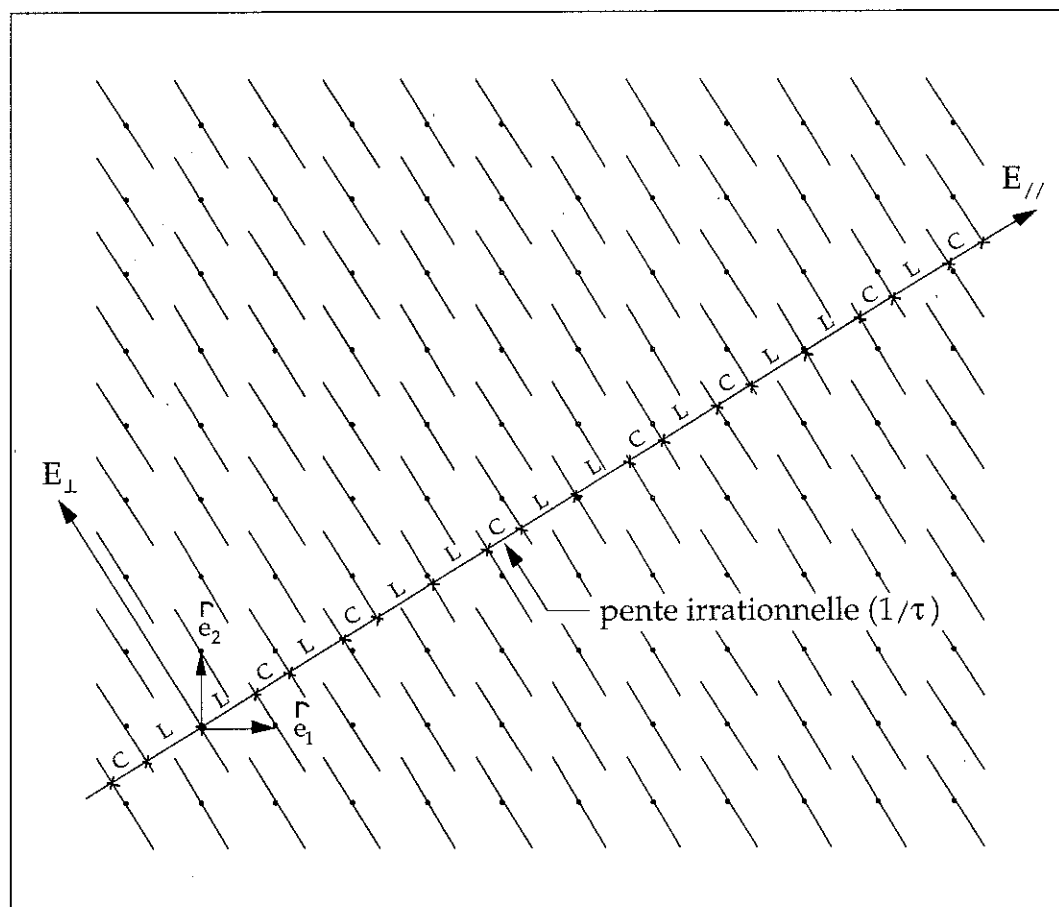


Figure I - 3 : Construction de la chaîne de Fibonacci par la méthode de coupe.

Dans cet exemple, on décompose l'espace à deux dimensions en deux sous-espaces orthogonaux $E_{//}$ et $E_{\perp}$. Puis on décore chaque noeud du réseau avec des segments parallèles à $E_{\perp}$, que l'on dénomme « surfaces atomiques ». Chaque fois que l'axe $E_{//}$ intercepte un segment, on fait apparaître un site à l'intersection sur $E_{//}$. On obtient alors une succession de longueurs (distances entre sites) que nous appellerons L et C dont le rapport L/C est égal à la pente de la droite $E_{//}$.

Le choix de la pente p de la droite joue un rôle déterminant dans le fait d'obtenir une chaîne périodique (pente rationnelle) ou quasipériodique (pente irrationnelle). Ainsi, dans le cas où p est irrationnel (pente $1/\tau$ dans le cas de la figure, où τ est le nombre d'or) la droite $E_{//}$

n'intercepte jamais deux fois un segment au même endroit : on obtient alors une succession quasipériodique de L et C. Par contre lorsque p est rationnel, la droite intercepte périodiquement des segments au même endroit, créant ainsi un réseau à une dimension dont la cellule élémentaire est composée de L et de C.

C'est le choix de la surface atomique dans l'espace de dimension supérieure (ici en dimension 2) qui détermine la nature et la position des site atomique dans l'espace E_H . Dans l'espace supérieur, on retrouve ainsi une description cristallographique habituelle en termes de maille et motifs élémentaires (voir paragraphe suivant).

Nous pouvons faire un lien avec la suite de Fibonacci définie par :

$$F_n = F_{n-1} + F_{n-2} \text{ avec } F_0 = 0 \text{ et } F_1 = 1$$

$$a_n = F_{n+1} / F_n, \quad a_1 = 1/1, \quad a_2 = 2/1, \quad a_3 = 3/2, \quad a_4 = 5/3$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = \tau ; \quad \tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1.61803398... \text{ où } \tau \text{ est le nombre d'or}$$

On appelle chaîne approximante d'une chaîne quasipériodique, une chaîne construite à partir d'une droite de pente rationnelle ($p = a_n$ dans le cas de la chaîne de Fibonacci). L'approximant est d'autant plus proche de la structure quasipériodique que n est grand. La chaîne approximante, bien qu'ayant un ordre à longue distance différent de celui de la chaîne quasipériodique, présente des environnements locaux (c'est à dire des morceaux de séquences composées de L et C) très proches.

2 - 3 Pavages quasipériodiques en dimension > 1

La méthode de coupe peut être étendue afin d'élaborer des espaces quasipériodiques en dimension > 1. Partant d'un pavage périodique d'un espace E en dimension N , on génère un pavage quasipériodique de l'espace E_H de dimension inférieure à N . Par exemple à partir d'un réseau cubique à six dimensions, on peut générer un pavage quasipériodique icosaédrique à trois dimensions. De même pour les structures décagonales (quasicristal à 2D) que l'on génère en partant d'un hyper espace de dimension cinq.

Ces pavages quasipériodiques dans l'espace E_H possèdent notamment les propriétés suivantes :

- Isomorphisme local : tout type d'environnement local de taille caractéristique L admet à une distance $\leq 2L$ au moins une réplique identique.

- Auto-similarité : par inflation (ou déflation) on peut redéfinir un même pavage à une autre échelle (transformations d'échelle d'un pavage à un autre).

Le pavage découvert par Penrose en 1974 [29 Penrose] en est une bonne illustration *Figure I - 4* : il est constitué non pas de deux segments L et C, mais de deux tuiles en forme de losanges (dont le rapport des surfaces vaut τ) assemblées selon des règles strictes.

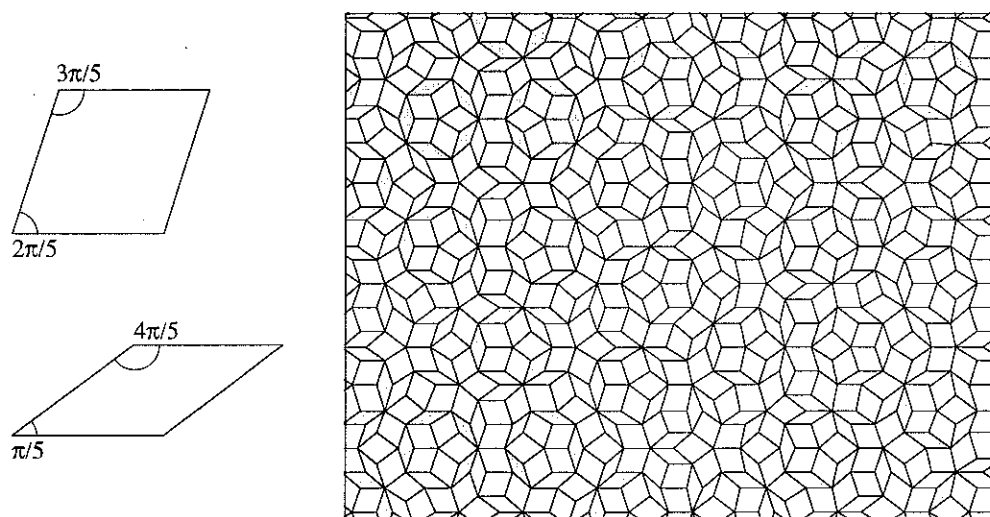


Figure I - 4 : pavage de Penrose à deux dimensions

Remarquons que la transformée de Fourier d'un tel pavage est représentée par un spectre dense de pics de Dirac qui présente un axe de symétrie cinq. Sur la *Figure I - 5* l'intensité des pics est proportionnelle à la surface des points. Seuls les pics les plus intenses ont été représentés.

On peut étendre le pavage de Penrose à trois dimensions. Il est alors composé de 2 rhomboèdres élémentaires dont le rapport des volumes est égal à τ .

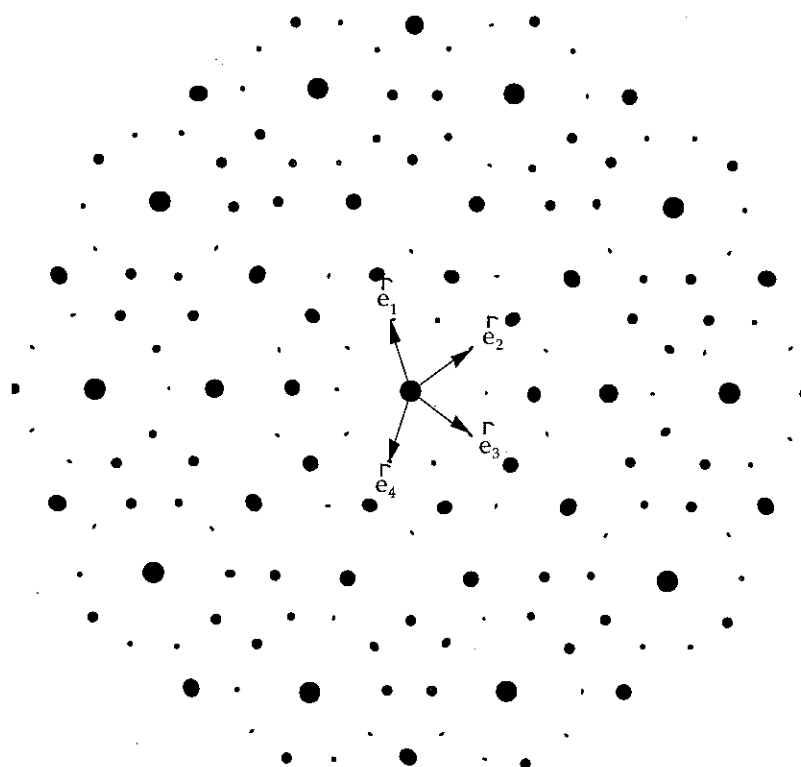


Figure I - 5 : transformée de Fourier du pavage de Penrose à deux dimensions

Les modèles de pavages décrits ci-dessus constituent une première étape à la détermination de la structure des matériaux réels, il faut ensuite définir la position des atomes constituant l'alliage. Dans le cas des phases icosaédriques, deux approches ont été utilisées., on peut directement décorer chaque noeud du pavage quasipériodique par un amas d'atomes de symétrie icosaédrique. Cette approche a par exemple été appliquée aux systèmes AlMnSi et AlLiCu [30 Guyot]. Les environnements locaux choisis sont ceux présents dans des phases cristallines proches, du même alliage. L'autre approche consiste à partir d'un réseau à six dimensions, dont les noeuds sont décorés par des volumes ("surfaces atomiques", tridimensionnelles dans ce cas). La nature et la position des atomes de la structure quasipériodique sont obtenues par la méthode de coupe. Le travail consiste à construire des surfaces atomiques qui donnent des structures atomiques réelles dont les clichés de diffraction approximent le mieux les données expérimentales. Cette méthode a été appliquée pour décrire la structure des phases i-AlCuFe [31 Katz] et AlPdMn [32 Boudard].

A titre d'illustration, on présente dans la *Figure I - 6* une coupe d'un modèle structural du quasicristal i-AlCuFe.

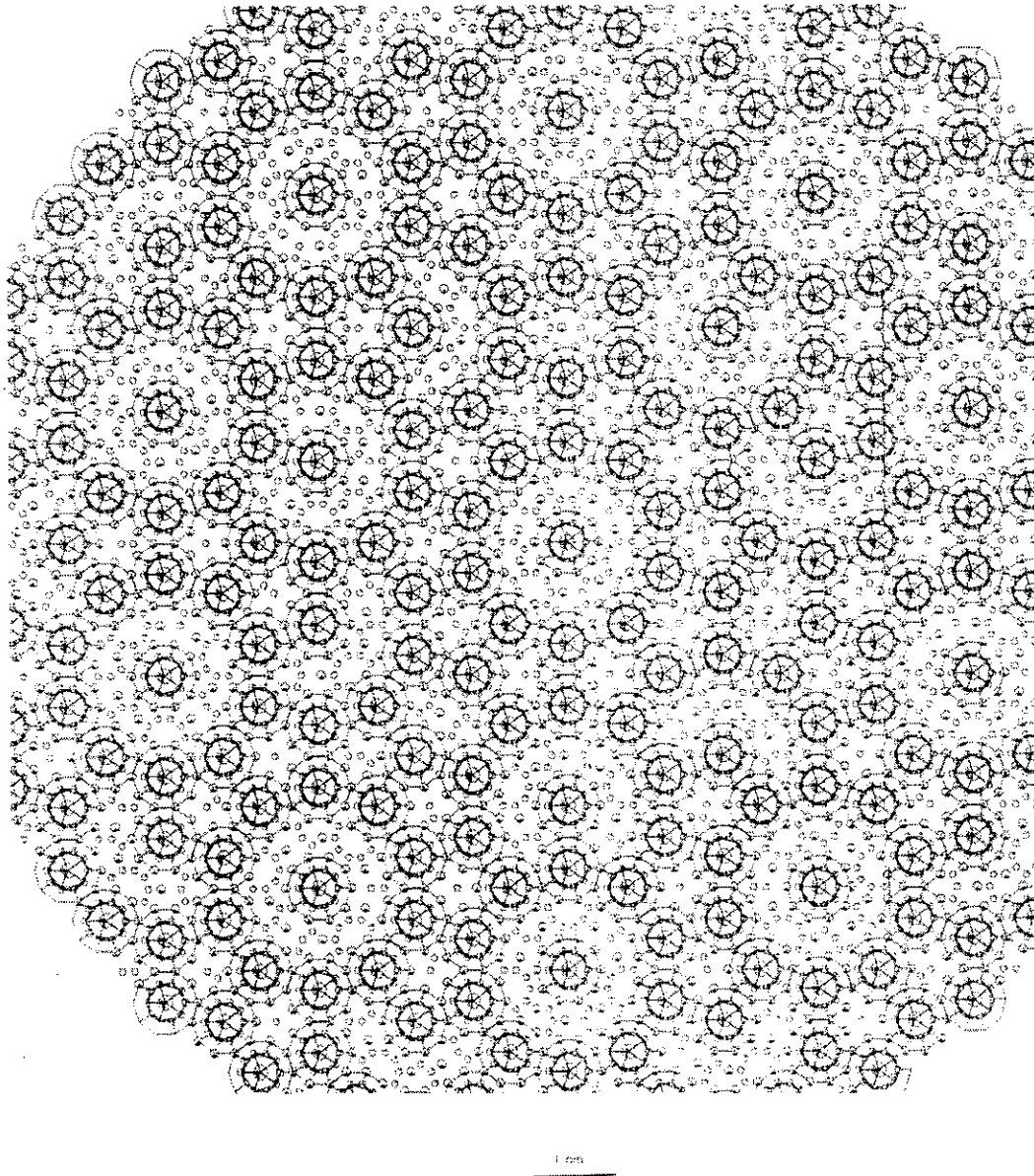


Figure I - 6 : coupe d'un modèle structural du quasicristal i-AlCuFe (avec la permission de D. Gratias)

On retrouve bien dans cette image les caractères des structures quasicristallines que nous avons décrit précédemment, à savoir l'agencement de clusters atomiques que l'on voit ici en coupe, l'ordre orientationnel et le caractère hiérarchique de la structure.

2 - 4 Le quasicristal vu comme un « presque cristal »

On peut développer un aspect intéressant de la diffraction par les structures quasipériodiques à partir de la chaîne de Fibonacci [33 *Decossas*]. On considère une chaîne de Fibonacci construite à partir de la méthode de coupe [28 *Duneau*], en prenant un réseau carré de paramètre de maille $a = 6.5 \text{ \AA}$ (proche du cas réel à 6 dimensions) et une droite de coupe de pente $p = 1/\tau$.

La transformée de Fourier du morceau d'une telle chaîne, composée de 1650 sites, est représentée en *Figure I - 7*. Strictement parlant, la transformée de Fourier d'une chaîne de Fibonacci est dense, cependant seul un nombre restreint de pics intenses émerge. On détermine une distance D à partir de la relation $D = 2\pi / K$, en choisissant un pic (K est le vecteur d'onde du pic). On échantillonne ensuite la chaîne de Fibonacci à partir de cette valeur de D de la façon suivante: on découpe la chaîne en segments égaux de longueur D , que l'on empile ensuite les uns sur les autres en un seul segment. Sur la *Figure I - 8* sont représentées les distributions de sites (histogrammes) en fonction de la position à l'intérieur du segment D , pour deux D différents (2 pics différents).

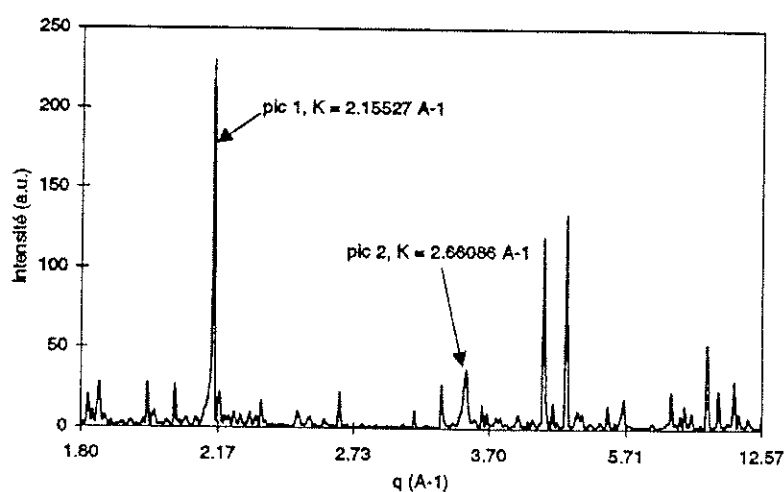


Figure I - 7 : transformée de Fourier de la chaîne de Fibonacci

(S. Decossas - rapport de DEA - Univ. Joseph Fourier - Grenoble, 1998)

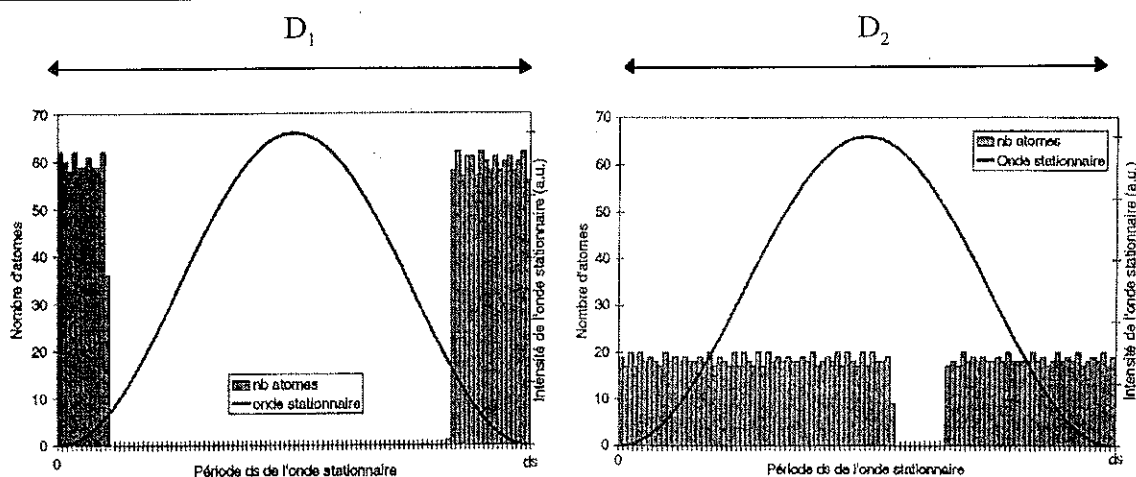


Figure I - 8 : distribution de site correspondant aux pics

intense 1 ($D = 2.91868 \text{ \AA}$) et peu intense 2 ($D = 2.36126 \text{ \AA}$) de la figure I - 7

(S. Decossas - rapport de DEA Grenoble, 1998).

On peut alors faire deux remarques :

- la distribution est inhomogène (alors qu'on aurait une distribution homogène avec un système aléatoire)
- le trou dans la distribution dépend fortement de l'intensité du pic choisi.

Ceci illustre comment des sites répartis de manière aperiodique font cependant apparaître une périodicité "approximative", d'autant mieux définie qu'ils correspondent à des pics de diffraction intenses. Il s'agit bien sûr d'un cas simple à une dimension, mais il peut être étendu à trois dimensions en considérant les plans atomiques denses qui apparaissent dans les structures [32 Boudard].

2 - 5 Cristallographie étendue aux quasicristaux

Nous avons vu que la structure quasicristalline ne présente pas de périodicité en translation. La cristallographie classique quant à elle est basée sur l'idée de périodicité. Il a donc fallu trouver un nouveau système d'indexation permettant de décrire les pics de diffraction des quasicristaux. Nous décrivons le cas des quasicristaux icosaédriques.

La symétrie du réseau réciproque tridimensionnel de la structure icosaédrique est celle du groupe ponctuel $\bar{5}3m$. La position des points ne peut pas y être repérée par un système de trois indices entiers.

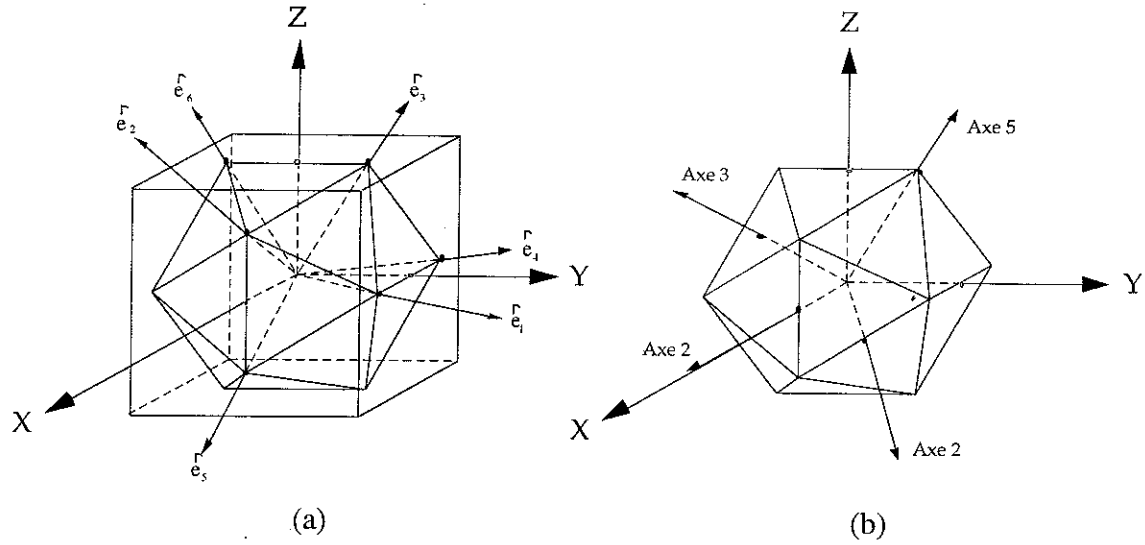


Figure I - 9

- (a) orientation de l'icosaèdre par rapport au repère orthonormé XYZ
 (b) position des axes de symétrie de l'icosaèdre

Cahn et coll. [34 Cahn] ont proposé un système d'indexation utilisant trois axes 2 de l'icosaèdre, c'est à dire les directions principales du cube dans lequel s'inscrit l'icosaèdre (Figure I - 9). Ainsi des vecteurs parallèles aux axes 5 ont pour composantes $(1, \tau, 0)$ (à un facteur de normalisation près), et leurs permutations circulaires et changements de signe, dans la base XYZ. Plus généralement, les composantes d'un point de l'espace réciproque peuvent s'écrire $(h + h' \tau, k + k' \tau, l + l' \tau)$ ou de manière condensée $(h/h', k/k', l/l')$ où h, h', k, k', l, l' sont entiers.

A partir de ce système à six indices, on peut construire un système à deux indices plus simple. Un vecteur $\vec{Q}$ de l'hyper-réseau réciproque E^* à six dimensions se projette sur $E_{//}^*$ et $E_{\perp}^*$ suivant $\vec{q}_{//}$ et $\vec{q}_{\perp}$. On peut exprimer de manière simple le module de ces deux vecteurs à l'aide de deux nombres entiers N et M .

$$|\vec{q}_{//}| = \alpha \sqrt{N + M\tau} \quad \text{et} \quad |\vec{q}_{\perp}| = \alpha \sqrt{\tau(N + M\tau)}$$

avec $\alpha = \frac{2\pi}{a} \frac{1}{\sqrt{2(2+\tau)}}$ où a est le paramètre de maille du réseau cubique à 6 dimensions

N et M sont définis par les relations suivantes :

$$N = h^2 + h'^2 + k^2 + k'^2 + l^2 + l'^2$$

$$M = h'^2 + k'^2 + l'^2 + 2(hh' + kk' + ll')$$

On peut donc indexer les pics de diffraction de la structure quasicristalline à l'aide de ces deux indices N et M (on note N/M). Toutefois, il peut arriver que deux vecteurs différents de E^* se projettent sur $E^*_{//}$ en des vecteurs de même module (ne permettant ainsi pas de caractériser entièrement une tache de diffraction). Cependant ce doublet N/M reste un moyen pratique de repérer les pics de diffraction d'un diagramme de poudre par exemple. C'est cette indexation que nous utiliserons par la suite.

3 DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ÉTONNANTES

L'originalité des propriétés structurales des quasicristaux induit la question suivante : qu'en est-il de leurs propriétés physiques ? Nous allons dans la suite décrire brièvement les propriétés physiques les plus remarquables de ces matériaux, en insistant plus particulièrement sur les propriétés électroniques, et en se limitant aux phases icosaédriques.

3 - 1 Propriétés électroniques

Résistivité électrique

Les mesures réalisées sur les premiers quasicristaux métastables ont montré des comportements résistifs très proches de ceux des amorphes métalliques (résistivité $\rho \approx 100 \mu\Omega\text{cm}$ quasiment constante en température) [35 *Gozlan*], ce qui n'était pas très surprenant compte tenu de la quantité de défauts présents dans ces matériaux. Par contre, dans les phases stables de grande qualité structurale, découvertes ultérieurement, on a observé à basse température des valeurs d'au moins quatre ordres de grandeur supérieures à celles des métaux les constituant ($\rho_{4K} \approx 10000 \mu\Omega\text{cm}$ pour $i\text{-AlCuFe}$ et $i\text{-AlPdMn}$ avec $\rho_{4K}/\rho_{300K} \approx 2$) [36 *Klein*, 37 *Lanco*]. L'élaboration récente de la phase $i\text{-AlPdRe}$ a permis de franchir une étape supplémentaire. En effet on observe dans cet alliage des résistivités $\rho_{4K} \approx 10^6 \mu\Omega\text{cm}$ alliées à de fortes dépendances en température $\rho_{4K}/\rho_{300K} \approx 200$. La *Figure I - 10* permet de situer les quasicristaux parmi d'autres types de matériaux. Les résistivités dépendent fortement à la fois de la composition et de la qualité structurale des échantillons. Les valeurs les plus élevées sont obtenues, pour chaque alliage, pour une composition chimique précise et une bonne qualité structurale (raies de diffraction des rayons X fines).

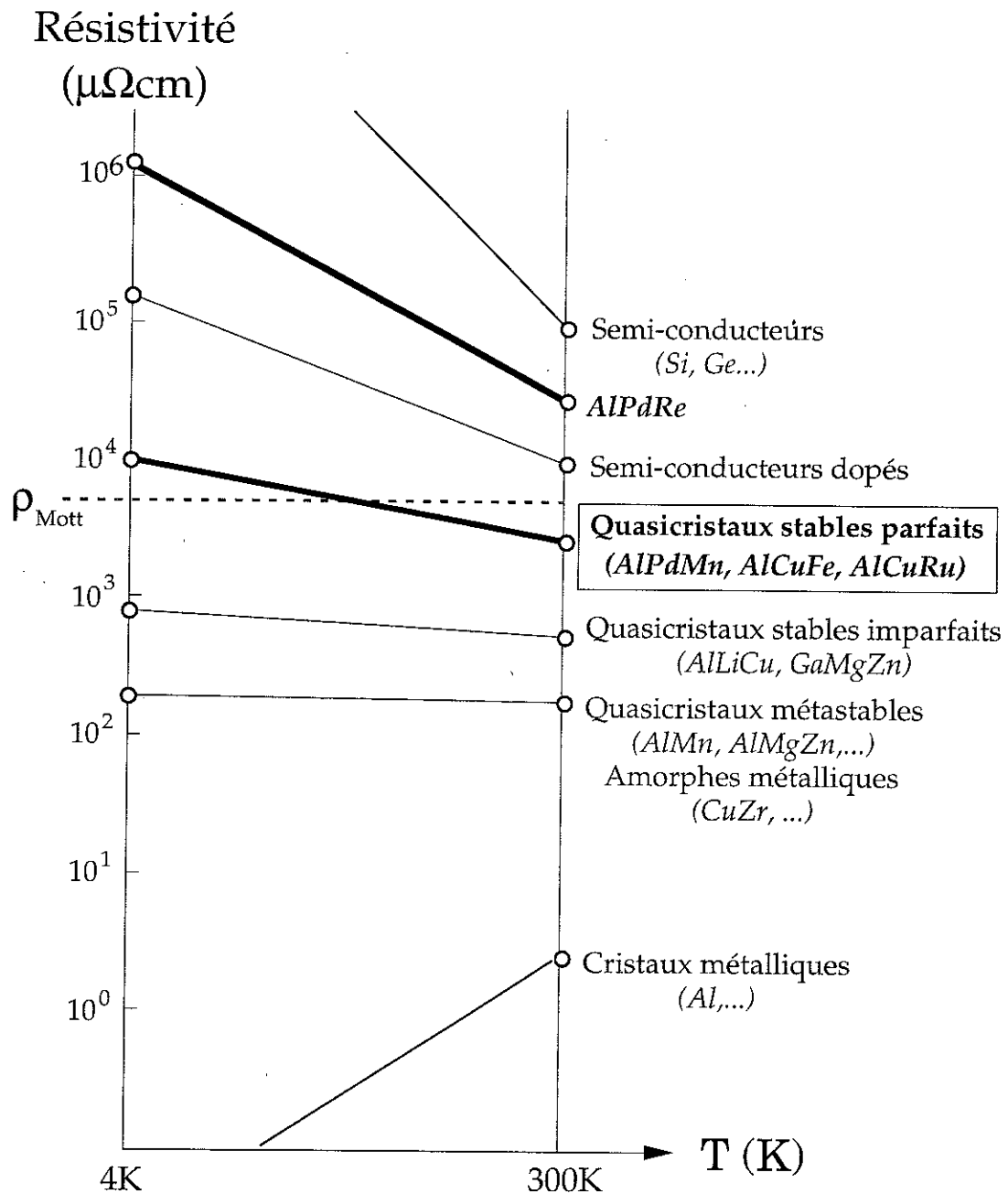


Figure I - 10 : échelle de résistivité de différents types de matériaux

Pour les quasicristaux, à l'opposé des comportements métalliques habituels :

- la résistivité augmente lorsqu'on élimine les défauts
- la dépendance en température est négative, et bien plus élevée que dans les amorphes métalliques.

Dans le cas des phases i-AlCuFe et i-AlPdMn, on observe de façon étonnante pour la conductivité $\sigma = 1/\rho$ la relation (dite de "Mathiessen inverse"):

$$\sigma(T) = \sigma(0) + \delta\sigma(T)$$

où seul le terme $\sigma(0)$ varie d'un échantillon à l'autre en fonction de sa composition chimique et de sa qualité structurale. D'autre part la conductivité ne suit pas de loi du type activation thermique $\sigma(T) = A \exp(-\Delta / kT)$ observée dans les semi-conducteurs à gap fini. A haute température (jusqu'au point de fusion de l'alliage) on n'observe pas de saturation de σ , comme c'est le cas par exemple dans les amorphes métalliques ou dans les semi-conducteurs, lorsqu'ils passent dans un régime de conduction métallique. A basse température, ces quasicristaux présentent une magnétoconductivité $\sigma(H,T) - \sigma(0,T)$ importante qui s'analyse à l'aide des théories d'interférences quantiques élaborées pour les conducteurs désordonnés.

Enfin, dans le cas de l'alliage i-AlPdRe, on a observé dans les échantillons les plus résistifs qu'à très basse température, la conductivité suit une loi de saut à distance variable. Ce mécanisme de transport est généralement observé dans les isolants d'Anderson qui sont des systèmes désordonnés. La nature réelle de l'état isolant de i-AlPdRe, et la raison de l'observation de comportements typiques des systèmes désordonnés dans les quasicristaux qui sont des alliages très ordonnés, n'est pas comprise à l'heure actuelle.

Phases approximantes

Nous avons mentionné au début de ce chapitre l'existence des phases approximantes. L'étude des propriétés de transport de ces phases peut permettre de dissocier les influences respectives de la quasipériodicité et des environnements locaux. Les mesures ($\sigma(T)$, $\sigma(H)$) effectuées sur les phases cubique (α -AlCuFe(Si), $a = 12.5 \text{ \AA}$), pentagonale (P_1 -AlCuFe, $a_5 = 52.3 \text{ \AA}$), orthorombique (o-AlCuFe, $a = 20 \text{ \AA}$, $b = 116 \text{ \AA}$, $c = 32 \text{ \AA}$) et rhomboédriques (R-AlCuFe, $a=32 \text{ \AA}$) approximantes de la phase i-AlCuFe, montrent des résultats extrêmement similaires à ceux de la phase icosaédrique [38 Berger, 39 Wagner]. La Figure I - 11 présente la dépendance en température de la conductivité électrique de plusieurs phases approximantes comparées à la phase icosaédrique. On observe le même ordre de grandeur de la conductivité et la même dépendance en température. Ceci indique que le transport est gouverné par des phénomènes qui ont lieu à une échelle de 15-20 $\text{\AA}$. On retrouve cet ordre de grandeur pour le libre parcours moyen élastique, estimé à partir des analyses de la magnétoconductivité en terme d'effets d'interférences quantiques [36 Klein]. Ces valeurs estimées sont nettement supérieures à celles des alliages métalliques désordonnés, bien que les

conductivités de ces derniers soient plus fortes. On se trouve donc en présence d'un régime de transport très particulier pour des alliages de métaux.

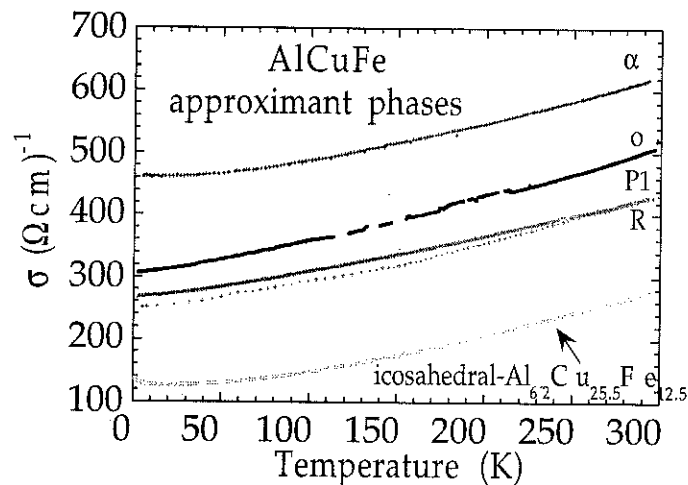


Figure I - 11: conductivité électrique en fonction de la température des phases approximantes α , o , $P1$ et R comparée à celle d'un ruban de la phase icosaoédrique AlCuFe

Densité d'états électroniques réduite au niveau de Fermi

Il a été montré par J. Friedel et F. Denoyer [40 Friedel, 41 Friedel] dans la phase AlLiCu que les quasicristaux peuvent être décrits en termes d'alliages de Hume-Rothery. Dans ce type d'alliages la structure cristalline est corrélée à un nombre moyen d'électrons par atomes (e/a). Cette corrélation est réalisée lorsque la surface de Fermi et la zone de Brillouin sont en forte interaction : il se produit alors une ouverture de gaps dans la densité d'états électroniques pour $K=2k_F$ (où K est un vecteur du réseau réciproque). Ceci stabilise la structure si le terme d'énergie électronique est le terme prédominant de l'énergie totale.

Dans les quasicristaux il est possible de définir une "pseudo-zone" de Brillouin à partir des taches les plus intenses des diagrammes de diffraction. Cette zone se trouve être de haute symétrie, ce qui implique une ouverture de gaps dans de nombreuses directions équivalentes. Cet effet peut donc abaisser notablement la densité d'états électroniques au niveau de Fermi, et stabiliser fortement ces phases. Ce pseudo-gap vers E_F été observé par des mesures de spectroscopie de rayons X [42 Belin].

Des mesures de la contribution électronique à la chaleur spécifique donnent une estimation de densité d'états au niveau de Fermi égale environ au tiers de celle attendue pour des électrons libres dans i-AlCuFe par exemple. La présence de ce pseudogap de Hume-Rothery ne suffit donc pas à expliquer les très faibles valeurs de conductivité des quasicristaux et approximants. D'ailleurs les études menées au LEPES sur la phase i-AlCuFe ne montrent pas de corrélation directe entre le rapport c/a et les propriétés de transport (conductivité et effet Hall) [43 Klein, 44 Berger].

Pour aller plus loin dans l'analyse de la structure électronique au voisinage du niveau de Fermi, des mesures de spectroscopie tunnel ont été effectuées. Elles font apparaître dans la densité d'états tunnel (dI/dV) un pseudogap fin (de quelques dizaines de meV de large) centré sur E_F . De même, des mesures de résonance magnétique nucléaire ont mis en évidence une variation rapide de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi, compatible avec les mesures de spectroscopie tunnel [45 Simonet, 46 Gavilano, 47 Tang]. La nature et l'origine de ce pseudogap fin, et le lien avec les propriétés de transport, ne sont pas clairs à l'heure actuelle.

Etudes théoriques de la structure électronique et du transport

Les calculs ab-initio de structure de bandes effectués sur des cristaux approximants montrent que la densité d'états électroniques présente des structures fines [48 Fujiwara, 49 Trambly de Laissardière, 50 Hafner]. On observe sur la *Figure I - 12* des pics de qq meV à 100 meV de largeur. La densité de ces pics est beaucoup plus forte pour la phase approximante que pour un alliage métallique cristallin non-approximant ω -Al₇Cu₂Fe. Ceci se traduit par de très faibles dispersions des bandes électroniques et par conséquent de très faibles vitesses de groupe des électrons, ce qui est cohérent avec de faibles valeurs de conductivité. On remarque également un pseudo-gap au niveau de Fermi (dans les deux systèmes), caractéristique des alliages de Hume-Rothery.

Le pseudogap fin observé en spectroscopie tunnel, symétrique et centré sur le niveau de Fermi, ne semble pas correspondre à l'une des multiples structures fines de la densité d'états prévue par les calculs, dont on n'a pas pour l'instant de signature expérimentale claire.

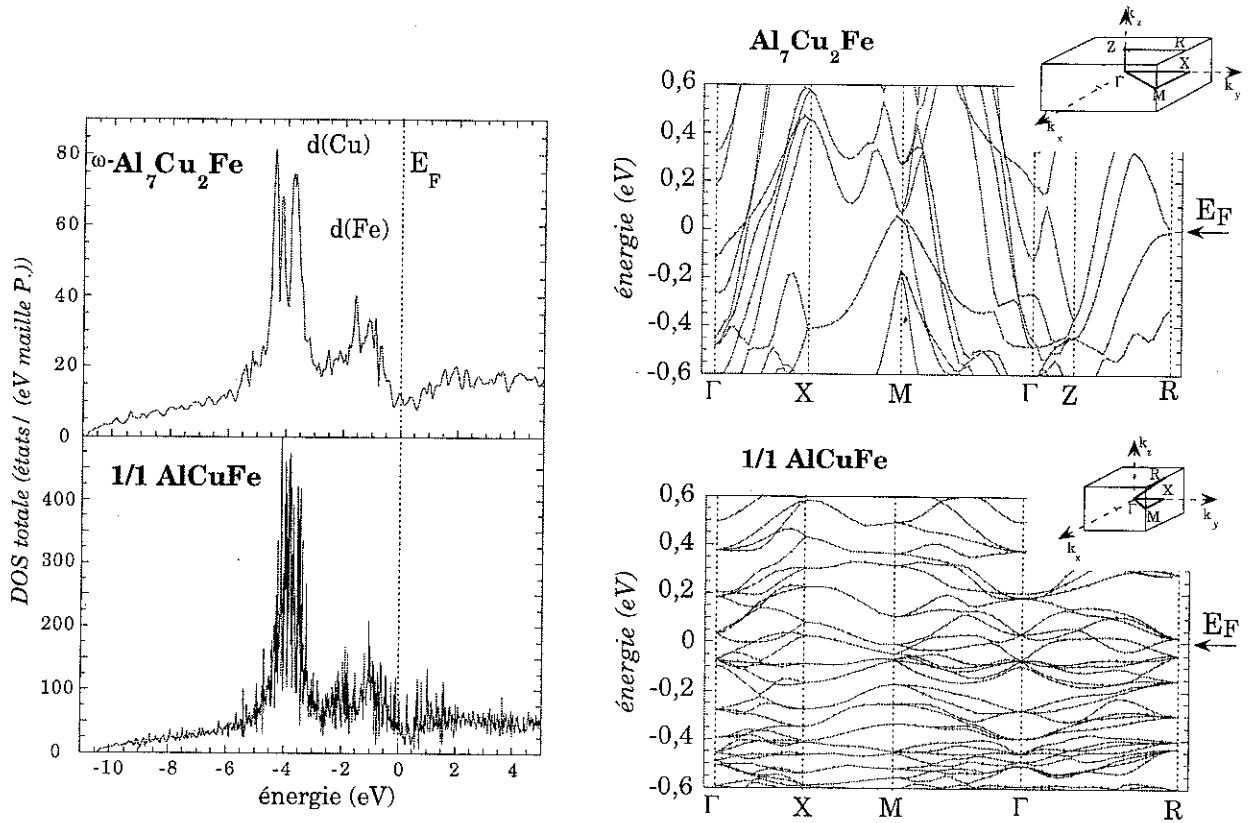


Figure I - 12 : Densité d'états et bandes d'énergie

dans $\omega\text{-AlCuFe}$ (non-approximant) et $1/1\text{ AlCuFe}$ (approximant).

Récemment, un modèle a été proposé afin d'étudier plus spécifiquement le rôle des agrégats atomiques qui composent la structure des quasicristaux [51 *Trambly de Laissardière*, 52 *Trambly de Laissardière*]. Un icosaèdre constitué de métaux de transition est plongé [53 *Trambly de Laissardière*] dans un gaz d'électrons libres et les modifications de la densité d'états liés aux effets d'hybridation sont analysés. On constate l'apparition de structures fines dans la densité d'états, induites par un phénomène de résonance, qui correspond à la formation d'états confinés par les agrégats, dénommés « états liés virtuels d'agrégats ». Le passage d'un icosaèdre à un icosaèdre d'icosaèdres de métaux de transition multiplie les structures fines. (Figure I - 13). On peut voir là l'origine des pics de la densité d'états électroniques obtenue dans les calculs de structure de bande.

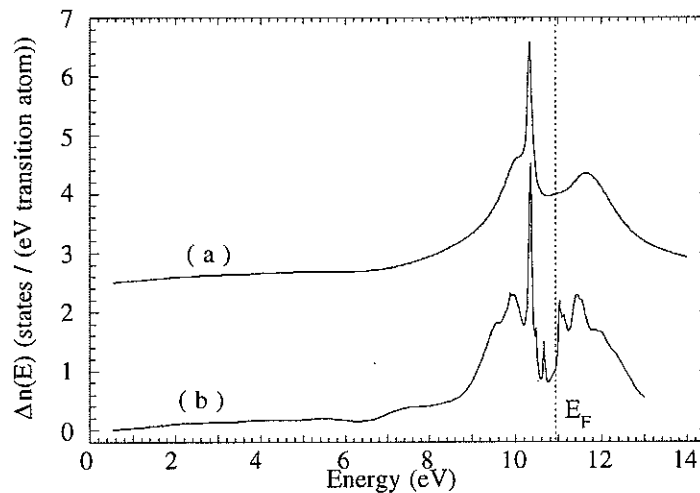


Figure 1-13 : Etats liés virtuels d'agrégats sur un icosaèdre (a) et un icosaèdre d'icosaèdres (b).

L'effet de l'ordre quasipériodique sur la conductivité électrique a également été étudié. Ainsi, il a été montré que dans un potentiel quasipériodique, la dynamique électronique est modifiée par rapport à celle des potentiels périodiques: on trouve un transport non ballistique. Dans le régime diffusif (en présence de défauts), cette dynamique particulière peut conduire à une augmentation de la conductivité quand le temps de scattering des électrons est diminué, ce qui est contraire au cas des potentiels périodiques [54 Mayou]. De même, des calculs exacts de la conductivité (formule de Kubo-Greenwood) effectués pour un modèle de potentiel quasipériodique en présence de désordre, a montré que la conductivité peut augmenter quand l'amplitude du désordre est accrue, ce qui est en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux [55 Roche].

Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques des quasicristaux les différencient également des propriétés métalliques habituelles. Les phases quasicristallines i-AlCuFe, i-AlPdRe et i-AlPdMn sont diamagnétiques, alors que pour un métal simple la contribution paramagnétique de Pauli est dominante.

Dans le cas de i-AlPdMn, une contribution magnétique apparaît cependant lorsqu'on s'écarte de la composition pour laquelle la résistivité est maximale [56 Lanco, 57 Préjean]. Celle-ci correspond à une faible fraction d'atomes de manganèse magnétiques, alors que la phase

liquide en équilibre avec la phase icosaédrique est magnétique [58 *Hippert*]. L'origine de ces moments, parfois attribuée à des défauts résiduels par la similarité des comportements avec les phases désordonnées métastables AlMn, a été récemment discutée en comparaison avec les phases cristallines proches, qui sont en général non magnétiques [59 *Simonet*]. Il ressort que les atomes de Mn pourraient porter des moments sur des sites particuliers ayant une densité d'état locale très différente des sites non magnétiques [60 *Trambly de Laissardière*]. Ici encore, la densité d'états électronique d'une phase icosaédrique paraît très inhomogène, et le magnétisme en serait une bonne sonde.

Dans le cas des phases icosaédriques contenant des terres rares ($R_8Mg_{42}Zn_{50}$), un ordre antiferromagnétique quasipériodique des moments magnétiques des atomes de terre rare semble avoir été observé, superposé à un ordre magnétique à courte portée [23 *Charrier*]. Les atomes de terres rares semblent ici encore une sonde de l'ordre quasipériodique. Cependant, l'ordre antiferromagnétique semble dépendre de façon cruciale des conditions d'élaboration.

3 - 2 Applications potentielles des quasicristaux

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que les quasicristaux possèdent des propriétés très intéressantes sur le plan fondamental. Dans ce qui suit, nous présentons succinctement les propriétés qui sont susceptibles d'applications.

Propriétés mécaniques et tribologiques

A température ambiante, les quasicristaux présentent une dureté élevée (~800 Hv) et sont fragiles. Cette résistance mécanique persiste jusqu'à des températures de l'ordre de 600 °C. A haute température (0.85 % de la température de fusion), on observe une transition fragile-ductile [61 *Yokoyama*, 62 *Bresson*]. Les courbes contrainte (σ) - déformation (ε) font apparaître dans le domaine de déformation plastique, une diminution de σ lorsque ε augmente. Cet effet, à l'opposé de ce qui est observé habituellement, aurait pour origine des mouvements de dislocations [63 *Wollgarten*, 64 *Wollgarten*] mettant en jeu des phénomènes de diffusion atomiques propres aux quasicristaux [65 *Kalugin*].

D'autre part, les quasicristaux et approximants possèdent des propriétés tribologiques intéressantes. On mesure (à l'air) de faibles coefficients de frottement ($\mu=0.05$ pour le couple diamant sur i-AlCuFe) [66 *von Stebut*] alliés à de faibles énergies de surface (25 mN/m pour i-AlPdMn, en comparaison de 35mN/m pour Al et 47 mN/m pour l'alumine) [67 *Dubois*].

Les quasicristaux à base d'aluminium résistent d'autre part très bien à l'oxydation. Au contact de l'air, il se forme une barrière passivante d'oxyde d'aluminium à la surface de l'échantillon d'une épaisseur de 30 Å environ [67 *Dubois*, 68 *Jenks*, 69 *Chang*, 70 *Gavatz*]. Ce phénomène semble finalement assez proche de l'oxydation de l'aluminium pur [71 *Bénard*], ce qui est étonnant compte tenu des différences de propriétés de surface mesurées à l'air.

La fragilité des quasicristaux est une limitation pour leur utilisation sous forme massive, mais elle peut être contournée par la réalisation de revêtements. En effet, associées à une faible conductivité thermique, les propriétés mécaniques des quasicristaux en font de bons candidats comme matériaux de revêtement d'ustensiles de cuisine, de pièces de moteur ...

Notons que de nombreuses questions sont apparues récemment concernant la surface propre des quasicristaux préparées en condition ultravide: organisation cristallographique et chimique, comparaison avec le volume, lien avec les propriétés tribologiques. Ces travaux sur des surfaces de monograins i-AlPdMn très bien caractérisées sont en plein essor.

Références Bibliographiques

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53** (20), 1951–1953 (1984).
- [2] L. Bendersky, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1461 (1985).
- [3] M. Quiquandon, A. Quivy, F. Faudot, N. Sâadi, Y. Calvayrac, S. Lefebvre et M. Bessière, 5th International Conference on Quasicrystals (ICQ5), Avignon, France (C. Janot et R. Mosseri Eds., World Scientific, 1995).
- [4] W. Ohashi et F. Spaepen, *Nature* **330**, 555 (1987).
- [5] N. Wang, H. S. Chen et K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1010 (1987).
- [6] I. Ishimasa, H. U. Nissen et Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 511 (1985).
- [7] H. Chen, D. X. Li et K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **60** (16), 1645 (1988).
- [8] L. X. He, X. Z. Li, Z. Zhang et K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **61** (9), 1116 (1988).
- [9] S. Suryanarayana et H. Jones, *Int. J. Rapid Solid.* **3**, 253 (1988).
- [10] H. S. Chen, J. C. Philips, P. Villard, A. R. Kortan et A. Inoue, *Phys. Rev. B* **35**, 9326 (1987).
- [11] J. C. Holzer, F. K. Kelton, L. E. Levine et P. C. Gibbons, *Scripta Met.* **23**, 691-695 (1989).
- [12] F. C. Frank et J. S. Kasper, *Acta Cryst.* **11**, 184 (1958).
- [13] F. C. Frank et J. C. Kasper, *Acta Cryst.* **12**, 483 (1959).
- [14] P. Saintfort et B. Dubost, *J. Phys.(colloq.)* **C3**, 321 (1986).
- [15] A. P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1505 (1987).
- [16] K. Hiraga, B. P. Zhang, M. Hirakoyaski et A. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L951 (1988).
- [17] Y. Calvayrac, A. Quivy, M. Bessière, S. Lefebvre, M. Cornier-Quiquandon et D. Gratias, *J. Phys.* **51**, 417-431 (1990).
- [18] C. A. Guryan, A. I. Goldman, P. W. Stephens, K. Hiraga et T. Masumoto, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2409 (1989).
- [19] T. A. Lograsso et D. W. Delaney, 6th International Conference on Quasicrystals (ICQ6), Tokyo, Japan (S. Takeuchi et T. Fujiwara Eds., World Scientific, 1997).
- [20] Y. Yokoyama, A. P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* **32**, 1089 (1991).
- [21] Y. Yokoyama, T. Miura, A. P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* **33**, 97 (1992).
- [22] M. de Boissieu, M. Durand-Charre, P. Bastie, A. Carabelli, M. Boudard, M. Bessière, S. Lefebvre, C. Janot et M. Audier, *Phil. Mag. Lett.* **65**, 147 (1992).

-
- [23] B. Charrier, B. Ouladdiaf et D. Schmitt, *Phys. Rev. Lett.* **78** (24), 4637-4640 (1997).
 - [24] Z. Zhang et K. Urban, *Scripta Met.* **23**, 767 (1989).
 - [25] A. P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Mater. Trans.* **JIM 30**, 300 (1989).
 - [26] A. P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Phil. Mag. Lett.* **64**, 163 (1990).
 - [27] M. Fettweis, P. Launois, F. Dénoyer, R. Reich, J. M. Godard et M. Lambert, *J. of Non-Cryst. Solids* **153&154**, 24 (1993).
 - [28] M. Duneau et A. Katz, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2688 (1985).
 - [29] R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.* **10**, 226 (1974).
 - [30] P. Guyot, M. Audier et R. Lequette, *J. Phys.* **C3**, 405 (1986).
 - [31] A. Katz et D. Gratias, *J. of Non-Cryst. Solids* **153&154**, 187-195 (1993).
 - [32] M. Boudard, thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (1993).
 - [33] S. Decossas, Rapport de DEA (Université Joseph Fourier - ESRF - SSL, 1998).
 - [34] J. W. Cahn, D. Shechtman et D. Gratias, *J. Mater. Res.* **1**, 13 (1986).
 - [35] A. Gozlan, thèse de l'Université Joseph Fourier (1991).
 - [36] T. Klein, C. Berger, D. Mayou et F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. Lett.* **66** (22), 2907-2910 (1991).
 - [37] P. Lanco, T. Klein, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, G. Fourcaudot et A. Sulpice, *Europhys. Lett.* **18** (3), 227-232 (1992).
 - [38] C. Berger, D. Mayou et F. Cyrot-Lackmann, 5th International Conference on Quasicrystals (ICQ5), Avignon, France (C. Janot et R. Mosseri Eds., World Scientific, 1995).
 - [39] T. Wagner, Rapport de stage de maîtrise de Physique (Université Joseph Fourier-Grenoble et CNRS-LEPES, 1996).
 - [40] J. Friedel et F. Dénoyer, *C. R. Acad. Sci. Paris t. 305* (série II), 171 (1987).
 - [41] J. Friedel, *Helv. Phys. Acta* **61**, 538 (1988).
 - [42] E. Belin, Z. Dankhàzi, A. Sadoc et J.-M. Dubois, *Europhys. Lett.* **26**, 677 (1992).
 - [43] T. Klein, thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble (1992).
 - [44] C. Berger, C. Gignoux, O. Tjernberg, P. Lindqvist, F. Cyrot-Lackmann et Y. Calvayrac, *Physica B* **203**, 44 (1995).
 - [45] V. Simonet, F. Hippert, C. Gignoux, C. Berger et Y. Calvayrac, 6th International Conference on Quasicrystals (ICQ6), Tokyo, Japan (S. Takeuchi et T. Fujiwara Eds., World Scientific, 1997).
 - [46] J. L. Gavilano, B. Ambrosini, P. Vonlanthen, M. A. Chernikov et H. R. Ott, *Phys. Rev. Lett.* **79** (16), 3058-3061 (1997).
 - [47] X. P. Tang, E. A. Hill, S. K. Wonnell, S. J. Poon et Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **79** (6), 1070-1073 (1997).

-
- [48] T. Fujiwara, S. Yakamoto et G. T. d. Laissardière, *Phys. Rev. Lett.* **71** (25), 4166 (1993).
- [49] G. Trambly de Laissardière et T. Fujiwara, *Phys. Rev. B* **50** (9) (1994).
- [50] J. Hafner et M. Krajci, *Europhys. Lett.* **17**, 145 (1992).
- [51] G. Trambly de Laissardière, S. Roche et D. Mayou, 9th International Conference on Rapidly Quenched in metastable materials (RQ9) (1996).
- [52] G. Trambly de Laissardière et D. Mayou, *Phys. Rev. B* **55** (5), 2890-2893 (1997).
- [53] G. Trambly de Laissardière, thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble (1996).
- [54] D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein et P. Lanco, *Phys. Rev. Lett.* **70** (25), 3915-3918 (1993).
- [55] S. Roche et D. Mayou, *Phys. Rev. Lett.* **79** (13), 2518-2521 (1997).
- [56] P. Lanco, T. Klein, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, G. Fourcaudot et A. Sulpice, *Europhys. Lett.* **18**, 227 (1992).
- [57] J.-J. Préjean, J.-C. Lasjaunias, A. Sulpice, D. Mayou et C. Berger, 5th International Conference on Quasicrystals (ICQ5), Avignon, France (C. Janot et R. Mosseri Eds., World Scientific, 1995).
- [58] F. Hippert, M. Audier, H. Klein, R. Bellissent et D. Boursier, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1), 54-57 (1996).
- [59] V. Simonet, F. Hippert, M. Audier et G. Trambly de Laissardière, *Phys. Rev. B* (à paraître).
- [60] G. Trambly de Laissardière et D. Mayou, (à paraître).
- [61] Y. Yokoyama, A. P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* **34**, 135-145 (1993).
- [62] L. Bresson et D. Gratias, *J. of Non-Cryst. Solids* **153&154**, 468-472 (1993).
- [63] M. Wollgarten, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 549-552 (1993).
- [64] M. Wollgarten, *Lecture on Quasicrystals, Aussois 1994*, F. Hippert et D. Gratias Eds. (Editions de Physique, Les Ulis, ed. 1994).
- [65] P. A. Kalugin et A. Katz, *Europhys. Lett.* **21**, 921-926 (1993).
- [66] J. von Stebut, C. Strobel et J.-M. Dubois, 5th International Conference on Quasicrystals (ICQ5), Avignon, France (C. Janot et R. Mosseri Eds., World Scientific, 1995).
- [67] J.-M. Dubois, GDR - CINQ, Paris, France (1996).
- [68] C. Jenks, P. J. Jinhero, S.-L. Chang, J. W. Anderegg, M. F. Besser, D. J. Sordellet et P. A. Thiel, *New Horizons in Quasicrystals - Research and Applications*, Ames, Iowa, USA (A. I. Goldman, D. J. Sordellet, P. A. Thiel et J.-M. Dubois Eds., World Scientific, 1996).

-
- [69] S. L. Chang, W. B. Chin, C.-M. Zhang, C. J. Jenks et P. A. Thiel, *Surf. Sc.* **337**, 135-146 (1995).
 - [70] M. Gavatz, D. Rouxel, D. Claudel, P. Pigeat, B. Weber et J.-M. Dubois, 6th International Conference on Quasicrystals (ICQ6), Tokyo, Japan (S. Takeuchi et T. Fujiwara Eds., World Scientific, 1996).
 - [71] J. Bénard, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars & Cie Ed. (Gauthier-Villars, Paris, ed. 1964), vol. II.

CHAPITRE II

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES DE QUASICRISTAUX

CHAPITRE II

ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES DE QUASICRISTAUX

Ce chapitre est consacré à la fabrication de couches minces du quasicristal AlCuFe. Dans une première partie, nous présentons une revue bibliographique des techniques qui ont été appliquées à la fabrication de films minces d'alliages quasicristallins, et dressons un état des lieux du domaine. Nous décrivons ensuite la méthode de préparation que nous avons choisie, le dispositif expérimental que nous avons utilisé, et les moyens de caractérisation des échantillons que nous avons mis en oeuvre. Le quasicristal AlCuFe est obtenu par traitement thermique d'un multicouche constitué de couches élémentaires (couches constituées des éléments chimiques de l'alliage). La possibilité d'obtenir le quasicristal par cette technique a été démontrée par T. Klein et coll. [1 Klein]. Le but de l'étude présentée dans ce chapitre était de nous familiariser avec l'appareillage nouvellement installé au Laboratoire, de vérifier la faisabilité de cette élaboration avec cet appareillage et de définir les éventuelles modifications qui s'avéreraient nécessaires, enfin de caractériser la microstructure des échantillons obtenus.

1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.

Les premiers quasicristaux découverts étaient des alliages icosaédriques binaires, métastables, obtenus par trempe rapide de l'alliage en fusion. On pensait que le quasicristal se formait à partir d'agrégats icosaédriques d'atomes préexistant dans le liquide et figés lors du refroidissement rapide. Dès les années 1985-1986, des études se sont développées sur ces matériaux en couches minces. En effet le dépôt par condensation d'un métal en phase vapeur est connu pour conduire à de nombreuses structures stables et métastables : en faisant varier des paramètres comme la composition chimique, le taux de dépôt, la température ou l'environnement gazeux, on peut obtenir d'importantes variations des processus de nucléation,

de la mobilité des atomes ou du mode de condensation. Dès 1986 [2 *Follstaedt*], des couches minces de phase icosaédrique métastable AlMn étaient obtenues par interdiffusion de couches élémentaires à l'état solide. Ces résultats ouvraient un champ d'études sur les mécanismes de formation des quasicristaux (nucléation, croissance...). Les travaux se sont concentrés sur la formation, et la microstructure de ces échantillons, la plupart du temps par microscopie en transmission. Ces études ont essentiellement fleuri dans les premières années qui ont suivi la découverte des quasicristaux, puis ont été pour la plupart interrompues. Ce n'est que très récemment que quelques études ont montré la possibilité d'obtenir des quasicristaux stables (tel i-AlCuFe) en couches minces [1 *Klein*, 3 *Chien*].

Depuis les premières années, la plupart des méthodes généralement appliquées à la fabrication d'alliages en couches minces ont été utilisées dans le cas des quasicristaux. Les études présentées ci-après concernent majoritairement les alliages quasicristallins binaires à base aluminium, cependant on pourra noter quelques études récentes concernant des quasicristaux ternaires stables.

Nous pouvons distinguer quatre types de procédures de fabrication:

a) A partir d'une cible d'alliage (évaporation, évaporation flash, pulvérisation cathodique, dépôt laser pulsé).

Le dépôt peut être réalisé sur un substrat chaud, ou à température ambiante et être suivi d'un traitement thermique. L'évaporation d'un alliage induit généralement un décalage en composition lié aux différentes pressions de vapeur des éléments. Il faut donc corriger ce décalage pour maîtriser la composition du dépôt.

Des particules de quasicristaux icosaédriques de diamètre ~ 1000 Å ont été obtenues par Saito et coll. [4 *Saito*, 5 *Saito*] par évaporation d'alliages Al-T (T = Mn, V, Cr) dans une atmosphère de gaz inerte.

Des couches minces d'AlMn ont été déposées par Verma et coll. [6 *Verma*] en évaporant directement l'alliage sur des substrats maintenus à différentes températures (80K à 650K). Un mélange d'aluminium et de phase icosaédrique est obtenu pour une température de dépôt de 420K et un taux de dépôt élevé de 1000 Å/s.

Des dépôts d'AlMn ont été réalisés à température ambiante par Yuan-Sheng et coll. [7 *Yuan-Sheng*]. La composition du dépôt est décalée de quelques pourcents ($\text{Al}_{87}\text{Mn}_{13}$ pour $\text{Al}_{83}\text{Mn}_{17}$ à l'origine) et on obtient un mélange d'aluminium polycristallin et d'AlMn amorphe. La phase icosaédrique est obtenue par un recuit entre 260°C et 380°C. Au-dessus de 380°C on

observe une cristallisation de la phase Al_6Mn . Notons que l'implantation d'ions Si d'une énergie de 30keV favorise la formation de la phase icosaoédrique.

Plus récemment Yoshioka et *coll.* [8 Yoshioka, 9 Yoshioka] ont étudié des couches de phase quasicristalline stable AlCuFe réalisées par évaporation d'une cible d'alliage ternaire au moyen d'un canon à électrons. Ils observent des décalages en composition très importants. Un alliage $\text{Al}_{40}\text{Cu}_5\text{Fe}_{55}$ est nécessaire à l'obtention d'un dépôt de composition $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. Le dépôt est amorphe et devient quasicristallin pour des températures de recuit supérieures à 400°C. La qualité structurale s'améliore jusqu'à 700°C et les plus hautes valeurs de résistivité sont obtenues pour ce dernier recuit. Cette méthode montre ses limites dans le cas de la phase icosaoédrique $i\text{-AlPdRe}$ où il a été remarqué que le rhénium ne s'évaporerait pas du tout.

Les difficultés liées au décalage en composition peuvent être atténuées (mais pas supprimées) dans le cas de la pulvérisation cathodique.

Des dépôts d'alliages AlMn et AlMnSi ont été réalisés par [10 Chenoufi, 11 Kreider, 12 Robertson, 13 Kaufman, 14 Eisenhammer, 15 Eisenhammer]. La phase icosaoédrique est obtenue soit par dépôt sur substrat chaud (500K-650K), soit lors de recuits ultérieurs.

La phase icosaoédrique stable $i\text{-AlCuFe}$ a été obtenue par pulvérisation cathodique directe d'une cible d'alliage de composition désirée par Chien et *coll.* [3 Chien]. Ces auteurs ont effectué des dépôts épais de 10 μm sur un substrat refroidi à l'azote liquide. A cette température le dépôt est amorphe et selon la température de recuit, on obtient une phase cristalline métastable de structure cubique type CsCl (à 450°C) ou une phase quasicristalline (à 600°C).

La phase icosaoédrique stable $i\text{-AlCuFe}$ a également été obtenue par pulvérisation cathodique par Eisenhammer et *coll.*. Dans ce cas la cible est composée de pièces d'Al, de Cu et de Fe dans les bonnes proportions. La phase quasicristalline est obtenue pour des températures du substrat variant entre 460°C et 490°C [14 Eisenhammer]. Cette technique a permis d'obtenir, pour des dépôts suffisamment minces (75 Å d'épaisseur moyenne), des nanoparticules icosaoédriques isolées d'environ 15 nm de diamètre [15 Eisenhammer].

La technique d'évaporation flash a été utilisée par Roth et *coll.* pour réaliser des couches minces du même alliage $i\text{-AlCuFe}$ [16 Roth]. Elle permet de déposer directement un alliage avec une bonne conservation de la composition. Il s'agit de faire tomber une poudre d'alliage sur un filament très chaud, ainsi l'alliage s'évapore instantanément. On obtient un dépôt amorphe à température ambiante qui devient quasicristallin lors d'un recuit approprié.

La technique de dépôt laser pulsé assure également en principe un bon transfert en composition entre la cible et le substrat. A notre connaissance une seule tentative a été réalisée par Ichikawa et *coll.* sur la phase icosaédrique stable i-AlPdMn [17 Ichikawa].

b) l'implantation ionique d'un élément dans une couche d'un autre élément.

Cette technique a été utilisée pour l'élaboration d'alliages binaires comme AlMn. Dans ce cas, on implante le manganèse dans une couche d'aluminium précédemment déposée.

Les observations réalisées par Budai et *coll.* [18 Budai, 19 Seidel] montrent que lorsque l'implantation est réalisée à température ambiante, on obtient une phase amorphe. La phase icosaédrique apparaît vers 150°C et l'échantillon devient cristallin au-delà de 275°C. Il a également été observé une relation d'orientation entre les grains icosaédriques et les grains d'aluminium.

c) le co-dépôt (évaporation ou pulvérisation cathodique).

Cette méthode a été assez peu utilisée dans le cas de couches minces de quasicristaux, certainement à cause de la difficulté à maîtriser la composition chimique de l'échantillon.

Notons que Saito et *coll.* ont également fait nucléer des particules icosaédriques de phase icosaédrique AlMn par co-évaporation d'aluminium et de manganèse [5 Saito, 20 Saito].

Haberkern et *coll.* [21 Haberkern] ont obtenu très récemment des couches de la phase icosaédrique stable i-AlPdRe par pulvérisation cathodique simultanée de deux cibles (AlPd et Re). Ces auteurs ont disposé une série de substrats entre les deux cibles explorant ainsi une gamme de composition autour de la composition idéale. Il faut ensuite recuire les échantillons pour passer de la phase amorphe à la phase icosaédrique.

d) la formation d'alliages à partir de systèmes bi ou multicouches d'éléments purs.

De nombreuses études ont été réalisées sur les phases icosaédriques Al-T (T=Mn, Fe, Cr) en évaporant séquentiellement l'aluminium et le métal de transition en maintenant le substrat à haute température.

Pour l'alliage AlMn, les observations réalisées par plusieurs auteurs [22 Csanady, 23 Barna, 24 Barna, 25 Barna, 26 Barna, 27 Manaila] ont montré une amélioration de la qualité structurale jusqu'à 625K puis une cristallisation au-delà de 645K vers un alliage Al₆Mn. Ils ont

également observé une relation d'orientation entre les grains quasicristallins et ceux d'aluminium sur lesquels ils croissent. Ces études ont montré dans le cas d'AlMn que la réaction se produit à la surface libre de l'échantillon et que l'aluminium est transporté au cours de la croissance à travers la couche quasicristalline pour réagir avec le manganèse.

L'interdiffusion a aussi été obtenue par traitement thermique après le dépôt:

- sur des couches déposées séquentiellement par évaporation:

On peut citer les travaux de Follstaedt et *coll.* sur AlMn et AlMnSi [2 Follstaedt]. Les mêmes types de travaux ont été réalisés sur des multicouches AlMn [28 Csanady]. Cette procédure a permis d'étudier les aspects cinétiques et thermodynamiques de la formation de phases quasicristalline décagonale ou approximante d'AlCo [29 Bergman, 30 Emeric], par microcalorimétrie, diffraction X, TEM et mesure de résistance électrique pendant le recuit.

- sur des couches déposées séquentiellement par pulvérisation cathodique.

Notons que Matsui et *coll.* [31 Matsui] ont obtenu la phase α -AlMnSi en déposant sur substrat de silicium : le recuit permet la diffusion d'une partie du silicium du substrat dans la couche.

Levi et *coll.* ont montré qu'il était possible d'obtenir la phase icosaoédrique Al-Cr par dépôt de multicouches [32 Levi]. Le traitement thermique fait alors apparaître soit la phase icosaoédrique (dans le cas de couches fines), soit un mélange avec de l'aluminium résiduel lorsque les couches sont plus épaisses.

Plus récemment cette technique a été utilisée par Klein et *coll.* pour élaborer pour la première fois des couches de la phase icosaoédrique ternaire stable i-AlCuFe [1 Klein]. L'importance de l'ordre de la séquence d'empilement des couches élémentaires déposée a été soulignée. De même, la phase décagonale AlCuCo a été obtenue par Li et *coll.* après un recuit à 660°C [33 Li]. A plus haute température (850°C) le dépôt s'oriente et présente un axe de symétrie 10 perpendiculaire au plan de la couche.

L'interdiffusion peut être également obtenue par bombardement ionique.

Dans le cas d'un dépôt séquentiel d'Al et de Mn, un faisceau d'ions xénon induit un mélange de ces éléments et permet d'obtenir une phase icosaoédrique en surface [34 Knapp, 35 Knapp]. Notons que cette phase n'est obtenue qu'en maintenant l'échantillon à une température d'au moins 100°C. Le même type d'expérience a été réalisée avec succès sur l'alliage AlFe [36 Raushenbach]. La même température est nécessaire pour obtenir la phase icosaoédrique. Cependant il est possible d'obtenir à température ambiante des grains quasicristallins dans une matrice amorphe, en utilisant des échantillons multicouches [37 Liu].

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu que de nombreuses méthodes ont été utilisées pour obtenir des quasicristaux en couches minces, ou plus précisément, dans de nombreux cas, des couches minces contenant des quasicristaux avec d'autres phases.

Cependant, il faut souligner que très peu d'études ont été consacrées à la fabrication d'échantillons destinés à des mesures physiques (telles que la conductivité électrique). Les exigences sont en effet sévères. Il faut d'une part obtenir un échantillon ne contenant que la phase quasicristalline, à l'exception de toute phase parasite pouvant perturber les mesures, ce qui implique notamment un bon contrôle de la composition chimique de la couche mince. Il faut d'autre part pouvoir contrôler la microstructure des couches minces: continuité, rugosité, homogénéité de l'épaisseur et de la composition chimique. Pour l'alliage AlCuFe nous intéressant, seuls les deux études citées précédemment de T. Klein et Chien existaient lors du début de notre travail de thèse.

2 DEPOT SEQUENTIEL ET DIFFUSION REACTIVE.

Nos échantillons ont été élaborés par dépôt séquentiel des éléments chimiques constitutifs de l'alliage, suivi de traitements thermiques. Nous avons pour ce faire utilisé l'évaporation par canons à électrons. Dans le paragraphe suivant nous présentons l'appareillage de dépôt que nous avons utilisé, nous justifions les raisons du choix de la procédure de dépôt séquentiel, nous décrivons enfin les développements expérimentaux qui ont été nécessaires au bon contrôle du procédé.

2 - 1 Présentation et développements du bâti d'évaporation.

Nos échantillons ont été préparés par évaporation par canon à électrons. Nous avons utilisé un bâti commercial Leybold-Heraüs L560. La Figure II-1 présente une vue schématique de la chambre d'évaporation. Les dépôts sont effectués sous vide secondaire. La pression de base de la chambre est 10^{-7} mbar. Elle est obtenue par une pompe turbomoléculaire d'un débit de 1000 litres/seconde. Les parois de la chambre sont parcourues par un circuit d'eau qui peut être soit chaude (lors du dégazage préliminaire), soit froide (pour éviter l'échauffement des parois lors du dépôt) (Figure II - 1). Ce dispositif permet de réduire les temps de pompage car notre chambre ne disposant pas de sas, nous sommes contraint de l'ouvrir à l'air à chaque changement de substrat. La mise à la pression atmosphérique se fait avec de l'azote U, qui se désorbe assez facilement en début de pompage. Le vide est enfin amélioré par l'utilisation d'un piège à azote liquide (piégeage de la vapeur d'eau et condensation de l'oxygène), et d'une

évaporation de titane effectuée sur les parois de la chambre avant le dépôt (réaction avec la vapeur d'eau et l'oxygène résiduels).

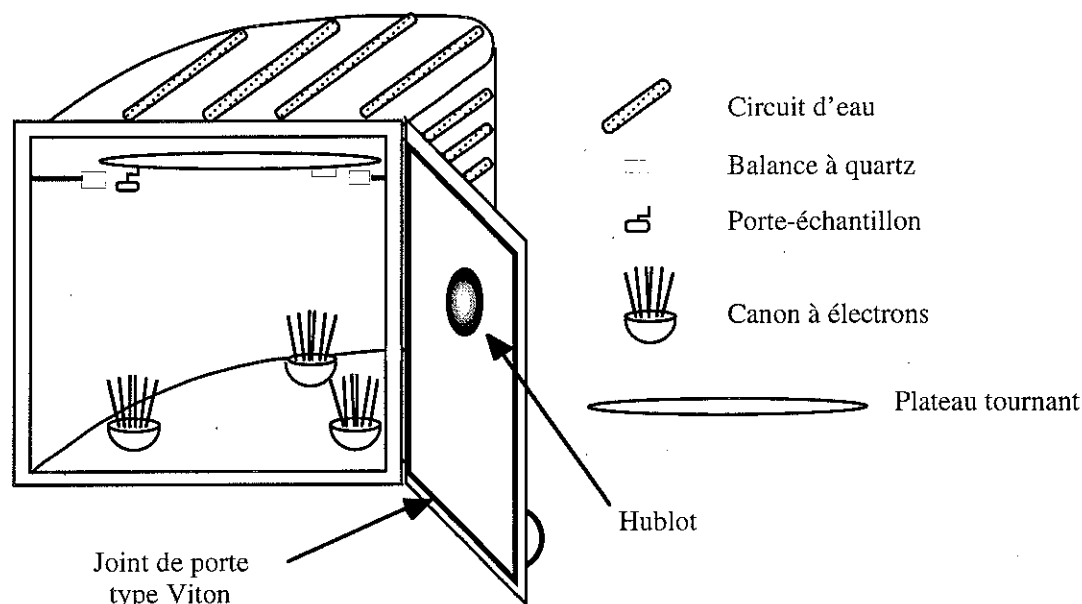


Figure II - 1 : vue schématique de la chambre de dépôt

La chambre est munie d'évaporateurs par canons à électrons. L'avantage principal de ce type d'évaporation est son fonctionnement en auto-creuset. Le matériau que l'on veut évaporer est placé dans un creuset de cuivre refroidi par une circulation d'eau, ce qui élimine toute pollution du matériau par le cuivre. Le matériau est chauffé localement, et la puissance disponible permet d'évaporer les métaux les plus réfractaires (par exemple le rhénium pour l'alliage quasicristallin i-AlPdRe), ce qui est impossible avec un évaporateur classique.

Le principe du canon consiste à chauffer un filament de tungstène en y faisant circuler un courant de quelques dizaines d'ampères afin qu'il émette des électrons. Ces électrons sont accélérés par une haute tension. Leur trajectoire est infléchi par le champ magnétique de bobines déflectrices afin qu'ils viennent frapper la cible placée dans le creuset et ainsi provoquer son évaporation.

Notre chambre d'évaporation est munie de trois canons à électrons : 2 canons ESV6 d'une puissance de 6kW (Figure II - 2) reliés à une alimentation haute tension de 10 kV et un canon ESV4 (4kW) relié à une autre alimentation de 8 kV. Le courant du faisceau électronique varie de quelques 10 mA à quelques 100 mA en fonction du courant de chauffage du filament. Les deux canons ESV6 sont munis d'un creuset rotatifs à 4 secteurs. L'ESV4 ne possède qu'un seul creuset. Il nous est donc possible de maintenir jusqu'à 9 cibles différentes dans la chambre.

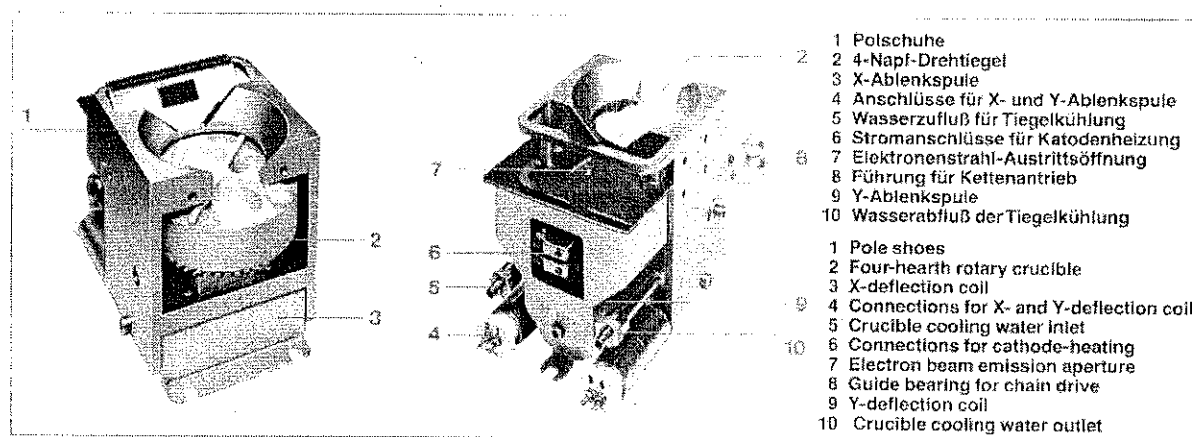


Figure II - 2 : canon à électrons - type ESV6

Les épaisseurs déposées sont mesurées à l'aide de trois balances à quartz, disposées au dessus de chaque canon, et également refroidies par la circulation d'eau. Elles sont reliées à des boîtiers Inficons qui évaluent les épaisseurs déposées ainsi que les taux de dépôt (en Angströms par seconde), et peuvent être utilisées pour réguler la puissance des canons.

Les substrats sont fixés sur un plateau tournant situé en regard des canons. Enfin on peut commander des volets situés au dessus des canons et qui permettent de couper les flux d'évaporation.

Contrôle de la composition

La fabrication de quasicristaux nécessite un très bon contrôle de la composition de l'alliage. On sait en effet (voir le chapitre III) que dans le cas de AlCuFe, le domaine d'existence de la phase icosaédrique est très restreint en composition (de l'ordre de quelques pourcents atomiques). D'autre part les propriétés de transport de la phase quasicristalline sont aussi très sensibles à sa composition. Ainsi un écart de composition de 1% en Fer peut faire varier la résistivité électrique d'un facteur deux [38 Klein]. Le contrôle de la stoechiométrie des alliages est donc l'un des points cruciaux de leur élaboration, et il est des plus difficiles dans le cas des couches minces.

Dans un premier temps, nous avons envisagé de déposer l'alliage AlCuFe par coévaporation des trois métaux en utilisant simultanément les trois canons. Pour cela il faut réguler précisément les flux des trois canons à l'aide des balances à quartz, et connaître la correspondance entre les flux d'évaporation de chaque élément sur les balances à quartz et ceux reçus par le substrat. Or il s'est avéré impossible de contrôler ces coefficients avec une précision

suffisante, pour la raison que nous explicitons ci-dessous. La géométrie du problème est représentée sur la *Figure II - 3*.

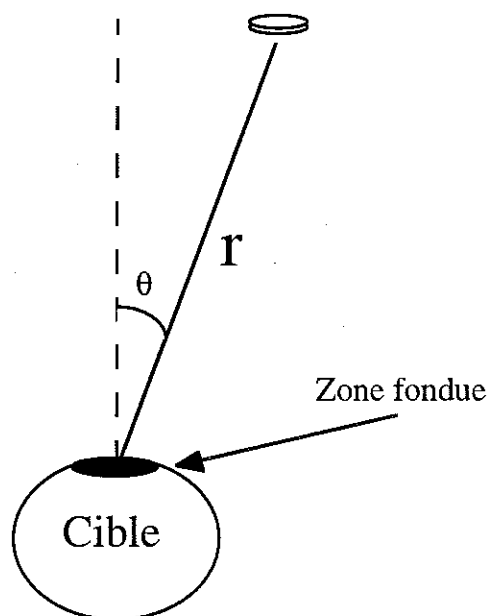


Figure II - 3: géométrie du flux d'évaporation

Pour une évaporation à partir d'une surface plane, ce qui est approximativement notre cas, le flux reçu par le substrat varie comme:

$$\Phi = \Phi_0 \cos^2 \theta / r^2$$

Or d'une évaporation à l'autre, voire lors d'une même évaporation, l'orientation de la surface évaporante peut varier. Dans le cas de l'aluminium, la charge fond complètement et forme une boule liquide assez stable, mais il est difficile de positionner exactement le point d'impact du faisceau électronique, et les mouvements de convection du liquide font varier la zone chaude qui est la principale source d'évaporation. Dans le cas du fer, seul le point d'impact du faisceau électronique est fondu et s'évapore, ce qui provoque le creusement d'un cratère au fil du dépôt. Il est donc difficile de contrôler le rapport des flux atomiques en deux endroits séparés (substrat et balance à quartz). Dans le cas de Al nous avons observé des variations de ce coefficient allant jusqu'à 10%, ce qui n'est pas tolérable pour l'obtention d'alliages quasicristallins.

Il est donc nécessaire, lors du dépôt d'un élément, de positionner le substrat le plus près possible de la balance à quartz, et dans l'axe moyen du flux d'évaporation (vers $\theta = 0$, où la fonction $\cos^2 \theta$ est assez plate). Dans notre cas, compte tenu de la distance au canon (~ 25 cm),

le rapport des flux d'évaporation de deux points distants de 1cm est de l'ordre de 0,25 %. On peut donc ainsi convenablement contrôler le flux d'un seul élément à la fois. Nous avons donc décidé de préparer le quasicristal par recuit de multicouches des métaux purs. Pour le dépôt de chaque couche élémentaire, le substrat est proche de la balance à quartz, et l'on suppose que le flux déterminé par celle-ci est égal à celui reçu par le substrat.

Afin de limiter les problèmes d'inhomogénéité spatiale, nous avons équipé les deux canons ESV6 d'un système oscillant permettant au faisceau de balayer la surface de la cible à une fréquence de quelques Hertz et donc d'uniformiser l'évaporation des sources. Ceci est surtout nécessaire lorsque les cibles ne sont consommées que très localement, comme pour le fer par exemple. Nous avons d'autre part utilisé des cibles suffisamment grosses (quelques cm³) pour favoriser une surface d'évaporation la plus plane possible. Nous avons testé l'homogénéité du dépôt sur 1 cm² (taille habituelle des substrats) en réalisant un masque à 4 secteurs et en vérifiant que la résistivité électrique d'un film mince de quasicristal était la même dans chacun des secteurs.

Adaptation de l'appareillage et procédures de dépôt:

Dans ce paragraphe, on présente la méthodologie utilisée pour effectuer les dépôts afin d'expliquer pourquoi certaines modifications techniques étaient indispensables à la poursuite de notre étude. Celles-ci comportaient à la fois des modifications mécaniques et une automatisation du dépôt (mise au point d'un programme en Visual Basic).

Lors des premiers essais on n'utilisait qu'un seul canon (équipé d'un creuset à 4 secteurs) en laissant le substrat en position fixe au dessus de celui-ci. Cette méthode a plusieurs inconvénients qui sont les suivants :

- pour passer du dépôt d'un métal à l'autre, il faut arrêter le canon, faire tourner le creuset, régler à nouveau la puissance du canon. Pendant cette opération, la surface de l'échantillon risque de s'oxyder et les barrières d'oxyde formées aux interfaces peuvent être très gênantes pour l'interdiffusion des éléments lors du traitement thermique ultérieur. Nous avons d'ailleurs constaté une amélioration de la qualité de nos échantillons lorsque le temps entre de dépôts successifs était réduit.

- au moment de l'ouverture du volet situé sur la canon, substrat et balance à quartz sont exposés au flux d'évaporation, et à son rayonnement. La dérive thermique du quartz fausse alors l'épaisseur mesurée au début du dépôt.

- Il devient très fastidieux de réaliser des échantillons multicouches contenant un grand nombre de couches de chaque élément.

Pour toutes ces raisons, nous avons changé la configuration de la chambre de dépôt (*Figure II - 4*). Les 3 canons fonctionnent maintenant simultanément. Les balances à quartz sont constamment exposées au rayonnement des sources d'évaporation : le problème de leur stabilisation thermique ne se pose plus. Le substrat est déplacé au dessus de chacun des canons, par l'intermédiaire du plateau tournant qui est actionné par un moteur pas à pas. Les flux d'évaporation des canons sont séparés par un système de caches afin que le substrat ne reçoive qu'un dépôt à la fois. De plus un volet actionné par un électroaimant est monté sur le plateau tournant, à côté du substrat, ce qui permet de ne l'exposer que lors du dépôt, et de le protéger pendant les déplacements.

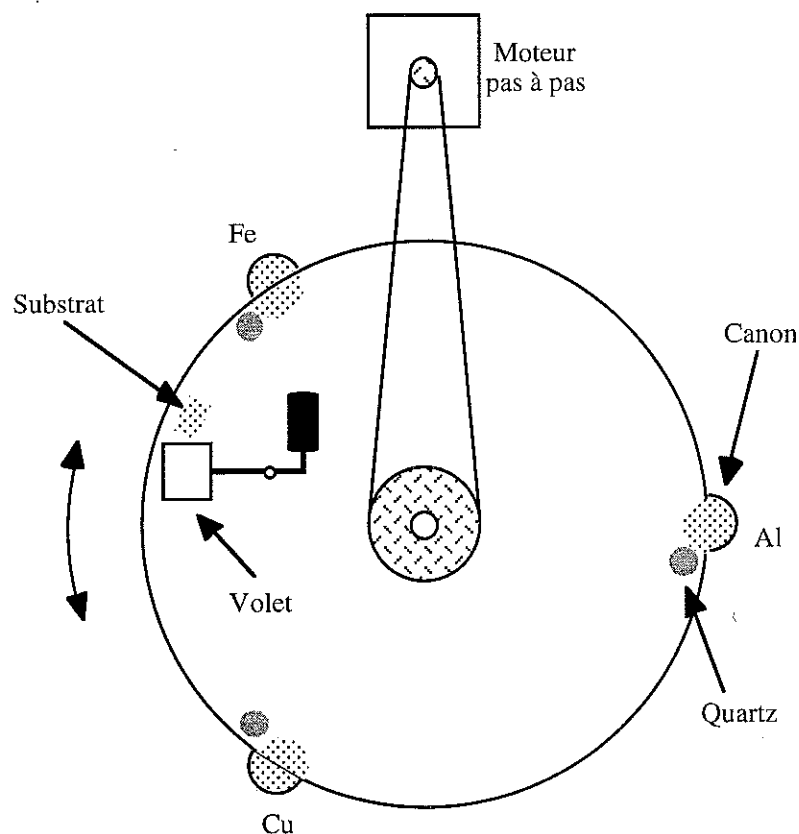


Figure II - 4 : vue de dessus de la chambre modifiée

Le processus de dépôt a en outre été automatisé (*Figure II - 5*) : les boîtiers Inficon (mesure d'épaisseur) ont été reliés à un ordinateur PC qui lit leurs indications en temps réel, le moteur pas à pas et le volet sont pilotés par ordinateur pour effectuer la séquence de dépôt qui a

été programmée. Au début de l'expérience le substrat se trouve dans une zone protégée de la chambre, hors de toute évaporation.

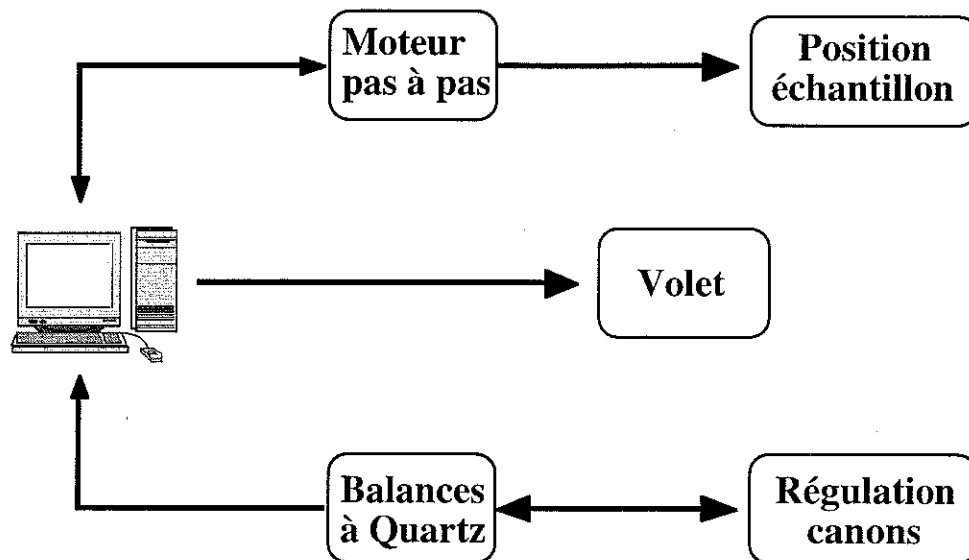


Figure II - 5 : schéma synoptique de l'automatisation du processus de dépôt

Une séquence de dépôt se déroule de la façon suivante:

- allumage et réglage des canons
- fermeture du cache
- rotation de l'échantillon jusqu'à la position du 1er canon
- ouverture du cache
- début du comptage de l'épaisseur
- épaisseur désirée atteinte et fermeture du cache
- rotation jusqu'à la position suivante

Dépôts types

Les dépôts ont été effectués à température ambiante sur substrats de saphir Al_2O_3 polis deux faces, orientés (0001), de dimension (10mm x 10mm x 0.5mm) ou (5mm x 5mm x 0.5mm). Nous avons également fait quelques essais avec une autre orientation $1\bar{1}02$ qui n'a pas induit de différence au niveau des propriétés électroniques des échantillons. Le choix de ce

substrat a été guidé par la nécessité d'utiliser un matériau isolant électrique (mesures de transport) et chimiquement inerte par rapport à l'alliage élaboré à haute température. Les substrats sont nettoyés par un premier bain de trichloréthylène aux ultrasons, puis un second bain de trichloréthylène à chaud, enfin des bains répétés d'éthanol absolu aux ultrasons.

Nous avons choisi d'élaborer l'alliage quasicristallin à la composition $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ car cette composition correspond aux plus fortes valeurs de résistivité électrique obtenues dans la littérature [38 Klein].

Les taux de dépôts que nous avons mis en oeuvre sont de quelques angströms par seconde. Pour le dépôt des couches les plus minces, il a été tenu compte des délais de fermeture et d'ouverture du volet, dont l'effet peut être non négligeable. Par exemple, pour réaliser une couche de composition $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ d'épaisseur 250 Å, il faut déposer 175 Å d'Al, 50 Å de Cu et 25 Å de Fe. Une erreur de ± 2 Å sur Fe peut conduire à une composition de $\text{Al}_{63.1}\text{Cu}_{25.3}\text{Fe}_{11.7}$ ou $\text{Al}_{61.8}\text{Cu}_{24.8}\text{Fe}_{13.4}$. On sait d'après les études des échantillons massifs que ces écarts seront tout à fait notables sur les propriétés électroniques

La première étape de notre étude s'est appuyée sur les résultats obtenus par T. Klein et coll. en 1994 [1 Klein]. Dans cette étude, les auteurs ont montré la possibilité d'obtenir des couches minces d'alliages icosaédriques AlCuFe par traitement thermique à 350°C puis 600°C d'un tricouche Al/Fe/Cu déposé par pulvérisation cathodique. On peut voir Figure II - 6, un dépôt type d'une d'épaisseur totale 3000 Å pour une composition $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$.

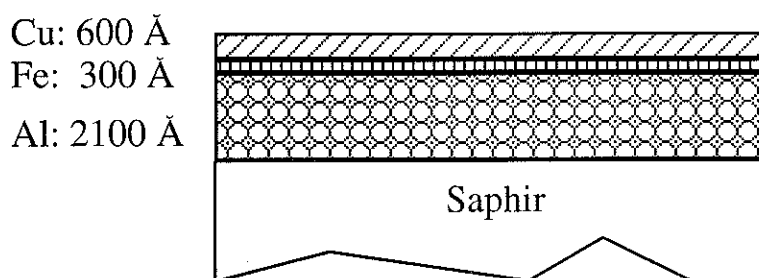


Figure II - 6 : dépôt type d'un échantillon tricouche couche de 3000 Å avant recuit

Dans un premier temps nous nous sommes attachés à obtenir des couches minces quasicristallines de bonne qualité en utilisant la même procédure expérimentale, mais dans notre cas par évaporation par canons à électrons.

2 - 2 Traitement thermique des multicouches

Les traitements thermiques sont effectués ex-situ. En effet le niveau de vide de la chambre de dépôt n'est pas suffisant pour empêcher l'oxydation de l'échantillon lors du recuit. L'échantillon est placé dans une ampoule de quartz soudée sous un vide secondaire d'environ $1 \cdot 10^{-6}$ mbar. Cette ampoule est ensuite disposée dans un four tubulaire muni d'un thermocouple placé au contact de l'ampoule. L'avantage principal de cette méthode (par rapport à l'utilisation d'un four pompé sous vide secondaire) réside dans le fait qu'une fois le faible volume d'oxygène résiduel présent dans l'ampoule consommé, il n'y a plus aucun apport extérieur. Les risques d'oxydation sont donc à priori très limités. Le four est muni d'une régulation de type Eurotherm permettant de programmer des rampes et des paliers de températures. L'étalonnage du thermocouple permet d'obtenir une température connue à environ 5°C près. Les paramètres de la régulation en température ont été ajustés de façon à limiter les dépassements de température lors des montées vers des paliers.

Le recuit constitue le point clé de l'obtention de la phase icosaoédrique. Pour vérifier les températures de réaction d'un échantillon tricouche, nous avons mesuré sa résistance lors d'une montée en température. On observe alors une modification de la résistance de l'échantillon attribuée à des changements structuraux. Pour cette mesure, l'échantillon est placé dans un four à l'intérieur duquel on réalise un balayage continu d'hélium gazeux provenant directement de la surpression d'une bouteille d'He liquide avant (~ 12 heures) et pendant l'expérience. Il n'est en effet pas possible d'effectuer des mesures électriques sur les échantillons recuits dans des ampoules scellées. Les connexions électriques sont réalisés par l'intermédiaire de fils de platine fixés à la surface de l'échantillon au moyen de laque de platine, dont la tenue à haute température a été vérifiée pour des phases i-AlCuFe massives.

Nous reproduisons sur la *Figure II - 7* les variations de la résistance d'un tricouche Al/Fe/Cu (abrégi AFC) lors d'une montée lente en température ($1^{\circ}\text{C}/\text{min.}$) jusqu'à 700°C . On observe une série de hausses de la résistance, la première autour de 350°C et dont la dernière vers 600°C est très importante.

Ces deux températures d'augmentation de la résistance correspondent à celles choisies par T. Klein et coll. pour les deux paliers de recuit. Nous avons donc choisi de conserver le traitement thermique type qu'ils ont utilisé : un premier palier assez long à 350°C suivi d'un second plus court à 600°C (*Figure II - 8*). Notons que les durées de recuit sont très longues, mais n'ont pas été optimisées. Nous verrons dans le chapitre suivant que des recuits (en rampe de température) plus courts conduisent également à la formation du quasicristal. Nous n'avons cependant pas fait d'étude de la cinétique de réaction, ni tenté d'optimiser les durées des traitements thermiques.

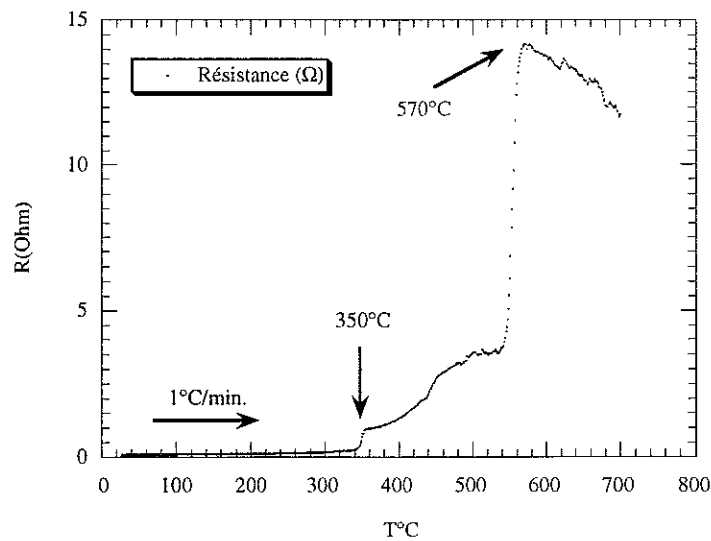


Figure II - 7 : résistance en fonction de la température d'un tricouche AlFeCu 3000 Å

La baisse de résistance observée au delà de 600°C peut avoir plusieurs causes. D'une part la résistivité du quasicristal décroît lorsque la température est augmentée. D'autre part on observe parfois une détérioration de la couche (coloration) probablement due à l'oxydation à haute température dans le four. L'oxydation du quasicristal produit essentiellement de l'oxyde d'aluminium. Elle entraîne donc une ségrégation de celui-ci en surface, et une probable formation de phases parasites métalliques dans la couche mince.

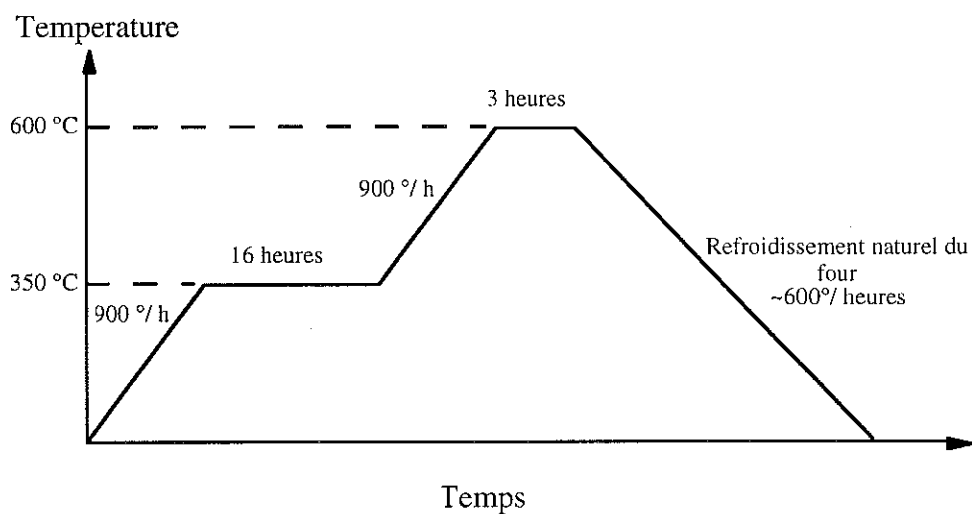


Figure II - 8 : schéma du traitement thermique utilisé

3 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE

Préalablement à toute étude des propriétés physiques, il est nécessaire de caractériser la microstructure. La nécessité de cette étude se trouve encore renforcée lorsqu'il s'agit de couches minces. En effet des paramètres tels que la taille et l'organisation des grains, la compacité du matériau ou la rugosité de surface prennent une importance considérable. Nous avons par conséquent étudié la microstructure de nos échantillons en utilisant deux techniques complémentaires : la microscopie à force atomique (AFM), ainsi que la microscopie électronique en transmission. Ces techniques vont être présentées brièvement dans cette partie, appliquées aux tricouches AFC recuites comme précédemment.

3 - 1 Microstructure par AFM et TEM

3 - 1 - 1 Microscopie à Force Atomique (AFM)

a) Présentation de la technique

L'AFM est un microscope à balayage permettant d'observer la topographie de surface d'un échantillon. Celle-ci est sondée par une pointe qui est en contact mécanique avec la surface à étudier. Nous avons utilisé un AFM de modèle ARI-3300 (Burleigh) qui fonctionne à l'air (*Figure II - 9*). Le support de pointe est fixe, et l'échantillon est déplacé sous la pointe à l'aide d'éléments piezoélectriques. La force de contact déforme le cantilever qui porte la pointe. Cette déformation est mesurée via la déviation d'un faisceau laser réfléchi par le cantilever vers un détecteur.

On peut décrire brièvement le mouvement de la pointe lorsqu'on l'approche de l'échantillon de la manière suivante. Dans la *Figure II - 10*, la pointe se rapproche de l'échantillon lorsqu'on se déplace de gauche à droite. Le cycle commence en (a) où la pointe n'est soumise à aucune force, puis en s'approchant elle est soumise à une force attractive qui s'annule puis devient répulsive à mesure que l'on s'approche de l'échantillon (maximum en d). Lorsqu'on retire la pointe la courbe présente un hystérésis pour arriver jusqu'à une force attractive maximale en (f) avant de se stabiliser à nouveau au point (a). Le mode habituel d'utilisation de l'AFM se situe autour du point (c), dans la partie répulsive de la force.

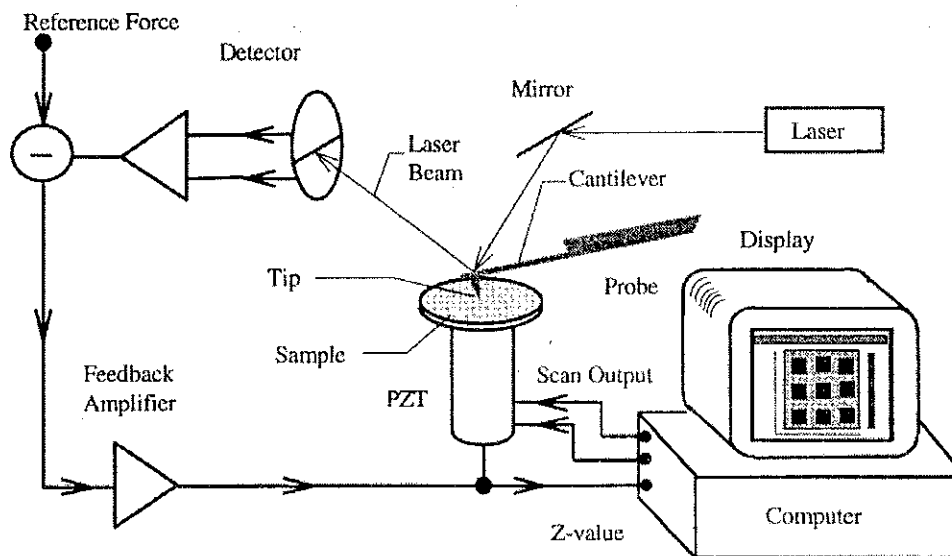


Figure II - 9 : schéma d'un microscope à force atomique

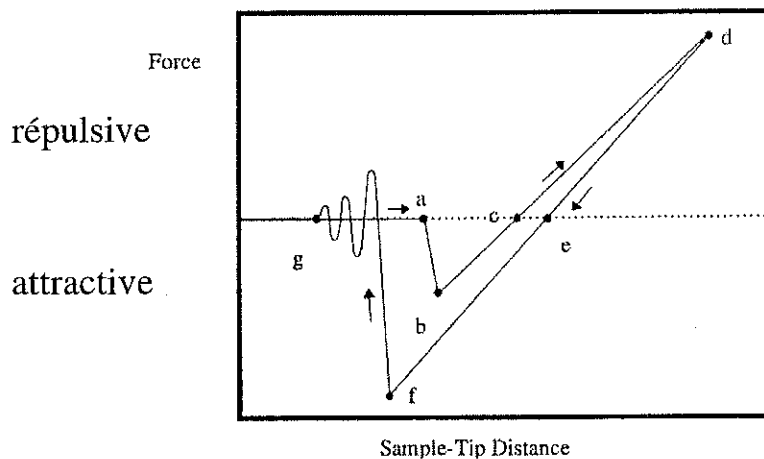


Figure II - 10 : courbe de force type d'un AFM, montrant la force s'exerçant sur la pointe en fonction de la distance pointe-échantillon

Lors de la mesure dans le mode topographique dit *contact* (le plus simple), une boucle rétroactive d'asservissement maintient une force constante entre la pointe et la surface. Il suffit alors de déplacer l'échantillon sous la pointe en mesurant les écarts verticaux du piézo-électrique nécessaires pour maintenir une force constante. C'est le mode que nous avons utilisé pour

toutes les images qui vont suivre. On obtient une sensibilité verticale de l'ordre d'une dizaine d'angströms. La résolution latérale est par contre beaucoup plus faible, elle est déterminée par le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe.

b) Morphologie de surface

Les premières observations par AFM faites sur des échantillons élaborés à partir de dépôts tricouches de 3000 Å recuits ont montré une surface rugueuse. Les variations maximales d'altitudes enregistrées par la pointe ($Z_{\min}$ - $Z_{\max}$) sont de l'ordre de l'épaisseur de la couche. Cette importante rugosité est probablement due aux grandes distances de diffusion atomiques, à l'échelle de l'épaisseur de la couche, mises en jeu lors du traitement thermique qui assure l'interdiffusion des éléments du tricouche.

On présente ci dessous une image AFM d'un tricouche recuit de 3000 angströms. Sont indiquées les valeurs $Z_{\max}$ - $Z_{\min}$ (écart entre les deux altitudes les plus extrêmes), et l'écart type R_q définis comme suit :

$$Z_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Z_i \quad R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_m)^2}$$

Tricouche $\text{Al}_{2100}/\text{Fe}_{600}/\text{Cu}_{300}$ recuit

(en indice on donne les épaisseurs de chaque couche élémentaire en angströms)

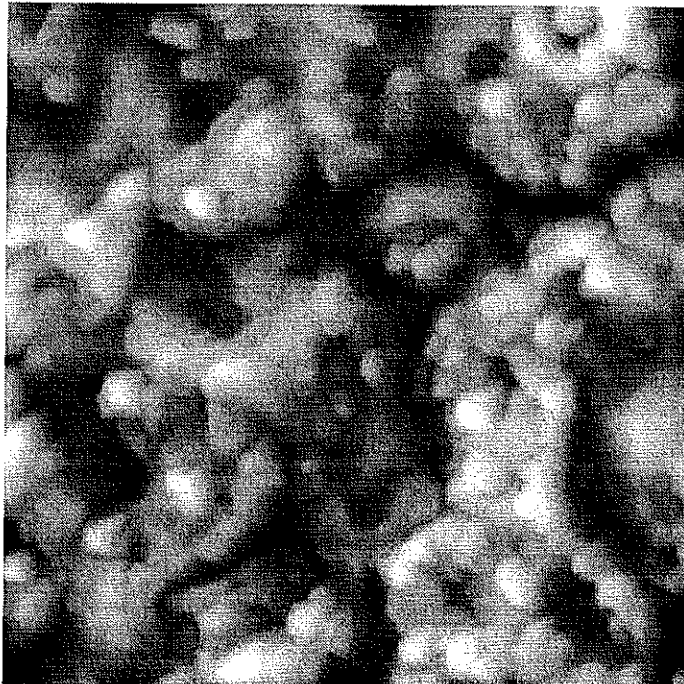


Image : $7.5\mu\text{m} \times 7.5\mu\text{m}$

$Z_{\max} - Z_{\min} = 2900 \text{ Å}$

$R_q = 525 \text{ Å}$

Les échantillons ont une surface en "framboise" qui forme comme un réseau de crevasses de 5000-8000 Å de large entre des agglomérats de grains de quelques microns de diamètre. La taille de grains observée est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche, c'est à dire 2500 - 3000 Å. La rugosité des échantillons est également visible à l'oeil nu : ils ont un aspect mat.

3 - 1 - 2 Microscopie électronique en transmission (MET)

Nos échantillons ont également été caractérisés par microscopie électronique en transmission, ce qui permet à la fois de caractériser la microstructure et de vérifier la symétrie cristallographique des grains par diffraction locale.

a) Préparation des échantillons

La microscopie électronique en transmission nécessite la préparation d'échantillons suffisamment minces pour pouvoir être traversés par le faisceau électronique. Afin de pouvoir caractériser les échantillons dans leur épaisseur, il était indispensable de préparer et amincir des tranches fines des échantillons découpées dans un plan perpendiculaire à celui de la couche mince (coupes transversales). Cette étape de préparation est particulièrement délicate. En effet l'amincissement se fait par abrasion ionique. Or la résistance à l'abrasion ionique du saphir (substrat) et de l'alliage quasicristallin sont très différentes. Il faut donc établir un protocole précis d'amincissement afin d'obtenir une lame homogène. Pour ce faire nous avons collaboré avec l'équipe du professeur P. B. Barna, du Research Institute for Technical Physics and Materials Science de l'Académie des Sciences de Budapest en Hongrie. Au cours de trois voyages effectués sur place, nous avons pu participer à la préparation et à l'observation des échantillons. Les échantillons ont également été observés en collaboration avec M. Audier (Laboratoire des Matériaux et Génie Physique - INPG - Grenoble).

Résumons brièvement les étapes de préparation des échantillons pour le MET, illustrée ci dessous pour un tricouche non recuit. On trouve des informations techniques complémentaires dans les références suivantes [39 *Barna*, 40 *Radnoczi*, 41 *Barna*]. Il s'agit tout d'abord de découper dans l'échantillon deux petites pièces d'environ 1 mm² (*Figure II - 11*) et de les coller face à face (*Figure II - 12*).

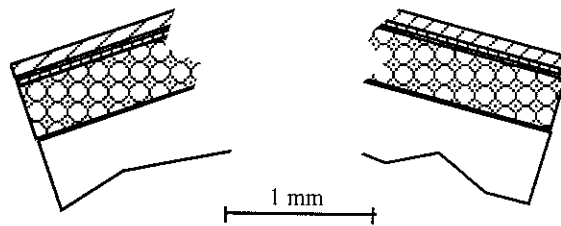


Figure II - 11 : on découpe 2 pièces (1 mm x 1 mm) dans l'échantillon.

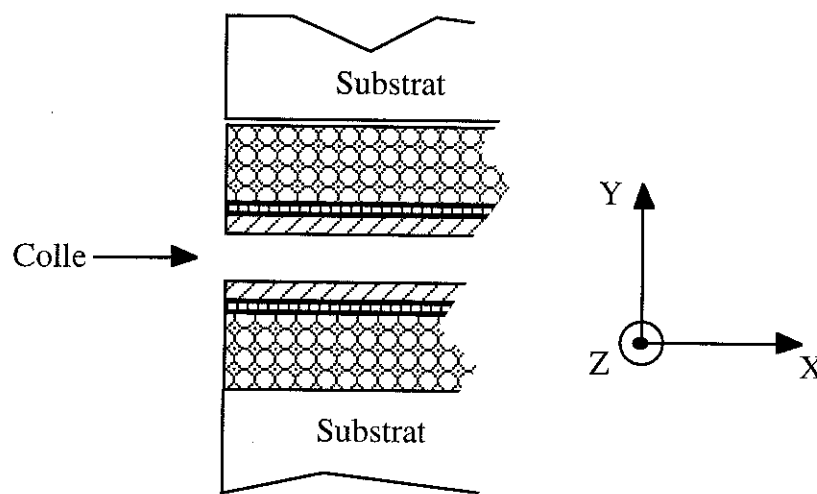


Figure II - 12 : pièces d'échantillons collées face à face.

On réalise ensuite un polissage mécanique grossier dans le plan XY de l'échantillon sur chaque face jusqu'à atteindre une épaisseur (direction Z) de l'ordre de 50 μm . On améliore ensuite l'état de surface jusqu'à obtenir un état de poli optique (polissage à la pâte diamantée). L'amincissement est réalisé grâce à deux canons ioniques disposés face à face en incidence rasante par rapport au plan XY de l'échantillon. Ce dernier peut tourner autour de l'axe Z. L'échantillon est aminci des deux côtés jusqu'à obtention d'un trou au niveau de l'interface entre les deux pièces d'échantillon. On peut alors observer l'échantillon au microscope électronique en transmission sur le bord de ce trou, sur une zone mince de plusieurs microns d'extension latérale.

Dans la *Figure II - 13* est présentée une coupe d'un tricouche AFC de 3000 angströms d'épaisseur, avant le recuit.

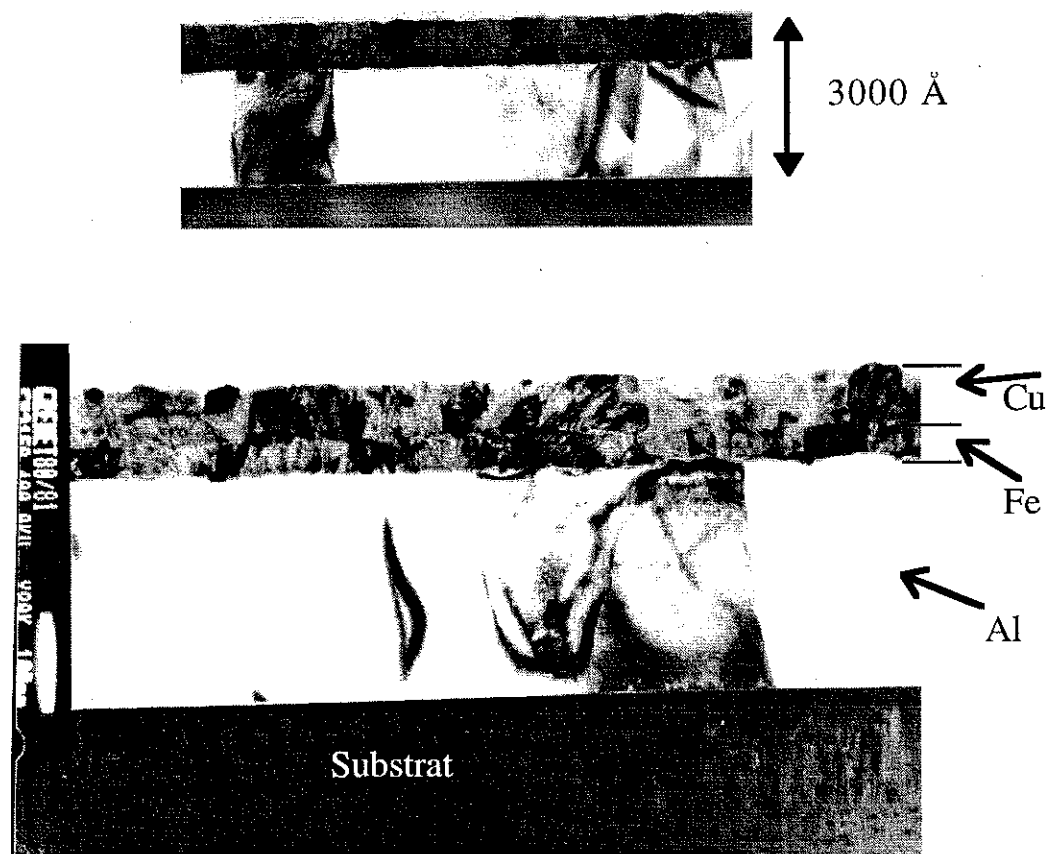


Figure II - 13: images (2 grossissements) en MET d'une coupe transversale d'un échantillon d'épaisseur totale 3000 Å avant recuit (Al 2100 Å, Fe 300 Å, Cu 600 Å).

On observe l'empilement des trois couches polycristallines d'aluminium, de fer et de cuivre. Les épaisseurs évaluées correspondent aux épaisseurs attendues pour chaque élément. On note que ces couches sont continues et compactes, constituées de grains dont la taille est de l'ordre de l'épaisseur de la couche qu'ils forment. On n'observe pas de signe d'interdiffusion entre les éléments. Les mesures de diffraction des rayons X présentées au chapitre suivant montrent que les grains d'aluminium sont orientés selon une direction [111] perpendiculaire au plan du substrat. Il en est de même pour le cuivre. La couche de fer est probablement également texturée, mais nous n'en avons pas d'indication précise.

La Figure II - 14 montre la vue en coupe d'un échantillon obtenu par traitement thermique à 350°C puis 600°C d'un tricouche identique à celui de la Figure II - 13.

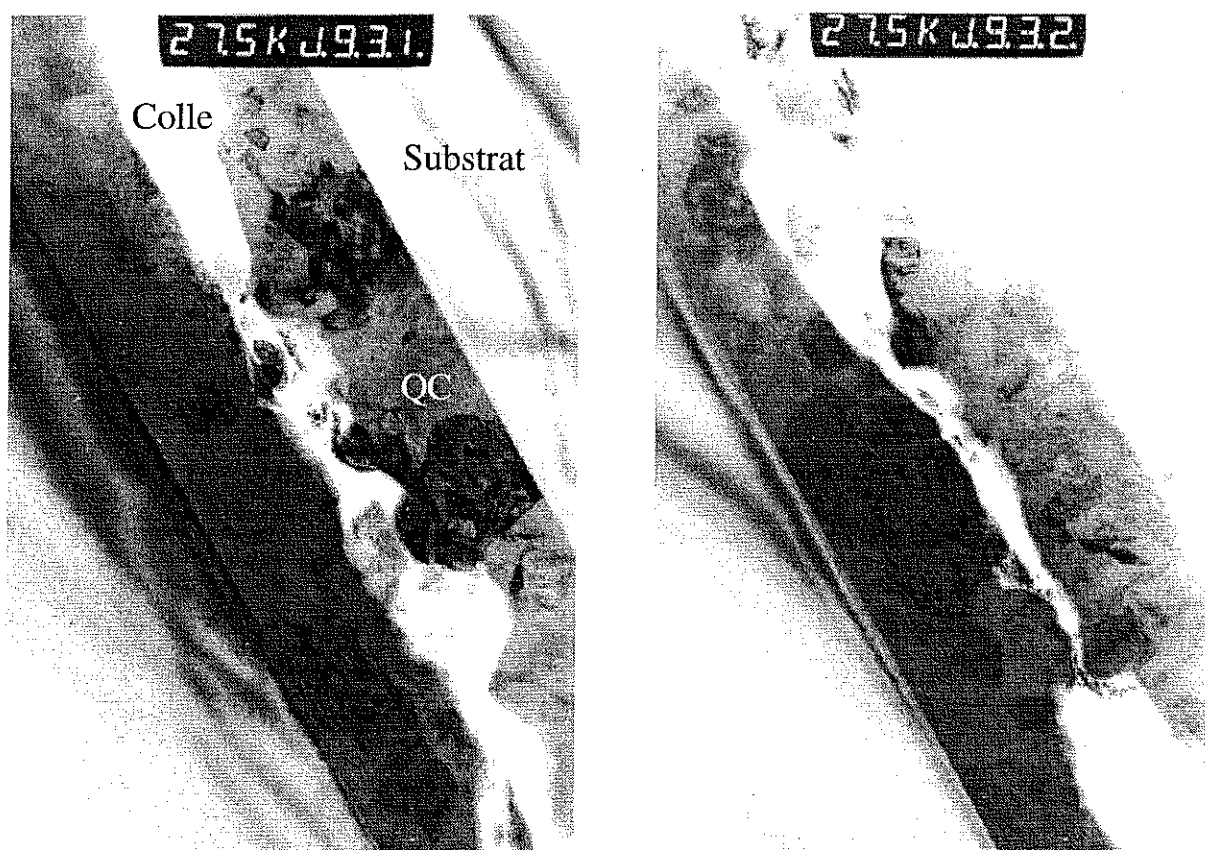


Figure II - 14 : image en TEM d'une coupe transversale d'un échantillon obtenu par recuit d'un tricouche (épaisseur nominale 3000 Å)

On retrouve une surface très rugueuse (Figure II - 14). Nous avons estimé $Z_{\max} - Z_{\min}$ à partir de plusieurs clichés différents à environ 3200 Å, une valeur très proche de ce que nous avons pu mesurer par AFM. La taille des grains varie de 2000 à 3000 Å (environ l'épaisseur de la couche). La couche, bien que d'épaisseur très irrégulière, est continue et compacte.

Les clichés de diffraction effectués indiquent que seule la phase quasicristalline est présente. Il ne subsiste pas d'orientation préférentielle des grains.

3 - 2 Diffraction de rayons X (DRX)

Il n'a pas été possible d'effectuer des analyses en microscopie électronique sur tous les échantillons étudiés (analyses destructives). Afin de caractériser de façon globale leur structure et les phases en présence, nous avons réalisé systématiquement des expériences de diffraction des rayons X. La difficulté principale réside dans la faiblesse du signal de diffraction sur les échantillons les plus minces. Ces expériences ont été réalisées sur plusieurs diffractomètres:

- au LEPES sur un diffractomètre Philips (30 mA, 40 kV) en configuration $\theta - 2\theta$ muni d'une anticathode au cuivre dont la raie $K\alpha$ vaut 1.5418 Å et équipé d'un monochromateur arrière.
- au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique (CNRS-Vitry/Seine) par A. Quivy, sur le même type de diffractomètre (équipé d'une anticathode au cobalt dont la raie $K\alpha$ vaut 1.7902 Å) en incidence rasante (angle de 0.7°) pour améliorer le signal de diffraction sur les couches les plus minces.
- au Laboratoire de Cristallographie (CNRS-Grenoble) par M. Brunel et G. Patrat sur un diffractomètre à anode tournante (également au cuivre) possédant un détecteur courbe multicanal en utilisant également une incidence rasante.
- dans le cadre de l'étude des chemins réactionnels mis en jeu lors des traitements thermiques (présentée dans le chapitre suivant), des mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées à haute température en temps réel sur une ligne de lumière du synchrotron de Grenoble (ESRF).

Dans les *Figure II - 15* et *Figure II - 16*, nous présentons les spectres de diffraction des rayons X de deux échantillons de 3000 angströms et 9000 angströms d'épaisseur. Les raies identifiables correspondent toutes aux raies les plus intenses de la phase icosaédrique i-AlCuFe, et présentent les mêmes intensités relatives. Ces spectres attestent (à la précision de la mesure) du caractère monophasé de nos échantillons. Les pics observés sont cependant assez larges (0.3° de largeur à mi-hauteur). Par comparaison, les rubans quasicristallins obtenus par trempe rapide et recuit au laboratoire présentent des raies deux fois moins larges. La taille des grains est suffisamment importante pour ne pas être à l'origine de cet élargissement. Il peut donc s'agir d'une cristallisation imparfaite de la phase icosaédrique ou d'une inhomogénéité chimique dans l'épaisseur de la couche (distribution de paramètres de maille).

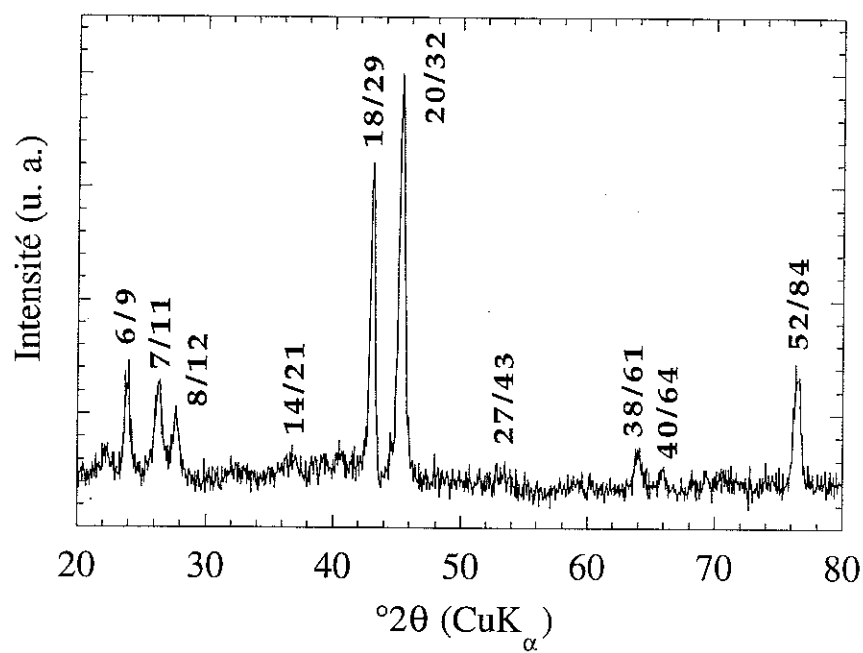


Figure II - 15: échantillon d'épaisseur 9000 Å (diffr. au Lab. de Crist.)

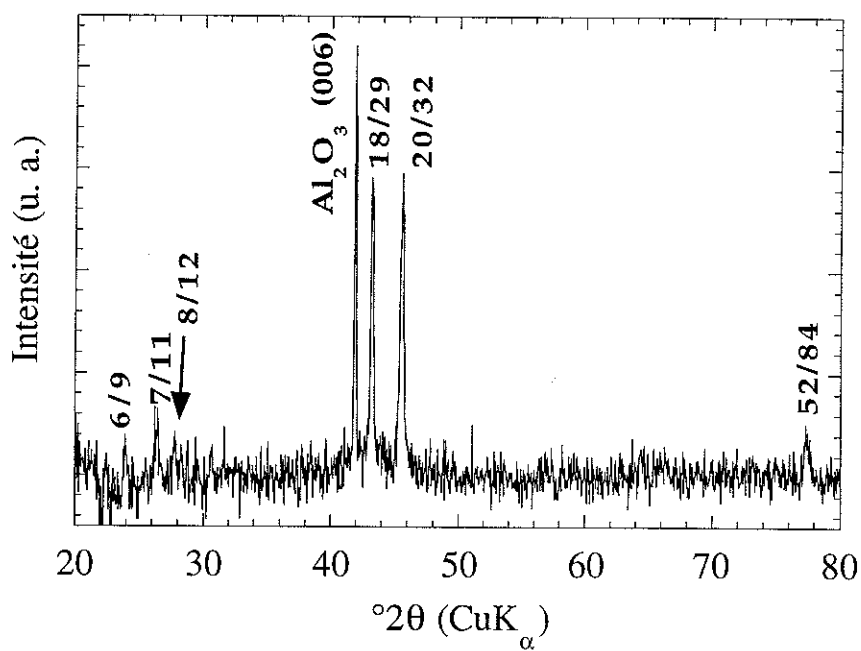


Figure II - 16: échantillon "tricouche" recuit d'épaisseur 3000 Å (LEPES, tps de comptage 50 sec./point).

Il faut également noter que l'on ne peut pas toujours exclure la présence de phases cristallines approximantes dont les spectres de diffraction sont obtenus par dédoublement de certaines raies de la phase icosaoédrique. Ce dédoublement peut passer inaperçu si les raies sont suffisamment larges. Ainsi les mesures de diffraction des rayons X, notamment dans le cas de couches plus minces, ne permettent pas toujours de distinguer les phases approximantes de la phase icosaoédrique. Dans la suite du manuscrit, nous emploierons le terme "quasicristal" pour indiquer la présence de phase icosaoédrique ou de phases approximantes. Le terme "icosaoédrique" ne sera utilisé que lorsque la présence de phases approximantes pourra être exclue.

Nous notons pour finir que les largeurs de raies mesurées sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par d'autres auteurs [1 Klein, 8 Yoshioka] sur des couches minces quasicristallines AlCuFe. Ces aspects de largeur de raie seront discutés au chapitre suivant.

4 PROPRIETES DE TRANSPORT

Il s'agit de montrer ici que les propriétés électroniques des couches minces sont comparables à celles mesurées sur des échantillons massifs de bonne qualité structurale.

4 - 1 Techniques expérimentales de mesure

Nous décrivons brièvement les mesures de résistivité électrique de nos échantillons, effectuées en fonction du champ magnétique et de la température.

La résistivité est déterminée par une méthode de mesure utilisant 4 contacts (2 contacts de courant et 2 contact de tension) afin d'éliminer l'effet des résistances de contact sur la mesure de tension. Quatre fils fins de cuivre sont connectés à l'échantillon par de la laque d'argent. Nous avons utilisé la méthode développée par Van der Pauw [42 van der Pauw] qui, permet de calculer la résistivité d'un échantillon mince quelque soit sa forme, connaissant son épaisseur et deux valeurs de résistance obtenues de la façon suivante (*Figure II - 17*). On mesure une première tension V_1-V_2 , puis une seconde V_1-V_3 en intervertissant les contacts 2 et 3.

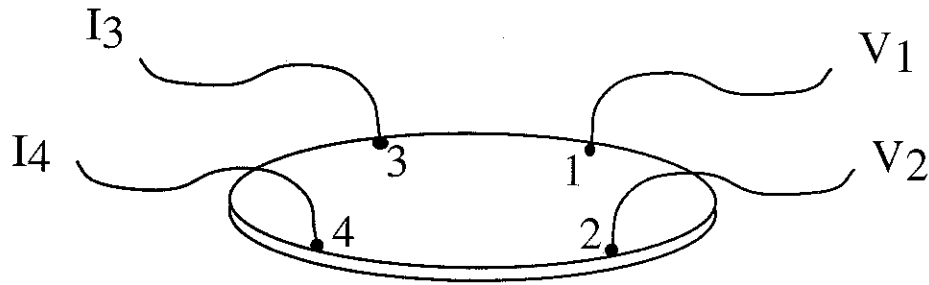


Figure II - 17: méthode de mesure de la résistivité de l'échantillon

On calcule la résistivité ρ de l'échantillon en résolvant l'équation suivante:

$$\exp[-\pi d/\rho * (V_{1,2} / I)] + \exp[-\pi d/\rho * (V_{1,3} / I)] = 1$$

où "d" est l'épaisseur de l'échantillon. Cette méthode est applicable pourvu que:

- l'échantillon soit simplement connecté (pas de trou)
- les contacts soient disposés sur la circonférence de l'échantillon
- les contacts soient de petite dimension devant les dimensions de l'échantillon

La valeur absolue de la résistivité est déterminée à quelques pourcents près. Nous avons utilisé des courants compris entre 1mA et 10 μ A selon l'épaisseur des échantillons de façon à minimiser leur chauffage par effet Joule à basse température.

Pour les mesures de transport à basse température on a utilisé deux cryostats :

- de 300 K à 3 K un cryostat à deux étages azote liquide et He₄ dans lequel on effectue des mesures de résistivité lors du refroidissement et du lent "réchauffement naturel" du cryostat.
- jusqu'à 300 mK un cryostat à trois étages indépendants : azote liquide, He₄ et He₃. L'He₃ se trouve en circuit fermé et peut être pompé par un charbon actif dont la température est régulée. D'autre part une résistance chauffante placée sur l'anticryostat interne permet également une régulation de la température. La mesure de température est effectuée au moyen d'une sonde en oxyde de ruthénium. Une bobine magnétique supraconductrice (plongée dans l'He₄ liquide) est placée verticalement autour du cryostat et permet de générer un champ magnétique allant jusqu'à 8 Tesla. La sonde de température possède une magnétorésistance

propre et a donc été étalonnée sous champ magnétique à l'aide d'un pont capacitif. On obtient des stabilités en températures de l'ordre de 10 mK.

4 - 2 Mesures

La mesure du rapport de résistivité entre 4 K et 300 K ($R = \rho_{4K} / \rho_{300K}$) ainsi que des valeurs de résistivité de nos échantillons à ces deux températures est un bon test de leur qualité. En effet nous avons vu au chapitre I que les quasicristaux stables possèdent des valeurs de résistivité particulièrement fortes y compris à température ambiante, qui se distingue nettement d'une phase métallique cristalline ou amorphe.

Les valeurs mesurées sur des échantillons tricouches recuits varient à température ambiante de 1150 à 1620 $\mu\Omega\text{cm}$, et à 4 K entre 1470 et 2330 $\mu\Omega\text{cm}$. Ceci correspond à des rapports variant de 1.28 à 1.45.

En outre, une corrélation linéaire liée à la proximité d'une transition métal-isolant avait été observée entre les conductivités à 4K et à 300K sur des rubans massifs i-AlCuFe préparés au laboratoire [38 Klein]. On observe que nos échantillons se positionnent assez bien sur la même droite (Figure II - 18).

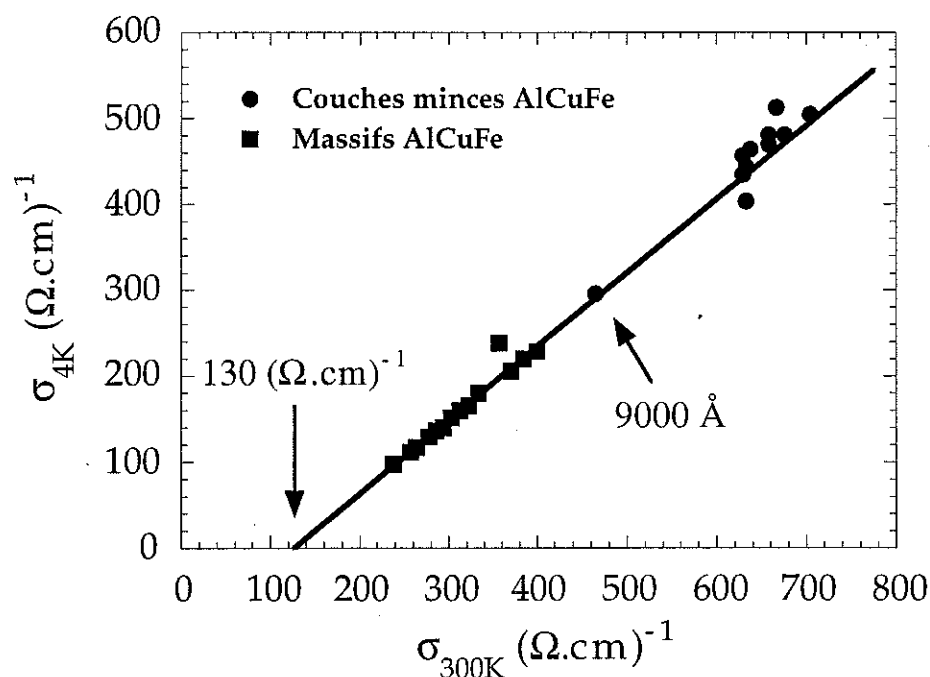


Figure II - 18: conductivités à 4K en fonction des conductivités à 300K
pour des couches minces et des rubans quasicristallins i-AlCuFe

De même on a vu au chapitre I que la conductivité des quasicristaux stables suit une loi empirique dite de Matthiessen inverse de la forme $\sigma(T) = \sigma_{4K} + \delta\sigma(T)$ où σ_{4K} varie suivant la composition et la qualité structurale d'un échantillon (σ_{4K} diminue lorsque la qualité structurale augmente), et $\delta\sigma(T)$ est identique quelque soit l'échantillon. Ce comportement est également suivi par nos échantillons comme le montre la *Figure II - 19*.

Ainsi la conductivité des couches minces de quasicristal AlCuFe préparées par recuit de multicouches métalliques évaporés séquentiellement est du même ordre de grandeur et présente les mêmes comportements qualitatifs que celle des échantillons massifs. Ceci est une bonne indication de la bonne qualité des échantillons. On note cependant que σ est systématiquement plus forte que dans les échantillons massifs. Plusieurs facteurs peuvent en être la cause: faibles écarts par rapport à la composition optimale ou fluctuations de composition au sein de la couche, présence de défauts structuraux, présence éventuelle de faibles quantités de phases parasites à la conductivité métallique.

Il faut noter que les plus fortes valeurs de résistivités des échantillons massifs étaient obtenues après recuit à 800°C. Le recuit des couches minces est effectué à une température plus basse, afin de limiter une détérioration des échantillons qui apparait au-delà de 600°C (probablement liée à l'oxydation). Ceci peut expliquer que les valeurs de conductivité soient systématiquement plus fortes

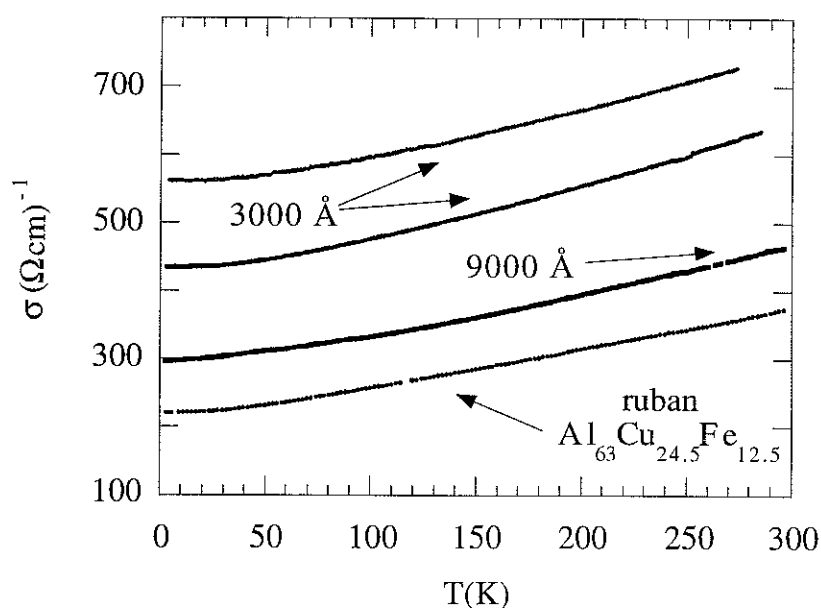


Figure II - 19: conductivités types d'échantillons en couches minces comparées à un ruban massif (mêmes dépendances en température observées).

5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons vérifié la faisabilité de la fabrication de couches minces de quasicristal AlCuFe de quelques milliers d'angströms d'épaisseur par évaporation séquentielle et traitement thermique de tricouches Al/Fe/Cu. Ces échantillons possèdent une conductivité électrique proche de celle des échantillons massifs. Nous avons évoqué la difficulté dans le cas des couches minces à différencier la phase icosédrique des phases approximantes. Nous avons mis en évidence la forte rugosité des couches obtenues, mais nous montrerons au chapitre IV comment on peut résoudre ce problème et fabriquer des couches très minces (jusqu'à 125 angströms) planes.

Auparavant, nous allons nous intéresser au chapitre III aux mécanismes qui conduisent à la formation du quasicristal, et tenter de répondre aux questions suivantes:

- quel est le chemin réactionnel qui conduit des tricouches à l'alliage quasicristallin ?
- quelle est l'importance de l'ordre de la séquence d'empilement des couches élémentaires?

Références Bibliographiques

- [1] T. Klein et O. G. Symko, *Appl. Phys. Lett.* **64** (4), 431-433 (1994).
- [2] D. M. Follstaedt et J. A. Knapp, *Phys. Rev. Lett.* **56** (17), 1827-1830 (1986).
- [3] C. L. Chien et M. Lu, *Phys. Rev. B* **45** (22), 12793-12796 (1992).
- [4] Y. Saito, H. S. Chen et K. Mihama, *Appl. Phys. Lett.* **48** (9), 581-583 (1986).
- [5] Y. Saito, T. Maki, T. Okazaki et K. Mihama, *Z. Phys. D* **12**, 127-129 (1989).
- [6] A. Verma et K. L. Chopra, *Phil. Mag. Lett.* **55** (5), 201-207 (1987).
- [7] W. Yuan-Sheng et W. Zi-Quin, *Sol. State Com.* **67** (6), 577-580 (1988).
- [8] A. Yoshioka, K. Edagawa, K. Kimura et S. Takeuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34-1** (3), 1606-1609 (1995).
- [9] Y. Yoshioka, K. Edagawa, S. Takeuchi et K. Kimura, *phys. stat. sol.* **201** (97), 97-104 (1997).
- [10] A. Chenoufi, B. Bouchet, J. Dixmier et C. Ecolivet, , Les Houches (1986).
- [11] K. G. Kreider, F. S. Biancaniello et M. J. Kaufman, *Scripta Met.* **21**, 657-662 (1987).
- [12] J. L. Robertson, S. C. Moss et K. G. Kreider, *Phys. Rev. Lett.* **60** (20), 2062-2065 (1988).
- [13] M. J. Kaufman, F. S. Biancaniello et K. G. Kreider, *J. Mater. Res.* **3** (6), 1342-1348 (1988).
- [14] T. Eisenhammer, A. Mahr, A. Haugeneder, T. Reichelt et W. Assmann, 5th International Conference on Quasicrystals (ICQ5), Avignon, France (C. Janot et R. Mosseri Eds., World Scientific, 1995).
- [15] T. Eisenhammer et A. Trampert, *Phys. Rev. Lett.* **78** (2), 262-265 (1997).
- [16] C. Roth et R. Haberkern, GDR-CINQ, Paris (1996).
- [17] N. Ichikawa, O. Matsumoto, T. Hara et T. Kitahara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L736-L738 (1994).
- [18] J. D. Budai et M. J. Aziz, *Phys. Rev. B* **33** (4), 2876-2878 (1986).
- [19] A. Seidel, C. A. Majid et G. Linker, *Sol. State Com.* **69** (7), 769-774 (1989).
- [20] Y. Saito, K. Mihama et H. S. Chen, *Phys. Rev. B* **35** (8), 4085-4088 (1987).
- [21] R. Haberkern, C. Roth, R. Knöckler et P. Häussler, GDR-CINQ & SPQK, Strasbourg, France (1998).
- [22] A. Csanady, P. B. Barna, J. Mayer et K. Urban, *Scripta Met.* **21**, 1535-1540 (1987).
- [23] P. B. Barna, G. Rodnóczy, A. Csanady et K. Urban, *Scripta Met.* **22**, 373-378 (1988).
- [24] P. B. Barna, A. Csanady, G. Radnóczy, K. Urban et U. Timmer, *Thin Solid Films* **193/194**, 1-12 (1990).

-
- [25] P. B. Barna, A. Csanady, U. Timmer et K. Urban, *J. Mater. Res.* **7** (5), 1115-1125 (1992).
 - [26] P. B. Barna, *Phys. Scr.* **T49A**, 349-355 (1993).
 - [27] R. Manaila, R. Popescu, G. Korony, A. Jianu, A. Devenyi, P. B. Barna, A. Csanady et A. M. Devenyi, *Thin Solid Films* **251**, 14-18 (1994).
 - [28] A. Csanady, K. Urban, J. Mayer et P. B. Barna, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5** (4), 1733-1734 (1987).
 - [29] C. Bergman, E. Emeric, P. Donnadiou, J. M. Dubois et P. Gas, 5th International Conference on Quasicrystals (ICQ5), Avignon, France (C. Janot et R. Mosseri Eds., World Scientific, 1995).
 - [30] E. Emeric, C. Bergman, J.-M. Dubois, G. Clugnet et P. Gas, 6th International Conference on Quasicrystals (ICQ6), Tokyo, Japan (S. Takeuchi et T. Fujiwara Eds., World Scientific, 1997).
 - [31] T. Matsui, K. Morii et Y. Nakayama, *Scripta Met.* **33**, 845-850 (1989).
 - [32] I. Levi et D. Shechtman, *J. Mat. Sci.* **27**, 5553-5557 (1992).
 - [33] G. Li, D. Zhang, H. Jiang, W. Lai, W. Liu et Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **71** (7), 897-899 (1997).
 - [34] J. A. Knapp et D. M. Follstaedt, *Phys. Rev. Lett.* **55** (15), 1591-1594 (1985).
 - [35] J. A. Knapp et D. M. Follstaedt, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res.* **B19/20**, 611-618 (1987).
 - [36] B. Raushenbach et V. Heera, *J. Mat. Sci. Lett.* **6**, 401-403 (1987).
 - [37] B. X. Liu, G. A. Cheng et C. H. Shang, *Phil. Mag. Lett.* **55** (6), 265-269 (1987).
 - [38] T. Klein, thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble (1992).
 - [39] A. Barna, Materials Research Society Symposium, Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy of Materials - III, Boston, Massachusetts, USA (R. Anderson, B. Tracy et J. Bravman Eds., MRS, Pittsburgh, Pennsylvania, 1991).
 - [40] G. Radnoczi et A. Barna, *Surf. Coat. Tech.* **80**, 89-95 (1996).
 - [41] A. Barna, 3rd Multinational Congress on Electron Microscopy, Portoroz, Slovenia (1997).
 - [42] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13**, 1-9 (1958).

CHAPITRE III

ÉTUDE DES CHEMINS RÉACTIONNELS

ET

OBTENTION DE LA PHASE

ICOSAÉDRIQUE

CHAPITRE III

ETUDE DES CHEMINS REACTIONNELS ET OBTENTION DU QUASICRISTAL

Comme nous en avons fait la remarque au chapitre précédent, peu d'études ont été réalisées sur des couches minces de quasicristaux ternaires stables. L'obtention de telles phases par dépôt séquentiel et diffusion réactive pose un certain nombre de questions jusque là sans réponses sur les mécanismes de formation de la phase quasicristalline AlCuFe. La séquence de dépôt, c'est à dire l'ordre dans lequel sont déposés les différents éléments de l'alliage, joue-t-elle un rôle important ? Y a-t-il des alliages précurseurs nécessaires à l'apparition de la phase quasicristalline ? Ces informations pourraient permettre d'obtenir une meilleure maîtrise de la fabrication des échantillons et d'améliorer leur qualité. Ce chapitre est consacré à l'étude des chemins réactionnels suivis jusqu'à l'obtention du quasicristal. Après avoir exposé l'état des connaissances sur ce sujet, nous présenterons les expériences réalisées pour répondre à ces questions.

1 PROBLEMATIQUE

La seule étude qui concerne ce type de réaction dans le système AlCuFe est à notre connaissance celle réalisée par Klein et *coll.* [1 Klein] qui ont obtenu des couches de quasicristal AlCuFe par pulvérisation cathodique séquentielle des éléments et traitement thermique ultérieur en palier à 350°C et 600°C. Les auteurs soulignent l'importance de la séquence utilisée (Al-Fe-Cu) en indiquant qu'il n'a pas été possible d'obtenir de phase icosaédrique pure en utilisant la séquence Al-Cu-Fe. Il est suggéré que l'aluminium diffuse en premier lieu dans la couche de fer pour former l'alliage le plus riche en aluminium : Al₃Fe. Cette hypothèse se base d'une part sur l'immiscibilité du fer et du cuivre dans le diagramme de phases à l'équilibre à basse température. D'autre part cet alliage possède la particularité de

présenter un ordre local icosaédrique et est considéré comme un approximant de la phase décagonale de l'alliage AlFe [2 Yamamoto, 3 Barbier]. De plus l'obtention du quasicristal AlCuFe massif par refroidissement de la phase liquide se fait par une réaction péritectique impliquant Al_3Fe , le liquide et d'autres phases cristallines [4 Faudot, 5 Gratias, 6 Dong]. La croissance de la phase icosaédrique est attribuée à une solubilité accrue du Cu dans Al_3Fe à haute température [7 Dong].

Nous avons élaboré des échantillons en utilisant plusieurs séquences de dépôt (Al-Fe-Cu, Al-Cu-Fe et Fe-Al-Cu) afin de comparer les propriétés de ces couches entre elles. Nous présentons dans la suite les mesures de diffraction de rayons X, de résistivité électrique, ainsi que de suivi de la résistance électrique lors du traitement thermique d'échantillons de ces trois séquences.

Diffraction des rayons X autour des 2 pics les plus intenses

La Figure III - 1 présente les spectres de diffraction d'échantillons des trois séquences (Al-Cu-Fe, Al-Fe-Cu et Fe-Al-Cu) préparés dans les mêmes conditions que celles du chapitre II. La gamme angulaire présentée ici est celles des pics intenses du quasicristal, et où les phases parasites habituelles apparaissent généralement. Ces spectres sont caractéristiques du quasicristal et ne présentent pas d'autre raies visibles à l'intérieur du doublet.

Les différences d'intensité proviennent des différents temps de comptage utilisés. Le décalage angulaire observé entre les spectres n'est pas significatif et provient de variations de calage du diffractomètre entre les trois spectres.

On voit donc que par le même traitement thermique, à 350°C puis à 600°C, le quasicristal peut être obtenu dans les trois séquences, sans phases parasites détectables.

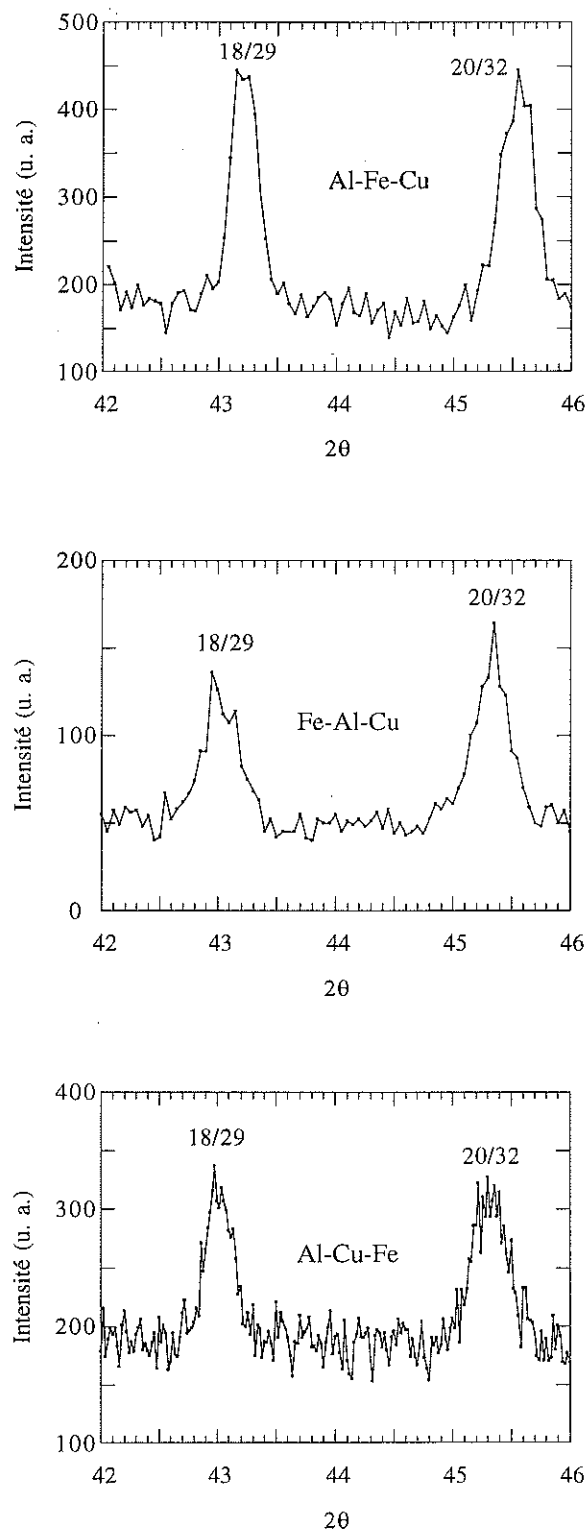


Figure III - 1: spectre de diffraction autour des pics les plus intenses de la phase icosaédrique pour les séquences Al-Fe-Cu, Fe-Al-Cu et Al-Cu-Fe (anticathode au cuivre).

Dépendance en température de la résistivité électrique

Nous avons mesuré le coefficient $R_{4K/300K}$ de ces trois types d'échantillons. Rappelons que ce coefficient correspond au rapport entre la résistivité mesurée à 4K et à 300K. Les valeurs obtenues sont proches de 1.5 pour les trois séquences, ce qui est la valeur typique que nous obtenons pour les couches de quasicristal.

Mesure de résistance électrique pendant le recuit

Nous avons également suivi l'évolution de la résistance électrique de l'échantillon lors d'une montée lente en température. Comme nous l'avons vu au chapitre II, ces expériences font apparaître des discontinuités que l'on attribue à des réactions chimiques.

On remarque d'abord des différences de comportement à basse température (en encart). La *Figure III - 2* montre une évolution lente de la résistance pour une séquence Al-Fe-Cu alors que les *Figure III - 3* et *Figure III - 4* montrent un saut vers 200°C respectivement pour les séquences Fe-Al-Cu et Al-Cu-Fe. Nous montrerons plus loin que la discontinuité visible en encart sur les séquences Fe-Al-Cu et Al-Cu-Fe correspond bien à une réaction entre Al et Cu.

On note également une succession de petits sauts entre 350°C et 550°C qui sont différents suivant le type d'échantillon.

Les trois échantillons présentent une augmentation notable de la résistance après 550°C qui est attribuée à l'apparition de la phase quasicristalline. Le palier visible à 600°C pour la séquence Al-Cu-Fe (*Figure III - 4*) n'est pas caractéristique de la séquence et peut varier d'un échantillon à l'autre.

La diminution de résistance au delà de 600-700°C est attribuée à un double phénomène. Premièrement la dépendance en température de la résistance électrique d'un quasicristal comme Al-Cu-Fe est négative. Deuxièmement, la mauvaise qualité de l'atmosphère du four (balayage d'He gazeux) provoque une dégradation des échantillons à haute température qui ressortent oxydés après un recuit jusqu'à 800°C, bien que ceux-ci aient été préalablement recouverts d'une couche de protection, faite d'alumine évaporée.

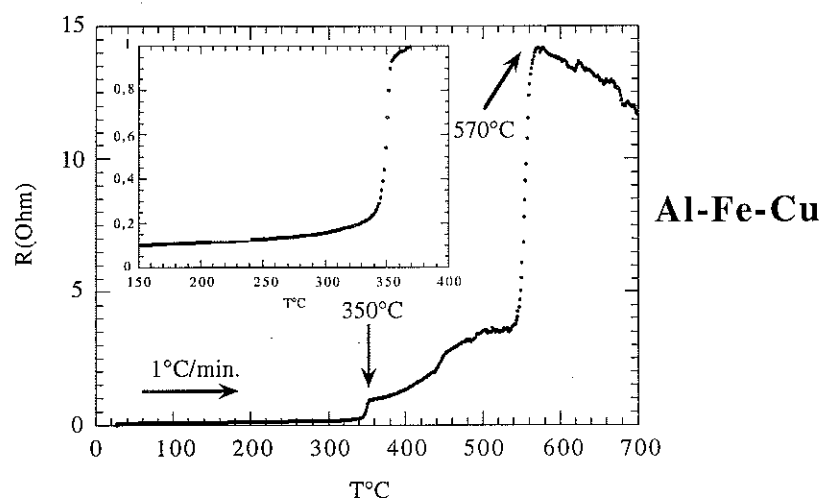


Figure III - 2: Evolution de la résistance en fonction de la température pendant le recuit d'un échantillon de séquence Al-Fe-Cu.

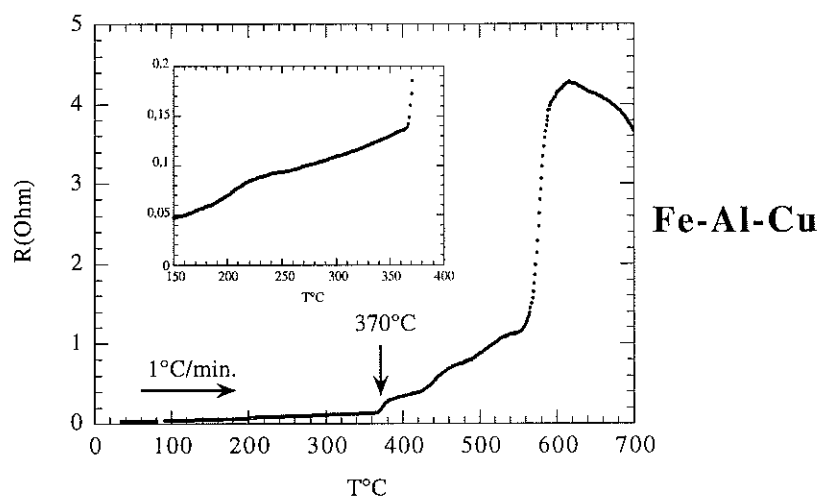


Figure III - 3: Evolution de la résistance en fonction de la température pendant le recuit d'un échantillon de séquence Fe-Al-Cu.

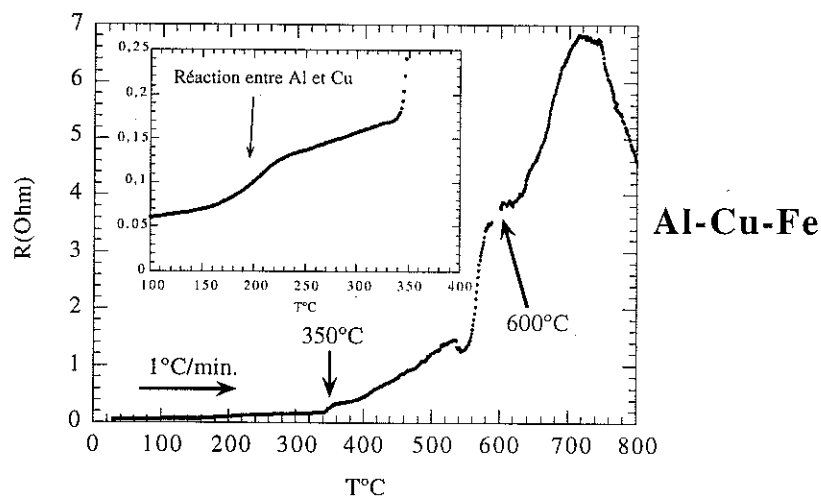


Figure III - 4: Evolution de la résistance en fonction de la température pendant le recuit d'un échantillon de séquence Al-Cu-Fe.

Les résultats obtenus montrent que contrairement aux expériences de la référence [1 Klein], les trois séquences aboutissent à la phase quasicristalline. En effet bien que des différences apparaissent sur les courbes de résistance en fonction de la température lors du traitement thermique, on obtient tant sur le plan de la diffraction des rayons X que pour le coefficient R présentés ci-dessus des résultats similaires à ceux que nous avons présentés au chapitre II sur la séquence Al-Fe-Cu.

Ces résultats indiquent que l'obtention finale du quasicristal est indépendante du choix de la séquence. Les étapes de réaction sont pour autant certainement différentes compte tenu des interfaces binaires différentes selon les séquences. Pour approfondir la connaissance des chemins réactionnels conduisant au quasicristal dans ces échantillons déposés séquentiellement, nous avons réalisé des expériences de diffraction in-situ, c'est à dire pendant le traitement thermique des couches minces.

2 DIFFRACTION DE RAYONS X IN-SITU

Ces expériences consistent à suivre les modifications structurales de nos échantillons par diffraction des rayons X, lors de rampes en température. Ceci afin de déterminer les différentes phases successivement formées jusqu'à l'obtention de la phase quasicristalline.

Le problème est à priori très complexe puisque le système AlCuFe comporte plus d'une vingtaine de phases stables répertoriées sans compter les phases métastables qui peuvent apparaître hors de l'équilibre thermodynamique.

2 - 1 Les alliages binaires du système Al-Cu-Fe

Nous présentons succinctement les diagrammes de phases des systèmes binaires. De nombreuses informations complémentaires pourront être trouvées dans l'ouvrage de Hansen et coll. [8 Hansen] d'où sont extraites les figures ci-dessous.

2 - 1 - 1 Al-Fe

On note sur le diagramme de phases de la *Figure III - 5* en suivant un enrichissement en Al :

- jusqu'à 50 at.% d'Al, on passe d'une solution solide α , à une phase β_1 (de type Fe_3Al) pour $T < 600^\circ\text{C}$, ou β_2 (de type AlFe). Au delà de 34 at.% d'Al seule la phase β_2 persiste.
- de 50at.% à 77at.% d'Al, on observe une succession d'eutectiques et de de péritectiques faisant apparaître les phases ξ (FeAl_2), η (Fe_2Al_3), θ (FeAl_3) pour des températures $T < 1000^\circ\text{C}$.
- au-delà de 77 at.% d'Al et en dessous de 650°C , un mélange d'Al et de θ (FeAl_3) sans pratiquement de solubilité du Fe dans Al.

température ($T > 500^\circ\text{C}$) on observe deux phases différentes suivant que le dépôt est bicouche (Al_5Fe_2) ou multicouche (Al_3Fe). On peut également obtenir la phase icosaédrique seule en déposant les éléments directement à 300°C .

Teixeira et coll. [10 Teixeira] ont étudié le produit de réaction de bicouches Al-Fe après recuit. Ils observent la phase Al_5Fe_2 à 600K et la phase métastable Al_6Fe à partir de 650K et jusqu'à 930K.

Teixeira et coll. [11 Teixeira] ont également étudié les phases obtenues par recuit de systèmes bicouches Al-Fe. Des recuits isothermes de 60 à 600 minutes ont été réalisés à 570K, démontrant que la diffusion de Al dans Fe est plus faible que l'inverse pour des températures inférieures à 600K. Des études pour le même temps de recuit à différentes températures ont montré que le composé Al_5Fe_2 formé à 570K se décompose à 650K. Le composé Al_6Fe apparaît qu'à 750K.

2 - 1 - 2 Al-Cu

On note sur la diagramme de phase de la *Figure III - 6* en allant vers un enrichissement en Al :

- jusqu'à ~ 20 at.% d'Al, une solution solide α_{Cu} d'Al dans Cu pour les phases basse température.
- de 20 at.% à 67 at.% et pour $T < 500^\circ\text{C}$, une succession de phases γ_2 , δ , ξ_2 , η_2 , θ .
- au-delà de 67 at.% d'Al et pour $T < 500^\circ\text{C}$, un mélange de phase θ et de solution solide α_{Al} .

La solubilité du Cu dans Al dans cette gamme de température est très faible (< 1 at.%).

De nombreux travaux ont été effectués sur le traitement thermique de multicouches Al-Cu.

Gershinskii et coll. [12 Gershinskii] ont identifié les phases Al_2Cu et AlCu lors de recuits isothermes entre 150°C et 250°C . Le composé Al_2Cu est formé partiellement pendant le dépôt même de Cu sur Al à 250°C . Cette phase est également la seule présente en dessous de 150°C .

Campisano et coll. [13 Campisano] ont montré qu'un recuit à 200°C d'un système bicouche Al-Cu faisait également apparaître Al_2Cu . Lors d'un recuit suffisamment long (4.5 heures), on observe aussi Cu_9Al_4 mais en faible quantité.

Rajan et coll. [14 Rajan] ont montré que seuls les composés CuAl_2 et Cu_9Al_4 sont formés après 15 minutes à 500°C . A partir de 30 minutes à 500°C seule la phase Cu_9Al_4 est présente.

Vandenberg et coll. [15 Vandenberg] ont étudié les différents composés qui interviennent dans la réaction entre deux couches minces d'Al et de Cu suivant le rapport des épaisseurs de ces éléments. Le composé CuAl_2 apparaît très tôt dès 130°C , accompagné de la phase $\beta\text{-Cu}_3\text{Al}$ à 170°C , suggérant une nucléation à deux étapes. D'autre part il y a des différences notables dans la succession des composés apparaissant suivant que l'échantillon est riche ou non en Al. Par exemple la phase Cu_9Al_4 est prédominante lorsque l'épaisseur de Cu est supérieure à celle de l'Al, alors qu'on observe Cu_3Al dans le cas contraire.

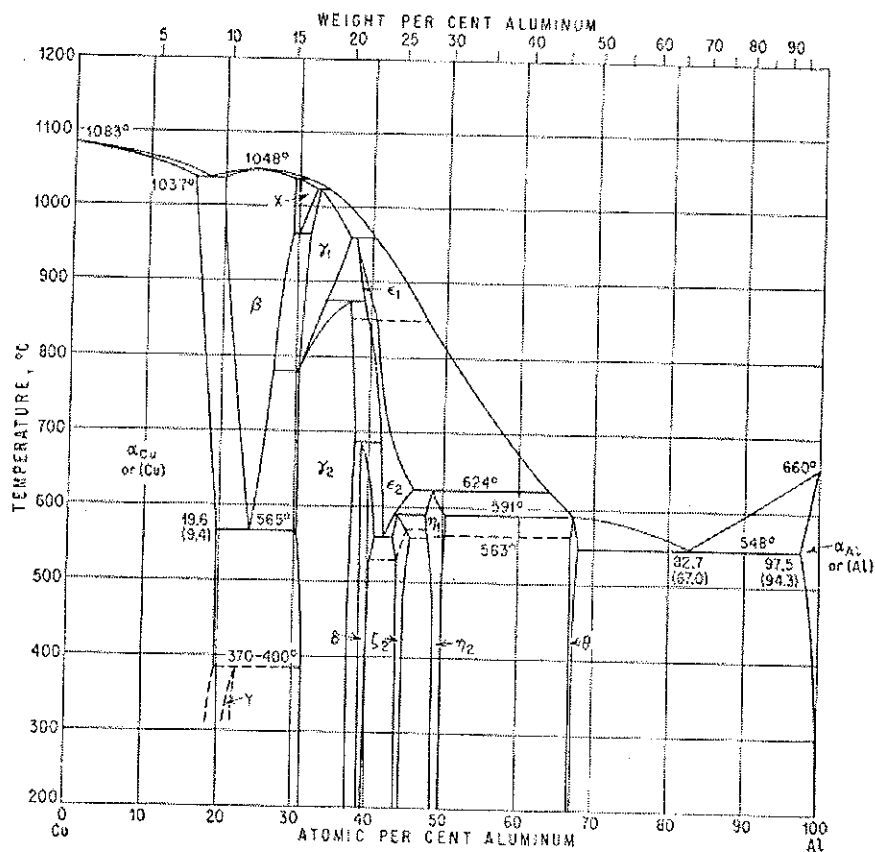


Figure III - 6: diagramme de phase des alliages Al-Cu

2 - 1 - 3 Fe-Cu

On note sur la diagramme de phase de la *Figure III - 7* qu'aucun alliage ne se forme entre Cu et Fe. Pour des températures $T < 700^{\circ}\text{C}$, la solubilité de Fe dans Cu ainsi que celle de Cu dans Fe sont inférieures à 1 at. %.

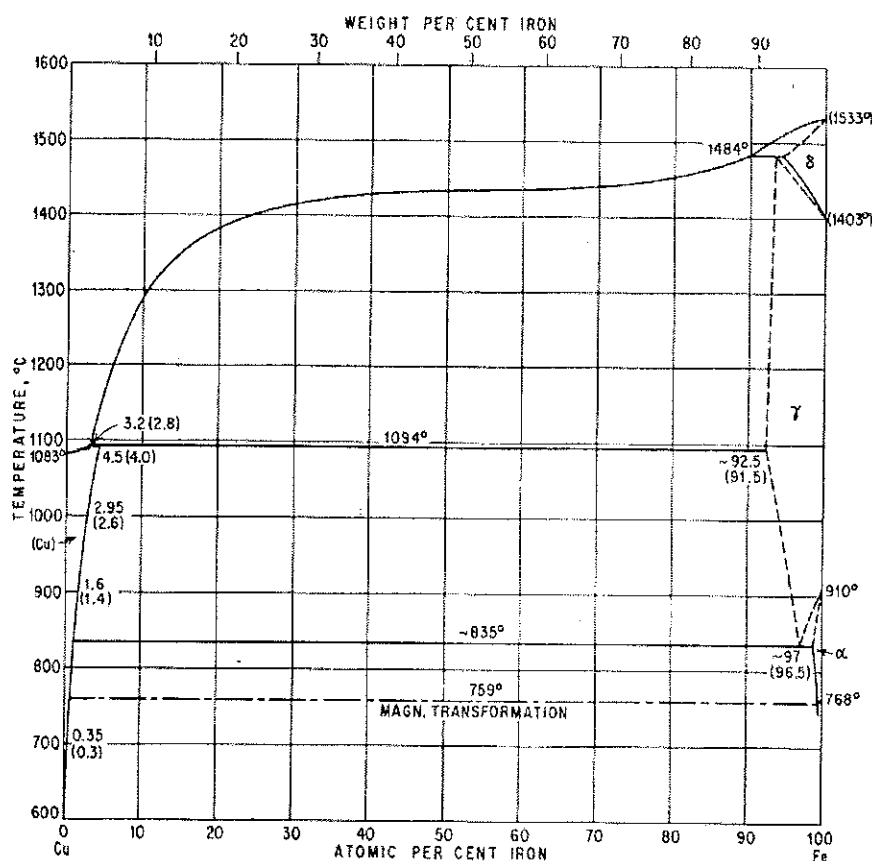


Figure III - 7: diagramme de phase des alliages Fe-Cu

On peut remarquer qu'une phase icosahédrique Fe-Cu (stable ?) a été obtenue par Liu et coll. [16 Liu] lors du recuit d'un bicouche Fe-Cu à 900°C pendant 30 minutes.

En résumé : on s'attendrait à parcourir le diagramme de phases à l'équilibre par interdiffusion réactive entre couches minces d'éléments purs. Cependant, il ressort qu'une des principales caractéristiques de cette interdiffusion est l'absence de certains composés qui apparaissent dans

le diagramme de phases. On retrouve cette caractéristique dans les différents travaux cités concernant les alliages binaires en couches minces des systèmes Al-Cu et Al-Fe. On constate également que selon les températures de recuits des phases métastables peuvent aussi apparaître. L'exploitation des données cristallographiques relatives aux réactions dans un système ternaire comme Al-Cu-Fe en couche mince peut donc s'avérer délicate.

2 - 2 Diagramme de phases ternaire AlCuFe

C'est en 1987 que Tsai et coll. [17 Tsai] ont montré que la phase de structure inconnue mise en évidence par Bradley et Goldsmith en 1939 [18 Bradley] dans le système ternaire AlCuFe possédait une structure icosaédrique.

Le domaine d'existence de la phase icosaédrique est très réduit autour de la composition $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$. Il a été récemment étudié en détail dans cette zone par Faudot [19 Faudot, 20 Quiquandon] (Figure III - 8 et Figure III - 9).

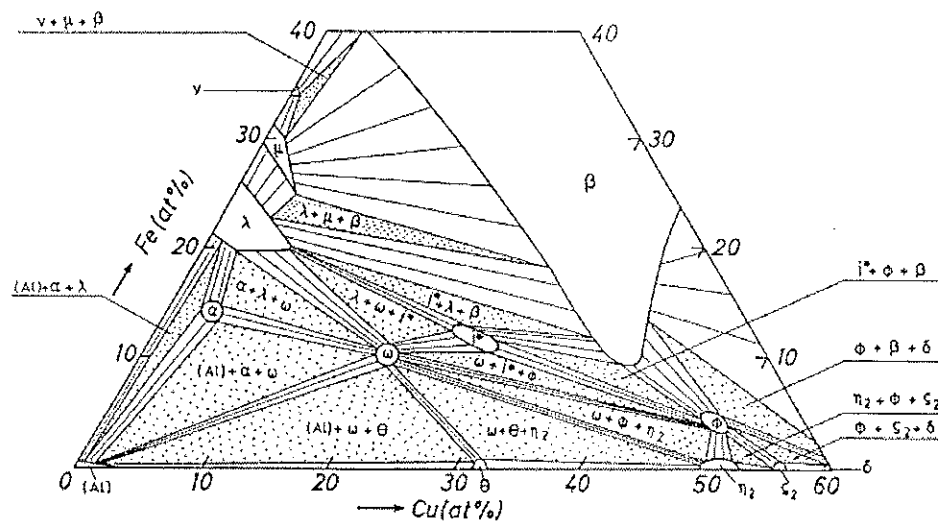


Figure III - 8: Phases en équilibre dans le coin riche en aluminium du diagramme Al-Cu-Fe
(Faudot et coll., Annales de Chimie France 18, 1993)

On peut notamment distinguer les phases cristallines suivantes :

θ_2 -Al₂Cu : I4/mcm

η_2 -AlCu : orthorombique

ξ_2 -Al₃Cu₄ : monoclinique

λ -Al₁₃Fe₄ : phase monoclinique C2/m

μ -Al₅Fe₂ : Cmc₂

α -Al₂₃CuFe₄ : type Al₆Fe de groupe ponctuel Cmc₂

ω phase quadratique (ou tétragonale) P4/mnc de composition Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀

ϕ -Al₁₀Cu₁₀Fe : P $\bar{3}$ m1

β : solution ordonnée cubique Al(Cu+Fe) de type CsCl

La zone notée "i" dans le diagramme précédent a été étudiée en détail et quatre phases approximantes ont été mises en évidence :

une phase pentagonale P1 de groupe ponctuel $\bar{5}m$ [21 Bancel] périodique selon un axe quinaire.

une phase pentagonale P2 (voir N. B.) [22 Menguy, 23 Menguy, 24 Quiquandon]

une phase rhomboédrique de groupe ponctuel $\bar{3}m$ [25 Audier]

une phase orthorhombique O1 [26 Cornier-Quiquandon]

N. B. : la phase approximante pentagonale P2 n'est pas représentée sur les diagrammes de phase ci-dessus. Menguy et *coll.* l'ont observée dans un alliage de composition Al_{63,5}Cu₂₄Fe_{12,5}, alors que Quiquandon et *coll.* l'ont notée pour une composition légèrement différente dans la région de la phase orthorombique après un recuit à 710°C. Cependant cet approximant n'est jamais obtenu monophasé dans un échantillon. Il semble que P2 soit une phase intermédiaire métastable.

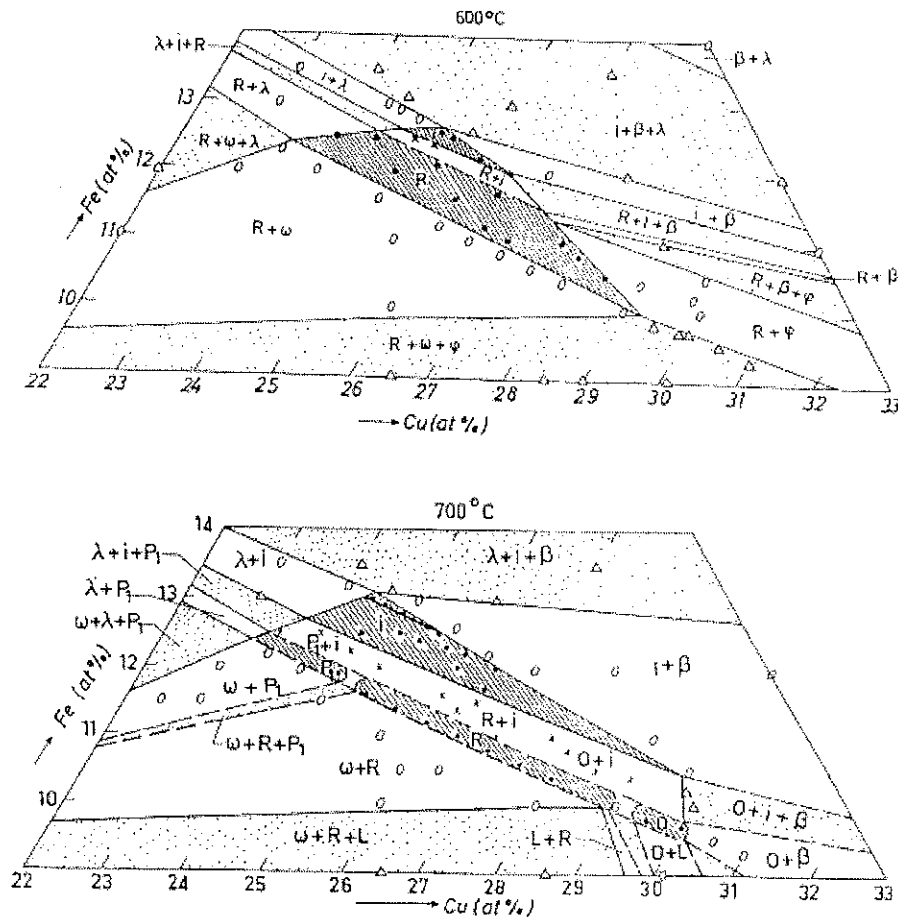


Figure III - 9: section isotherme à 600 °C et 700 °C du diagramme de phase Al-Cu-Fe montrant les domaines d'existence de la phase icosaoédrique et de ses approximants. P1, R et O sont présents à 700°C alors que seules les phases R et i sont en équilibre à 600 °C. Symboles : Δ domaine triphasé, $\circ$ biphasé, $\bullet$ monophasé, $\times$ probablement biphasé, --- frontière entre 2 domaines difficile à déterminer (Faudot et coll. Ann. de Chimie France 18 (1993); Quiquandon et coll., J. Phys.: Condens Matter 8 (1996) 2487).

2 - 3 Etude par diffraction X des réactions lors du traitement thermique

Nous avons réalisé des expériences de diffraction à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble sur la ligne ID1, en collaboration avec J.-L. Joulaud et M. Capitan. L'objet de ce travail était de pouvoir suivre in-situ, lors du traitement thermique, l'évolution structurale de l'échantillon par diffraction de rayons X. L'intensité du rayonnement synchrotron permet une acquisition rapide (environ 1 minute par spectre) pour étudier les différentes réactions chimiques en temps réel. La longueur d'onde a été fixée à 1.7611 Å afin

d'éviter la fluorescence du Fe présent dans nos alliages dont la raie λ_K vaut 1.74 Å. La détection des rayons X est réalisée par une caméra CCD permettant une acquisition sur une gamme angulaire d'environ 25°. Tous les spectres sont présentés entre 35° et 60° en 2θ à la longueur d'onde donnée ci-dessus. Il s'agit d'une zone angulaire où les pics correspondant aux phases attendues sont les plus nombreux. L'angle d'incidence du faisceau est de 15° pour l'échantillon de séquence type Al-Fe-Cu et de 20° pour l'échantillon de séquence Al-Cu-Fe.

Les images obtenues sont constituées d'arcs de cercles. En effet nos échantillons sont poly-quasicristaux aux grains désorientés, et la caméra intercepte le cône de diffraction suivant un arc de cercle comme représenté sur la *Figure III - 10*. L'angle ϕ représenté sur la *Figure III - 11* correspond à l'ouverture angulaire de la caméra perpendiculairement au plan $\theta - 2\theta$, soit environ 25°. Il faut ensuite intégrer les images le long de ces arcs de cercle pour obtenir des spectres $I = f(2\theta)$. Cette intégration est réalisée par un logiciel qui détermine le centre O de ces arcs. L'angle ϕ est faible ce qui introduit une incertitude au niveau de la détermination de la position de O. Cette incertitude peut entraîner des erreurs à la fois sur la position des pics et sur leur intensité lors de l'intégration. Nous pouvons cependant estimer que les intensités de chacun des spectres d'une même séquence sont comparables entre eux.

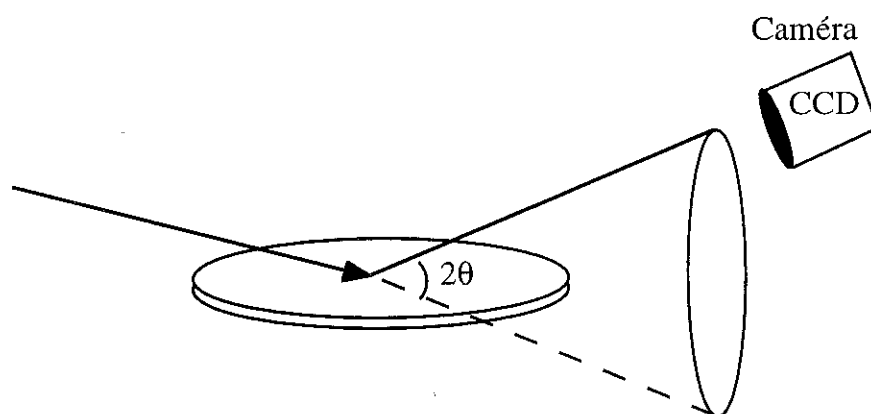


Figure III - 10: configuration géométrique de l'expérience de diffraction. L'écran de la caméra intercepte le cône de diffraction suivant un arc de cercle

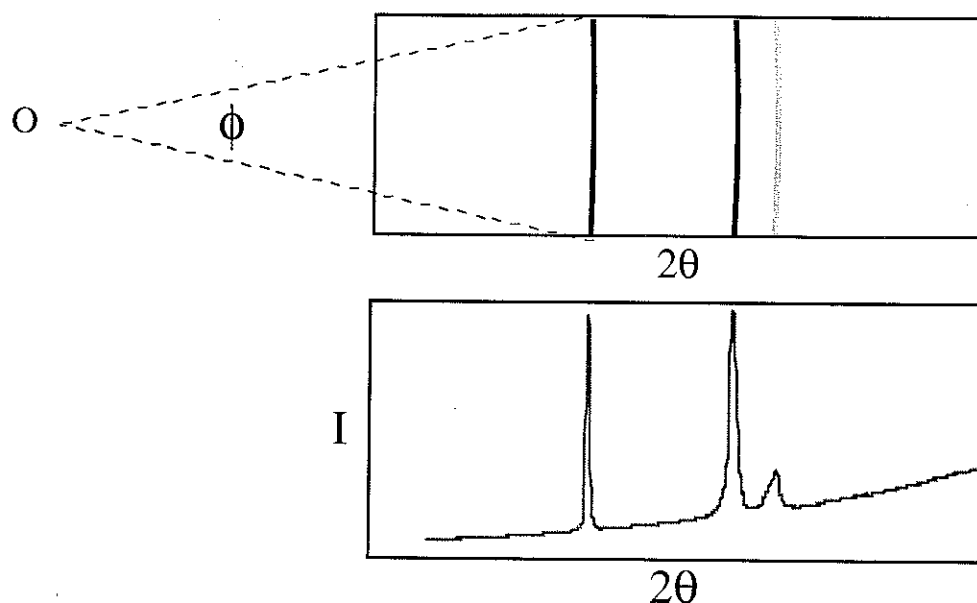


Figure III - 11 : Intégration des portions d'anneaux de diffraction pour obtenir les spectres

Nous avons d'autre part réalisé un étalonnage angulaire des spectres après l'intégration des images car nous ne disposons pas d'équivalence entre les pixels de la caméra et les angles réels. Cet étalonnage a été réalisé par ajustement polynomial grâce aux raies Al(111), Cu(111) et à l'identification nette de 5 raies (211) (220) (112) (310) (202) de la phase Al_2Cu . Notons que la raie Al(111) utilisée a été prise à 315°C. En effet le déplacement de la raie d'Al induit par la dilatation thermique est supérieur à ce que nous observons ici à basse température, ce qui pourrait être lié à des effets de contraintes. A partir de 300°C l'évolution du pic est comparable à ce qu'on attend. Dans le cas de Al et Al_2Cu , nous avons tenu compte des décalages angulaires induits par la dilatation thermique. Cet étalonnage donne une incertitude angulaire inférieure ou égale à 0.05° sur les 7 raies utilisées.

L'échantillon est placé sous un vide variant de 10^{-6} à 10^{-5} mbar en fonction de la température, ceci afin de limiter les phénomènes d'oxydation à haute température. L'échantillon est chauffé par rayonnement au moyen de résistances disposées en cercle autour de celui-ci. La mesure de température se fait par l'intermédiaire de deux thermocouples. Le premier est situé sous la surface du porte-échantillon et le second près de la surface de l'échantillon (Figure III - 12). A basse température, l'inertie du porte-échantillon est telle que le thermocouple interne mesure une température inférieure à celle de l'échantillon. La mesure de température est alors plus précise près de la surface de l'échantillon.

Les échantillons ont été soumis à un traitement thermique en rampe lente de température de 2°/minutes. Ceci afin de pouvoir observer nettement les étapes de réaction. Le dispositif expérimental ne nous a pas permis de dépasser une température de 700°C.

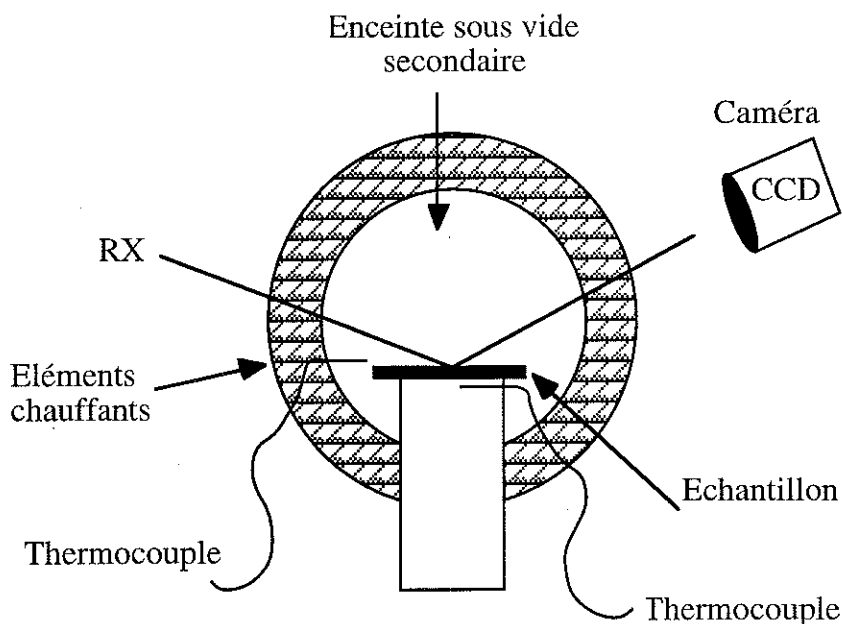


Figure III - 12: schéma du système four-porte-échantillon. Les éléments chauffants sont munis de fenêtre de beryllium permettant le passage des rayons X.

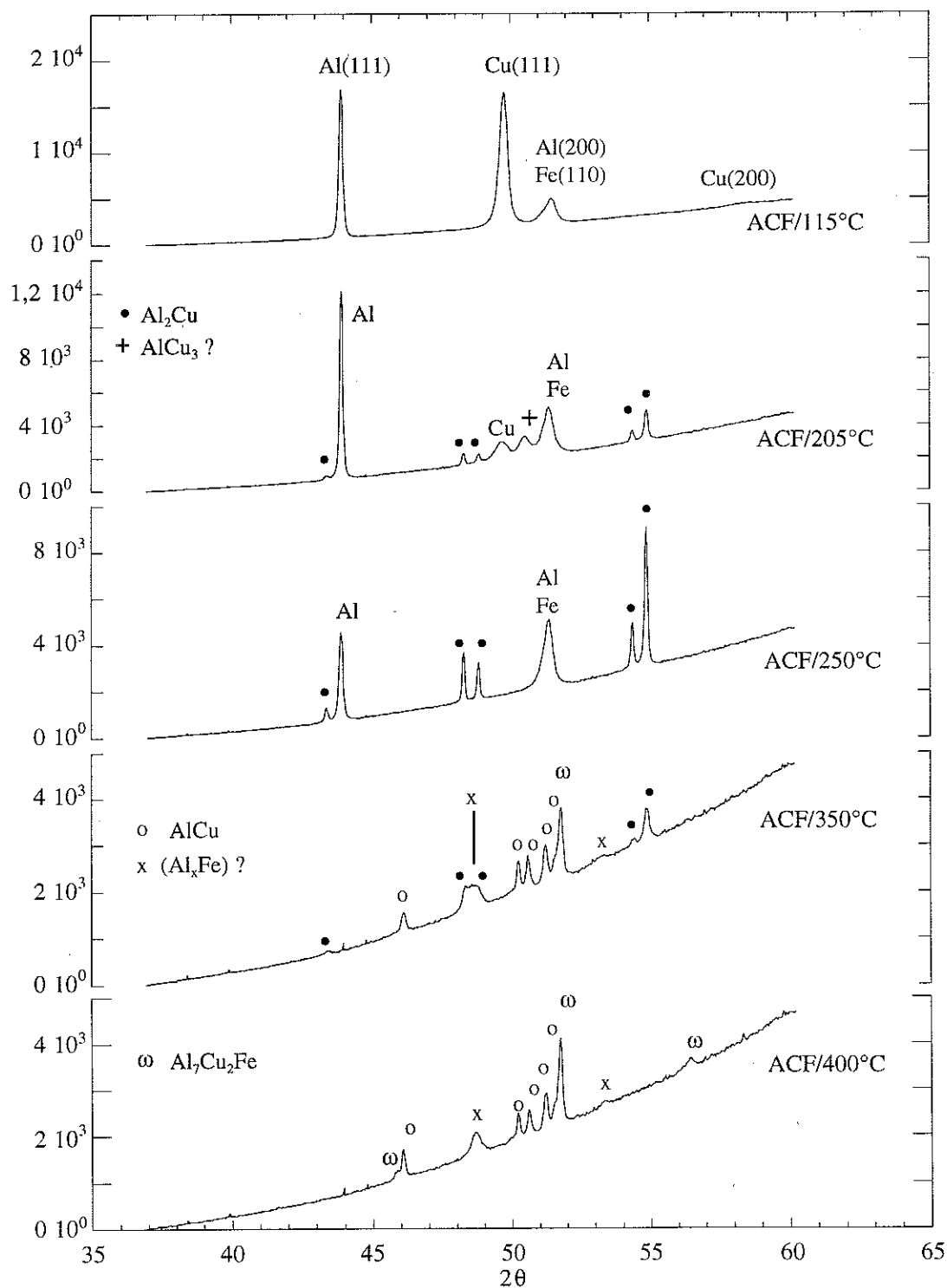
2 - 3 - 1 Echantillons étudiés

Nous avons vu précédemment que le fer et le cuivre sont immiscibles. Ils ne présentent pas de composés stoechiométriques ni de solution solide notable jusqu'à 700°C. On peut donc penser qu'en l'absence de réaction entre Cu et Fe, des échantillons de séquence Al-Cu-Fe et Al-Fe-Cu permettront de comparer les processus réactifs conduisant au quasicristal à partir de la formation d'alliages Al_xCu et Al_xFe . Il était d'autre part important d'obtenir une bonne intensité de diffraction compte tenu du temps limité d'acquisition de chaque spectre : nous avons donc utilisé des échantillons d'épaisseur totale 6000 Å plus épais que les échantillons types présentés au chapitre II. Cependant afin de pouvoir comparer avec les dépôts précédents dit tricouches (voir chapitre II), nous avons réalisés des échantillons composés de deux tricouches face à face c'est à dire des séquences Al-Fe-Cu-Fe-Al et Al-Cu-Fe-Cu-Al, notées respectivement AFC et ACF dans la suite. Notons que ces dépôts ont également été encapsulés dans une couche d'alumine de 500 Å ayant pour but de limiter l'oxydation lors des traitements thermiques.

2 - 3 - 2 Résultats expérimentaux

Nous présentons dans cette section l'évolution des spectres de diffraction observés lors des rampes de températures. Nous avons vu dans les diagrammes de phases que de nombreuses phases peuvent être présentes. Certaines d'entre elles possèdent des pics de diffraction intenses très proches les uns des autres. D'autres phases possèdent essentiellement un seul pic intense. Ainsi, l'identification des phases au seul vu des spectres de rayons X est parfois incertaine. Dans les figures suivantes, les phases dont l'identification est incertaine sont suivie de (?). Les autres présentent des spectres suffisamment caractéristiques pour que l'identification soit assez sûre.

Séquence Al-Cu-Fe-Cu-Al (notée ACF) en rampe de température.



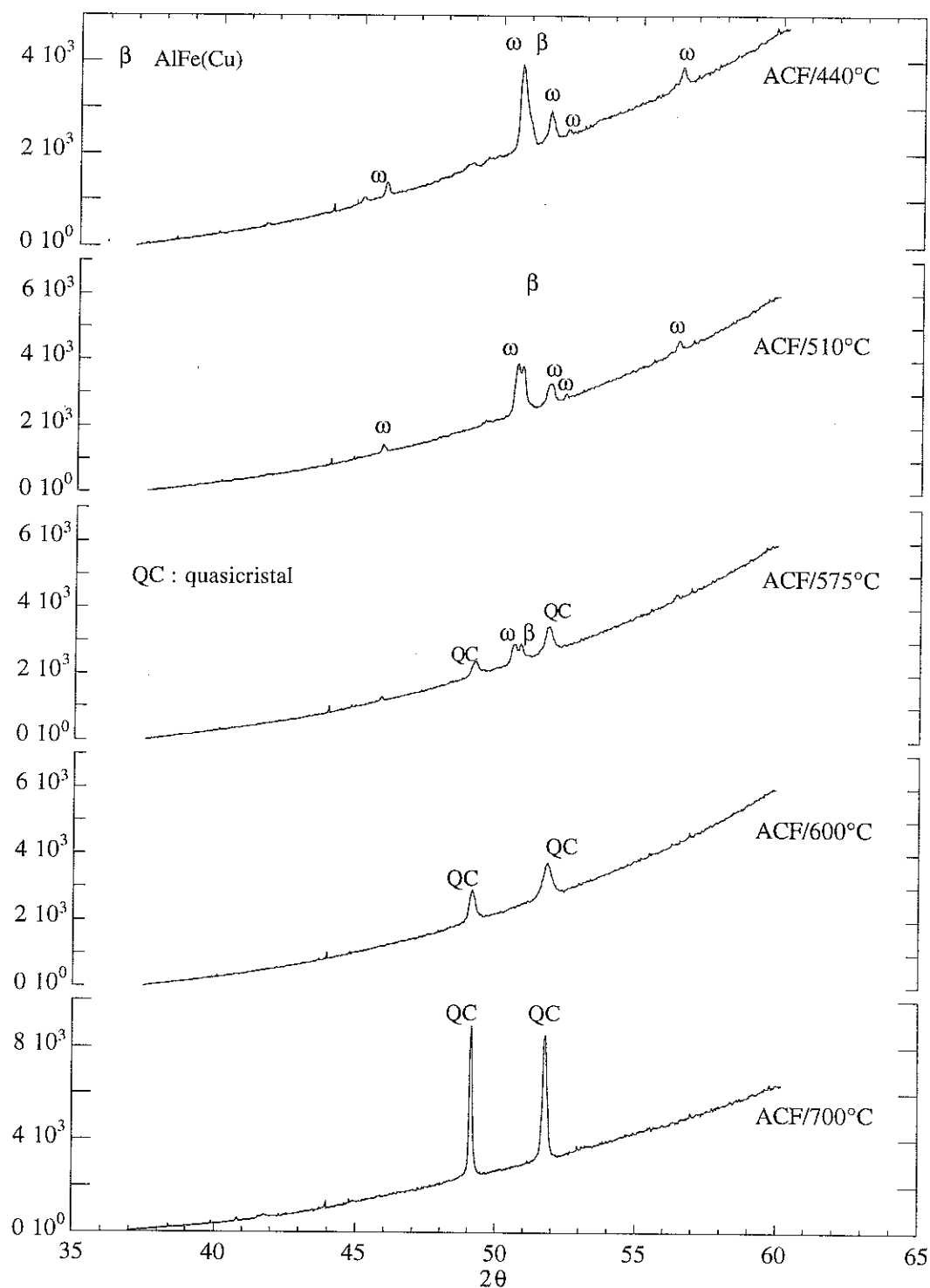


Figure III - 13: Diffraction de rayons X lors de la rampe de température
sur un échantillon de séquence Al-Cu-Fe-Cu-Al

Nous commentons maintenant brièvement les spectres. Les résultats seront discutés et interprétés au § 2 - 4. Au début de l'expérience, l'échantillon se trouve à l'état de multicouches. On observe sur le spectre ACF/115°C les pics des éléments Al, Cu et Fe. Notons que le seul pic de Fe présent dans cette gamme angulaire est superposé à la raie Al(200), ce qui rend difficile le suivi de son évolution. On observe d'ailleurs que ce pic est asymétrique ce qui confirme la superposition des deux raies. Leur déconvolution est très risquée compte tenu de l'évolution en température différente des paramètres de maille des deux éléments, qui peut éventuellement induire une superposition parfaite. Nous n'avons donc pas effectué cette déconvolution. On observe une texture de l'aluminium et du cuivre suivant la direction [111] : le rapport d'intensité des 2 raies observées ((111) et (200)) est loin du facteur 2 attendu pour un ensemble de grains d'orientation aléatoire.

On constate une première réaction entre l'aluminium et le cuivre dès 150°C qui fait apparaître la phase Al_2Cu avec une consommation quasi-totale du cuivre (spectre ACF/205°C). Notons qu'une autre phase apparaît de manière temporaire (un pic entre Cu et Fe). Il est possible qu'il s'agisse d' AlCu_3 déjà observée par Vandenberg et coll. [15 Vandenberg] lors de recuits de bicouches Al-Cu et qui montre un pic intense isolé à cet angle.

La phase Al_2Cu reste stable (ACF/250°C) jusqu'à 330°C.

A 330°C l'aluminium est consommé très rapidement, tandis que la phase AlCu apparaît et coexiste avec Al_2Cu (ACF/350°C) jusque vers 385°C. Cette consommation coïncide avec une augmentation rapide de la résistivité électrique de l'échantillon (voir Figure III - 4). Il apparaît simultanément un pic large vers 48.5°, qui pourrait correspondre à un alliage Al_xFe (voir § 2 - 4).

A 400°C commence à apparaître la phase ternaire ω ($\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$) (ACF/400°C) qui coexiste avec AlCu jusque vers 430°C.

A 440°C, Al_2Cu a disparu. La phase ω est clairement identifiée mais ne semble pas être seule. On aperçoit un autre pic sur la raie de ω située vers 50.7°. Il pourrait s'agir d'une phase ternaire β assez souvent observée dans ce système et qui ne présente malheureusement qu'un seul pic intense dans cette gamme angulaire.

Vers 510°C on distingue nettement cette phase β (ACF/510°C).

Puis ces deux phases (ω et β) disparaissent progressivement au profit de la phase quasicristalline (ACF/575°C).

La phase quasicristalline seule est visible à 600°C (ACF/600°C), ses deux pics caractéristiques s'affinent à partir de 650°C et jusqu'à 700°C (ACF/700°C).

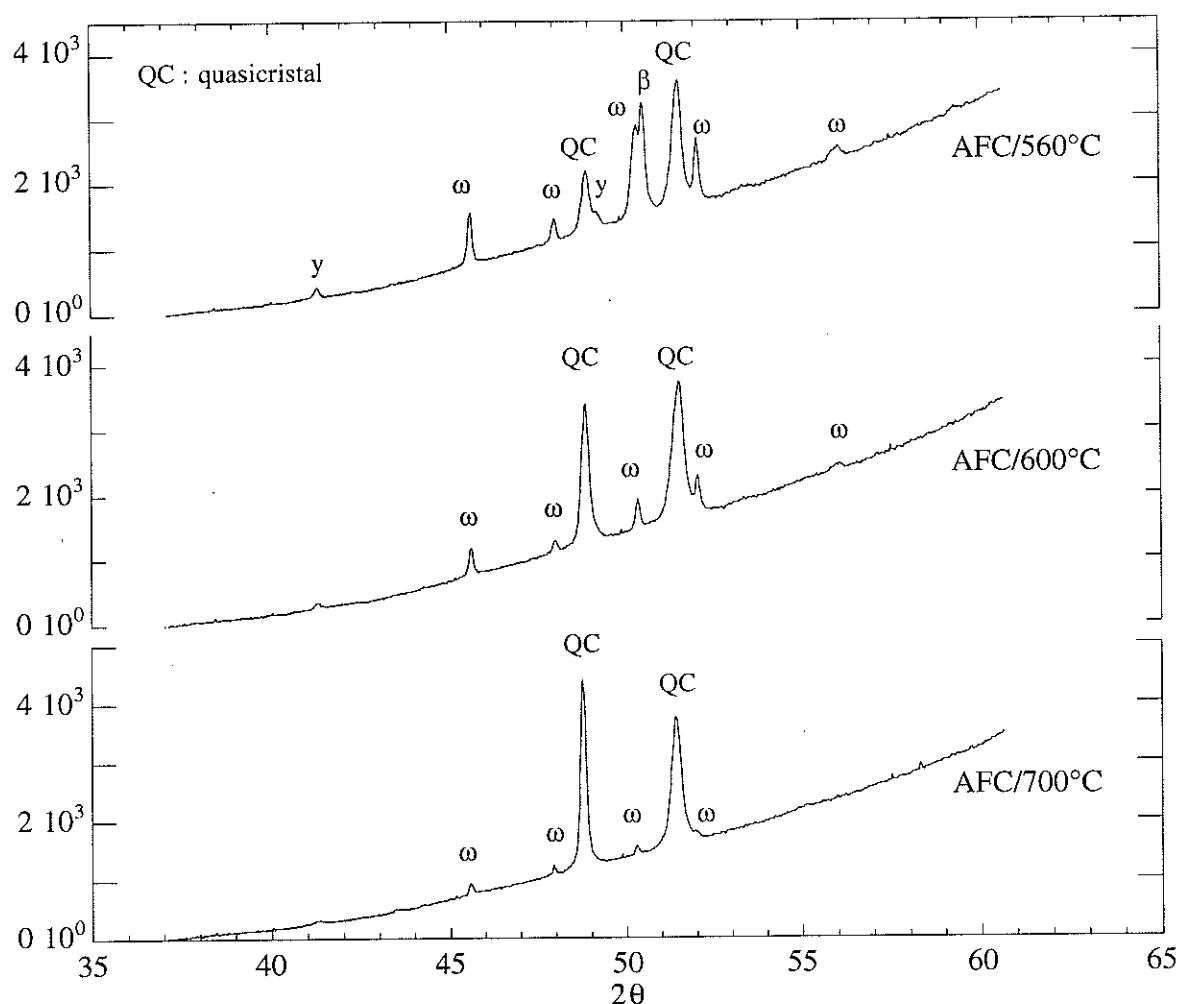


Figure III - 14: Diffraction de rayons X lors de la rampe de température
sur un échantillon de séquence Al-Fe-Cu-Fe-Al

De la même façon que pour l'échantillon précédent, on retrouve à l'état initial les pics des éléments Al, Cu et Fe (AFC/100°C).

Vers 300°C on observe un double phénomène. Premièrement on voit un dédoublement des deux pics de cuivre. Nous pensons pouvoir attribuer ce dédoublement à une solution solide d'Al dans Cu qui dans le diagramme de phase à l'équilibre peut s'étendre jusqu'à Cu80%-Al20% et donner un écart relatif maximal de paramètre de maille $\Delta a/a \approx 0.01$ [27 Pearson]. Nous obtenons un écart de 0.0093 tout à fait compatible avec le chiffre précédent. Ce phénomène a déjà été observé dans Al-Mn par exemple avec une interface suffisamment abrupte

pour faire apparaître deux pics séparés. Deuxièmement, on note l'apparition de la même phase Al_2Cu que sur l'autre échantillon.

A partir de 350°C commence à se superposer la phase AlCu (AFC/ 365°C) qui consomme l'aluminium restant et le fait disparaître totalement à 370°C . L'aluminium étant un bon conducteur électrique, cette consommation coïncide avec une nette augmentation de la résistivité visible à cette température sur la *Figure III - 2*.

A 400°C la phase Al_2Cu a complètement disparu et a été remplacée par la phase ternaire ω qui coexiste avec AlCu (AFC/ 400°C).

A partir de 450°C , AlCu disparaît au profit de la phase ω qui se trouve mélangée ce que nous pensons être la phase β (AFC/ 480°C).

On commence à distinguer la phase icosaédrique vers 560°C en superposition avec ω et β (AFC/ 560°C).

Par la suite, et au fur et à mesure que croît la phase quasicristalline, β disparaît (AFC/ 600°C), et ω décroît nettement sans pour autant disparaître complètement (AFC/ 700°C).

On note d'autre part que les deux raies du quasicristal restent plus larges que dans le cas de la séquence ACF.

On pourra trouver en annexe de ce chapitre la liste des phases identifiées dans nos échantillons ainsi que leurs spectres de diffraction.

2 - 4 Discussion

Le premier fait marquant est la réaction entre l'aluminium et le cuivre qui se produit à basse température dans les deux séquences étudiées. Ceci paraît assez surprenant dans le cas de la séquence AFC où le Fe (intercalé entre Al et Cu) ne semble ni réagir avec l'aluminium ni empêcher une réaction Al-Cu. Nous avons observé au chapitre II sur l'image de microscopie en transmission d'un échantillon tricouche avant recuit que la couche de fer malgré sa faible épaisseur ($300 \text{ \AA}$) était continue et d'épaisseur relativement constante. On a donc probablement une diffusion de Al aux joints de grains de la couche de Fe. La prédominance de diffusion aux joints de grains dans ce système binaire a été observée par Rachewski et coll. [28 Rachewski]. On observe cependant une différence entre les deux séquences. La séquence ACF conduit à la formation d' Al_2Cu avec une phase (AlCu_3 ?) qui apparaît de manière transitoire. La séquence AFC conduit également à la formation d' Al_2Cu , mais avec un doublement des pics de cuivre qui peut s'expliquer par la diffusion d'Al dans une partie seulement du cuivre : un deuxième pic correspondant à une solution solide d'Al dans Cu apparaît, en plus du pic de Cu. Le principal

effet de la couche intermédiaire de Fe est de retarder la réaction Al-Cu dans le cas AFC : en effet les pics Al_2Cu n'apparaissent qu'à 300°C , température à laquelle d'autres phases commencent également à apparaître. Cette température est abaissée à 150°C pour ACF ce qui permet d'observer nettement Al_2Cu dans la gamme de température de 220°C à 330°C . Cet écart de température pourrait expliquer l'existence de précurseurs différents à l'apparition d' Al_2Cu (AlCu_3 ou solution solide). Ces différences de température de réaction correspondent à ce que l'on a vu avec les mesures de résistance électrique pendant le recuit de l'échantillon au début de ce chapitre (§ 1) où l'échantillon de séquence ACF présente un saut de résistance vers 200°C alors que l'échantillon de séquence AFC montre une augmentation lente de résistance.

On remarque que la croissance d' Al_2Cu consomme entièrement le cuivre dans la séquence ACF (c'est moins clair dans AFC où cette phase apparaît plus tard et mélangée à d'autres pics) : on peut donc donner une estimation de l'épaisseur d' Al_2Cu formé à cette température (ACF/ 250°C) qui est d'environ $2300 \text{ \AA}$ sur chaque interface Al-Cu donc au total $4600 \text{ \AA}$ d' Al_2Cu .

Par la suite, dans les deux séquences (mais cette fois à peu près à la même température) on observe la croissance de la phase AlCu qui s'accompagne d'une consommation totale de l'aluminium n'ayant pas réagi. La disparition de l'aluminium libre se signale par la hausse nette de la résistance des échantillons à 350°C que l'on voit en *Figure III - 2* et *Figure III - 4*.

On peut à ce stade faire un certain nombre de suppositions sur les mécanismes de réaction dans les deux séquences.

- il semble d'une part que le cuivre diffuse dans l'aluminium puisque la première phase qui apparaît est la plus riche en Al (Al_2Cu).
- si le dédoublement des pics de cuivre (AFC/ 335°C *Figure III - 14*) correspond effectivement à une solution solide d'aluminium dans le cuivre, et si la phase AlCu_3 se forme effectivement dans le cas de la séquence Al-Cu-Fe, alors il faut concevoir également une diffusion de l'aluminium dans le cuivre.
- la croissance d'AlCu à partir d' Al_2Cu simultanément à la consommation de l'aluminium pur résiduel n'est possible que si une réaction impliquant le fer entre en jeu. Cette réaction consommerait alors une partie de l'aluminium d' Al_2Cu et celui resté libre. La *Figure III - 15* représente très schématiquement les processus envisagés. Le même processus peut se produire dans AFC. Nous avons observé dans les deux séquences un pic "x" situé vers 48.5° qui pourrait correspondre à une phase Al_xFe (ACF/ 350°C *Figure III - 13* et AFC/ 365°C *Figure III - 14*). Csanady et coll. [9 Csanady] ont en effet identifié une

phase métastable Al_6Fe [29 Dunlap] obtenue par recuit entre 250°C et 400°C qui possède essentiellement une raie intense de diffraction à cet angle.

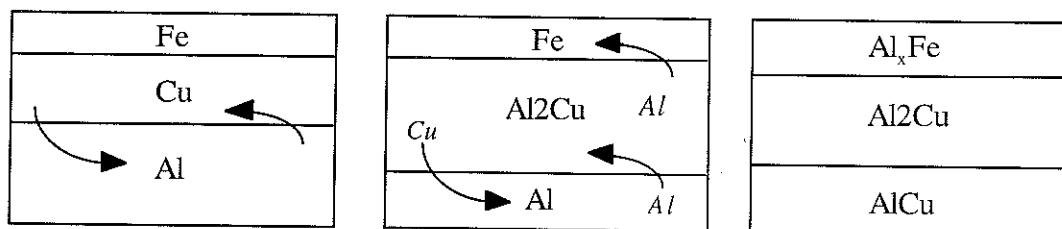


Figure III - 15: représentation très schématique du mécanisme qui pourrait conduire à la formation d' AlCu dans la séquence Al-Cu-Fe.

Pour vérifier ces hypothèses nous avons réalisé des analyses de composition chimique sur un échantillon de type AFC tricouche après la première étape de traitement thermique telle que nous l'avons définie au chapitre I, c'est à dire après le palier à 350°C . L'échantillon a été préparé en "cross-section" et a été mesuré dans un microscope électronique en transmission par une technique de dispersion en énergie dite EDX en différents points de l'épaisseur. Pour des raisons techniques la composition n'a pas pu être déterminée avec précision. Dans la Figure III - 16 nous avons représenté schématiquement les profils de concentration observés (nous avons tracé en unité arbitraire l'évolution des intensités des raies de fluorescence X de chaque élément).

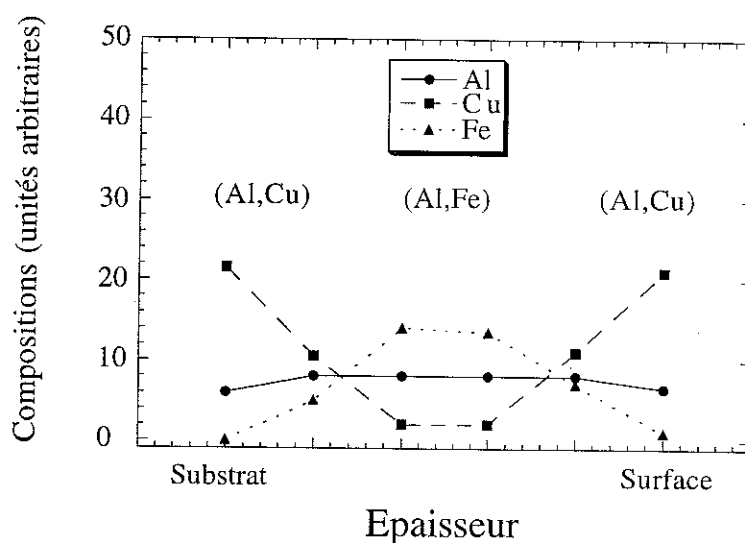


Figure III - 16: évolution de la composition en Al, Cu et Fe (mesurée par EDX) d'un échantillon tricouche de séquence AFC, recuit 16 heures à 350°C , en fonction de la profondeur de mesure.

Les résultats obtenus montrent cependant que près du substrat et près de la surface opposée de l'échantillon on a des zones binaires Al_xCu de même composition. De plus, la zone où se trouvait initialement le Fe ne contient quasiment pas de Cu. Ces résultats confirment le fait que l'Al et le Cu diffusent l'un vers l'autre aux premiers stades de réaction. D'autre part la présence d'une zone centrale contenant uniquement Al et Fe constitue un argument supplémentaire à l'hypothèse de formation d'un alliage Al_xFe formulée plus haut. La *Figure III - 17* représente schématiquement un échantillon tricouche AFC après un recuit long à 350°C.

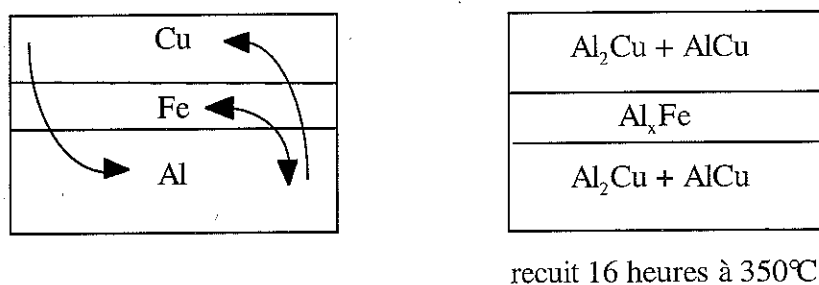


Figure III - 17: représentation très schématique des mécanismes de réaction jusqu'à 350°C dans le cas AFC

Dans les deux séquences les phases ternaires ω puis β apparaissent entre 350°C et 400°C.

Nous avons résumé brièvement les différentes réactions qui apparaissent dans les deux différentes séquences étudiées sur la *Figure III - 18*.

La phase QC apparaît vers 570°C. On remarque que la séquence ACF conduit à une phase QC pure (*Figure III - 13*) alors que la séquence AFC présente même à 700°C des traces de phase ω (*Figure III - 14*). A 600°C la largeur à mi-hauteur des pics QC est la même pour les deux séquences et assez importantes : 0.26° (18/29) et 0.40° (20/32). A plus haute température on observe un affinement notable des pics entre 600°C et 700°C dans le cas ACF : 0.12° (18/29) et 0.19° (20/32), ce qui correspond à des valeurs tout à fait comparables à celles obtenues sur des rubans, hypereutectés puis recuits, de très bonne qualité cristalline. Cet affinement existe aussi dans le cas AFC mais de manière moins prononcée : 0.19° (18/29) et 0.33° (20/32).

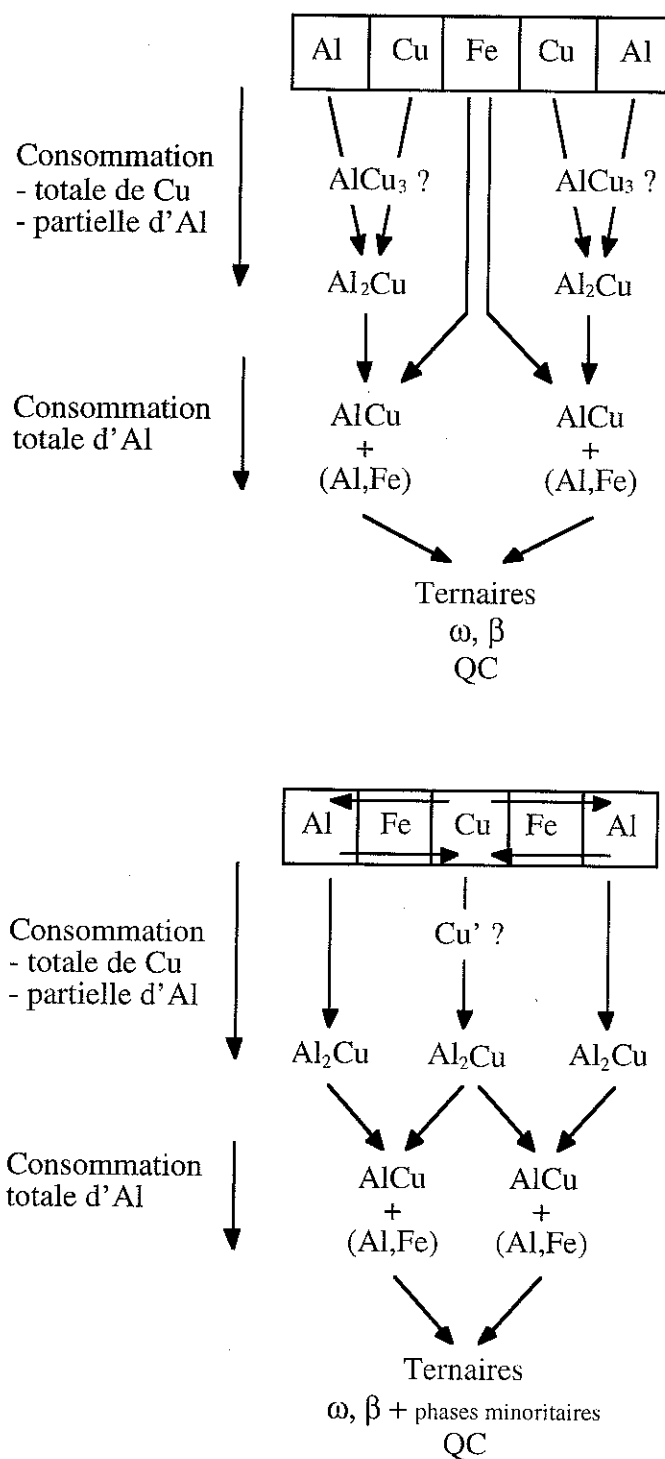


Figure III - 18: différents chemins réactionnels suivis lors du traitement thermique en rampe de température d'échantillons de séquence ACF et AFC

Expériences en paliers de température

Nous avons également réalisé les mêmes expériences de diffraction lors de traitements thermiques différents. Les échantillons préparés suivant les mêmes séquences que précédemment (ACF et AFC) ont subi des rampes de températures plus rapides (15°/min.) avec deux paliers longs, l'un à 350°C et l'autre à 600°C. Rappelons que ces deux températures de paliers ont été utilisées lors de la préparation des échantillons cités dans les autres paragraphes de cette thèse. Sans détailler dans la suite les résultats de ces expériences, nous notons ici ce qui différencie les spectres des précédents.

La séquence ACF présente la même succession de réactions que lors du recuit en rampe lente de température. A 350°C on stabilise un mélange Al_2Cu + AlCu avec un peu de phase ω . La phase quasicristalline seule est observée sur le palier à 600°C. On observe également un affinement des raies jusqu'à 700°C.

La séquence AFC présente la même succession de phases qu'en rampe lente jusqu'au palier à 350°C. On observe également les phases Al_2Cu , AlCu et ω . La montée rapide qui suit ce palier pour atteindre 600°C fait disparaître totalement les phases non quasicristallines. Sur le palier à cette température, on obtient un spectre identique à celui de la séquence ACF. Nous n'avons pas de spectres à plus haute température pour cet échantillon.

Ces expériences montrent qu'on a les mêmes réactions principales dans les échantillons ayant subi des recuits en paliers que celles observées lors des montées lentes en température. On obtient alors des résultats identiques avec les deux séquences. Il est probable que les traces de phase ω qui subsistaient dans l'échantillon AFC recuit en montée lente soient dues à un écart de la composition globale par rapport à celle du quasicristal pur.

Phase icosaédrique ou approximants ?

Comme nous l'avons dit précédemment, nous avons désigné par le terme "quasicristal" à la fois la phase icosaédrique et ses phases approximantes. Rappelons que les raies de diffraction des phases approximantes correspondent souvent à un dédoublement de celles de la phase icosaédrique. La largeur des raies observées à 600°C peut être due soit à une phase icosaédrique mal cristallisée ou ayant une distribution de paramètres de maille (fluctuations de composition chimique), soit d'une convolution de raies d'une phase approximante suffisamment larges. Pour

tenter de préciser la nature exacte des phases présentes, nous avons réalisé des simulations à partir des positions et des intensités des raies des phases approximantes données par Quiquandon *et coll.* [24 Quiquandon]. Nous nous sommes limités au doublet constitué par les raies (18/29) et (20/32) qui sont souvent les seuls pics intenses nettement visibles dans nos couches minces. La Figure III - 19 représente les spectres simulés en utilisant des gaussiennes de largeurs à mi-hauteur variant de 0.1° à 0.3° (en 2θ et pour une radiation de $1.7611 \text{ \AA}$) et montre l'effet de la largeur des raies sur le discernement des pics

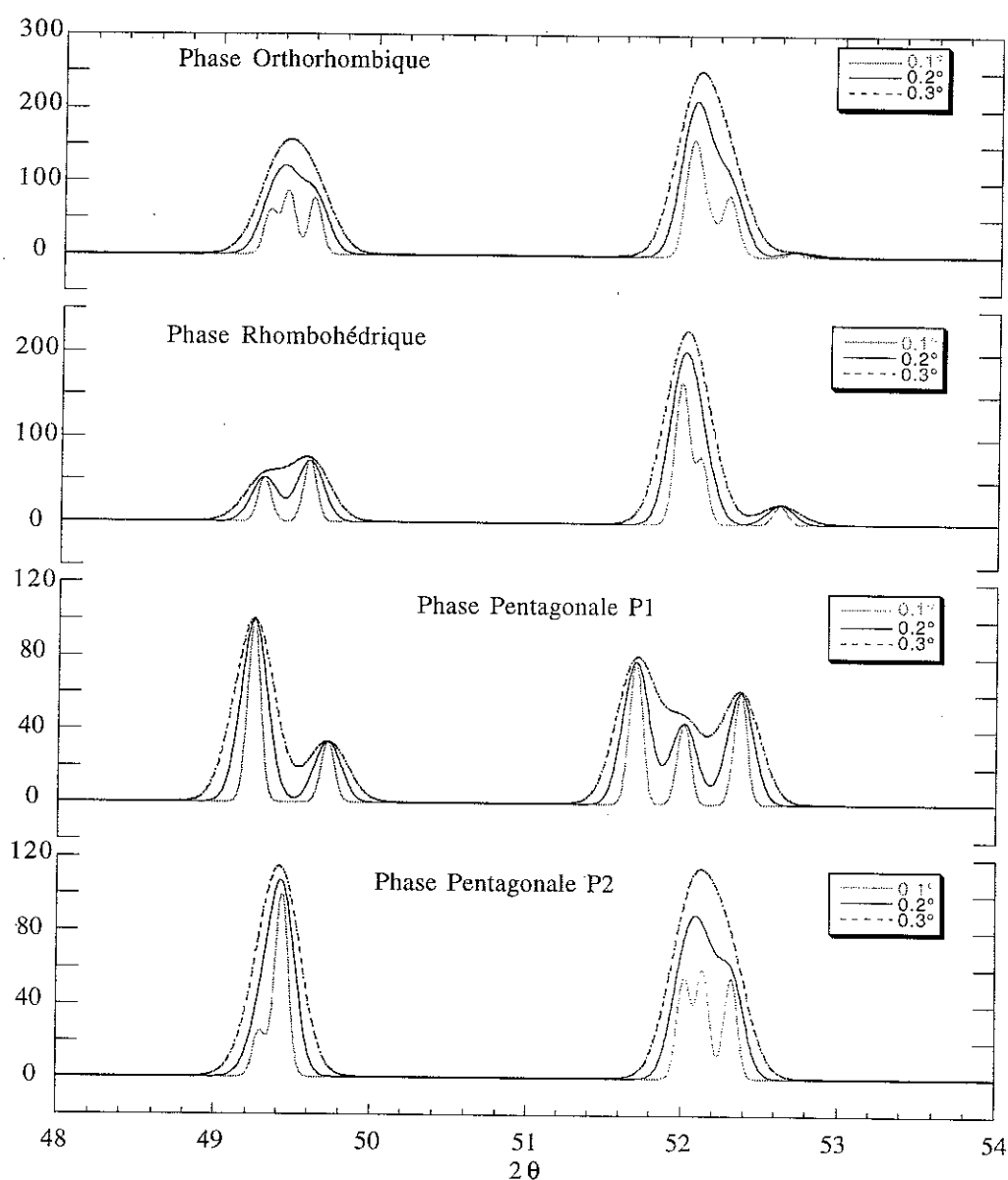


Figure III - 19: raies (18/29) et (20/32) des phases approximantes Orthorhombique, Rhombohédrique, Pentagonale P1 et P2 simulées à partir de gaussiennes de largeur à mi-hauteur variant de 0.1° à 0.3° (pour une radiation de $1.7611 \text{ \AA}$).

- La *Figure III - 20* compare le spectre expérimental ACF/600°C aux simulations pour deux largeurs à mi-hauteurs de 0.2° et 0.3°. On observe qu'à 600°C, les phases pentagonale P1 et rhomboédrique peuvent être exclues. Dans le cas des phases orthorombique (O) et pentagonale P2, pour une largeur à mi hauteur des raies comparables à celles mesurées, on devrait observer une assymétrie claire des pics. Ceci n'est pas observé. La phase icosaédrique semble donc la plus probable.

La même largeur et la même forme de pics sont observées sur le spectre correspondant à l'autre séquence à la même température (AFC/600°C). On peut donc conclure de la même façon pour cet échantillon. Cependant le spectre présente encore à cette température des raies indexables par la phase ω . Ceci est étonnant car d'après le diagramme de phase il ne peut y avoir à l'équilibre coexistence de la phase icosaédrique et de la phase ω (seule la phase R peut convenir).

- La *Figure III - 21* compare le spectre expérimental ACF/700°C aux simulations pour deux largeurs à mi-hauteurs de 0.1° et 0.2° puisque les pics de ce spectre se sont nettement affinés à cette température. On peut affirmer dans ce cas que seule la phase icosaédrique est présente.
- La *Figure III - 22* compare le spectre expérimental AFC/700°C aux mêmes simulations que précédemment. Nos conclusions restent valables puisque les raies se sont affinées.

Il semble bien que dans le cas de ces échantillons, on puisse identifier la phase icosaédrique plutôt que des phases approximantes. Rappelons que ces échantillons sont assez épais (6000Å). Cependant le rapport signal/bruit des spectres obtenus généralement sur nos échantillons (sur des diffractomètres classiques) n'est pas aussi bon. Il est alors difficile de distinguer l'assymétrie d'un pic. De plus dans le cas de couches très minces (250Å et moins), l'élargissement des pics de diffraction dû à la taille des grains devient de l'ordre de grandeur de la largeur mesurée expérimentalement. Il n'est alors plus possible de se prononcer sur la présence de phase icosaédrique ou d'approximants.

D'autre part, rappelons que la préparation optimale des échantillons massifs de la phase i-AlCuFe comporte un recuit jusqu'à 800°C suivi d'une trempe. Il ne nous a pas été possible de faire de même avec les couches minces pour les raisons suivantes. D'une part nous avons observé une coloration des échantillons recuits à des températures supérieures à 600°C, qui peut être due à une oxydation malgré la couche protectrice d'alumine, ou à une diffusion des métaux de la couche quasicristalline dans cette couche protectrice. D'autre part lors des refroidissements rapides, les couches se décolle du substrat. Par conséquent tous les échantillons étudiés dans

le chapitre suivant ont été recuits en paliers à 350°C et 600°C et refroidis lentement selon l'inertie thermique du four (vitesse de refroidissement de 15°C par minute à haute température).

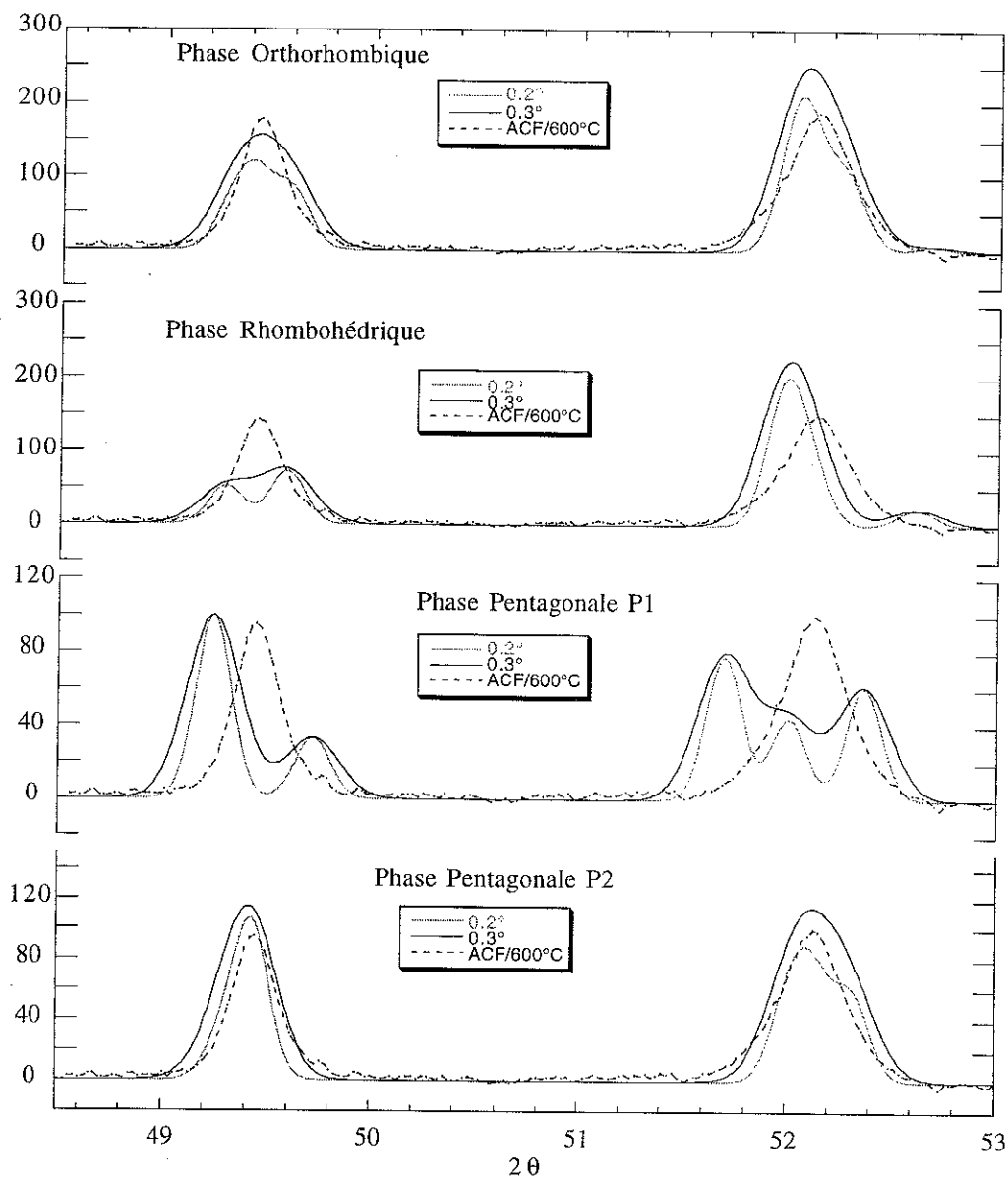


Figure III - 20: raies (18/29) et (20/32).

En traits pleins : simulées pour 2 largeurs à mi-hauteurs égales à 0.2° et 0.3°. En pointillés : ACF/600°C.
(même résultat obtenu sur AFC/600°C)

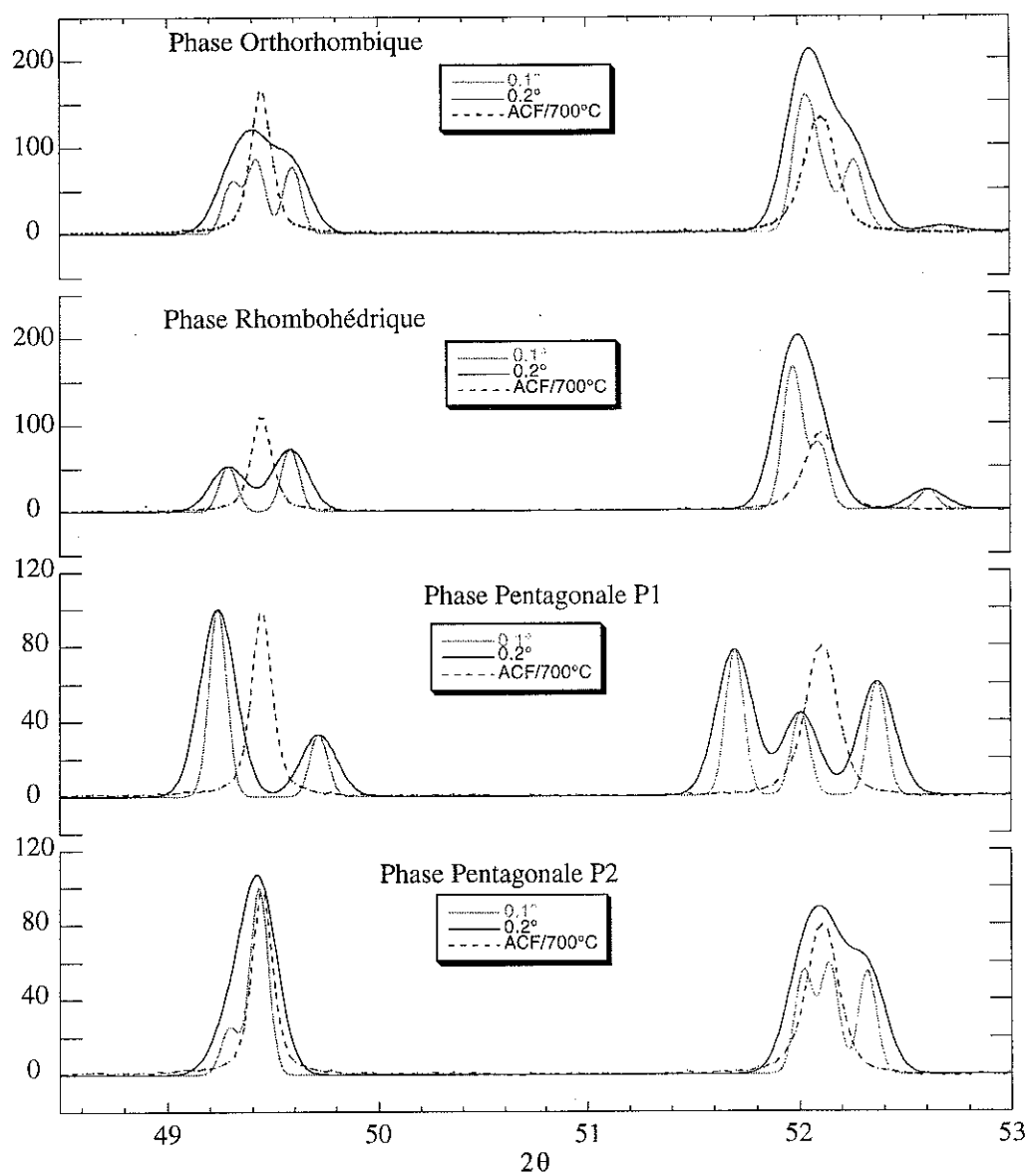


Figure III - 21: raies (18/29) et (20/32).

En traits pleins : simulées pour 2 largeurs à mi-hauteurs égales à 0.1° et 0.2° . En pointillés : ACF/700°C.

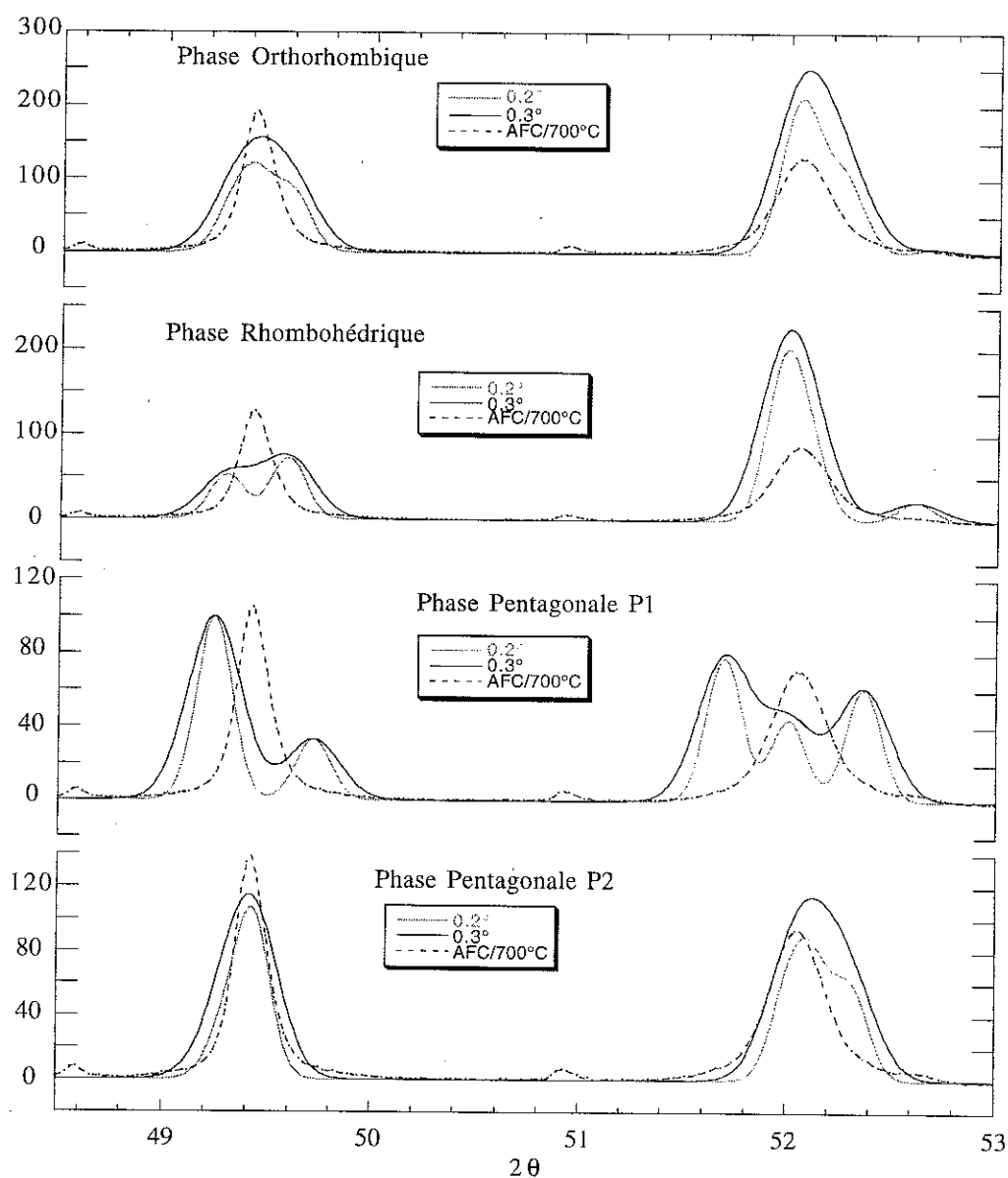


Figure III - 22: raies (18/29) et (20/32).

En traits pleins : simulées pour 2 largeurs à mi-hauteurs égales à 0.2° et 0.3° . En pointillés : AFC/700°C.

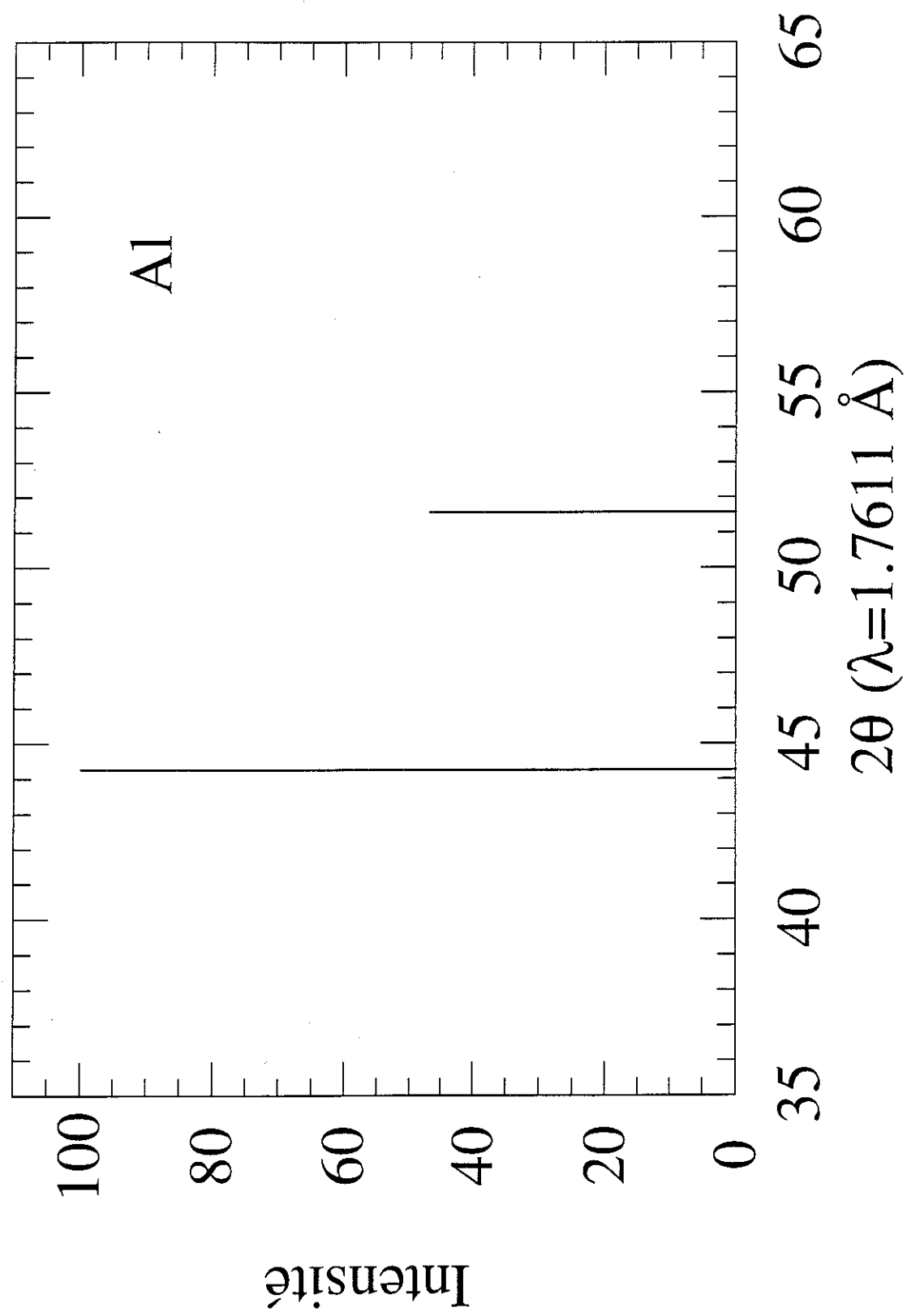
3 CONCLUSION

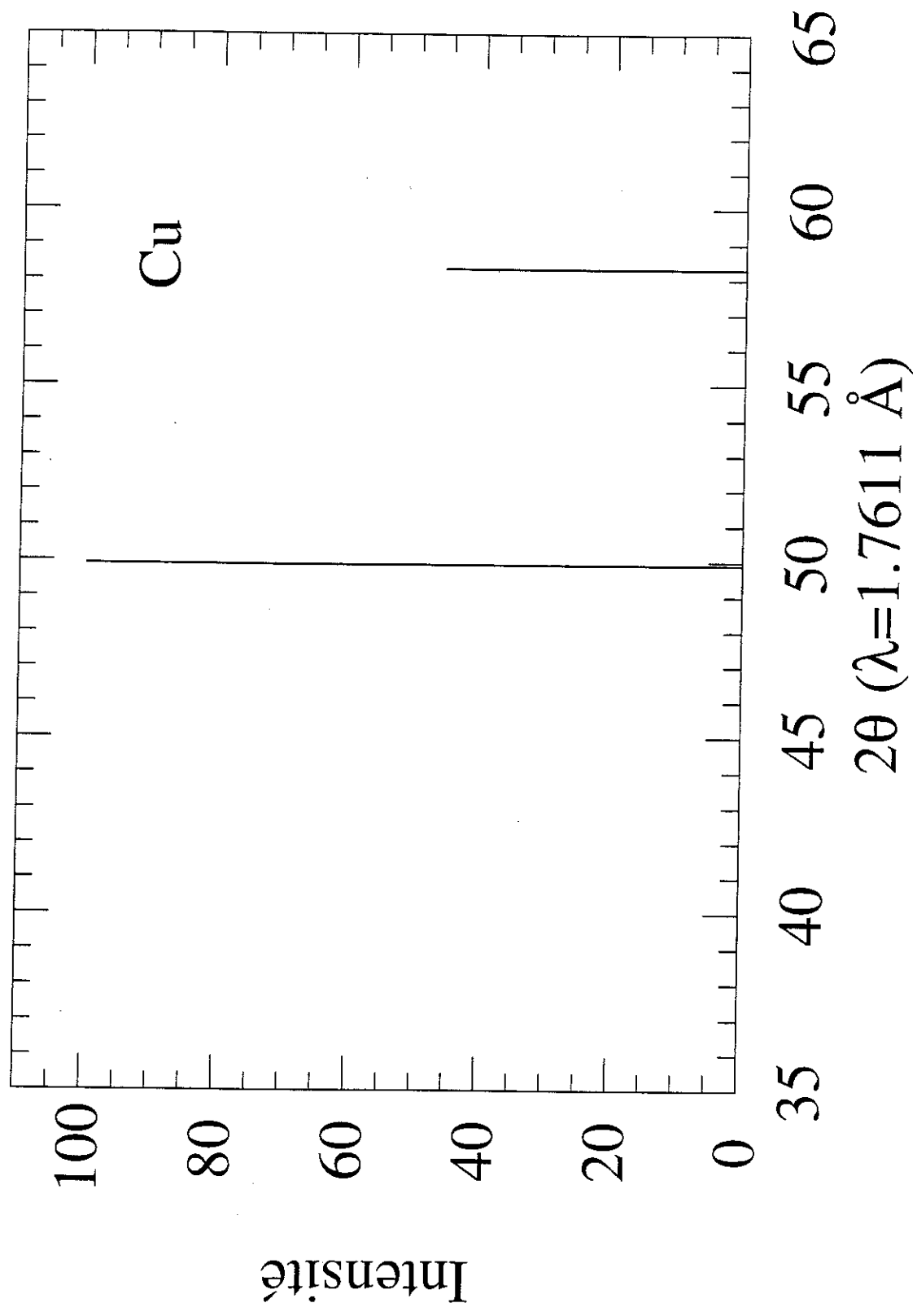
Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des échantillons quasicristallins de phase icosaédrique i-AlCuFe par recuit de multicouches, quelque soit le type de séquence utilisé (Al-Fe-Cu, Al-Cu-Fe ou Fe-Al-Cu). Nous avons d'autre part pu suivre les réactions chimiques permettant d'aboutir à la phase icosaédrique. Ces expériences montrent qu'à chaque fois le processus débute par une réaction entre l'aluminium et le cuivre. Nous n'avons pas observé la phase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ qui était supposée être une phase intermédiaire nécessaire à l'obtention du quasicristal. On note que l'on a une bonne correspondance entre la succession des réactions observées en diffraction des RX et les variations de résistivité enregistrées lors des rampes en température.

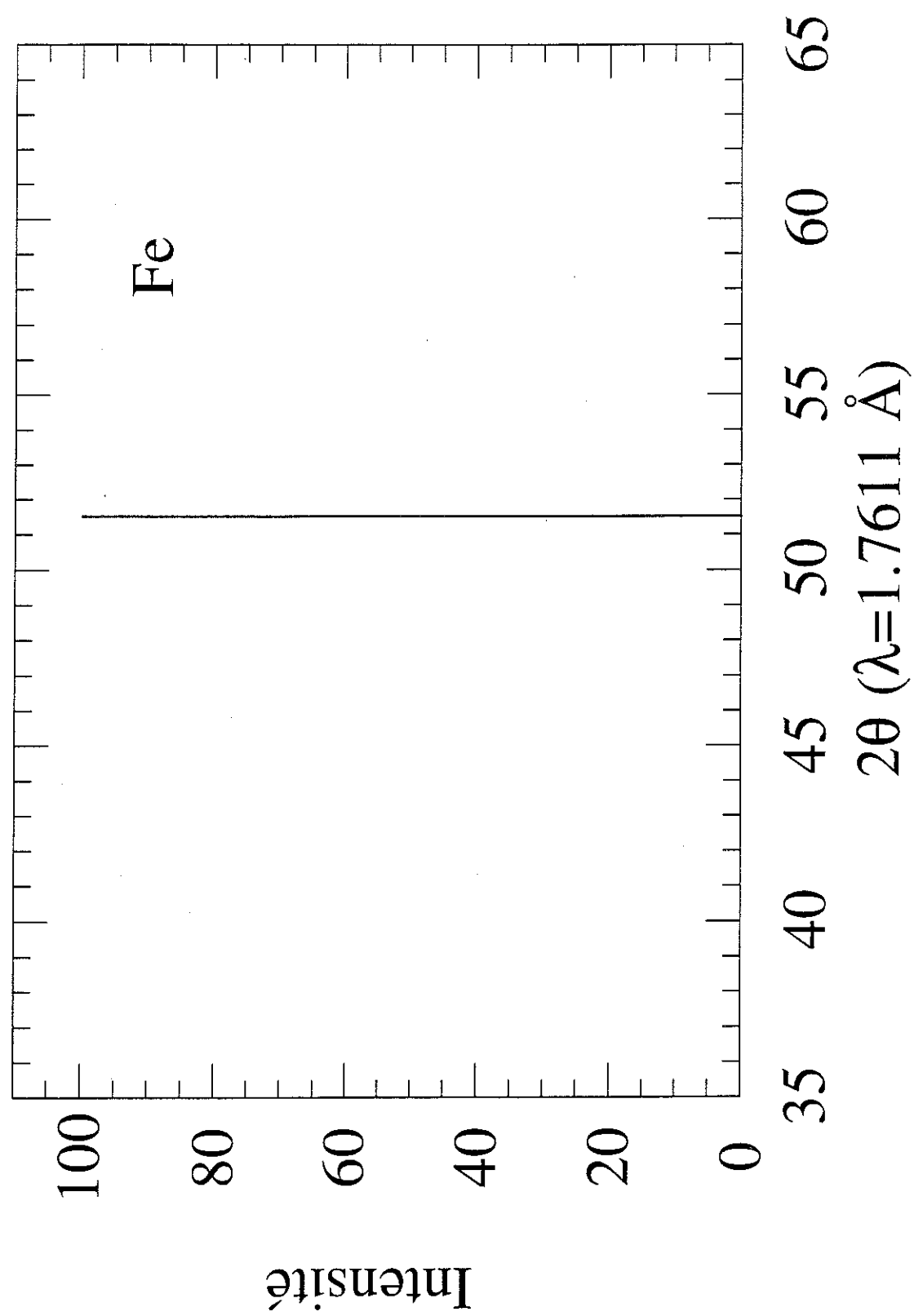
ANNEXE

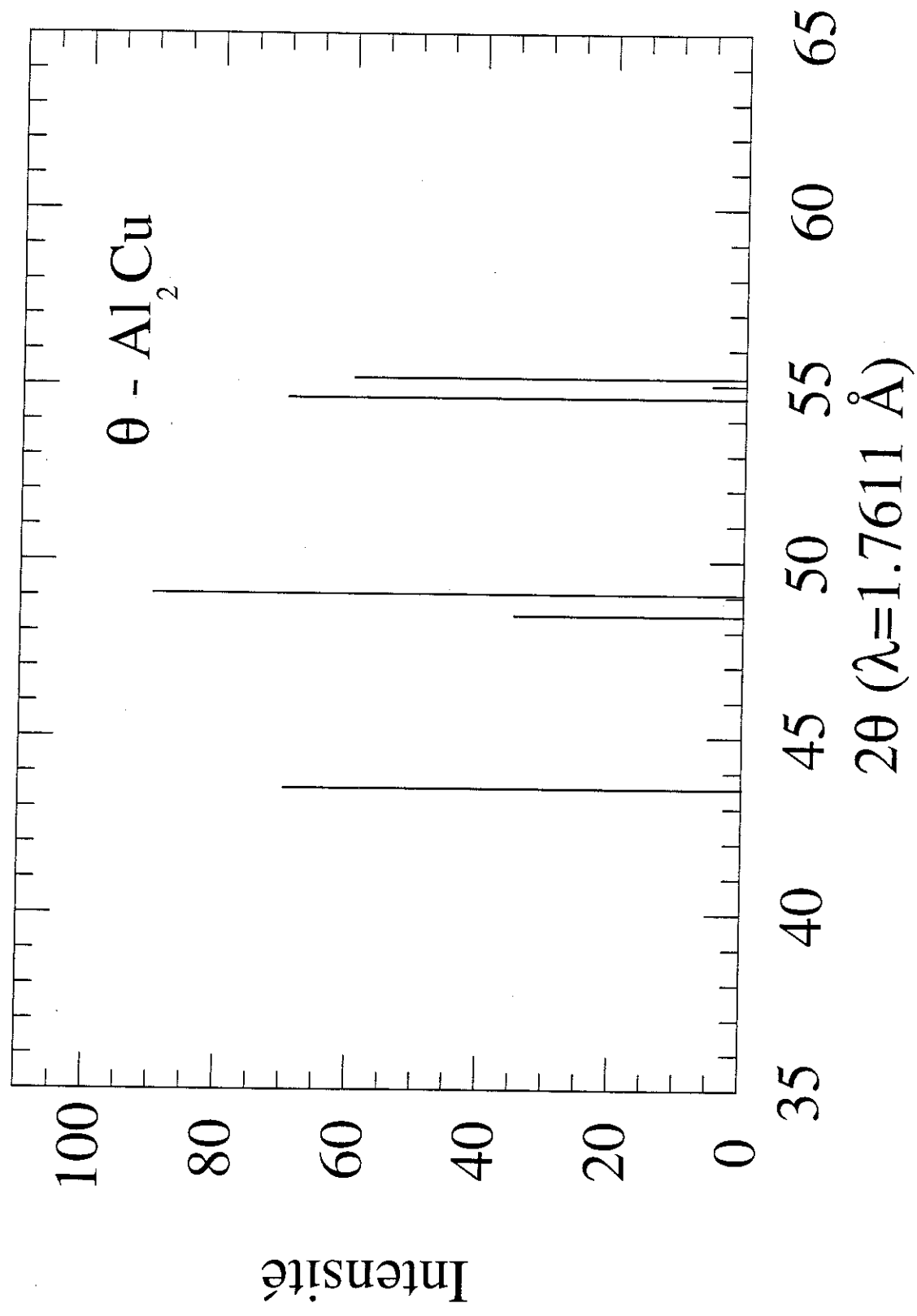
*Différentes phases indexées
lors du traitement thermique de nos couches minces.*

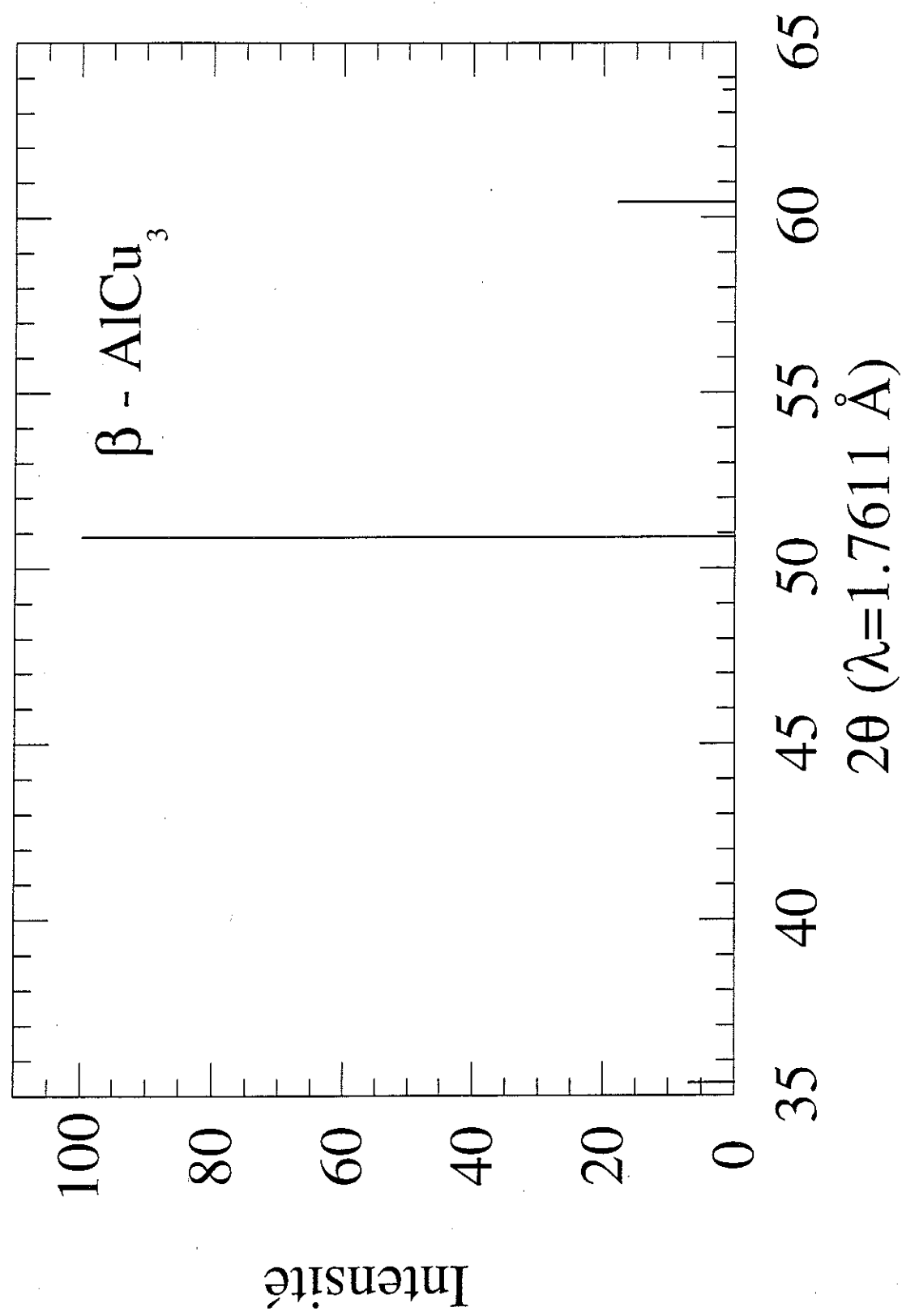
$\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$	Tetragonal	I4/mcm	a: 6.065 Å c: 4.873 Å <i>Havinga et al., J. Less-common Met., 27 169 (1972)</i>
$\beta\text{-Cu}_3\text{Al}$	Cubic	F $\bar{4}3$ m	a: 5.801 Å [15 Vandenberg]
$\eta_2\text{-AlCu}$	Monoclinic	C2/m	a: 12.066 Å b: 4.105 Å c: 6.913 Å <i>El-Boragy et al., J. Less-common Met., 29 133 (1972)</i>
$\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	Tetragonal	P4/mnc	a: 6.336 Å c: 14.870 <i>Brown et al., Acta Crystallogr., 9 911 (1956)</i>
$\beta\text{-AlFe}$	Cubic	Pm3m	a: 2.895 <i>Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18 5 (1981)</i>

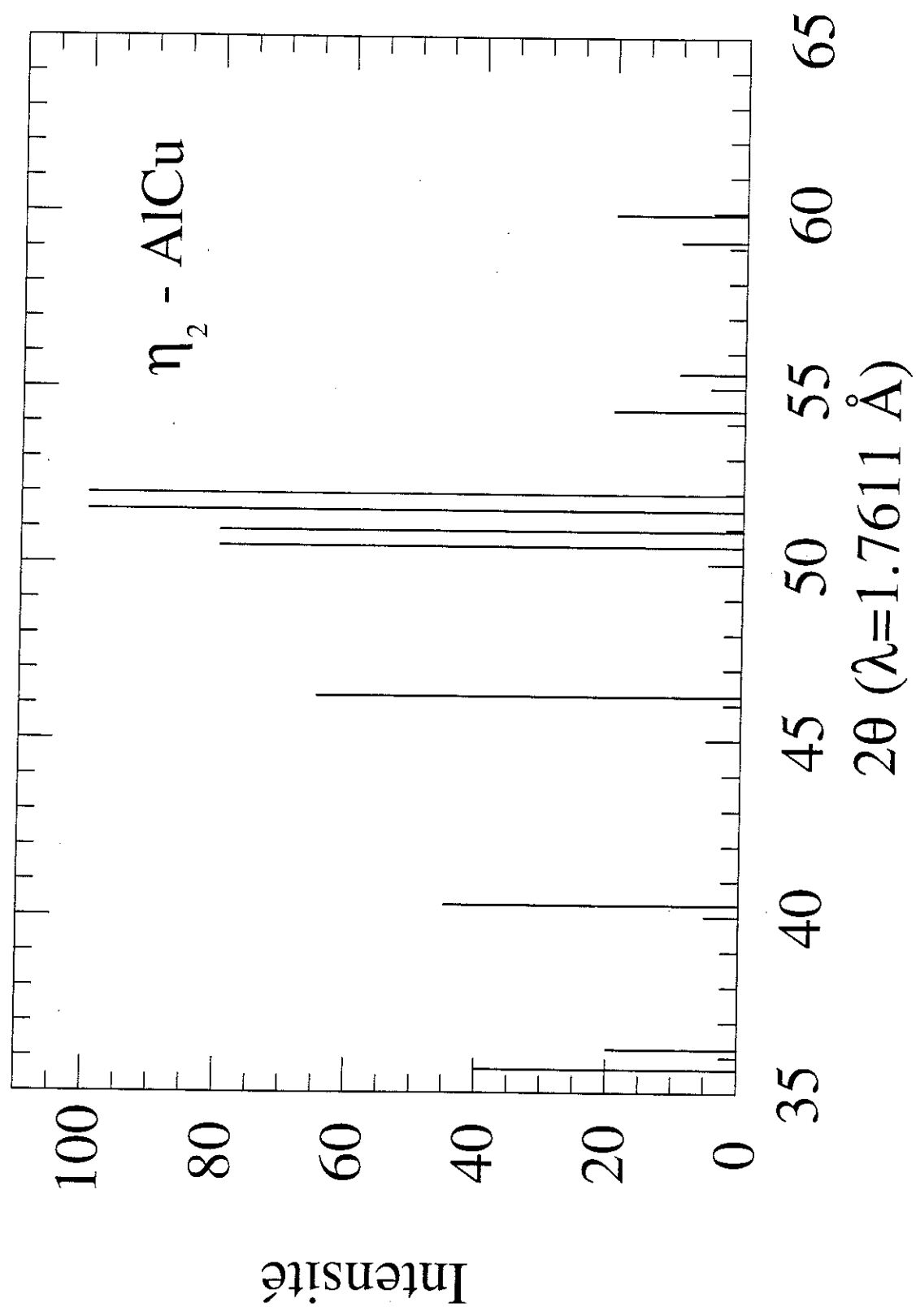


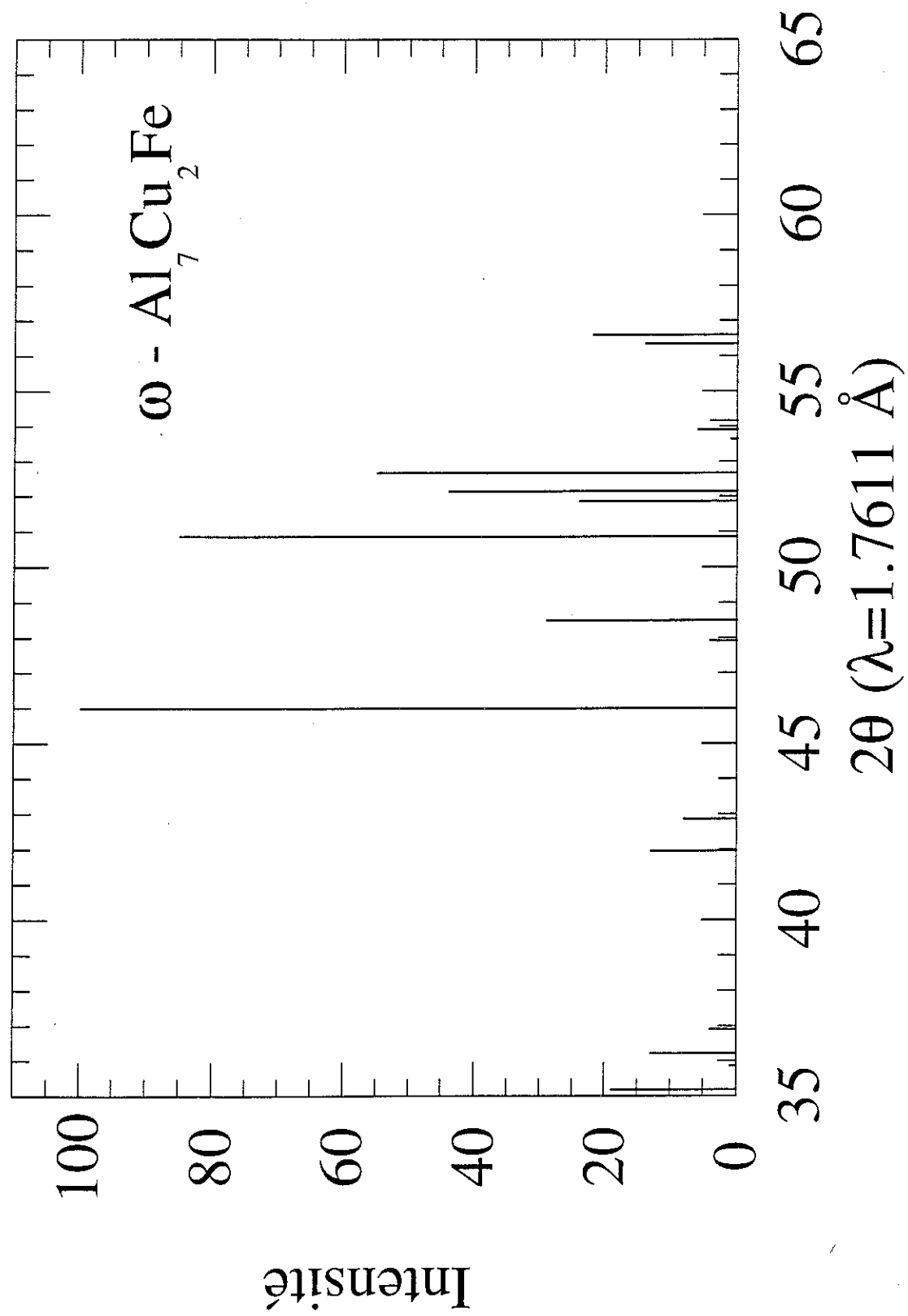


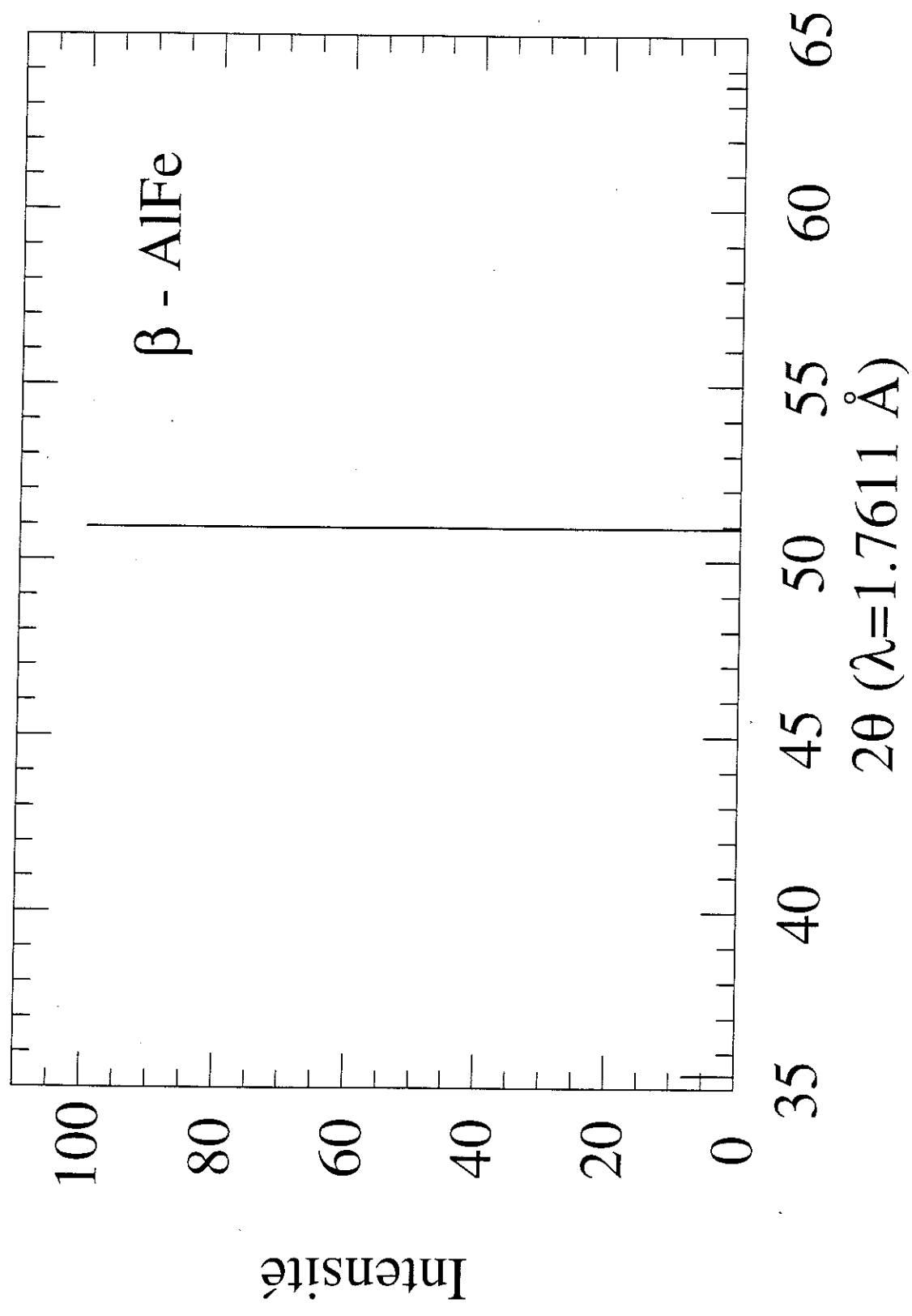












Références Bibliographiques

- [1] T. Klein et O. G. Symko, *Appl. Phys. Lett.* **64** (4), 431-433 (1994).
- [2] A. Yamamoto, K. Kato, T. Shibuya et S. Takeuchi, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1603 (1990).
- [3] J. N. Barbier, N. Tamura et J. L. Verger-Gaugry, *J. of Non-Cryst. Solids* **153&154**, 126 (1993).
- [4] F. Faudot, A. Quivy, Y. Calvayrac, D. Gratias et M. Harmelin, *Mater. Sci. Eng.* **A133**, 383 (1991).
- [5] D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Harmelin, A. Quivy et P. Bancel, *J. of Non-Cryst. Solids* **153&154**, 482 (1993).
- [6] C. Dong, M. De Boissieu, J. M. Dubois, J. Pannetier et C. Janot, *Mater. Sci. Lett.* **8**, 827 (1989).
- [7] C. Dong, J. M. Dubois, M. De Boissieu et C. Janot, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 6339 (1990).
- [8] M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of binary alloys*, Metallurgy and metallurgical engineering series (McGraw-Hill Book Company, Inc., ed. 1958).
- [9] A. Csanady, J. R. Günter, P. B. Barna et J. Mayer, *Thin Solid Films* **167**, 203-215 (1988).
- [10] S. R. Teixeira, C. A. Dos Santos, P. H. Dionisio, W. H. Schreiner et I. J. R. Baumvol, *Mater. Sci. Eng.* **96**, 285-293 (1987).
- [11] S. R. Teixeira, F. L. Freire et I. J. R. Baumvol, *Appl. Phys. A* **48**, 481-488 (1989).
- [12] A. E. Gershinskii, B. I. Fomin, E. I. Cherepov et F. L. Edelman, *Thin Solid Films* **42**, 269-275 (1977).
- [13] S. U. Campisano, E. Costanzo et F. Saccianoce, *Thin Solid Films* **52**, 97-101 (1978).
- [14] K. Rajan et E. R. Wallach, *J. Cryst. Growth* **49**, 297-302 (1980).
- [15] J. M. Vandenberg et R. A. Hamm, *Thin Solid Films* **97**, 313-323 (1982).
- [16] B. X. Liu, C. H. Shang, L. J. Huang et H. D. Li, *J. of Non-Cryst. Solids* **117/118**, 785-788 (1990).
- [17] A. P. Tsai, A. Inoue et T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1505 (1987).
- [18] A. J. Bradley et H. J. Goldschmidt, *J. Inst. Met.* **65**, 389 (1939).
- [19] F. Faudot, *Ann. Chim. Fr.* **18**, 445-456 (1993).
- [20] M. Quiquandon, A. Quivy, F. Faudot, N. Sâadi, Y. Calvayrac, S. Lefebvre et M. Bessière, 5th International Conference on Quasicrystals (ICQ5), Avignon, France (C. Janot et R. Mosseri Eds., World Scientific, 1995).
- [21] P. A. Bancel, *Phil. Mag. Lett.* **67**, 43-49 (1993).

-
- [22] N. Menguy, thèse de l'I. N. P. - Grenoble (1992).
 - [23] N. Menguy, M. Audier, P. Guyot et M. Vacher, *Phil. Mag. B* **68**, 595-606 (1993).
 - [24] M. Quiquandon, A. Quivy, J. Devaud, F. Faudot, S. Lefebvre, M. Bessière et Y. Calvayrac, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2487-2512 (1996).
 - [25] M. Audier et P. Guyot, *Acta Metal.* **36**, 1321 (1988).
 - [26] M. Cornier-Quiquandon, A. Quivy, S. Lefebvre, E. Elkaim, G. Heger, A. Katz et D. Gratias, *Phys. Rev. B* **44**, 2071-2084 (1991).
 - [27] W. B. Pearson, *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, G. V. Raynor Ed., Metal physics and physical metallurgy (Pergamon Press, ed. 1958), vol. 4.
 - [28] Rachenski, thèse de l'université de Jülich (1996).
 - [29] R. Dunlap, K. Dini et J. Can, *J. Phys.* **63**, 1267 (1985).

CHAPITRE IV

OBTENTION DE COUCHES TRÈS MINCES : VERS UN RÉGIME À 2 DIMENSIONS DANS LE TRANSPORT ÉLECTRONIQUE

CHAPITRE IV

OBTENTION DE COUCHES TRES MINCES : VERS UN REGIME A 2 DIMENSIONS DANS LE TRANSPORT ELECTRONIQUE

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés de transport de couches quasicristallines très minces en fonction de la température et du champ magnétique. Dans la première partie, nous exposerons les moyens utilisés pour obtenir des couches très minces (jusqu'à 125 Å d'épaisseur totale), ainsi que les caractérisations structurales et microstructurales de ces échantillons. Nous présenterons ensuite brièvement les valeurs et dépendances en température de la conductivité électrique de ces couches. La deuxième partie porte sur l'étude de la magnétoconductivité et son analyse en termes d'effets d'interférences quantiques. Ces théories ont en effet été utilisées pour interpréter la magnétoconductivité des quasicristaux massifs. Aussi verrons-nous dans quelle mesure il est possible de mettre en évidence des effets de dimensionalité dans les échantillons les plus minces, qui constitueraient une signature qualitative claire de l'importance des effets d'interférence quantique dans les quasicristaux.

1 PREPARATION ET CARACTERISATION

Tous les échantillons ont été recuits suivant la séquence en deux paliers décrite au chapitre II. La liste des échantillons et des mesures présentées est donnée en fin de chapitre.

1 - 1 Microstructure

Comme nous l'avons montré au chapitre II, les échantillons élaborés à partir de dépôts tricouches présentent après traitement thermique une surface très rugueuse (typiquement des fluctuations d'épaisseur pouvant être de l'ordre de l'épaisseur de la couche). Pour l'étude des

propriétés de couches très minces, il était donc indispensable de travailler à réduire cette rugosité. En effet il est nécessaire dans ce cas de s'assurer que l'on a toujours des films continus et d'épaisseur bien définie.

L'importante rugosité est probablement due aux grandes distances de diffusion nécessaires à la formation de l'alliage ternaire (~épaisseur de l'échantillon). Il peut donc être intéressant d'augmenter le nombre de couches élémentaires avant le recuit tout en conservant la même épaisseur totale.

Nous avons également préparé des échantillons tricouches recouverts d'un dépôt d'alumine in-situ (échantillons dits "encapsulés"). En faisant l'hypothèse que ce dépôt d'oxyde d'aluminium est stable et inerte vis à vis des couches métalliques sur lesquelles il est déposé et vis à vis des phases formées jusqu'à 600°C, on peut imaginer qu'il limitera le développement de cette rugosité. Nous avons choisi d'évaporer des couches d'encapsulation épaisses (500–1000 Å).

1 - 1 - 1 Dépôt de multicouches

Nous nous intéressons tout d'abord au dépôt de multicouches. Nous avons préparé plusieurs séquences allant de trois à treize couches, et avons évalué leur rugosité par AFM comme au chapitre II. Les images sont présentées ci-après. Les séquences d'empilement des couches élémentaires sont indiquées. La première couche est celle déposée sur le substrat, les chiffres qui figurent en indice sont les épaisseurs des couches élémentaires en angströms. Tous ces échantillons ont une épaisseur totale de 3000 Å. Nous avons aussi indiqué les valeurs $Z_{\max} - Z_{\min}$ (écart entre les deux altitudes les plus extrêmes) et de l'écart type R_q . Notons que la forme particulière des grains (carrés) est due à un effet de la pointe de l'AFM et ne rend pas compte de leur réelle morphologie.

Tous les échantillons ont une surface en "framboise" déjà décrite au chapitre II, qui forme comme un réseau de crevasses de 5000–8000 Å de large entre des agglomérats de grains de quelques microns de diamètre. Cette structure est très nette sur l'échantillon A. Elle s'atténue sur les échantillons B, C et D sans pour autant totalement disparaître. La distribution de taille latérale des grains est beaucoup moins homogène dans l'échantillon A que dans les échantillons B, C et D. Dans ces trois derniers échantillons le diamètre latéral des grains est de l'ordre de quelques milliers d'Angströms. On observe que l'échantillon A est gris mat à l'oeil, B réfléchit presque comme un miroir, C et D sont parfaitement réfléchissants.

Notons que l'échantillon A correspond à la seule séquence qui ne se termine pas par une couche d'aluminium. Nous avons pu observer par ailleurs en prenant une séquence de type A inversée (terminée par Al) que la surface est plus brillante. Il serait intéressant d'étudier si l'aluminium a réellement une influence sur la morphologie de surface de l'échantillon lorsqu'il est déposé en dernier dans la séquence.

On constate d'autre part que la rugosité de surface de l'échantillon D est sensiblement plus faible si on la compare à l'évolution de la surface des échantillons A, B et C (*Figure IV - 1*).

Echantillons	A	B	C	D
nbre couches	3	5	9	13
Zmax - Zmin (Å)	2900	1700	1050	400
Rq (Å)	525	250	170	65

Figure IV - 1 : tableau récapitulatif des rugosités (AFM)

Conclusion

On observe que la rugosité de surface est fortement diminuée quand on augmente le nombre de couches déposées pour une même épaisseur totale. Cette méthode permet donc d'améliorer nettement l'état de surface des échantillons. Il est de plus probable qu'elle aide à obtenir une bonne homogénéité chimique des couches dans l'épaisseur. Nous n'avons pas poursuivi cette étude au delà de treize couche. Il nous semble possible d'aller plus loin. Cependant l'augmentation du nombre de couches à même épaisseur totale implique à terme des difficultés à maîtriser la stoechiométrie de l'alliage, car l'erreur relative est plus forte sur la mesure d'épaisseur, ce qui constituera une limite. Pour la fabrication de couches quasicristallines très minces (quelques centaines d'angströms d'épaisseur) il n'est pas possible de multiplier le nombre de couches élémentaires.

Nom : A (3 couches)

Séquence : $\text{Al}_{2100}/\text{Fe}_{600}/\text{Cu}_{300}$

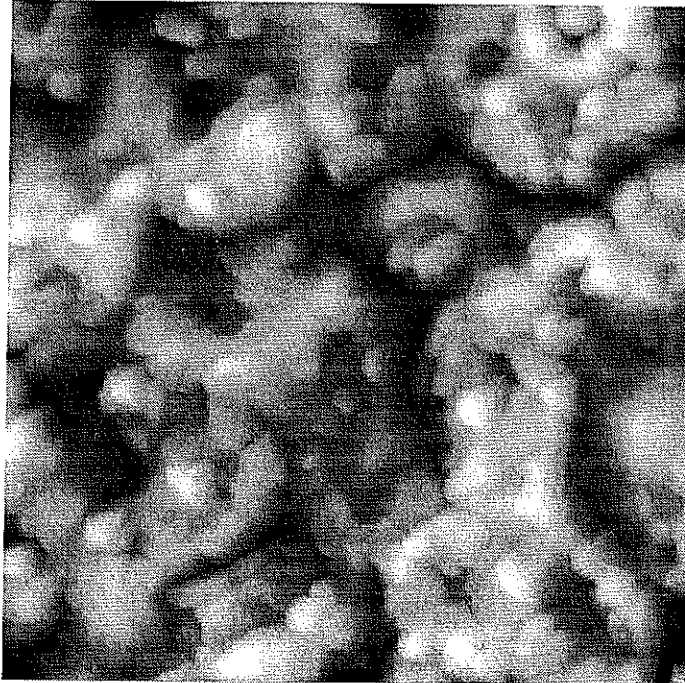


Image : $7.5\mu\text{m} \times 7.5\mu\text{m}$

$Z_{\text{max}} - Z_{\text{min}} = 2900 \text{ \AA}$

$R_q = 525 \text{ \AA}$

Nom : B (5 couches)

Séquence : $\text{Al}_{1050}/\text{Fe}_{150}/\text{Cu}_{600}/\text{Fe}_{150}/\text{Al}_{1050}$

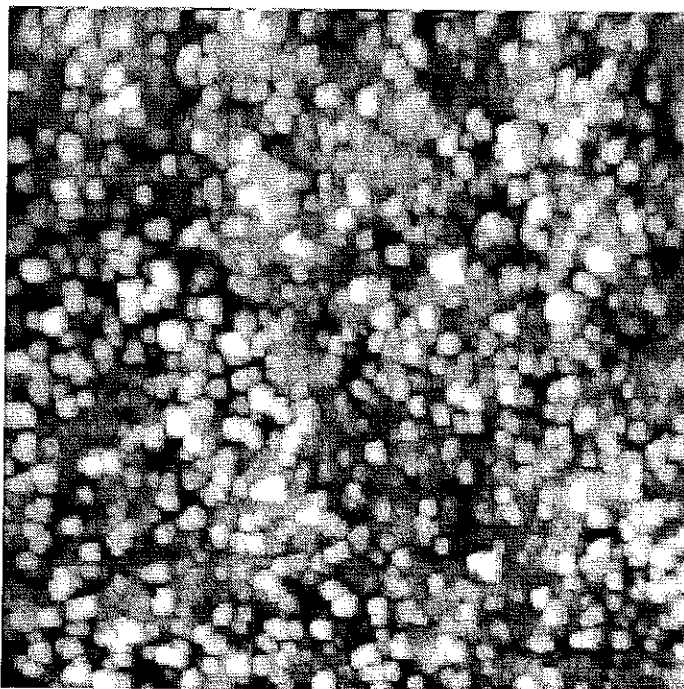


Image : $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$

$Z_{\text{max}} - Z_{\text{min}} = 1700 \text{ \AA}$

$R_q = 250 \text{ \AA}$

Nom : C (9 couches)

Séquence : $\text{Al}_{525}/\text{Fe}_{75}/\text{Cu}_{300}/\text{Fe}_{75}/\text{Al}_{1050}/\text{Fe}_{75}/\text{Cu}_{300}/\text{Fe}_{75}/\text{Al}_{525}$

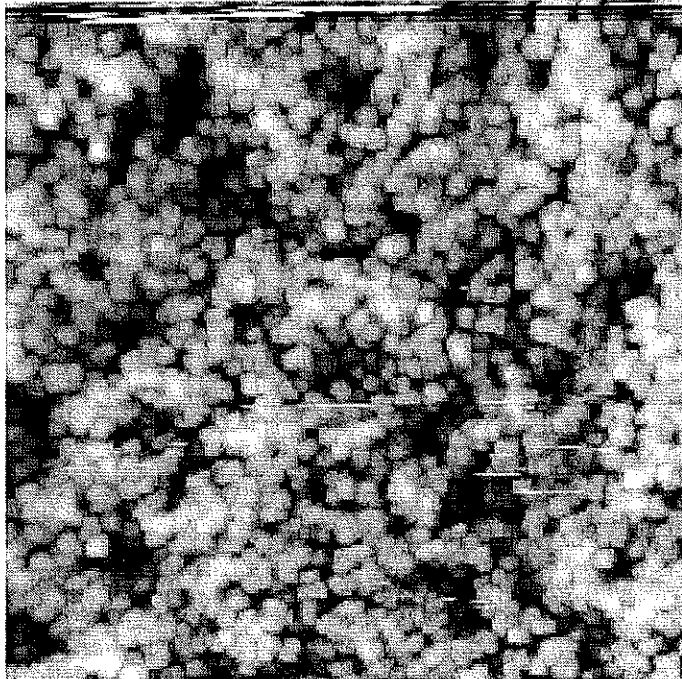


Image : $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$

$Z_{\text{max}} - Z_{\text{min}} = 1050 \text{ \AA}$

$R_q = 170 \text{ \AA}$

Nom : D (13 couches)

Séquence : $\text{Al}_{350}/\text{Fe}_{50}/\text{Cu}_{200}/\text{Fe}_{50}/\text{Al}_{700}/\text{Fe}_{50}/\text{Cu}_{200}/\text{Fe}_{50}/\text{Al}_{700}/\text{Fe}_{50}/\text{Cu}_{200}/\text{Fe}_{50}/\text{Al}_{350}$

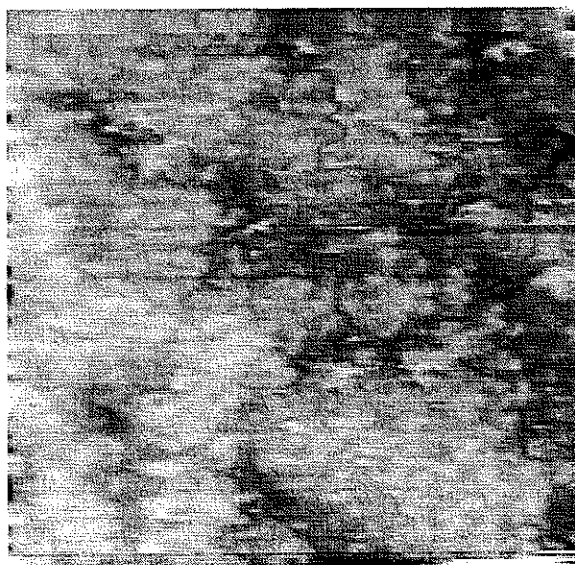


Image : $6.75\mu\text{m} \times 6.75\mu\text{m}$

$Z_{\text{max}} - Z_{\text{min}} = 400 \text{ \AA}$

$R_q = 65 \text{ \AA}$

1 - 1 - 2 Effet d'une couche d'encapsulation (Al_2O_3)

Outre le fait qu'elle pourrait empêcher la rugosité de se développer lors du traitement thermique, cette couche d'encapsulation permet de protéger l'échantillon pendant son recuit et d'éviter son oxydation (très problématique lorsqu'on cherche à obtenir des échantillons très minces de l'ordre de la centaine d'angström). En effet on sait que les quasicristaux s'oxydent naturellement sur une épaisseur de quelques dizaines d'Angströms à température ambiante, et probablement plus à haute température. Cette oxydation implique essentiellement l'aluminium, ce qui induit une modification de la stoechiométrie de la couche quasicristalline située au-dessous de la couche d'oxyde [1 *Jenks*]. Cet effet est généralement négligeable dans des échantillons massifs où la surface ne représente qu'une très faible proportion des atomes de l'échantillon. Il devient dramatique dans une couche mince d'une centaine d'Angströms. Notons que cette encapsulation avait déjà été utilisée par Yoshioka et coll. [2 *Yoshioka*] pour protéger leurs échantillons pendant le traitement thermique.

Dans les deux figures suivantes, on présente les images réalisées en TEM en collaboration avec l'équipe du professeur Barna sur deux échantillons tricouches avec et sans couche d'encapsulation, recuits comme indiqué au chapitre II (paliers à 350°C et 600°C) pour illustrer l'effet sur la rugosité :

- comme nous l'avions déjà précisé au chapitre II les couches non encapsulées sont très rugueuses (*Figure IV - 2 haut*). D'après les clichés nous avons pu estimer la variation d'épaisseur de la couche quasicristalline : on obtient 3200 Å. Cette valeur est proche de celle mesurée par AFM sur un tricouche non encapsulé de même épaisseur (voir chapitre II). La taille des grains varie de 2000 à 3000 Å (environ l'épaisseur de la couche).

- l'échantillon encapsulé de la *Figure IV - 2 bas* présente une nette réduction de la rugosité de surface de la couche quasicristalline puisque l'interface avec l'alumine est assez plane : les variations d'épaisseur relevées sur plusieurs microns de longueur ne dépassent pas 340 Å. La rugosité de surface de la couche quasicristalline est proche dans ce cas de celle de l'échantillon D non encapsulé issu du recuit d'un multicouche de 13 couches élémentaires (voir image AFM de la section précédente). Elle est également du même ordre de grandeur que la rugosité d'un échantillon tricouche avant recuit (voir chapitre I). Il semble donc que le recuit avec encapsulation conserve la rugosité initiale du multicouche métallique. On observe une majorité de grains de 2000 - 2500 Å de distribution de taille plus homogène que pour l'échantillon tricouche non-encapsulé. La couche est compacte et continue.

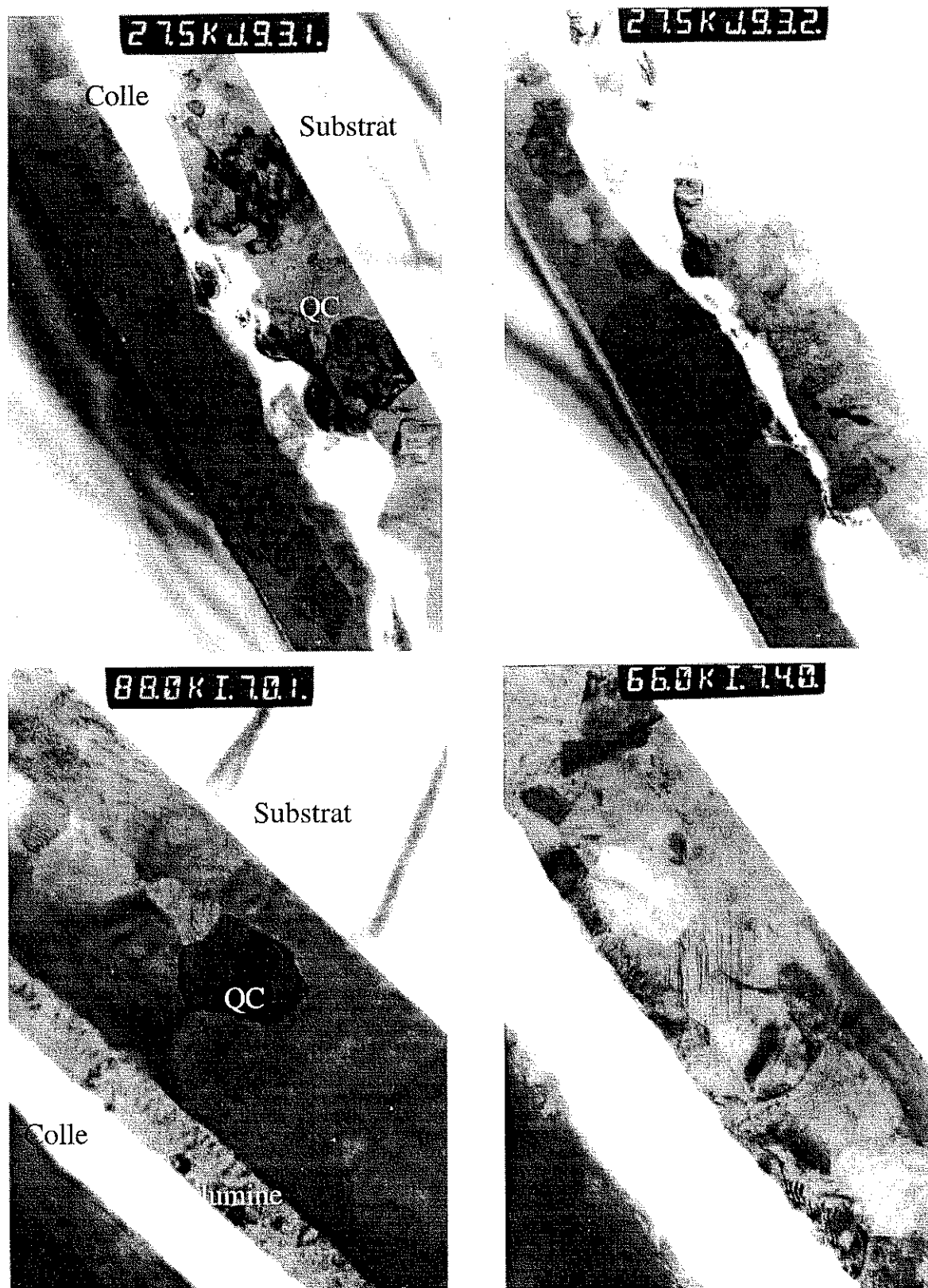


Figure IV - 2: vues en coupe réalisées au TEM de 2 échantillons tricouches de 3000 Å après recuit. En haut, non encapsulé. En bas, encapsulé.

Compte tenu de ces bons résultats, nous avons appliqué cette procédure à des couches très minces. Nous avons réalisé des échantillons tricouches de différentes épaisseurs : 1000 Å, 500 Å, 250 Å et 125 Å recouverts de 1000 Å d'alumine.

On montre dans les deux figures suivantes (*Figure IV - 3* et *Figure IV - 4*), les images réalisées par microscopie en transmission des deux échantillons les plus minces d'épaisseur 250 Å et 125 Å après recuit (échantillons F/250 et F/125 répertoriés dans le tableau en fin de chapitre). Il est crucial sur ces échantillons de vérifier que l'on obtient bien après recuit des couches continues, homogènes et planes.

On observe dans les deux cas que la faible rugosité d'interface est bien conservée, et que la taille de grains est là encore de l'ordre de l'épaisseur de la couche.

On a pu estimer sur la *Figure IV - 3* (250 Å) des variations maximum d'épaisseur de la couche quasicristalline de 50 Å sur plusieurs microns.

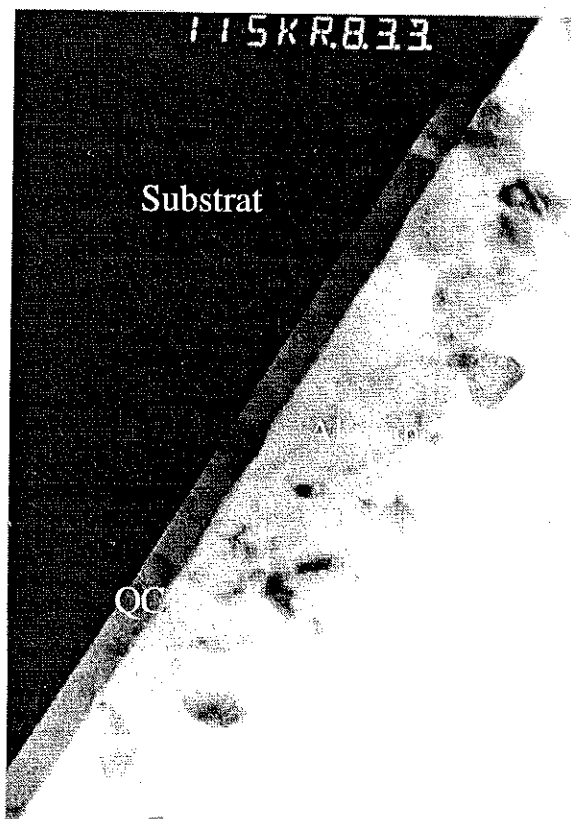


Figure IV - 3: image par TEM d'un échantillon tricouche après recuit (F/250) d'épaisseur 250 Å, recouvert de 1000 Å d'alumine

Les variations maximales d'épaisseur observées sur la couche quasicristalline présentée sur la *Figure IV - 4* ($125 \text{ \AA}$) sont d'environ $25 \text{ \AA}$ sur $1/2$ micron.

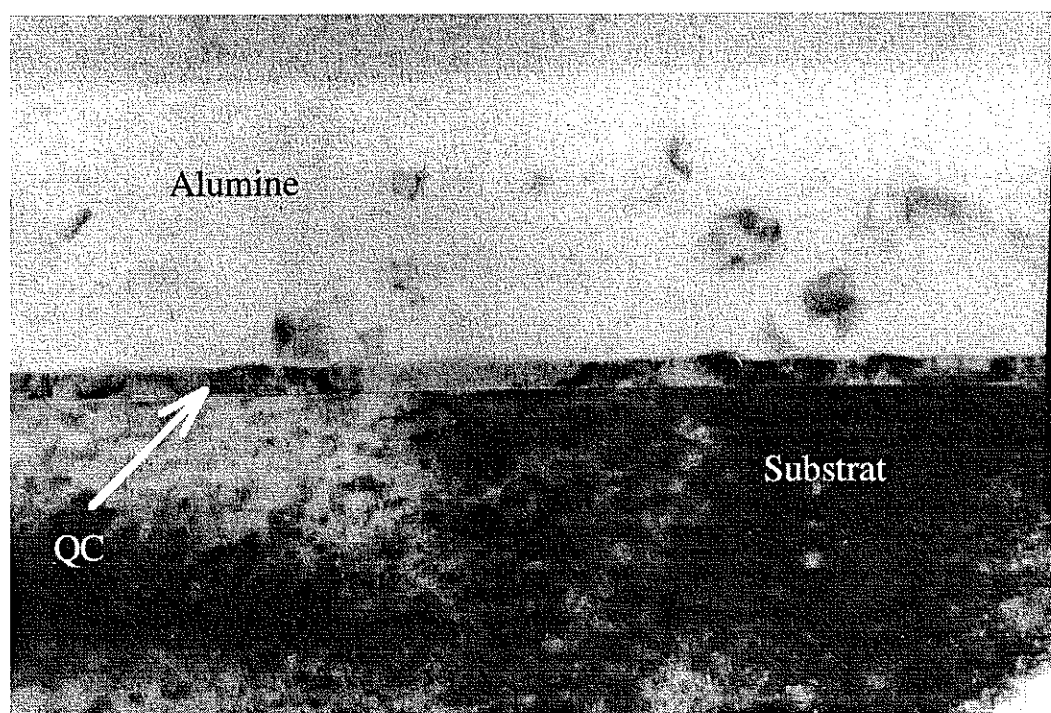


Figure IV - 4: image par TEM d'un échantillon tricouche après recuit (F/125) d'épaisseur $125 \text{ \AA}$, recouvert de $1000 \text{ \AA}$ d'alumine

Conclusion

L'alumine utilisée pour encapsuler le dépôt est donc inerte puisque les échantillons présentent une interface plane avec l'alliage quasicristallin. L'alumine assure une épaisseur très bien définie de couche quasicristalline en agissant comme une barrière de diffusion forçant l'alliage à se former entre deux plans parallèles.

D'autre part, il semble que pour tous les échantillons la taille de grains soit de l'ordre de l'épaisseur de la couche.

1 - 2 Caractérisation structurale

La difficulté principale qui subsiste pour des couches très minces est le contrôle de la composition globale qui détermine la nature des phases obtenues après recuit. La nature des phases en présence après recuit doit donc être vérifiée. Nous présentons ci-dessous des mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante effectuées au CECM-CNRS-Vitry/Seine ainsi qu'au Laboratoire de Cristallographie-CNRS-Grenoble (voir détail au chapitre II) sur des échantillons d'épaisseur 1000 Å (*Figure IV - 6*), 500 Å (*Figure IV - 7*) et 250 Å (*Figure IV - 8*) tous réalisés à partir d'un dépôt tricouche de séquence Al-Fe-Cu, et encapsulés par une couche de 1000 Å d'alumine, puis recuits selon le protocole défini au chapitre II.

Les spectres obtenus permettent de s'assurer qu'aucune phase autre que le quasicristal n'est présente en quantité notable dans nos couches minces. Tous les pics observés peuvent être indexés par la phase icosaédrique suivant la notation à deux indices décrite au chapitre I. Notons cependant que l'échantillon F/250 présente des raies sensiblement plus larges que les autres échantillons (0.6° au lieu de 0.35°).

Nous avons également vérifié la structure cristallographique des phases présentes dans les couches par diffraction électronique. Les mesures effectuées sur la couche la plus épaisse (3000 Å) confirment la présence de phase icosaédrique. La *Figure IV - 5* montre un cliché de diffraction par microscopie électronique en transmission réalisé par M. Audier (LMGP - Grenoble) sur le même échantillon tricouche encapsulé que sur la *Figure IV - 2*. On retrouve les axes de symétrie du groupe de l'icosaèdre. Nous montrons des clichés de diffraction pris selon un axe d'ordre cinq et un axe d'ordre deux. Dans le cas de l'axe cinq on note un petit écart par rapport à la symétrie parfaite (les formes et intensité des taches équivalentes ne sont pas toutes identiques). On a donc une structure icosaédrique "imparfaite" ou "distordue". L'imperfection de la structure cristallographique apparaît également dans la largeur des raies de diffraction des rayons X, supérieure à celle obtenue dans les échantillons massifs.

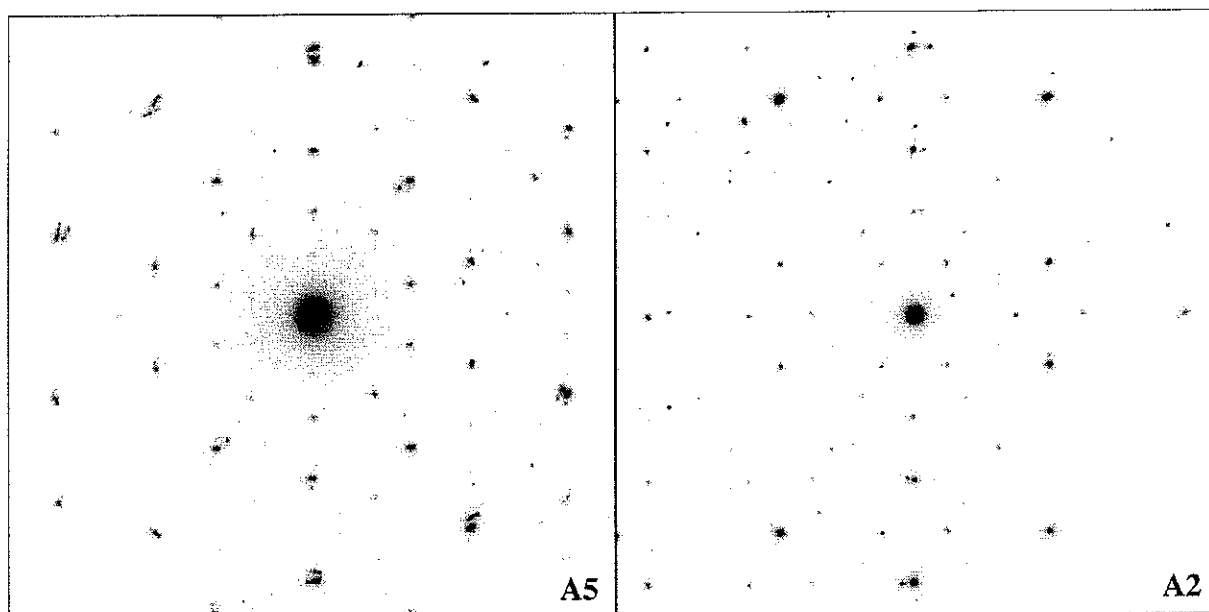


Figure IV - 5: clichés de diffraction électronique réalisés par M. Audier (LMGP-Grenoble) sur l'échantillon tricouche encapsulé de 3000 Å précédent, et présentant un axe 5 et un axe 2.

La géométrie en coupe transversale des échantillons n'est cependant pas favorable aux mesures de diffraction électronique dans le cas des couches très minces. Le signal est faible et dominé par celui du substrat et de la couche d'encapsulation. Pour la couche de 250 Å d'épaisseur on a cependant pu observer un axe de symétrie cinq, à la limite de détectabilité.

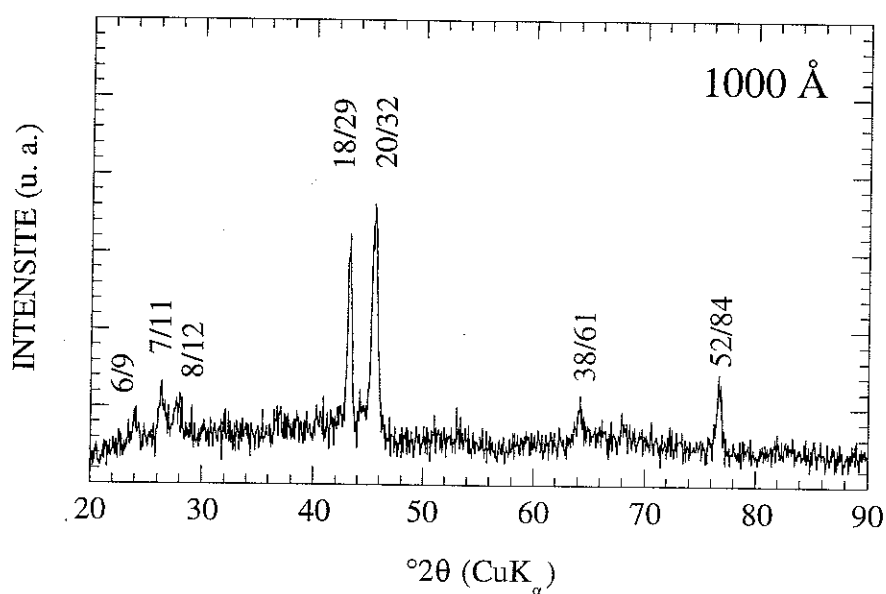


Figure IV - 6: spectre de diffraction réalisé sur l'échantillon F/1000 (Lab. de Crist. angle d'incidence 0.3°)

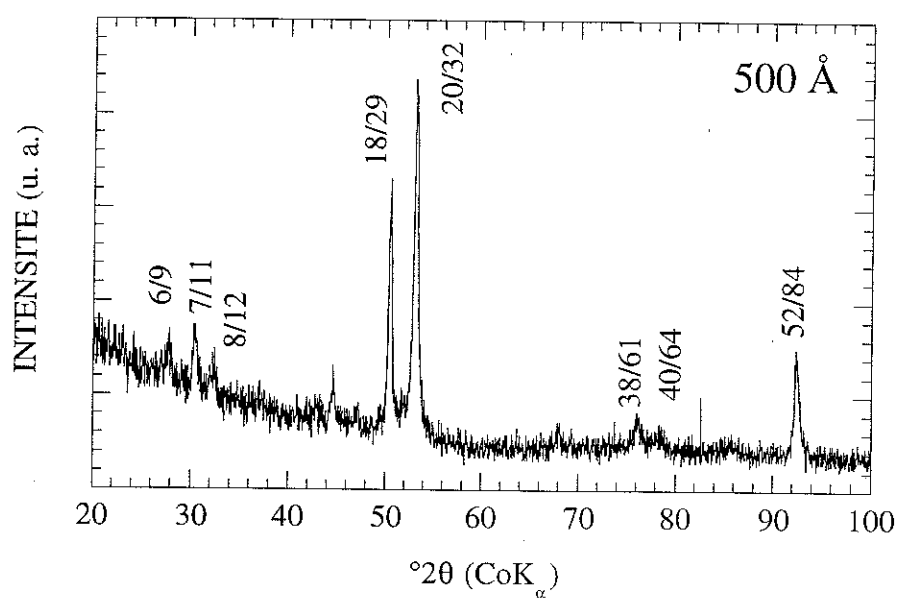


Figure IV - 7: spectre de diffraction réalisé au CECM en incidence rasante sur l'échantillon F/500.c

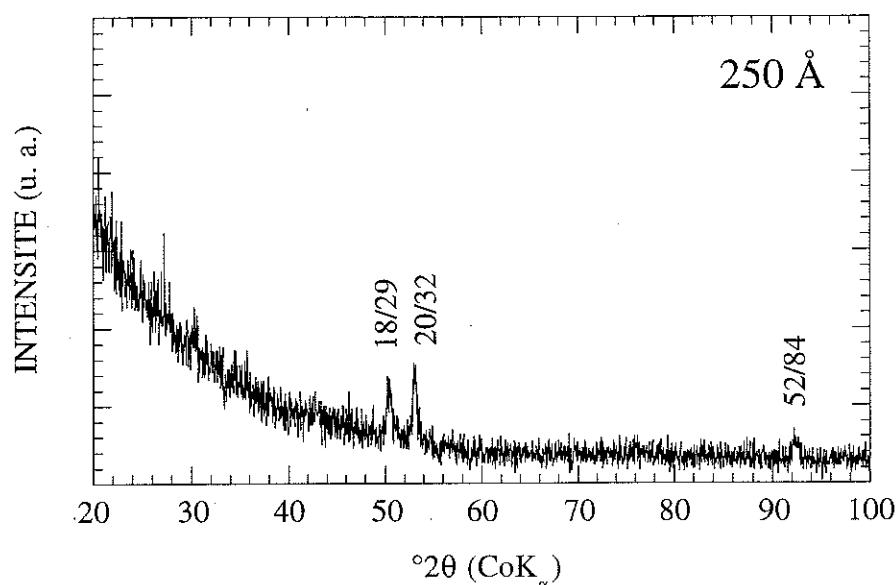


Figure IV - 8: spectre de diffraction réalisé au CECM en incidence rasante sur l'échantillon F/250

Les observations en diffraction électronique sont une mesure locale et ne donnent pas une représentation statistique des phases en présence. Ainsi dans le cas de la couche de 250 Å d'épaisseur, compte tenu de la largeur des raies de diffraction des rayons X, on ne peut pas exclure un mélange de phases icosaoédrique et approximantes. En se référant à l'étude faite au chapitre III sur l'identification des phases approximantes, on peut cependant exclure que la phase pentagonale P1 se trouve en proportion importante.

Dans le cas de la couche d'épaisseur 125 Å (F/125), aucun signal détectable n'a pu être obtenu en diffraction électronique comme en diffraction des rayons X. On est très certainement gêné par la couche d'encapsulation partiellement cristallisée qui produit un fond de diffusion important. Son épaisseur importante gêne les expériences en configuration rasante : il est difficile d'utiliser un angle trop faible si on veut atteindre la couche quasicristalline.

Outre la faible épaisseur de la couche, d'autres facteurs comme la taille de grains peuvent expliquer cette absence de signal. En effet on observe sur la couche F/250 une largeur à mi-hauteur de 0.6° , correspondant à l'élargissement attendu du fait de la faible taille des grains, qui est de l'ordre de l'épaisseur de la couche. Pour une taille de grains deux fois plus petite (125 Å), on attend une largeur à mi-hauteur deux fois plus grande. Ceci induirait une diminution d'un facteur 2 de l'intensité des pics de la phase quasicristalline sur un échantillon de 125 Å. Un mélange de phases icosaoédriques ou/et de phases approximantes peut induire des raies larges

donc une intensité de pic diminuée d'autant. Ces raisons peuvent expliquer cette absence de signal pour la couche de 125 Å. La seule indication claire concernant la présence ou l'absence de phase parasite métallique dans cet échantillon provient de la mesure de sa conductivité électrique, que nous présentons dans le paragraphe suivant.

N. B. : il nous est arrivé d'obtenir un échantillon biphasé contenant environ 35 % de phase β (pourcentage estimé d'après l'aire des pics de diffraction présentés *Figure IV - 9*). Cette phase a été précédemment décrite au chapitre III. Nous verrons un peu plus loin quelle est l'influence de ce mélange de phases sur les propriétés de transport. On voit néanmoins ici que la présence de phase parasite en quantité significative se signale parfaitement en diffraction des rayons X. Notons pour finir que la présence éventuelle de phase parasite amorphe, qui passerait inaperçue en diffraction des rayons X, est très peu probable compte tenu du palier de longue durée effectué à 600 °C.

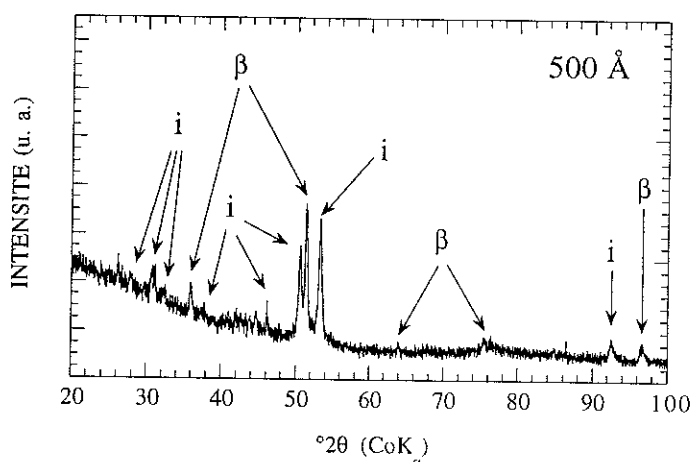


Figure IV - 9: spectre de diffraction réalisé au CECM en incidence rasante sur l'échantillon biphasé F/500.a

1 - 3 Mesures de conductivité électrique

Les mesures de conductivité électrique σ ont été effectuées en utilisant la technique dite de Van der Pauw décrite au chapitre II. La *Figure IV - 10* présente l'évolution de la conductivité en fonction de la température des échantillons de différentes épaisseurs (tous obtenus à partir de tricouches AFC encapsulés). On obtient de faibles valeurs de conductivité de quelques $100 (\Omega\text{cm})^{-1}$ ainsi que des dépendances en température similaires à celles décrites au chapitre II avec les échantillons plus épais. Pour les échantillons ne contenant que du

quasicristal d'après les spectres de diffraction des rayons X, on observe des différences notables dans les valeurs de σ . Elles ont vraisemblablement pour origine des écarts en composition entre les échantillons. Rappelons en effet que pour la phase icosaédrique i-AlCuFe un écart de composition en Fe de 0.5% peut induire une variation d'un facteur 2 de la conductivité. Il ne semble cependant pas exister de lien direct entre l'épaisseur des couches et les valeurs de conductivité mesurées.

On observe d'autre part que les courbes ne sont pas tout à fait parallèles entre elles : ces écarts au parallélisme sont plus importants que ceux observés sur des échantillons massifs de phase icosaédrique de diverses compositions. Une cause possible de ces déviations pourrait venir de l'estimation de la valeur absolue de la conductivité, faussée par une erreur de mesure de l'épaisseur de l'échantillon. Cependant les erreurs sur les épaisseurs qu'il faut supposer pour rendre toutes les courbes exactement parallèles peuvent être très importantes (jusqu'à 70%) et ne sont probablement pas la cause.

Rappelons d'autre part que les études des phases approximantes dans le cas des échantillons massifs ont montré qu'elles ont des dépendances en température identiques (voir chapitre I). La présence de phases approximantes différentes dans les divers échantillons ne semble donc pas non plus pouvoir expliquer ces plus forts écarts au parallélisme, dont nous n'avons pas d'explication claire.

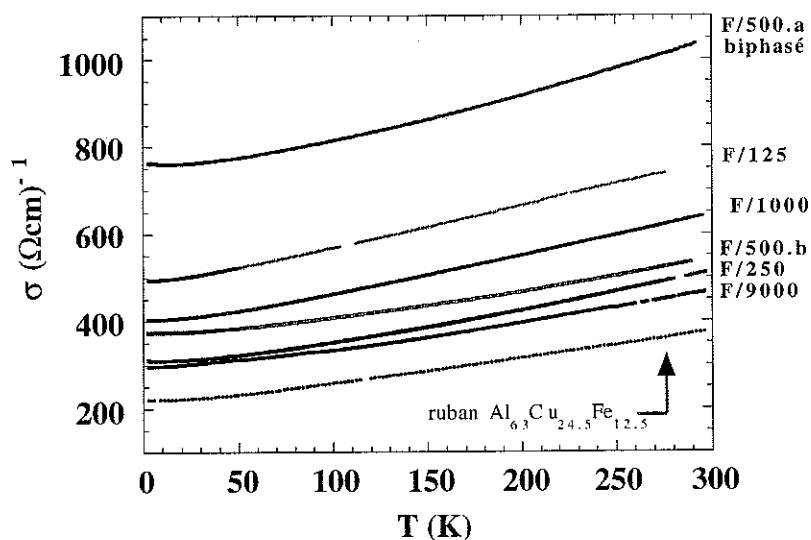


Figure IV - 10: conductivités en fonction de la température de quelques échantillons de faible épaisseur.

Avant de discuter la magnétoconductivité de nos échantillons, nous discutons l'effet d'éventuelles phases parasites sur les propriétés de transport. En s'appuyant sur l'échantillon

F/500.a qui possède une conductivité environ égale au double de celle des autres échantillons et dont nous savons qu'il contient un mélange d'environ 65% de phase quasicristalline et de 35% de phase β , on peut évaluer quelle peut être la conductivité de cette phase β . Rappelons qu'il s'agit d'une phase cubique AlFe dans laquelle on peut substituer du Cu au Fe et qui possède un large domaine de composition. Nous n'avons pas d'informations sur l'évolution de la conductivité de cette phase en fonction de ce taux de substitution).

On peut tenter de répondre à cette question à partir d'un modèle de milieu effectif [3 Landauer] constitué de l'agencement aléatoire de deux types de grains correspondant aux deux phases en présence. Dans le modèle original on considère un empilement tridimensionnel de grains sphériques. Cependant dans notre cas la taille des grains est environ égale à l'épaisseur de la couche, et leur connectivité est de ce fait essentiellement bidimensionnelle. Nous avons donc adapté le modèle en considérant des grains non plus sphériques mais cylindriques, avec l'axe du cylindre perpendiculaire au plan de la couche. On peut facilement adapter le calcul de Landauer au cas des cylindres si l'on suppose que leur axe est grand devant leur diamètre. On obtient une équation d'autocohérence pour le milieu effectif qui s'écrit:

$$X_A \frac{\sigma_A - \sigma_m}{\sigma_A + \sigma_m} + (1 - X_A) \frac{\sigma_B - \sigma_m}{\sigma_B + \sigma_m} = 0$$

où X_A est la proportion de phase A, σ_A et σ_B sont respectivement les conductivités des grains A et B, σ_m est la conductivité globale de l'échantillon.

La Figure IV - 11 présente l'évolution de ρ_m/ρ_A en fonction de la concentration en phase parasite X_B pour différentes valeurs du rapport $r = \rho_A/\rho_B$.

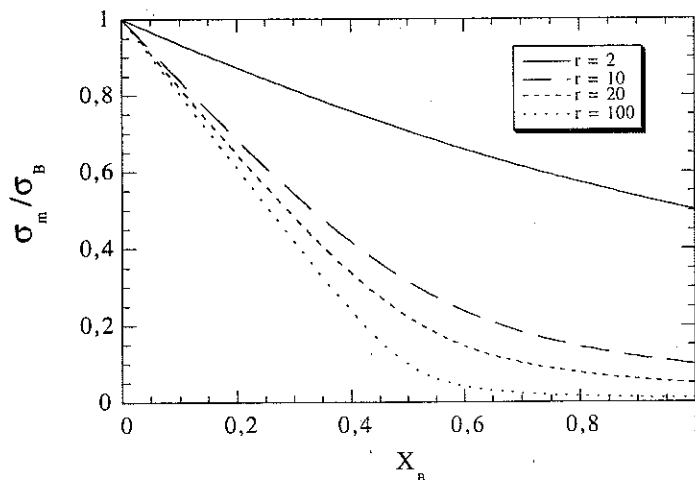


Figure IV - 11: σ_m / σ_β en fonction de la concentration en phase parasite X_β

Notons que ce calcul ne reste à priori valable que dans le cas où la hauteur des grains est très supérieure à leur diamètre, ce qui n'est pas notre cas. On observe cependant que la forme des courbes dépend peu de la forme des grains choisis, le principal effet de la géométrie cylindrique étant de fixer le seuil de percolation à 0,5 (au lieu de 0,3 pour le modèle tridimensionnel de grains sphériques).

On peut estimer que l'effet des 35% de phase parasite dans l'échantillon F/500.a biphasé est de doubler sa conductivité. On peut alors estimer d'après la Figure IV - 12 que le rapport "r" est de l'ordre de 10 à 20, ce qui correspond à une conductivité pour la phase β de $4000 (\Omega\text{cm})^{-1}$ à $8000 (\Omega\text{cm})^{-1}$, ordre de grandeur qui correspond au cas des alliages désordonnés. Le fait que la courbe de conductivité de la couche biphasée soit parallèle à celle des autres couches indique que la conductivité de la phase β ne change pas d'ordre de grandeur quand on varie la température. La présence d'une phase métallique en pourcentage raisonnable peut donc expliquer la valeur élevée de la conductivité dans l'échantillon F/500.a.

2 TRANSPORT ET EFFETS D'INTERFERENCES QUANTIQUES (QIE)

2 - 1 Effets d'interférences quantiques : régime à 3 dimensions

Nous avons vu au chapitre I que les quasicristaux, bien que composés de bons métaux, présentent des valeurs de résistivité très élevées associées à des dépendances en température

importantes et négatives. Il n'existe pas de modèles quantitatifs permettant de décrire le transport dans ces matériaux. Cependant les fortes magnétoconductivités observées à basse température peuvent être reproduites par les théories d'interférences quantiques développées dans les années 1980 (localisation faible [4 *Abrahams*] et interactions électron-électron [5 *Al'tshuler*]). La présence de tels effets montre que l'électron garde une cohérence de phase dans le processus de collision majoritaire et tout modèle de transport dans les quasicristaux doit en tenir compte. De plus cette théorie permet de proposer des valeurs de paramètres de transport ce qui la rend très attractive. Il est donc très intéressant de pouvoir la tester dans ces matériaux.

Les effets d'interférences quantiques induisent des corrections à la conductivité électrique ". Nous allons dans la suite donner les bases physiques de ces théories et expliciter leurs effets sur les dépendances en température et champ magnétique de la conductivité.

2 - 1 - 1 Localisation faible (WL)

Cette théorie a été développée afin d'expliquer les propriétés de transport des métaux désordonnés. Dans ces matériaux les électrons subissent des collisions élastiques (sur des défauts statiques) et sont diffusés de manière aléatoire. Entre deux collisions l'électron suit un régime balistique (théorie semiclassique) défini par $l = v_F \tau_0$ (où v_F est la vitesse de Fermi et τ_0 est le temps de diffusion élastique c'est à dire l'intervalle de temps entre deux collisions élastiques). On nomme l le libre parcours moyen élastique. Il ne varie que très peu avec la température (ses variations correspondent à celles de l'énergie des électrons autour du niveau de Fermi). A plus grande échelle, le mouvement de l'électron est diffusif. Après un temps t l'électron se trouve en moyenne à une distance $(3Dt)^{1/2}$.

Classiquement, la probabilité d'aller d'un point A à un point B est donnée par la somme des probabilités de tous les chemins possibles entre A et B. En mécanique quantique, on introduit les amplitudes de probabilité A_n (nombre complexe) et la sommation doit se faire sur les amplitudes de probabilité de chacun des chemins.

$$A_n = |A_n| \exp(i \Delta\phi_n) \quad \text{avec} \quad \Delta\phi_n = \frac{1}{\hbar} \int_{\text{chemin}} L dt$$

où L est le Lagrangien classique du système.

La probabilité P est alors :

$$P = \left| \sum_n A_n \right|^2 = \sum_n |A_n|^2 + \sum_{n \neq p} A_n A_p^*$$

Le premier terme décrit la somme des probabilités de suivre les différents chemins (terme classique), le deuxième correspond à l'interférence des diverses amplitudes. Le terme d'interférence est peu important pour la plupart des trajectoires : en effet lorsqu'on somme sur toutes les trajectoires, ce terme oscille et disparaît globalement.

Cependant imaginons maintenant un chemin comportant une boucle comme représenté *Figure IV - 13*. L'électron peut suivre soit le chemin en trait plein (probabilité A_1), soit le chemin en pointillé (probabilité A_2). Notons ici qu'il s'agit d'une théorie à un électron.

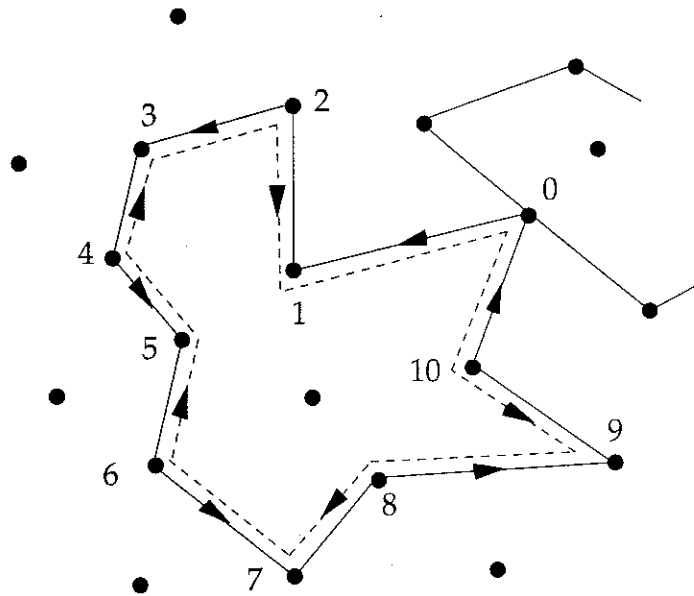


Figure IV - 13: boucles d'interférences

On a donc sur la boucle :

$$P = |A_1|^2 + |A_2|^2 + |A_1| |A_2| [\exp i(\Delta\phi_2 - \Delta\phi_1) + \exp -i(\Delta\phi_2 - \Delta\phi_1)]$$

Lorsque la dynamique de l'électron est invariante par renversement du temps, $\Delta\phi_2 = \Delta\phi_1$. Il s'en suit que le calcul de probabilité sur la boucle vaut : $4 |A_1|^2$ puisque par ailleurs $|A_1| = |A_2|$. On constate donc que la probabilité pour qu'un électron revienne à son point de départ est doublée par rapport aux prévisions classiques (interférences constructives) : on dit alors que l'électron se trouve localisé faiblement. Les boucles dans un système diffusif se trouvent jouer un rôle prédominant et ont pour effet de diminuer la conductivité du matériau.

Ces effets d'interférences ne peuvent apparaître que si toutes les collisions subies par l'électron sont élastiques, c'est à dire que l'électron ne doit pas perdre sa cohérence de phase le long de la boucle. On définit par τ_{ie} le temps entre 2 collisions inélastiques. Ce paramètre dépend fortement de la température. Les deux principaux processus de diffusion inélastique sont les diffusions électron-électron et les diffusions électron-phonon. Les temps de diffusion inélastique correspondants varient avec la température comme $1/T^p$. Suivant le désordre, les prédictions pour ce coefficient p donnent 1.5 ou 2 dans le premier cas [6 *Bergmann*, 7 *Schmid*], et entre 2 et 4 pour le deuxième [8 *Schmid*]. Des effets d'interférences constructives ne pourront donc se développer que si $\tau_{ie}(T) > \tau_0$, c'est à dire pour des boucles de longueur maximale $L_{ie}(T) = [3D\tau_{ie}(T)]^{1/2}$.

On peut montrer qu'à température non nulle la correction à la conductivité de Boltzmann s'écrit (à 3 D) :

$$\delta\sigma = \sigma - \sigma_B = -\frac{e^2}{\pi^2\hbar} \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{L_{ie}(T)} \right)$$

Tous les autres effets qui modifient la cohérence électronique (couplage spin-orbite, champ magnétique) peuvent être caractérisés chacun par un temps τ et une longueur associée $L = [3D\tau]^{1/2}$. Ce temps caractérise l'intensité de ces effets. Seront importants les effets ayant les temps caractéristiques les plus courts. Dans la suite nous décrivons ces différents effets.

Diffusion spin-orbite

Les effets d'interférences quantiques dépendent de manière significative du spin de l'électron s'il existe un mécanisme de diffusion conduisant au retournement de celui-ci. Le couplage spin-orbite peut induire un tel retournement de spin. l'effet global est de changer le signe du terme d'interférence. L'interférence est alors non plus constructive mais destructive et inverse le phénomène de localisation faible : on parle alors d'effet d'anti-localisation. La probabilité pour un électron de revenir sur son site de départ est alors divisée par 2, ce qui augmente cette fois la conductivité du matériau. Ce type de diffusion intervient de manière d'autant plus forte que l'on a à faire à des éléments lourds. On associe à ce phénomène un temps de diffusion spin-orbite τ_{so} . L'observation d'un effet d'anti-localisation "spin-orbite" ne sera visible que si $\tau_{ie} > \tau_{so} > \tau_0$.

Effet du champ magnétique

Le champ magnétique apparaît dans la phase de l'amplitude de probabilité sous la forme :

$$-\frac{e}{\hbar} \int \bar{A} d\vec{l} \quad \text{où } \bar{A} \text{ est le potentiel vecteur.}$$

Lorsque l'on calcule la partie "magnétique" du déphasage du terme d'interférence entre les chemins aller et retour, on fait apparaître :

$$\Delta\phi_B = \frac{e}{\hbar} \int_A^B \bar{A} d\vec{l} - \frac{e}{\hbar} \int_B^A \bar{A} d\vec{l} = \frac{2e}{\hbar} \oint \bar{A} d\vec{l} = \frac{2e}{\hbar} \phi$$

Suivant la valeur du champ magnétique, le déphasage oscille entre 0 et 2π . En moyenne sur toutes les tailles de boucles on tend vers une réduction de l'effet d'interférence. Par conséquent, lorsque le champ augmente la conductivité tend à augmenter, ou au contraire en présence d'effet spin-orbite ("anti-localisation") à diminuer. On remarque également que pour une taille de boucle donnée, le déphasage est maximum lorsque le champ est perpendiculaire à cette boucle.

On va également définir un "temps de diffusion magnétique" en considérant la surface S d'une boucle avec $\phi = S B$, telle que $(2e/\hbar) \phi \approx 1$. En posant $S \sim L_B^2 = 3D \tau_B$, on obtient alors $L_B = \sqrt{\hbar/2eB}$ et $\tau_B = \hbar/6eDB$.

En présence de couplage spin-orbite induisant des états de spin différents, il faut également tenir compte de l'effet Zeeman qui contribue au déphasage sous la forme :

$$\frac{1}{\hbar} \int E dt \quad \text{où } E \text{ est un terme d'énergie, } E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

On définira également un temps de diffusion Zeeman (où g^* est le facteur de Landé effectif) :

$$\tau_Z = 2\hbar/(g^* \mu_B B) \text{ ainsi que } L_Z = \sqrt{D \tau_Z} = \sqrt{2\hbar D/(g^* \mu_B B)}$$

Cet effet sera vraiment sensible lorsque $\tau_Z < \tau_B$ (c'est à dire pour des diffusivités inférieures à $1 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$).

2 - 1 - 2 Effets d'interaction électron-électron (EEI)

Il s'agit d'effets liés à l'interaction coulombienne entre électrons en présence de désordre. Ces effets sont très complexes et il est difficile d'en donner une image simple comme dans le cas de la localisation faible. Ces effets contribuent aussi à une correction de la conductivité. On est amené à considérer des interférences à deux électrons où intervient leur différence d'énergie dans le terme de déphasage. Ces interactions modifient la structure électronique du métal, induisant notamment une anomalie dans la densité d'états au niveau de Fermi [5 *Altshuler*]. L'effet des interactions électron-électron ne doit pas être confondu avec celui déjà mentionné de destruction des effets de localisation faible par collision inélastique.

On considère le terme de déphasage entre deux électrons au voisinage du niveau de Fermi, du à leur différence d'énergie : $\frac{1}{\hbar} \int E dt = \frac{1}{\hbar} \int kT . dt$.

On peut définir un temps caractéristique associé à la différence d'énergie kT entre ces deux électrons lorsque le déphasage est de l'ordre de l'unité : $\tau_T = \frac{\hbar}{kT}$, et une longueur caractéristique (longueur thermique) : $L_T = \sqrt{3D \tau_T} = \sqrt{3\hbar D / kT}$.

Le champ magnétique influence également les effets d'interaction électron-électron. Le terme dominant est un terme de spin lié à l'effet Zeeman.

2 - 1 - 3 Dépendance en température de la conductivité (3D)

Altshuler et *coll.* [5 *Altshuler*] ont montré qu'en tenant compte des effets de diffusion spin-orbite, la correction à la conductivité s'écrivait :

- pour le terme de localisation faible :

$$\Delta\sigma(T) = \sigma(T) - \sigma(0) = 3\sqrt{a + (bT)^p} - \sqrt{(bT)^p} - 3\sqrt{a}$$

avec a et b reliés respectivement au temps de diffusion spin-orbite (τ_{so}) et au temps de diffusion inélastique (τ_{ie}).

$$a = (e^2 / 2\pi^2 \hbar)^2 / D\tau_{so} \quad \text{et} \quad (bT)^{p/2} = (e^2 / 4\pi^2 \hbar) / \sqrt{D\tau_{ie}}$$

- pour le terme d'interactions électron-électron :

$$\Delta\sigma(T) \sim c \sqrt{T} \quad \text{avec} \quad c = 0.92 (e^2 / 4\pi^2 \hbar) (4/3 - 3/2 F_\sigma) \sqrt{k/\hbar D}$$

Les termes $4/3$ et $3/2 F_\sigma$ correspondent respectivement aux termes d'échange et d'interaction (écrantage) dans un calcul de type Hartree Fock. F_σ est une fonction des propriétés d'écrantage. Typiquement on a: $0 < F_\sigma < 0.93$.

2 - 1 - 4 Dépendance en champ magnétique de la conductivité (3D)

- Fukuyama et Hoshino [9 *Fukuyama*] ont donné l'expression due à la localisation faible contenant les termes d'interaction spin-orbite et d'effet Zeeman (g^* est le facteur de Landé effectif) :

$$\Delta\sigma(B) = A \left\{ \sqrt{h} f_3 \left(\frac{1+t}{h} \right) + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{h}}{\sqrt{1-\gamma}} \left[f_3 \left(\frac{t_+}{h} \right) - f_3 \left(\frac{t_-}{h} \right) \right] - \frac{(\sqrt{t_-} - \sqrt{t_+})}{\sqrt{1-\gamma}} - \sqrt{t+1} + \sqrt{t} \right\}$$

$$h = \frac{eDB\tau_{so}}{\hbar}$$

$$\gamma = \left(\frac{g^* \mu_B \hbar}{2eD} \right)^2$$

$$t_{\pm} = t + 0.5(1 \pm \sqrt{1-\gamma}) \quad \text{avec} \quad t = \frac{\tau_{so}}{4\tau_{ie}}$$

$$A = \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar \sqrt{D\tau_{so}}}$$

où $f_3(x)$ est la fonction de Kawabata

$$f_3(x) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(2 \left[\sqrt{N+1+x} - \sqrt{N+1/2} \right] - \frac{1}{\sqrt{N+1/2+x}} \right)$$

avec comme comportement limite :

$$f_3(x) = \begin{cases} 0.6049 & x = 0 \\ x^{-3/2}/48 & x \gg 1 \end{cases}$$

- La magnétorésistance due aux effets d'interaction électron-électron (terme de spin) a été donnée par Lee et Ramakrishnan [10 Lee] :

$$\Delta\sigma(B) = -\frac{e^2}{4\pi^2\hbar} F_\sigma \sqrt{\frac{k_B T}{2\hbar D}} g_3\left(\frac{g^* \mu_B B}{k_B T}\right)$$

où

$$g_3(x) = \int_0^\infty d\Omega \frac{d^2}{d\Omega} \left[\frac{\Omega}{e^{-\Omega} - 1} \right] \left(\sqrt{\Omega + x} + \sqrt{|\Omega - x|} - 2\sqrt{\Omega} \right)$$

$$g_3(x) = \begin{cases} \sqrt{x} - 1.294 & x \gg 1 \\ 0.056x^2 & x \ll 1 \end{cases}$$

et F_σ est la constante d'écrantage effective définie précédemment.

Le tableau ci-dessous et les *Figure IV - 14* et *Figure IV - 15* présentent les dépendances asymptotiques et domaines d'observation en température et champ magnétique des termes de localisation faible (WL) et d'interactions électron-électron (EEI).

3 Dimensions	WL	références (WL)	EEI	références (EEI)
Température	$T^{p/2}$	[5 Al'tshuler]	$T^{1/2}$ (T faible)	[5 Al'tshuler] [9 Fukuyama] [11 Thomas] [12 Rosembaum] [13 Dai]
Champ magnétique	B^2 (H faible) $B^{1/2}$ (H fort)	[9 Fukuyama] [14 Lindqvist]	B^2 (H faible) $B^{1/2}$ (H fort)	[10 Lee]

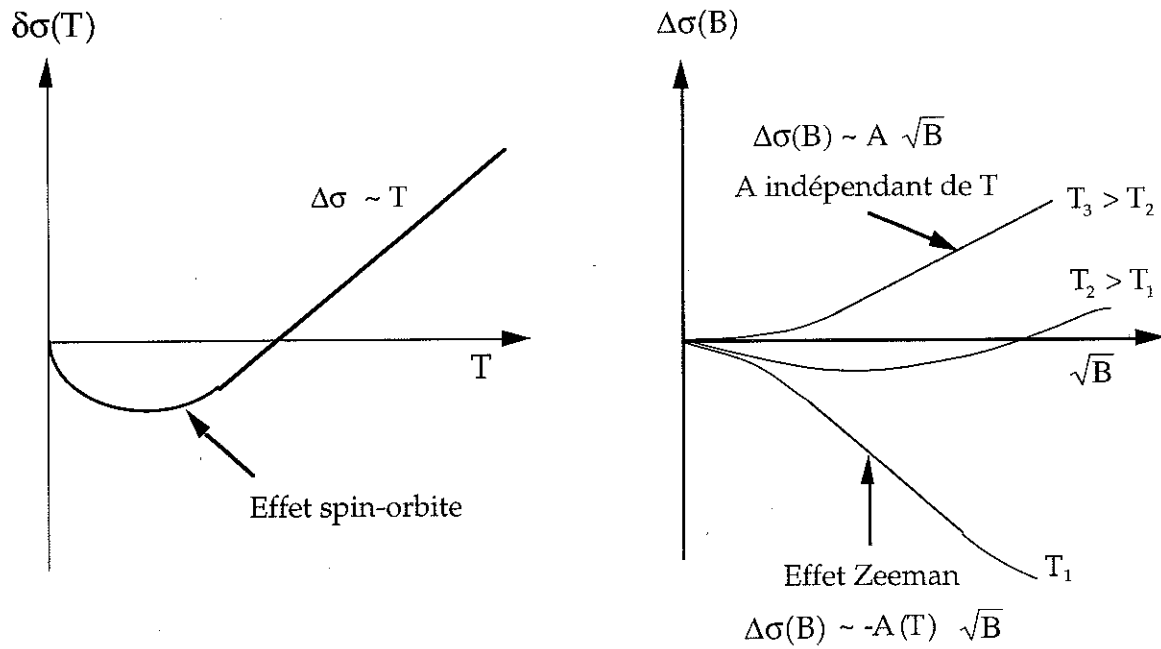


Figure IV - 14: dépendance en température et en champ magnétique des corrections à la conductivité dues aux effets de localisation faible.

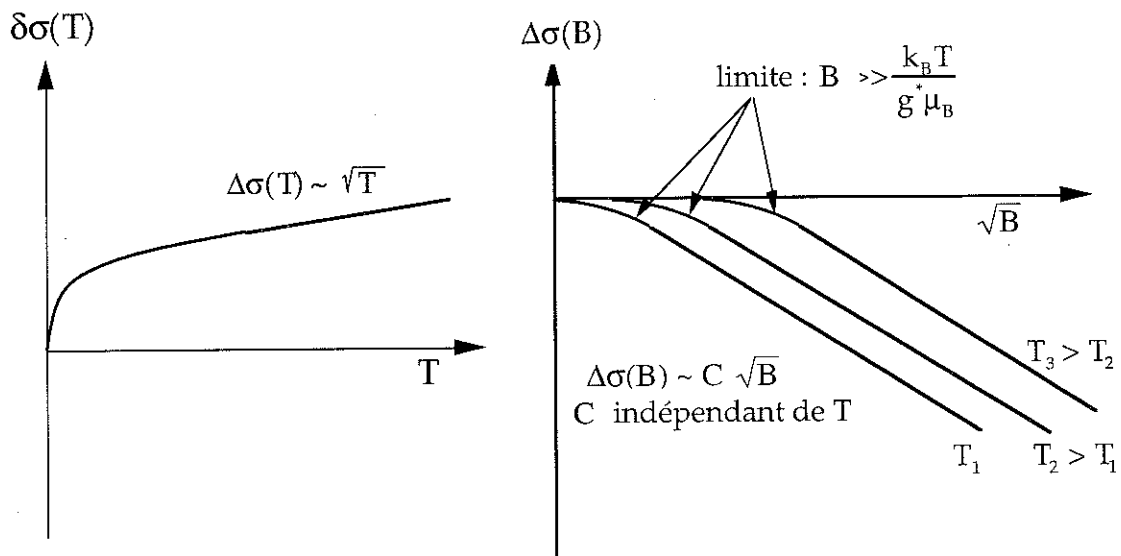


Figure IV - 15: dépendance en température et en champ magnétique des corrections à la conductivité dues aux interactions électron-électron

2 - 2 Effets d'interférences quantiques : régime à 2 dimensions

Tout les mécanismes physiques que nous avons évoqués au paragraphe précédent concernant la localisation faible et les effets d'interactions électron-électron restent qualitativement valables à deux dimensions. Cependant que se passe-t-il dans un système en couche mince lorsqu'une des longueurs caractéristiques du transport devient inférieure à l'épaisseur (t) de l'échantillon ?

Considérons les effets de localisation faible. Lorsque $L_{ie}(T) > t$ (à suffisamment basse température), le nombre et la taille des boucles possibles dans la couche est limitée. Dans la limite d'un échantillon purement bidimensionnel (d'épaisseur nulle), toutes les trajectoires en boucle sont confinées dans le plan de la couche. On passe alors dans un régime 2D, dont le $\delta\sigma(T)$ est différent de celui à 3D. De même sous champ magnétique, on reste à 2D tant que $L_B > t$ (si $L_{ie} > t$). On a vu que seul intervient le flux au travers les boucles. On comprend alors que la magnétoconductivité mesurée soit différente suivant que l'on applique le champ magnétique perpendiculairement ou parallèlement au plan de la couche. On observe donc une anisotropie de la magnétoconductivité. On retourne dans un régime 3D au dessus d'un champ critique B_c tel que $L_B = t$. Pour ce qui est de la contribution liée aux interactions coulombiennes, on passe dans un régime bidimensionnel à basse température quand $L_T > t$.

Ces effets ont été observés par de nombreux auteurs sur différents types de matériaux comme par exemple des couches minces de Cu [15 *Van Haesendonck*], de Pt [16 *Hoffmann*], de Cu-Ti amorphe [17 *Shearwood*], d'Au-Pd [18 *Lin*], de Bi [19 *Komori*], de Sb [20 *Butenko*], de Si polycristallin dopé au phosphore [21 *Gusev*] ou à l'arsenic [22 *Itoh*], d' $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ [23 *Ovadyahu*]. Ils ont été considérés comme une bonne preuve de l'existence des effets d'interférence quantique dans les métaux désordonnés.

2 - 2 - 1 Dépendance en température de la conductivité (2D)

La dépendance en température de la conductivité à 2 dimensions suit une loi en logarithme de la température pour les deux termes WL et EEI [24 *Markiewicz*] (ces termes sont additifs en première approximation) :

$$\sigma(T) = \sigma(T_0) + \frac{e^2}{2\hbar\pi^2 t} \left\{ \frac{3}{2} \ln \left[\tau_0 \left(\frac{1}{\tau_{ie}} + \frac{4}{3\tau_{so}} \right) \right] - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\tau_0}{\tau_{ie}} \right) \right\} + \frac{e^2}{2\hbar\pi^2 t} \left(1 - \frac{3}{4} \tilde{F}_\sigma \right) \ln \left[\frac{T}{T_0} \right]$$

2 - 2 - 2 Dépendance en champ magnétique de la conductivité (2D)

- Le terme de localisation faible a été calculé pour un échantillon d'épaisseur finie, mais dans la limite 2D. On a pour un champ magnétique soit parallèle soit perpendiculaire au plan de l'échantillon [19 Komori] :

$$\sigma_{\perp}(B, T) = -\frac{e^2}{2\pi^2\hbar t} \left[\Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{a\tau_0}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{4}{a\tau_{so}}\right) - \frac{1}{2\sqrt{1-\gamma}} \left\{ \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{a\tau_{ie}} + \frac{2}{a\tau_{so}}(1+\sqrt{1-\gamma})\right) - \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{a\tau_{ie}} + \frac{2}{a\tau_{so}}(1-\sqrt{1-\gamma})\right) \right\} \right] + \text{const}$$

$$\sigma_{\parallel}(B, T) = \frac{e^2}{4\pi^2\hbar t} \left[2 \ln\left(1 + \frac{t^2 a \tau_{so}}{48 l_H^2}\right) + \frac{1}{\sqrt{1-\gamma}} \ln\left(1 + \sqrt{1-\gamma} + \frac{t^2 a \tau_{so}}{24 l_H^2}\right) - \frac{1}{\sqrt{1-\gamma}} \ln\left(1 - \sqrt{1-\gamma} + \frac{\tau_{so}}{2\tau_{ie}} + \frac{t^2 a \tau_{so}}{24 l_H^2}\right) \right] + \text{const}$$

avec t l'épaisseur de la couche, $a = \frac{4D}{l_B^2}$, $l_B^2 = \frac{\hbar}{eB}$, $\gamma = \left(\frac{g\mu_B B \tau_{so}}{2\hbar}\right)^2$

Ψ est la fonction Digamma définie par $\Psi(1/2) = -\gamma - 2 \ln 2 = -1.9635...$

et $\Psi(z+1) = \Psi(z) + (1/z)$, ou sous forme de série $\Psi(1+z) = -\gamma + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z}{n(n+z)}$

avec $z \neq -1, -2, -3, \dots$

- Le terme de spin des interactions électron-électron a été donné par Lee et Ramakrishnan [10 Lee] :

$$\delta\sigma(H, T) - \delta\sigma(0, T) = -\frac{e^2}{h} \frac{F_\sigma}{4\pi^2 t} g_2(h')$$

avec $h' = g \mu_B B / kT$ et $g_2(h') = \ln(h/1.3)$, $h' \gg 1$
 $0.084 h'^2$, $h' \ll 1$

Le tableau ci-dessous résume les dépendances asymptotiques en température et en champ magnétique de la conductivité électrique pour les termes de localisation faible et d'interactions électron-électron, en régime à deux dimensions.

2 Dimensions	WL	références (WL)	EEL	références (EEL)
Température	$\ln(T)$	[4 Abrahams, 24 Markiewicz, 25 Anderson, 26 Lee]	$\ln(T)$	[26 Lee, 27 Altshuler]
Champ magnétique	B^2 (B faible) $\ln(B)$ (B fort)	[19 Komori]	B^2 (B faible) $\ln(B)$ (B fort)	[26 Lee]

2 - 3 Paramètres et longueurs caractéristiques

Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, les théories d'interférences quantiques peuvent décrire correctement les comportements en température et sous champ magnétique de la conductivité des quasicristaux AlCuFe ou AlPdMn. De nombreux auteurs ont réalisé des ajustements à l'aide de ces théories à partir de mesures sur des échantillons massifs (3D) de quasicristaux. Dans le tableau de la *Figure IV - 16* nous présentons les paramètres obtenus par différents auteurs à partir de ces ajustements sur des échantillons de phase quasicristalline AlCuFe. Nous pouvons faire quelques remarques d'ordre général sur les ajustements. Compte tenu du nombre de paramètres ajustables qui interviennent, il est peu fiable d'ajuster seulement $\sigma(T)$. En revanche $\sigma(B)$ donne des résultats beaucoup plus sûrs car seul $\tau_{ie}(T)$ varie lorsqu'on réalise des ajustements à plusieurs températures, les autres paramètres sont communs à l'ensemble des courbes, ce qui contraint plus les ajustements.

Composition	$\rho_{4.2K}$ (mΩcm)	D (cm ² /s)	τ_{so} (ps)	τ_{ieo} (ps)	P	F _σ	Ref
Al ₆₃ Cu ₂₅ Fe ₁₂	5.3	0.25	0.7	97	1.45	0.2	[30]
Al ₆₂ Cu _{25.5} Fe _{12.5}	9.7	0.25	0.7	56	1.43	1.08	[30]
Al _{63.2} Cu _{24.8} Fe ₁₂	4.2	0.33	0.21	130	---	0.32	[31]
Al ₆₂ Cu _{25.5} Fe _{12.5}	7.7	0.095	1-10	50	1.45	<1.5	[28]
Al _{62.8} Cu ₂₆ Fe _{11.2}	4.8	0.16	---	---	1.4	<0.7	[28]
Al _{62.5} Cu _{25.5} Fe ₁₂	4.5	0.25	0.19	280	1.8	0.72	[36]
Al _{62.5} Cu _{25.5} Fe ₁₂	4.5	0.40	0.85	240	1.60	1.01	[32]
Al ₆₂ Cu _{25.5} Fe _{12.5}	10.0	0.13	1.05	58	1.5	1.16	[36]
Al ₆₂ Cu _{25.5} Fe _{12.5}	10.0	0.28	1.8	110	1.48	1.8	[32]

Figure IV - 16: valeurs de paramètres obtenus à partir d'ajustements réalisés par différents auteurs sur des échantillons massifs de la phase quasicristalline AlCuFe

D'autre part, nous avons vu que les effets d'interférences quantiques sont caractérisés par des longueurs caractéristiques. Il est important de donner une estimation de ces longueurs caractéristiques afin d'avoir une idée des gammes de température et de champ magnétique dans lesquelles des effets de dimensionalité pourront être observés.

Utilisant les valeurs extraites des ajustements sur échantillons quasicristallins massifs, nous pouvons représenter l'évolution des longueurs de diffusion inélastique L_{ie} et thermique L_T en fonction de la température, ainsi que celle de la longueur de diffusion magnétique L_B en fonction du champ magnétique.

2 - 3 - 1 Longueur de diffusion inélastique

Nous avons évalué la longueur de diffusion inélastique L_{ie} en fonction de la température sur la Figure IV - 17 à partir des différents ajustements réalisés par Lindqvist et coll. [28 Lindqvist] qui, dans une étude détaillée des effets d'interférences quantiques dans le quasicristal AlCuFe, donne la gamme la plus large de paramètres. Les temps et longueurs caractéristiques sont estimées comme suit :

$$1/\tau_{ie}(T) = a_0 + a_1 T^p \quad \text{donc} \quad L_{ie}(T) = [3D \tau_{ie}(T)]^{1/2} = [3D/(a_0 + a_1 T^p)]^{1/2}$$

$$p \sim 1.5$$

$$0.1 < D < 0.3 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$50 \cdot 10^{-12} < 1/a_0 < 500 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

$$10 \cdot 10^{-12} < 1/a_1 < 500 \cdot 10^{-12} \text{ s/K}^p$$

On trouve à 1K :

- pour $D = 0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$: $160 < L_{ie} (1\text{K}) < 850 \text{ Å}$
- pour $D = 0.3 \text{ cm}^2/\text{s}$: $280 < L_{ie} (1\text{K}) < 1500 \text{ Å}$

Il semble donc que nos échantillons les plus minces sont dans une gamme d'épaisseurs tout à fait adaptées pour observer un changement de dimensionnalité du terme de localisation faible.

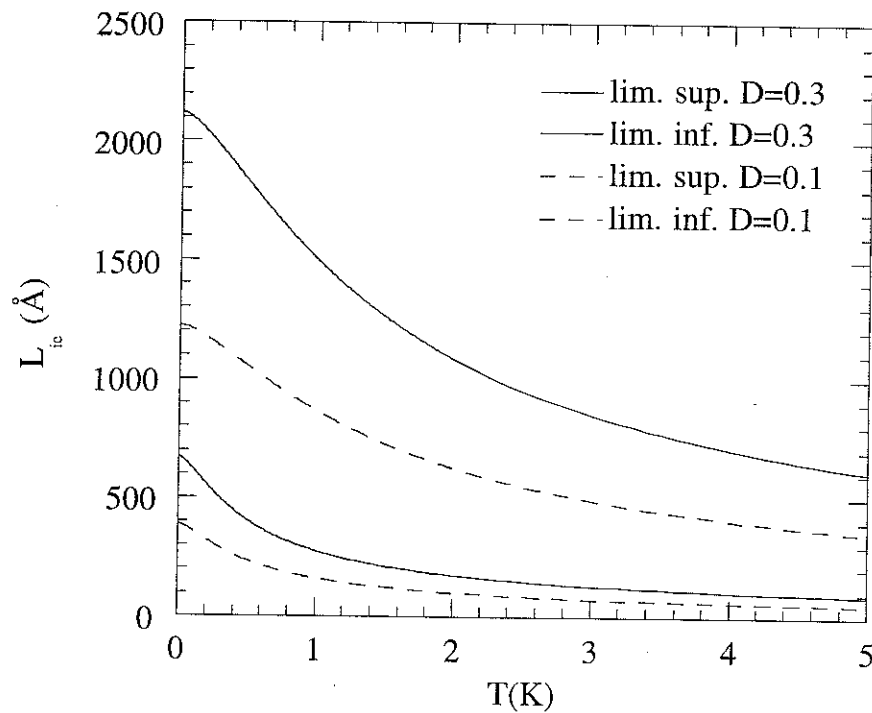


Figure IV - 17: estimation de la longueur de diffusion inélastique en fonction de la température pour deux valeurs différentes de diffusivité ($0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $0.3 \text{ cm}^2/\text{s}$)

2 - 3 - 2 Longueur de diffusion magnétique

Nous avons également vu qu'au delà d'un certain champ critique caractérisé par un temps τ_B , ou une longueur de diffusion magnétique L_B , l'échantillon redevient 3D. En effet lorsque $L_B < t$, les contributions des boucles ayant une taille supérieure à t s'annulent en moyenne. La couche mince apparaît donc comme tridimensionnelle. La variation de cette

longueur ($L_B = \sqrt{\hbar/2eB}$) en fonction du champ magnétique est représentée sur la *Figure IV - 18*. Pour nos échantillons les plus minces, des changements de dimensionnalité doivent être observables pour un champ magnétique inférieur à quelques Tesla.

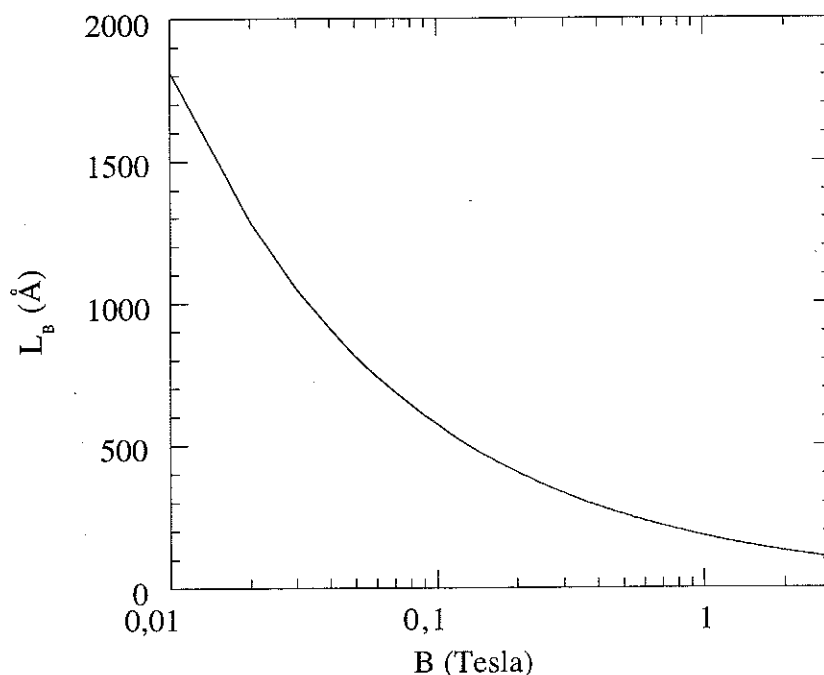


Figure IV - 18: évolution de la longueur de diffusion magnétique en fonction du champ magnétique.

2 - 3 - 3 Longueur thermique

En ce qui concerne les effets d'interaction électron-électron, on doit observer un changement de régime 3D-2D lorsque $L_T(T) > t$. Nous avons représenté sur la *Figure IV - 19* l'évolution de L_T en fonction de la température pour deux valeurs extrêmes de diffusivité généralement estimées dans les quasicristaux.

Aux températures qui nous sont accessibles ($T_{\min} = 0.4$ K) il devrait être également possible de passer dans un régime 2D sur un échantillon d'épaisseur égale à une centaine d'Angströms.

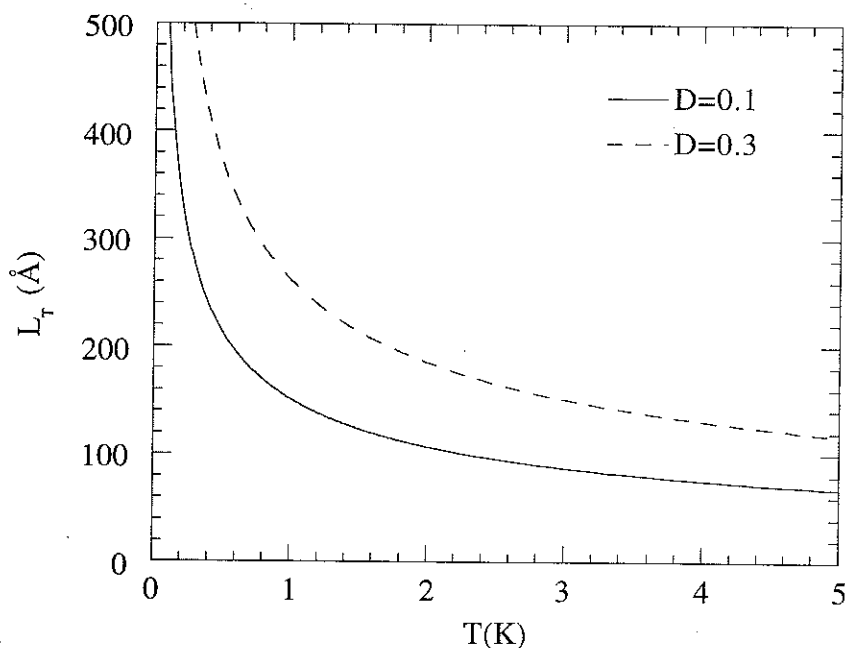


Figure IV - 19: estimation de la longueur de diffusion thermique en fonction de la température pour deux valeurs différentes de diffusivité ($0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ et $0.3 \text{ cm}^2/\text{s}$)

En conclusion on s'attend à observer sur la conductivité ainsi que sur la magnétoconductivité à basse température des effets liés à un changement de régime 3D-2D pour les échantillons ayant quelques centaines d'angströms d'épaisseur.

2 - 4 Résultats expérimentaux

2 - 4 - 1 Conductivité $\delta\sigma(T)$

Nous avons mesuré la conductivité à basse température de trois échantillons d'épaisseur respective 3000 Å , 1000 Å et 125 Å . Les Figure IV - 20, Figure IV - 21 et Figure IV - 22 présentent les dépendances en température de ces trois échantillons entre 400mK et 20K. On peut noter sur la Figure IV - 22 que l'échantillon F/125 (125 Å) suit une dépendance logarithmique sur une décade de température que l'on différencie nettement de la loi en racine carré de la température observée à trois dimensions. On remarque que la dépendance en logarithme de la température est encore assez bien suivie pour l'échantillon épais de 1000 Å .

Pour une épaisseur plus élevée on tend à se rapprocher de la loi en racine carré de la température.

Notons qu'à plus haute température on retrouve les dépendances en température qui ont été décrites à la fin de la section 1 de ce chapitre.

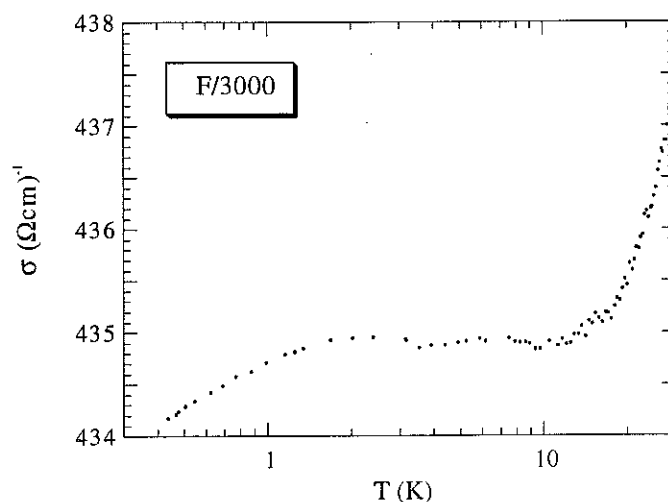


Figure IV - 20: conductivité à basse température mesurée sur un échantillon tricouche d'épaisseur 3000 Å et représentée en fonction du logarithme de la température.

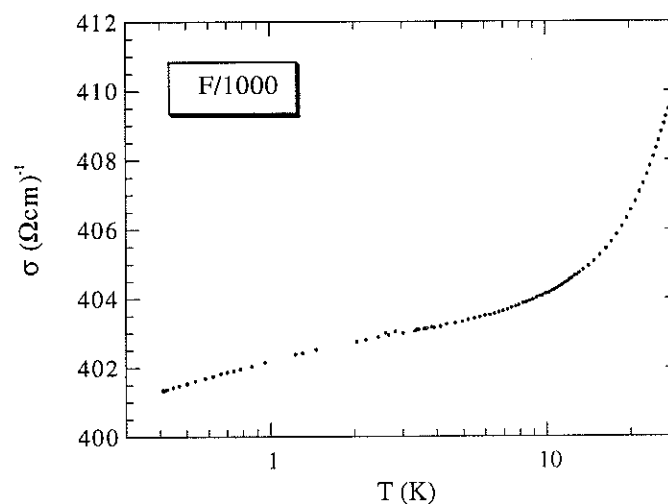


Figure IV - 21 : conductivité à basse température mesurée sur un échantillon tricouche encapsulé d'épaisseur 1000 Å et représentée en fonction du logarithme de la température.

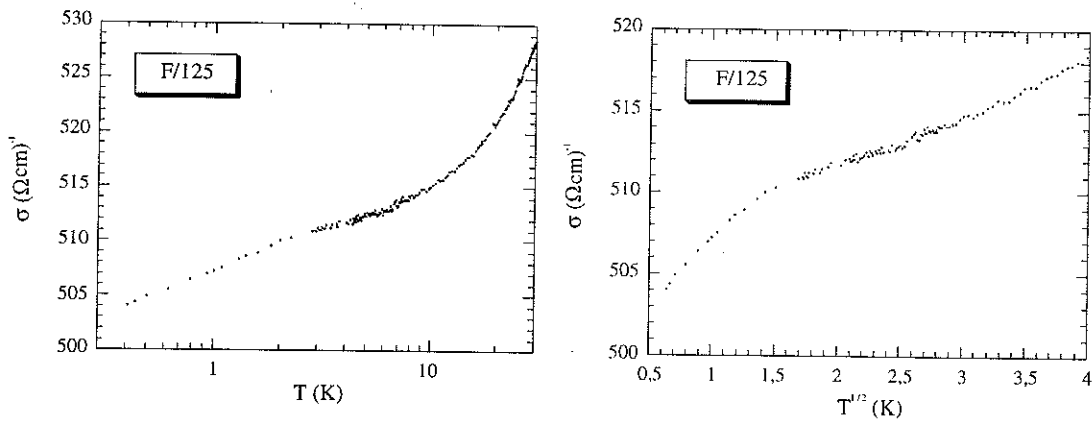


Figure IV - 22 : conductivité à basse température mesurée sur un échantillon tricouche encapsulé d'épaisseur 125 Å et représenté en fonction du logarithme ou de la racine carré de la température.

Ces mesures de conductivité semblent donc indiquer que sur des échantillons quasicristallins d'épaisseur inférieure ou égale à 1000 Å on est passé, à basse température, dans un régime de transport à deux dimensions.

2 - 4 - 2 Magnétoconductivité jusqu'à 8 Tesla

Dans cette section nous présentons les comportements observés en magnétoconductivité pour des échantillons d'épaisseur variant entre 3000 Å et 125 Å et pour des champs magnétiques de 0 à 8 Tesla. Ces mesures ont été réalisées à basse température (entre 0.3K et 2K) où la magnétorésistance est suffisamment forte (effets d'interférences quantiques importants). Tous les échantillons présentés ont été placés dans un champ magnétique parallèle au plan de la couche. Nous discuterons dans la partie suivante des effets d'anisotropie.

La magnétoconductivité à température donnée est définie de la façon suivante :

$$\frac{\delta\sigma(B)}{\sigma} = \frac{\sigma(B) - \sigma(0)}{\sigma(0)}$$

On observe sur la Figure IV - 23 que les échantillons d'épaisseur 3000 Å, 1000 Å et 500 Å présentent une dépendance linéaire en $B^{1/2}$ pour des champs magnétiques supérieurs à 2 Tesla. Ce comportement est en bon accord qualitatif avec les théories d'interférences quantiques à 3 dimensions. Les valeurs de magnétoconductivité obtenues à 1K et sous 8T

varient de 3 à 5%. Ces valeurs sont comparables à celles mesurées par différents auteurs sur les quasicristaux AlCuFe [28 Lindqvist, 29 Klein, 30 Sahnoune, 31 Haberkern, 32 Ahlgren].

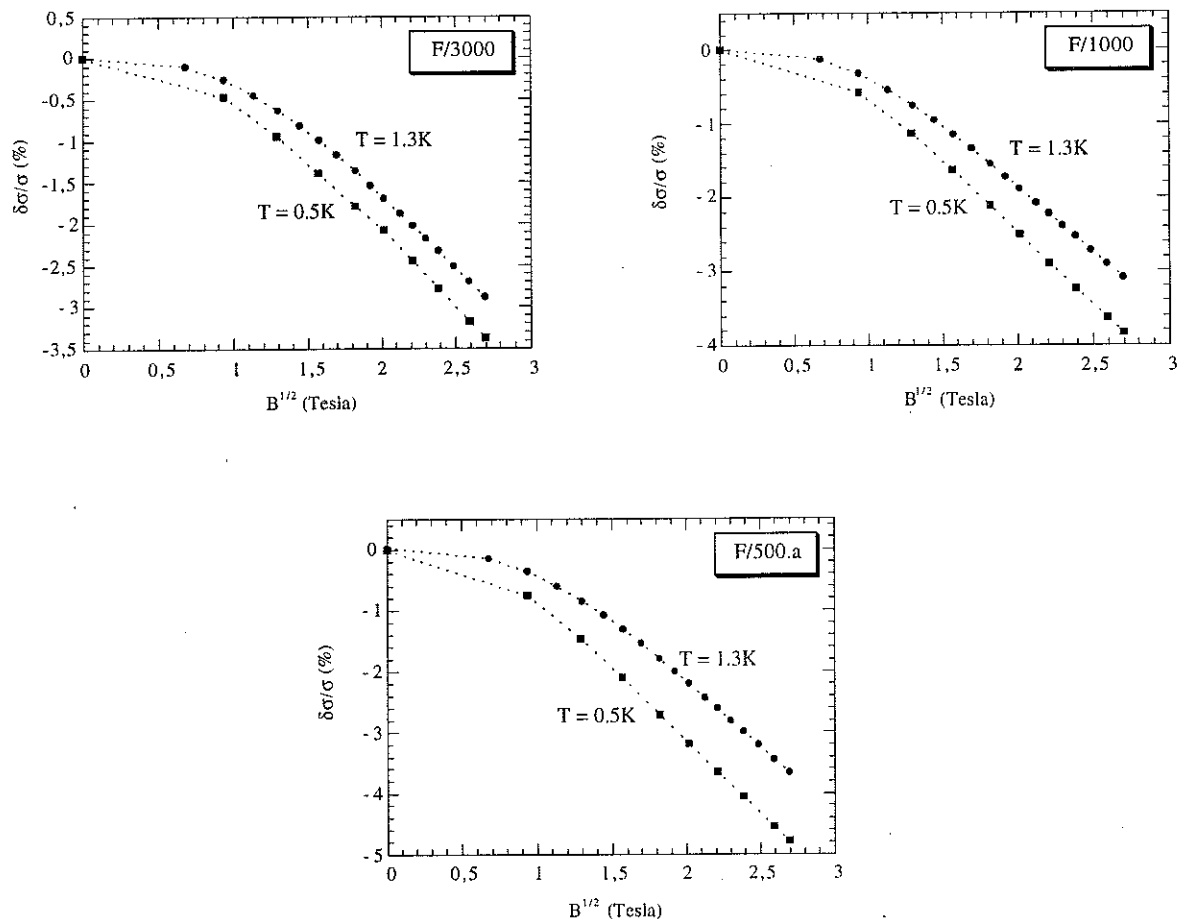
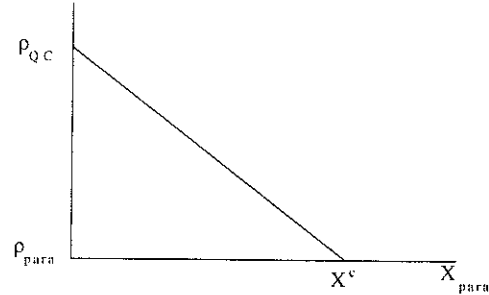


Figure IV - 23: magnétoconductivité des échantillons F/3000, F/1000 et F/500.a entre 0T et 8T, à 0.5K et 1.3K.

Nous discutons maintenant le cas de l'échantillon F/500.a qui contient de la phase cubique β . On remarque que cet échantillon F/500.a présente les mêmes valeurs et dépendances en champ magnétique que les autres échantillons composés uniquement de phase quasicristalline. On peut en effet s'attendre à ce que la contribution à $\delta\sigma(B)/\sigma$ d'une phase parasite de conductivité bien plus élevée que le quasicristal soit négligeable. Selon le modèle de milieu effectif présenté plus haut, la résistivité d'un tel échantillon s'écrit de manière approchée (sur la partie rectiligne de la Figure IV - 24:

$\rho = \rho_{QC} - \left(\frac{\rho_{QC} - \rho_{para}}{X^c} \right) X_{para}$ où X^c est le seuil de percolation et X_{para} la fraction de phase parasite. En différenciant l'expression ci-dessus on peut estimer les contributions respectives de la phase parasite et de la phase quasicristalline à la magnétoconductivité.



$$\frac{\delta\sigma}{\sigma} = -\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{1}{\rho} \left[\left(\frac{X_{para}}{X^c} - 1 \right) \rho_{QC}^2 \delta\sigma_{QC} - \left(\frac{X_{para}}{X^c} \right) \rho_{para}^2 \delta\sigma_{para} \right]$$

Si la phase parasite est également le siège d'effets d'interférences quantiques, on peut supposer par ailleurs que $\delta\sigma_{QC} \approx \delta\sigma_{para}$, ce qui implique que le rapport des contributions provenant de la phase quasicristalline et parasite, soit égal à

$$\frac{\text{conductivité QC}}{\text{conductivité para}} = \frac{\left(1 - \frac{X_{para}}{X^c} \right) \rho_{QC}^2}{\frac{X_{para}}{X^c} \rho_{para}^2} \geq \frac{\rho_{QC}^2}{\rho_{para}^2} \approx 100 - 400$$

puisque nous avons vu à la fin de la première partie de ce chapitre que $\rho_{QC} \sim 10-20 \rho_{para}$

La contribution du terme relatif à la phase parasite métallique dans la mesure de magnétoconductivité est donc négligeable.

Notons cependant que dans le cas d'effets de cohérence électronique sur des grandes distances (plus grandes que la taille des grains des différentes phases), la conductivité n'est plus une grandeur physique locale, et l'on ne peut plus définir la conductivité d'un grain d'une phase donnée. L'approche que nous venons de développer n'est plus rigoureusement valable. Nous pensons cependant que la présence de phase parasite, à priori possible dans l'échantillon le plus mince (125 angströms) a une influence négligeable sur $\delta\sigma(B)/\sigma$.

Rappelons d'autre part que les phases approximantes et la phase icosaédrique présentent exactement les mêmes magnétoconductivités [28 Lindqvist], il est donc sans objet pour nous de tenter de les distinguer ici.

La Figure IV - 25 présente la magnétoconductivité de l'échantillon F/125 à 0.5K, 1.3K et 2K pour la même gamme de champ magnétique que précédemment. Cet échantillon présente une déviation à cette dépendance linéaire en $B^{1/2}$, d'autant plus forte que la température est faible, et qui ressemble à un effet de saturation. Une saturation a déjà été observée sur la phase i-AlCuFe trouvant son origine dans les théories de localisation faible (effet Zeeman et effets spin-orbite)[33 Klein]. Cependant elle n'apparaît qu'à fort champ, au-delà de 16 Tesla. Il ne peut donc s'agir dans notre cas du même phénomène. Notons également que la conductivité de cet échantillon reste assez faible en comparaison de l'échantillon biphasé. Cet échantillon ne peut donc contenir qu'une faible proportion de phase parasite métallique et il semble difficile d'attribuer l'effet observé à la présence d'une phase parasite compte tenu des arguments développés plus haut.

On constate que la magnétoconductivité de l'échantillon F/125 se rapproche d'une dépendance en logarithme du champ magnétique. Ce comportement peut être la signature du passage à un régime 2D dans cet échantillon.

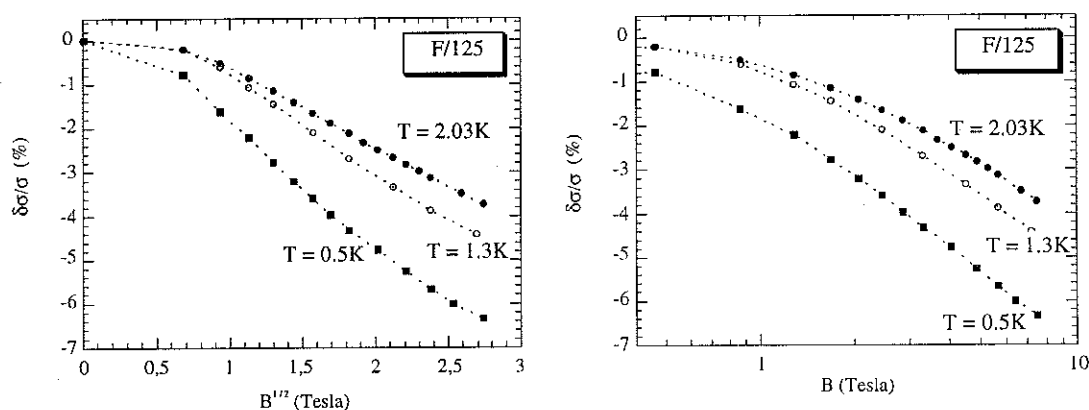


Figure IV - 25 : magnétoconductivité de l'échantillon F/125 entre 0T et 8T, à 0.5K, 1.3K et 2.03K, représentée en fonction de la racine carrée ou du logarithme du champ magnétique.

2 - 4 - 3 Effet de l'orientation du champ magnétique sur la magnétoconductivité

En se basant sur les estimations des différentes longueurs caractéristiques de la section 2 - 3, nous avons choisi de mesurer la magnétoconductivité des échantillons F/250 et F/125 à 0.45K et 1.3K, pour un champ magnétique variant de 0.08 T à 1.5 T. Pour chaque valeur de

champ magnétique la magnétoconductivité a été mesurée suivant deux configurations de champ magnétique : B perpendiculaire au plan de la couche et B dans le plan de la couche.

Le mode opératoire est le suivant : on réalise une première série de mesures en champ conventionnellement dénommé positif pour une orientation de la couche (parallèle ou perpendiculaire au champ magnétique), une deuxième série en champ négatif dans la même configuration, puis on revient en champ nul pour faire tourner l'échantillon. On procède ensuite de même pour cette nouvelle configuration. Cette méthode nous permet de vérifier chaque fois que l'on passe en champ nul que la résistance de l'échantillon est restée inchangée et que la magnétoconductivité est toujours mesurée par rapport à la même référence. Nous avons par ailleurs vérifié que les mesures donnaient des résultats très proches en champs positif et négatif : les faibles écarts observés pour certains points de mesure ($\pm 5 \cdot 10^{-4}$ en $\delta\sigma/\sigma$) ont vraisemblablement pour origine des instabilités de contacts électriques. Nous prendrons donc cette valeur comme barre d'erreur.

Notons qu'après chaque modification de la valeur de champ magnétique appliqué, il faut attendre que la température se stabilise, en effet l'augmentation du champ magnétique induit une variation de température due à la variation de flux magnétique dans l'échantillon et la canne de mesure (création de courants d'où l'échauffement). Nous avons utilisé un courant de l'ordre de $10 \mu\text{A}$. La sonde de température ayant une magnétorésistance propre, elle a été étalonnée sous champ au moyen d'un pont capacitif.

On observe sur la *Figure IV - 26* que l'échantillon F/250 ne présente pas d'anisotropie visible même à basse température ($T = 0.45\text{K}$). En effet la barre d'erreur sur la magnétoconductivité mesurée suivant les deux types de configurations ne permet pas de conclure à un effet notable.

Cette anisotropie est par contre nettement visible sur l'échantillon F/125 aux deux températures $T = 0.45\text{K}$ (*Figure IV - 27*) et $T = 1.30\text{K}$ (*Figure IV - 28*). La magnétoconductivité est plus faible quand le champ est parallèle au plan de la couche. D'autre part la différence entre les deux courbes (Bpara. et B perp.) passe par un maximum (vers 0.5T pour $T=0.45\text{K}$ et 0.7T pour $T=1.3\text{K}$), puis décroît pour les champs plus forts. Là encore, ces caractéristiques qualitatives correspondent tout à fait à ce que l'on peut attendre pour un système bidimensionnel.

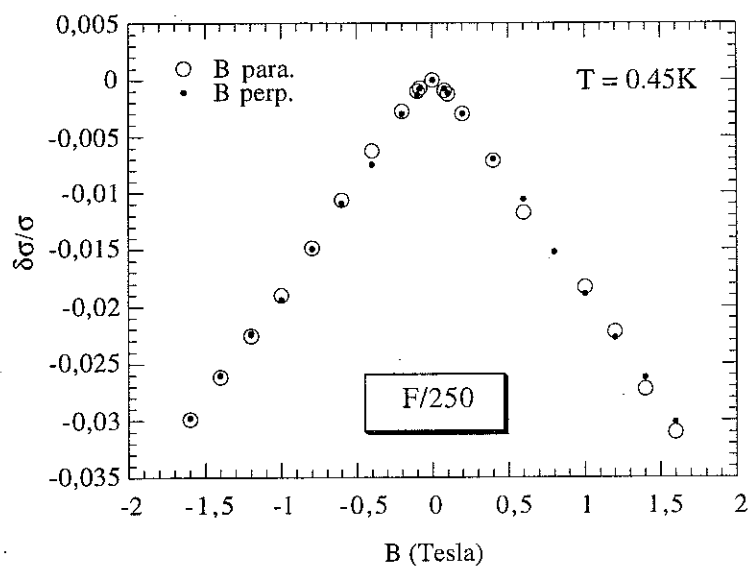


Figure IV - 26: magnétoconductivité de l'échantillon F/250 mesurée à 0.45K.

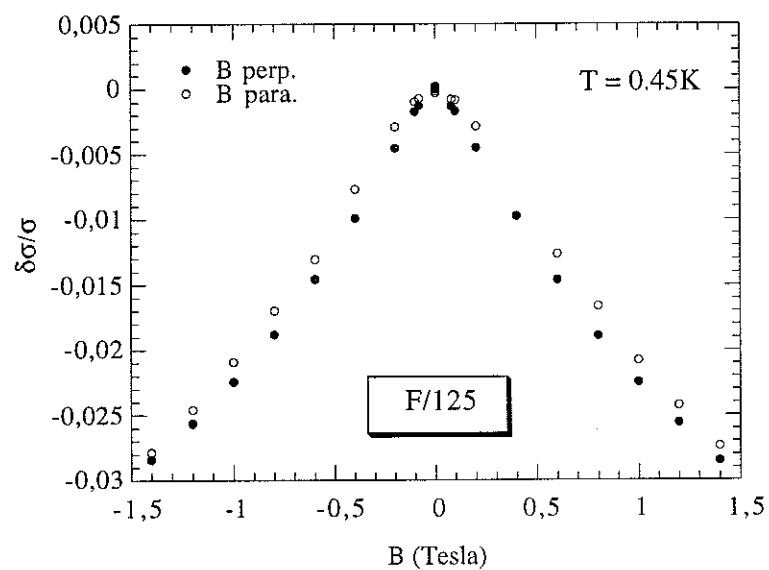


Figure IV - 27: magnétoconductivité de l'échantillon F/125 mesurée à 0.45K.

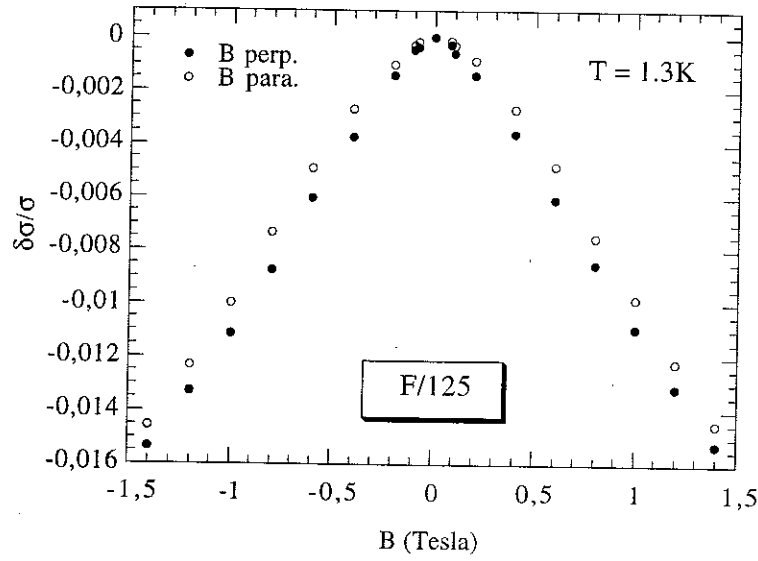


Figure IV - 28: magnétoconductivité de l'échantillon F/125 mesurée à 1.3K

2 - 5 Discussion

Dans la partie précédente nous avons observé un certain nombre de signes nous permettant de penser que l'on passe dans un régime à deux dimensions à basse température, pour des échantillons de faible épaisseur. Nous allons maintenant tenter d'analyser quantitativement les dépendances en température et en champ magnétique de la conductivité.

2 - 5 - 1 Dépendance en température de la conductivité (2D)

On a constaté précédemment que l'échantillon F/125 présentait une dépendance en logarithme de la température. On peut relier cette dépendance à la relation du paragraphe 2 - 2 - 1 qui donne $\delta\sigma(T)$ dans un régime 2D à la fois pour le terme WL et le terme EEI. Cette relation peut s'écrire :

$$\sigma(T) = \text{cte} + \frac{e^2}{2\hbar\pi^2 t} \left\{ \frac{3}{2} \ln \left(\frac{1}{\tau_{ie}} + \frac{4}{3\tau_{so}} \right) - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{\tau_{ie}} \right) \right\} + \frac{e^2}{2\hbar\pi^2 t} \left(1 - \frac{3}{4} \tilde{F}_\sigma \right) \ln[T].$$

La pente positive de $\delta\sigma(T)$ à basse température nous permet de dire que les EEI dominent. En effet dans la limite de couplage spin orbite fort où nous nous trouvons, le terme relatif à la WL

donnant une contribution négative, seule la contribution des EEI peut être positive. Ceci donne une indication de l'importance relative des effets d'interactions électron-électron et localisation faible sur $\delta\sigma(T)$. La relation ci-dessus peut être simplifiée lorsque que l'on tient compte des valeurs respectives de τ_{so} (quelques 10^{-12} s) et $\tau_{ie}(T)$ (quelques centaines de 10^{-12} s). Ceci implique que le terme suivant ne varie pratiquement pas en température

$$\left\{ \frac{3}{2} \ln \left(\frac{1}{\tau_{ie}(T)} + \frac{4}{3\tau_{so}} \right) \right\} \approx \text{cte.}$$

D'autre part $\tau_{ie}(T)$ peut s'écrire sous la forme $\tau_{ie}(T) = \text{cte}/T^p$.

Entre deux températures T_1 et T_2 , et pour un échantillon d'épaisseur $t = 125 \text{ \AA}$ on peut alors écrire

$$\Delta\sigma = \sigma(T_2) - \sigma(T_1) = 10^3 \left[\left(1 - \frac{3}{4} \tilde{F}_\sigma \right) - \frac{1}{2} p \right] \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right).$$

en choisissant $T_1 = 0.4\text{K}$ et $T_2 = 3\text{K}$ d'après la *Figure IV - 22* on obtient

$$\Delta\sigma = 7 \pm 1.10^2 = 2.10^3 \left[\left(1 - \frac{3}{4} \tilde{F}_\sigma \right) - \frac{1}{2} p \right] (\Omega\text{m})^{-1} \quad \text{d'où} \quad \left(1 - \frac{3}{4} \tilde{F}_\sigma \right) - \frac{1}{2} p = 0.35 \pm 0.05$$

$$\text{et} \quad 0 < \tilde{F}_\sigma < 0.85$$

La borne maximale de $\tilde{F}_\sigma$ correspond à la limite $p = 0$, qui correspondrait à une saturation de $\tau_{ie}(T)$ à basse température.

2 - 5 - 2 Dépendance en champ magnétique de la conductivité

De manière qualitative nous avons observé que l'échantillon F/125 présente, à fort champ, une déviation à la dépendance en $B^{1/2}$ (voir *Figure IV - 25*) et se rapproche d'une loi logarithmique qui peut être la signature du passage dans un régime à 2D.

A champ faible, nous avons pu mettre en évidence un phénomène d'anisotropie de la magnétoconductivité en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport à l'échantillon. A partir des théories de localisation faible nous avons réalisé des ajustements sur les mesures de l'échantillon F/125 à 1.3K et 0.45K. Contrairement au cas de la dépendance en température, nous avons négligé la contribution des interactions à la magnétoconductivité. En effet ce terme est souvent petit devant les effets de localisation faible à bas champ. Enfin il faut

noter que le terme due aux interactions coulombiennes en présence de couplage spin-orbite fort n'a pas été calculé.

Les Figure IV - 29 et Figure IV - 30 présentent les ajustements réalisés sur l'échantillon F/125 à partir des théories de localisation faible à 2D, à 1.3K et 0.45K. Nous avons fait varier "manuellement" les trois paramètres τ_{so} , D , τ_{ie} afin de pouvoir observer leurs influences respectives. Il est possible de conserver un même jeu de paramètres τ_{so} , D pour deux courbes $\sigma(H)$ mesurées à deux températures différentes puisque ces termes ne dépendent pas de la température : seul $\tau_{ie}(T)$ peut varier.

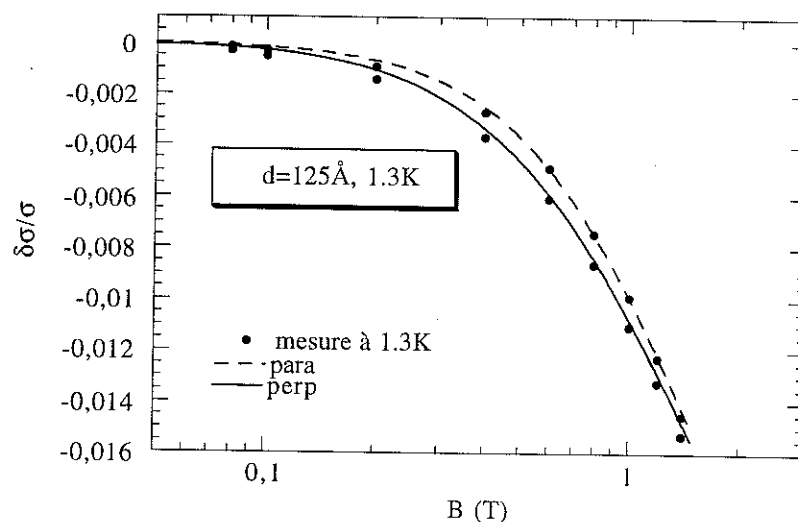


Figure IV - 29: magnétoconductivité mesurée et simulée en champ parallèle et perpendiculaire à la couche
 ($T = 1.3K$, $D = 0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau_{so} = 2.5 \cdot 10^{-12} \text{ sec.}$, $\tau_{ie} = 9.56 \cdot 10^{-11} \text{ s}$)

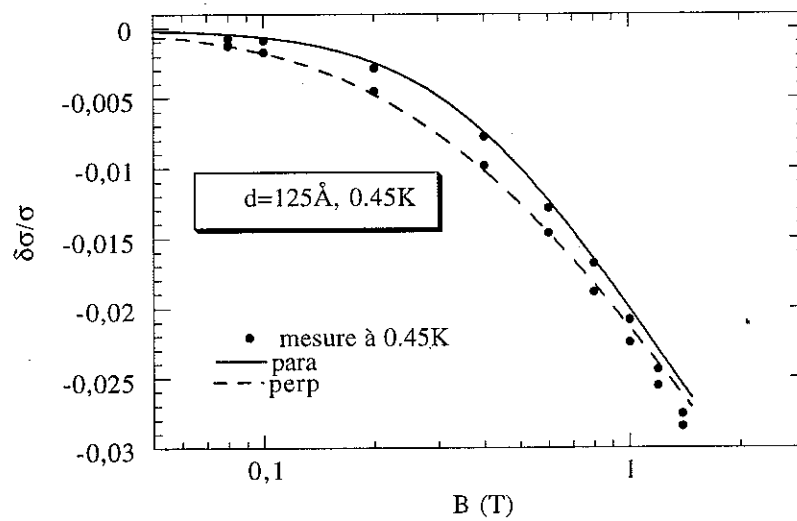


Figure IV - 30: magnétoconductivité mesurée et simulée (tiret et trait plein) en champ parallèle et perpendiculaire à la couche ($T = 0.45\text{K}$, $D = 0.1\text{ cm}^2/\text{s}$, $\tau_{so} = 2.5 \cdot 10^{-12}\text{ sec.}$, $\tau_{ie} = 3.57 \cdot 10^{-10}\text{ s}$)

Les influences de $\tau_{ie}(T)$ et D sur les courbes sont relativement simples à évaluer. En effet D joue essentiellement sur l'anisotropie alors que τ_{ie} agit à la fois sur l'amplitude de l'anisotropie et la valeur absolue de magnétoconductivité comme le montre la Figure IV - 31. L'influence de ces paramètres est donc très sensible et il est aisé de les estimer avec une bonne précision, une fois τ_{so} fixé. La Figure IV - 31 représente l'influence de ces différents termes pour un même τ_{so} .

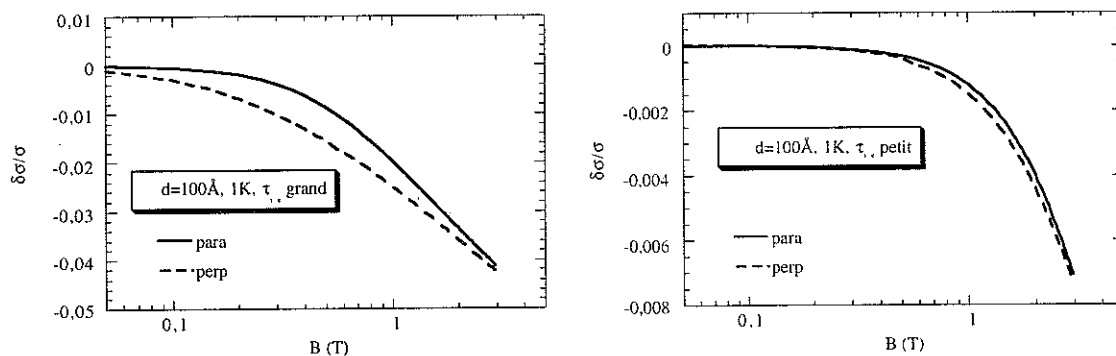


Figure IV - 31 : magnétoconductivité en champ parallèle et perpendiculaire au plan de la couche pour deux valeurs limites de τ_{ie} : $8 \cdot 10^{-12}\text{ s}$ et $2.5 \cdot 10^{-10}\text{ s}$ (avec $\tau_{so} = 2 \cdot 10^{-12}\text{ s}$ et $D = 0.2\text{ cm}^2/\text{s}$). Noter la différence d'échelle en ordonnée.

L'influence du paramètre τ_{so} est par contre nettement moins évidente comme le montre la *Figure IV - 32* (cette figure est à comparer avec le cas τ_{ie} grand de la figure précédente, tous les autres paramètres étant égaux par ailleurs). Ce paramètre représente par conséquent la source la plus importante d'incertitude dans nos ajustements. En effet il est possible de réaliser des ajustements d'aussi bonne qualité en utilisant d'autres valeurs de τ_{so} , et en réajustant D et τ_{ie} . Nous avons pu faire varier τ_{so} de $1.5 \cdot 10^{-12}$ à $3.5 \cdot 10^{-12}$ s tout en réalisant des ajustements de bonne qualité.

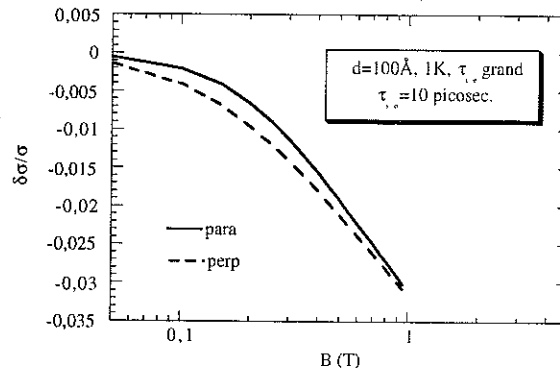


Figure IV - 32 : magnétoconductivité en champ parallèle et perpendiculaire au plan de la couche pour $\tau_{ie}=2.5 \cdot 10^{-10}$ s (avec $\tau_{so} = 10 \cdot 10^{-12}$ s et $D=0.2$ cm²/s).

Remarque : τ_0 (le temps de diffusion élastique) qui apparait dans les formules n'a aucune influence dans le calcul de magnétoconductivité. En effet une variation de ce paramètre entraine simplement un décalage en ordonnée de la correction due aux effets d'interférences quantiques $\sigma_{\perp}^{2D}$, ce qui ne change rien au calcul de $\delta\sigma/\sigma$.

Ces différents ajustements nous permettent de définir des barres d'erreurs à nos trois paramètres. On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} 1.5 \cdot 10^{-12} \text{ s} < \tau_{so} < 3.5 \cdot 10^{-12} \text{ s}, \\ 0.08 \text{ cm}^2/\text{s} < D < 0.125 \text{ cm}^2/\text{s} \\ 7.45 \cdot 10^{-11} \text{ s} < \tau_{ie} (1.3\text{K}) < 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ s} \\ 2.85 \cdot 10^{-10} \text{ s} < \tau_{ie} (0.45\text{K}) < 5.35 \cdot 10^{-10} \text{ s}. \end{aligned}$$

A partir de ce jeu de paramètres et à l'aide de l'expression $\tau_{ie} = cte/T^p$ on peut donner une estimation du paramètre p :

$$\frac{\tau_{ie}(1.3K)}{\tau_{ie}(0.45K)} = \left(\frac{0.45}{1.3}\right)^p$$

d'où, compte tenu des incertitudes sur τ_{ie} : $p = 1.23 \pm 0.3$

Il nous est maintenant possible de donner une estimation de $\tilde{F}_\sigma$ utilisant la relation de la page 143 :

$$\left(1 - \frac{3}{4}\tilde{F}_\sigma\right) - \frac{1}{2}p = 0.35 \pm 0.05$$

soit $\tilde{F}_\sigma = 0.05 \pm 0.2$ soit $\tilde{F}_\sigma \leq 0.25$ ($\tilde{F}_\sigma$ est positif)

On peut vérifier à posteriori à partir de la valeur de $\tilde{F}_\sigma$ obtenue, que la contribution des effets d'interactions électron-électron à la magnétoconductivité est bien négligeable. La *Figure IV - 33* représente le rapport des contributions de localisation faible (WL) et d'interaction (EEI) calculé à partir des relations du § 2-2 et des paramètres donnés par les ajustements. On constate que la contribution à la magnétoconductivité du terme WL est nettement prépondérante par rapport aux terme EEI. Notons également que le rapport WL/EEI est d'autant plus fort que la température est élevée. Ceci justifie le choix de négliger les effets d'interaction lors des ajustements dans notre gamme de température.

Toutefois on observe sur la *Figure IV - 30* que l'ajustement est moins bon à haut champ ($B > 1T$) pour $T=0.45K$ que pour $T=1.3K$. Il se peut que cet écart soit dû à l'effet du terme d'interaction qui commence à influencer la magnétoconductivité à cette température. En effet à 1.3K et au-dessus de 1T le rapport WL/EEI n'est plus que de 40 et des effets peuvent apparaître. Les interactions ont tendance à ajouter un terme négatif à la magnétoconductivité, ce qui peut expliquer que les points de mesure présentent une magnétoconductivité plus forte que l'ajustement ne le prévoit.

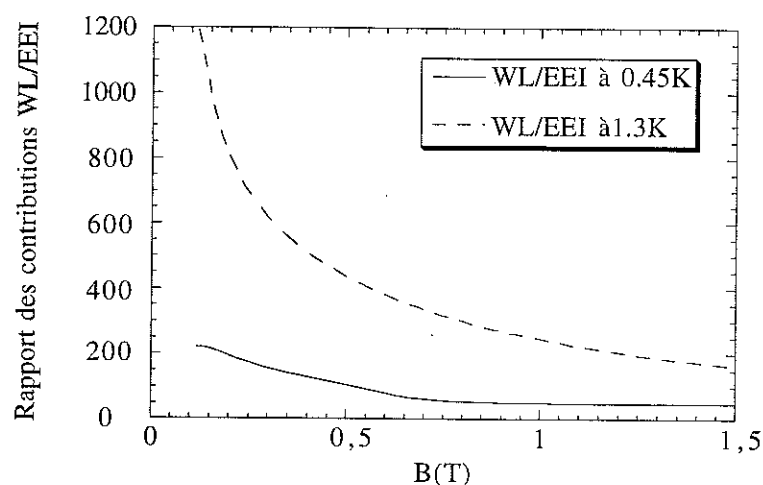


Figure IV - 33: rapport des contributions des termes WWL et EEI calculés à partir des paramètres tirés des ajustements à 0.45K et 1.3K

Paramètres obtenus

Nous comparons ici les paramètres microscopiques que nous avons évalués avec la gamme de valeurs généralement obtenue à partir d'ajustements sur des échantillons massifs (voir tableau de la section 2-3).

- Les temps de diffusion τ_{so} et $\tau_{ie}(T)$ ont des valeurs similaires à celles déterminées sur les échantillons massifs
- La diffusivité D est par contre plus faible ($0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$) que ce qui est obtenu à partir d'ajustements sur des échantillons massifs. La barre d'erreur obtenue sur nos ajustements est suffisamment faible pour que cette différence soit significative. Ceci est d'autant plus surprenant que la conductivité des échantillons en couches minces est plus élevée que celle des échantillons massifs, il devrait en être de même de la diffusivité. Cependant, pour les échantillons massifs, le paramètre D est généralement estimé à partir de la mesure de la chaleur spécifique C_p à basse température et de la conductivité électrique $\sigma(300\text{K})$. Par ajustement de $C_p(T)$ on a accès à la densité d'états au niveau de Fermi, et on peut déduire la valeur de D à partir de la relation d'Einstein : $\sigma = e^2 D N(E_F)$. La valeur de D qui entre dans les calculs de localisation faible est celle qu'aurait le matériau en l'absence de ces effets. Il faut donc une estimation de la conductivité à basse température sans correction de localisation faible. Pour ce faire on suppose généralement qu'à 300K cette correction est

négligeable, et que D y a la même valeur qu'à basse température. On utilise alors la valeur de σ à 300K pour déterminer D . Cette procédure nous semble introduire une incertitude non négligeable, et pourrait expliquer l'écart qui existe entre ces estimations et notre évaluation.

- Le paramètre d'écrantage $\tilde{F}_0$ que nous évaluons est également nettement plus faible que dans le cas des échantillons massifs. On note cependant que de façon générale dans les quasicristaux, $\tilde{F}_0$ est d'autant plus faible que les échantillons sont conducteurs, tendance que nos échantillons semblent confirmer. Rappelons que pour décrire les effets d'interaction on utilise faute de mieux une théorie qui ne prend pas en compte le couplage spin orbite. Il se pourrait que l'effet de cette lacune sur l'évaluation de $\tilde{F}_0$ ne soit pas le même à 2D et 3D.

Absence d'anisotropie sur la couche F/250 (250 Å)

Aucune anisotropie de magnétoconductivité n'est observable sur cet échantillon, alors que la dépendance en température de la conductivité présente vraisemblablement déjà des effets 2D. Deux explications peuvent être avancées. D'une part l'épaisseur de l'échantillon vaut le double de celle de F/125, l'effet d'anisotropie est affaibli car le rapport $L_e/\text{épaisseur}$ n'est plus aussi grand. Ensuite, on constate que la conductivité de cet échantillon (F/250) est plus faible que celle de F/125 et il est raisonnable de penser que la diffusivité D est également plus faible. Or nous avons vu lors de la présentation des ajustements qu'une diffusivité réduite induit une diminution de l'anisotropie.

3 DISCUSSION GENERALE

Les différents résultats obtenus à partir des mesures de transport réalisés sur des couches minces de quasicristaux AlCuFe confirment la présence d'effets d'interférences quantiques dans ces matériaux. Nous avons en effet observé un changement de dimensionnalité dans les échantillons les plus minces conformément aux prédictions théoriques. Il s'agit d'effets qualitatifs nouveaux par rapport aux observations réalisées précédemment sur des échantillons 3D, qui confirment à la fois la nature des effets observés et la gamme de paramètres estimés.

La présence d'effets d'interférences quantiques dans les quasicristaux comme AlCuFe indique qu'on est en présence d'un régime de transport diffusif et cohérent, présentant

essentiellement des processus élastiques à basse température. Ainsi on ne peut pas expliquer le comportement "antimétallique" de la conductivité des quasicristaux uniquement en faisant appel à des processus thermiquement activés.

A haute température, on s'attend à ce que les effets d'interférences quantiques soient détruits lorsque $\tau_{ie}(T)=\tau_0$, c'est à dire lorsqu'on n'a plus de boucles fermées cohérentes (la majorité des collisions étant inélastiques). On peut tenter de donner un ordre de grandeur du libre parcours moyen élastique. On extrapole la dépendance en température de τ_{ie} jusqu'à température ambiante, afin de donner une estimation de τ_0 . On écrit $1/\tau = T^p/a$ et on utilise $\tau_{ie}(1.3K)$ pour déterminer a . On choisit $p=1.5$ qui correspond à la dépendance en température généralement obtenue dans les ajustements 3D. On obtient $a=1.41 \cdot 10^{-10}$ et le libre parcours moyen élastique $L_0=(3D\tau_0)^{1/2}$ varie de 20 Å à 10 Å selon que l'on estime la condition $\tau_{ie}(T)=\tau_0$ vérifiée à 100K ou à 300K. Ces valeurs sont proches de la taille des agrégats atomiques dont sont formés les quasicristaux, ce qui est cohérent avec un mécanisme de transport par sauts élastiques entre agrégats atomiques tel que l'a proposé D.Mayou [34 Mayou].

On peut également s'interroger sur la raison de la présence de localisation faible, alors que la conductivité de ces matériaux est très faible et proche de la conductivité minimum de Mott qui prédit une transition d'un état métallique vers un état isolant (pour les amorphes par exemple). On peut répondre à cette question en considérant la théorie d'échelle de la conductivité développée par Abrahams et coll. [4 Abrahams]. On considère l'évolution de la conductance G d'un cube élémentaire de côté $L=L_0$ (libre parcours moyen élastique) lorsqu'on fait tendre L vers l'infini. Si $G(L_0)$ est inférieure à une valeur critique G_c alors la conductance tend vers zéro quand L croît et le matériau considéré est isolant. Dans le cas contraire il est métallique. La conductivité est reliée à la conductance par $\sigma = G/L$. Dans le cas des quasicristaux on estime le libre parcours moyen élastique à quelques dizaines d'angströms, ce qui, pour une même conductance, donne une conductivité dix fois plus faible que dans les verres métalliques par exemple. On comprend alors que bien que σ soit plus faible dans les quasicristaux que dans les métaux amorphes, on est encore dans un régime de localisation faible car c'est la conductance $G(L_0)$ qui est le paramètre pertinent pour se positionner vis à vis de la transition métal-isolant.

Enfin il est remarquable que les quasicristaux se comportent comme des systèmes désordonnés. On observe d'une part des effets d'interférences quantiques dans un régime

métallique dans des alliages comme AlCuFe. Des phénomènes de sauts à distance variable dans la conductivité à basse température ont d'autre part été mis en évidence [35 *Delahaye*] dans le cas de l'alliage AlPdRe présentant de très fortes valeurs de résistivité à basse température. Ces deux types de comportements sont en effet caractéristiques des systèmes désordonnés, cependant comme nous l'avons vu au chapitre I, les quasicristaux sont des matériaux parfaitement ordonnés. Une question reste donc ouverte quand à l'origine de ce comportement dans de tels matériaux.

Dans le tableau ci-après (*Figure IV - 34*) nous donnons la liste des échantillons cités dans ce chapitre ainsi que les différentes caractérisations associées. Notons que ce tableau indique uniquement les caractérisations présentées et ne correspond pas à la liste complète des mesures effectuées sur ces échantillons.

Nom	Epaisseur	Caractérisation présentée	ρ_{4K} ($\mu\Omega\text{cm}$)	σ_{4K} (Ωcm) ⁻¹	ρ_{300K} ($\mu\Omega\text{cm}$)	σ_{300K} (Ωcm) ⁻¹	R ρ_{4K}/ρ_{300K}
F/9000	9000 Å	RX (chap. II) $\sigma(T)$ $\delta\sigma/\sigma(B)$	3380	295	2150	465	1.57
F/3000	3000 Å	$\sigma(T)$ TBT $\delta\sigma/\sigma(B)$	2300	435	1590	630	1.45
F/1000	1000 Å	RX $\sigma(T)$ + TBT $\delta\sigma/\sigma(B)$	2480	405	1580	635	1.57
F/500.a (biphasé)	500 Å	RX $\sigma(T)$ $\delta\sigma/\sigma(B)$	1310	765	960	1040	1.36
F/500.b	500 Å	$\sigma(T)$	2680	375	1840	545	1.46
F/500.c	500 Å	RX	2825	355	1720	580	1.64
F/250	250 Å	TEM RX $\sigma(T)$	3225	310	2020	495	1.60
F/125	125 Å	TEM $\sigma(T)$ $\delta\sigma/\sigma(B)$	1955	510	1255	795	1.56

Figure IV - 34: liste des échantillons et des caractérisations présentes dans le manuscrit.

Références Bibliographiques

- [1] C. Jenks, P. J. Pinhero, T. E. Bloomer, S.-L. Chang, J. W. Anderegge et P. A. Thiel, 6th International Conference on Quasicrystals (ICQ6), Tokyo, Japan (S. Takeuchi et T. Fujiwara Eds., Wold Scientific, 1997).
- [2] A. Yoshioka, K. Edagawa, K. Kimura et S. Takeuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34-1** (3), 1606-1609 (1995).
- [3] R. Landauer, *J. Appl. Phys.* **23** (7), 779-784 (1952).
- [4] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello et T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 693 (1979).
- [5] B. L. Al'tshuler et A. G. Aronov, *Electron-electron interactions in disordered systems*, Efros & Pollak Ed. (Amsterdam, ed. 1985).
- [6] G. Bergmann, *Phys. Rep.* **1**, 107 (1984).
- [7] A. Schmid, *Localisation, interactions and transport phenomena*, Springer series in solid states physics (ed. 1985), vol. 61.
- [8] A. Schmid, *Z. Phys.* **271**, 251 (1974).
- [9] H. Fukuyama et K. Hoshino, *J. Phys. Soc. Japan* **50**, 2131 (1981).
- [10] P. A. Lee et T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. B* **26** (8), 4009 (1982).
- [11] G. A. Thomas, A. Kawabata, Y. Ootuka, S. Katsumoto, S. Kobayashi et W. Asaki, *Phys. Rev. B* **26**, 2113 (1982).
- [12] T. F. Rosembaum, F. F. Miligan, M. A. Paalanen, G. A. Thomas, R. N. Bhatt et W. Lin, *Phys. Rev. B* **27**, 7509 (1983).
- [13] P. Dai, Y. Zhang et M. P. Sarachik, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 136 (1991).
- [14] P. Lindqvist et O. Rapp, *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 1979 (1988).
- [15] C. Van Haesendonck, L. Van den dries, Y. Bruynseraede et G. Deutscher, *Phys. Rev. B* **25** (8), 5090-5096 (1982).
- [16] H. Hoffmann, F. Hofmann et W. Schoepe, *Phys. Rev. B* **25** (8), 5563-5565 (1982).
- [17] C. Shearwood et D. Greig, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 2937-2946 (1991).
- [18] J. J. Lin et N. Giordano, *Phys. Rev. B* **35** (2), 545-556 (1987).
- [19] F. Komori, S. Kobayashi et W. Sasaki, *J. Phys. Soc. Japan* **52** (2), 368-371 (1983).
- [20] A. V. Butenko et E. I. Bukhshtab, *Sov. Phys. JETP* **61** (3), 618-623 (1985).
- [21] G. M. Gusev et Z. D. Kvon, *Sov. Phys. Solid State* **30** (3), 367-368 (1988).
- [22] K. Itoh, Y. Sasaki, S. Tanuma, T. Tamegai et Y. Iye, *J. Phys. Soc. Japan* **57** (12), 4310-4321 (1988).
- [23] Z. Ovadyahu, S. Moehlecke et Y. Imry, *Surf. Sc.* **113**, 544-549 (1982).

-
- [24] R. S. Markiewicz et C. J. Rollins, *Phys. Rev. B* **29** (2), 735 (1984).
 - [25] P. W. Anderson, E. Abrahams et T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* **43** (10), 718-720 (1979).
 - [26] P. A. Lee et T. V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57** (2), 287-337 (1985).
 - [27] B. L. Altshuler, A. G. Aronov et P. A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **44** (19), 1288-1291 (1980).
 - [28] P. Lindqvist, P. Lanco, C. Berger, A. G. M. Jansen et F. Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. B* **51** (8), 4796-4806 (1995).
 - [29] T. Klein, A. Gozlan, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, Y. Calvayrac et A. Quivy, *Europhys. Lett.* **13** (2), 129-134 (1990).
 - [30] A. Sahnoune, J. O. Ström-Olsen et A. Zaluska, *Phys. Rev. B* **46** (17), 10629-10635 (1992).
 - [31] R. Haberkern, G. Fritsch et J. Schilling, *Z. Phys. B* **92**, 383 (1993).
 - [32] M. Ahlgren, P. Lindqvist, M. Rodmar et Ö. Rapp, *Phys. Rev. B* **55** (22), 14847-14854 (1997).
 - [33] T. Klein, thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble (1992).
 - [34] D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein et P. Lanco, *Phys. Rev. Lett.* **70** (25), 3915-3918 (1993).
 - [35] J. Delahaye, J.-P. Brison et C. Berger, *Phys. Rev. Lett.* **81** (19) (1998).
 - [36] M. Ahlgren, M. Rodmar, T. Klein and O. Rapp, *Phys. Rev. B* **46**, 7287 (1995)

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse a été consacrée à l'élaboration, la caractérisation structurale et microstructurale et à l'étude de la conductivité électrique de couches minces de l'alliage quasicristallin i-AlCuFe. Les contributions principales de ce travail concernent d'une part la mise évidence des successions de phases cristallines conduisant à la phase quasicristalline lors du traitement de multicouches élémentaires à haute température, d'autre part la mise en évidence et l'étude d'un changement de dimensionnalité (3D-2D) dans la conductivité électrique à basse température, pour les échantillons quasicristallins les plus minces.

Dans un premier temps nous avons montré la faisabilité de couches minces quasicristallines pures de l'alliage i-AlCuFe de quelques milliers d'angströms par dépôt séquentiel et interdiffusion réactive. Les films sont obtenus à partir de l'évaporation successive par canons à électrons des trois éléments constitutifs de l'alliage. Le traitement thermique, réalisé ex-situ jusqu'à 600°C, permet une bonne interdiffusion des éléments, comme en atteste l'homogénéité chimique de l'échantillon dans l'épaisseur observée par microscopie électronique en transmission. Les comportements électriques (conductivité électrique et sa dépendance en température) des couches sont similaires à ceux des échantillons massifs, ce qui est un signe de la bonne qualité des échantillons. Cependant, le procédé de fabrication fait apparaître une forte rugosité de surface lorsque l'échantillon est préparé à partir de trois couches seulement (Al/Fe/Cu par exemple), et l'on n'atteint pas la perfection structurale des quasicristaux massifs comme l'indiquent les raies de diffraction aux rayons X qui sont plus larges, et les valeurs absolues de résistivité qui sont systématiquement plus faibles.

Nous avons d'autre part étudié les chemins réactionnels conduisant à la phase quasicristalline à partir des dépôts séquentiels tricouches, en réalisant des expériences de diffraction des rayons X in-situ lors du traitement thermique des échantillons. Nous montrons que la phase quasicristalline peut être obtenue pure quel que soit l'ordre de dépôt des métaux constituants. En outre, nous avons identifié les phases cristallines binaires puis ternaires qui apparaissent successivement. Notamment, cette étude a montré que la première phase qui cristallise à basse température est Al_2Cu , y compris lorsqu'une couche de Fe est intercalée entre l'aluminium et le cuivre dans l'état initial. Nous avons mis en évidence que la diffusion de

Al et Cu est symétrique, et que le Fe n'intervient pas dans les premiers stades de la réaction. La diffusion de Al et Cu peut donc se produire à basse température à travers la couche de fer, probablement par les joints de grains, sans réaction avec celui-ci. On constate à plus haute température l'apparition de phases ternaires dont $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Notons que l'on a observé une bonne correspondance entre l'apparition des différentes phases et les accidents des courbes de résistivité en fonction de la température lors des recuits des tricouches. Cette étude a finalement montré que la qualité structurale de la phase icosaédrique est améliorée lors des recuits au delà de 600°C , mais la température des recuits est limitée par l'oxydation des couches et la vitesse de refroidissement par les contraintes mécaniques qu'il génère.

Enfin nous nous sommes concentrés sur l'obtention de couches très minces. Pour une épaisseur totale constante, nous avons mis en évidence le lien entre le nombre de couches élémentaires déposées et la rugosité de surface après recuit. La rugosité est nettement diminuée lorsque le nombre de couche augmente (c'est à dire lorsque leur épaisseur individuelle diminue). Cette étude nous a également permis de mettre en évidence l'effet bénéfique d'une couche d'encapsulation (alumine) sur la rugosité de surface des films après recuit. En effet cette couche qui protège contre l'oxydation, permet d'obtenir des couches minces continues, d'épaisseur homogène, avec une interface couche-alumine planes même aux plus faibles épaisseurs de couches quasicristallines.

Ces bons résultats microstructuraux ont permis des études de transport sur des échantillons de faible épaisseur (jusqu'à $125 \text{ \AA}$) dans le but d'observer des effets de dimensionalité sur la conductivité et la magnétoconductivité à basse température. Nous avons ainsi pu explorer le régime bidimensionnel du transport à basse température, dominé par les contributions d'effets d'interférences quantiques (EIQ), effets par ailleurs observés à trois dimensions dans les échantillons massifs. Le régime bidimensionnel se manifeste notamment par une variation de la magnétoconductivité avec l'orientation du champ magnétique par rapport au plan de la couche. Son observation est une indication forte de la présence de EIQ dans les quasicristaux. Les gammes de champ magnétique, de température et d'épaisseur d'échantillon pour lesquels ces effets sont observés sont en accord avec celles attendues, et les ajustements des courbes de magnétoconductivité en champ magnétique parallèle et perpendiculaire sont bons et sont compatibles avec les valeurs de paramètres obtenus à partir des analyses des échantillons massifs.

Les travaux que nous avons présentés dans cette thèse ouvrent de nouvelles perspectives. Ainsi, il serait intéressant de compléter l'étude des chemins réactionnels suivis

lors des recuits par des observations en microscopie électronique pendant le traitement thermique, et par des études thermodynamiques (analyse thermique différentielle) et cinétiques. Il serait possible d'obtenir des informations quant aux mécanismes de diffusion et de formation des phases successives.

La technique de dépôt que nous avons mis au point est très versatile et peut être appliquée à d'autres quasicristaux. Ainsi avons nous fabriqué des couches minces du quasicristal $i\text{-AlPdRe}$ dont les caractérisations structurales et de transport sont encourageantes. D'autre part, une étude récente a montré qu'il est également possible de réaliser des films de phase décagonale texturés, présentant une croissance colonnaire de grains orientés avec leur axe périodique perpendiculaire au plan du substrat.

Enfin, grâce à notre connaissance des dépôts quasicristallins, on peut imaginer de réaliser d'autres types de structures telles des jonctions tunnel métal/isolant/quasicristal, ou des empilements supraconducteur/quasicristal pour étudier les effets de proximité. On peut enfin, par gravure, préparer de petits échantillons et poursuivre l'étude de leurs propriétés mésoscopiques (fluctuations universelles de conductance...).

Après une quinzaine d'année d'étude des quasicristaux, de nombreuses questions restent sans réponse quant à la nature du transport électronique. Les effets d'interférences quantiques observés indiquent un régime de transport diffusif mettant en jeu essentiellement (à basse température) des processus élastiques, dont tout modèle décrivant le transport dans les quasicristaux doivent tenir compte. Le rôle joué par le désordre n'est pas clair. Les collisions élastiques à l'origine de la propagation diffusive sont probablement dues au désordre. D'autre part le comportement isolant observé dans l'alliage $i\text{-AlPdRe}$ est très proche de celui observé dans d'autres systèmes franchissant une transition métal/isolant de type Anderson (c'est à dire causées par le désordre). Dans un alliage constitué de métaux, le désordre nécessaire à une telle transition est *a priori* fort. Or, on sait d'après les données de diffraction que les quasicristaux stables peuvent être obtenus avec une très bonne qualité structurale, et que l'amélioration de celle-ci par recuit abaisse la conductivité! Il serait important, pour élucider ce paradoxe apparent, d'étudier précisément la nature du désordre présent dans les quasicristaux (désordres topologique, chimique), son effet sur la conductivité électrique, et les spécificités qui peuvent être liées à la structure particulière des quasicristaux.

Se pose également la question du rôle joué par les interactions coulombiennes entre électrons, dont une signature semble exister dans les caractéristiques tunnels mesurées sur des échantillons massifs et en couches minces (présence d'un pseudogap de Coulomb).

Enfin, toujours dans le but de comprendre le passage de l'état métallique à l'état isolant dans les quasicristaux, des études des propriétés optiques (et notamment de la photoconductivité) devraient être menées sur les échantillons en couches minces pour étudier

la structure électronique et la mobilité des états électroniques en fonction de leur énergie (présence d'un seuil de mobilité?).

This thesis is devoted to the elaboration, the structural and microstructural characterization of thin AlCuFe quasicrystalline films, and to the study of their electronic conductivity. The samples were obtained by electron-beam sequential deposition of the chemical elements, and subsequent ex-situ annealing up to 600 C.

We have studied in detail the various chemical reactions leading to the quasicrystalline phase performing X-Ray diffraction measurements during the annealing procedure. The quasicrystalline phase is obtained whatever the multilayer deposition sequence. The first phase to crystallise is Al_2Cu even when the iron layer is deposited between Al and Cu layers. So that Fe is rather inert at low temperature. Moreover we have shown that interdiffusion between Al and Cu is symmetrical. At higher temperature, we identified the ternary phase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$.

We focused on the elaboration of very thin films (down to 125 Å). We have emphasized the improving effect of an alumina overcoating deposited in-situ before the sample annealing. Indeed the surface then remains flat during the heat treatments so that we obtained continuous films with homogeneous thickness. Thus we have explored in thinnest samples the 3D to 2D crossover of the low temperature conductivity, due to quantum interference effects, via magnetoconductivity measurement at low temperature. The temperature, magnetic field and thickness range where these effects had been emphasized is in agreement with forecast obtained from the three dimensional regime. The magnetoconductivity curves were fitted with these theories confirming the parameters obtained in three dimensions.

Cette thèse est consacrée à l'élaboration, la caractérisation structurale et microstructurale de couches minces de l'alliage quasicristallin $i\text{-AlCuFe}$, ainsi qu'à l'étude de leur conductivité électrique. Les échantillons ont été obtenus par dépôt séquentiel des éléments constitutifs de l'alliage, puis traitement thermique réalisé *ex-situ* jusqu'à 600°C.

Nous étudions dans un premier temps les chemins réactionnels conduisant à la phase quasicristalline par diffraction des rayons X lors du traitement thermique des échantillons. Nous montrons que la phase quasicristalline peut être obtenue quelque soit la séquence de dépôt utilisée. La première phase qui cristallise est Al_2Cu y compris lorsque la couche de Fe est placée entre Al et Cu. Le fer reste donc inerte à basse température. Il apparaît d'autre part que la diffusion de Al et Cu à travers le fer est symétrique. A plus haute température se forment des phases ternaires dont la phase $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$.

Nous nous concentrons ensuite sur l'élaboration de couches très minces (jusqu'à 125Å). Nous mettons en évidence l'effet bénéfique d'une couche d'encapsulation d'alumine déposée sur le multicouche métallique avant le traitement thermique. En effet cette couche d'encapsulation permet de conserver une surface plane lors du traitement thermique et d'obtenir des couches minces continues et d'épaisseur homogène.

Nous pouvons ainsi explorer le passage à un régime bidimensionnel de la conductivité électrique à basse température, où les dépendances en température et champ magnétique sont dominées par des effets d'interférences quantiques. En particulier nous mettons en évidence l'influence sur la magnétoconductivité de l'orientation du champ magnétique par rapport au plan des couches minces. Les gammes de température, de champ magnétique et d'épaisseur d'échantillons pour lesquelles ces effets sont observables sont celles attendues et les théories de localisation faible permettent un ajustement remarquable des magnétoconductivités mesurées en champ parallèle et perpendiculaire, confirmant et précisant les paramètres microscopiques estimés dans le régime tridimensionnel.

Mots clefs: quasicristaux

transport électronique

films minces

effets d'interférences quantiques

diffusion réactive

localisation faible

