

1989 D U

T 0305

THESE

présentée par

Thierry KLEIN

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITE J.FOURIER - GRENOBLE 1
(spécialité : PHYSIQUE)**

(arrêtés ministériels du 5 Juillet 1984 et du 23 Novembre 1988)

**ETUDE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DE L'ALLIAGE
QUASICRISTALLIN AlCuFe**

Soutenue le 9 Octobre 1992 devant la Commission d'Examen :

Président : J.Friedel
Examineurs : G.Bastard
C.Berger
F.Cyrot-Lackmann
D.Gratias
J.Spitz
M.Vallade



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

*à Joëlle
à Caroline*

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 Madame Françoise Cyrot-Lackmann, Directeur de Recherche au CNRS.

Madame Cyrot-Lackmann a également assuré la direction de cette thèse. Je tiens à souligner que j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec elle et je lui exprime mes plus sincères remerciements pour la qualité de son encadrement.

Je tiens également à remercier très profondément Claire Berger, Chargée de Recherche au CNRS, qui a su remarquablement seconder madame Cyrot-Lackmann dans son encadrement. Sa disponibilité et son expérience scientifique ont largement contribué au bon déroulement de cette thèse.

Monsieur le Professeur Jacques Friedel me fait le grand honneur de présider le jury de ma thèse. Je l'en remercie vivement. Mes remerciements vont également à Messieurs Gérard Bastard (Directeur de Recherche au CNRS), Denis Gratias (Directeur de Recherche au CNRS, rapporteur), Jean Spitz (Directeur du CEREM, rapporteur) et Marcel Vallade (Professeur à l'Université J.Fourier, Grenoble 1) pour tout l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de participer à mon jury.

Je tiens également à remercier tous les autres membres de l'équipe "Quasicristaux" : Didier Mayou, Philippe Lanco (qui furent des adversaires redoutables... au ping-pong) , Peter Lindqvist, Guy Trambly, Guy Fourcaudot et Jean-Claude Grieco ainsi que Stéphane Guillet, pour les discussions toujours très intéressantes que nous avons eues et surtout pour avoir su créer une excellente ambiance de travail. Cette ambiance de travail, je la dois également à Alain Gozlan et Dave Lollman avec lesquels j'ai eu le plaisir de développer des liens amicaux qui ont très largement dépassé le cadre du laboratoire.

Durant ces trois années, j'ai eu beaucoup de plaisir à partager mon bureau avec Guy Fourcaudot et je le remercie vivement pour sa gentillesse et sa disponibilité. J'ai également eu la chance de pouvoir bénéficier de ses grandes compétences techniques, ainsi que de celles de Jean-Claude Grieco à qui je dois en grande partie, la réalisation des échantillons au LEPES. Cette thèse n'aurait sans doute pas vu le jour sans leur aide efficace et amicale.

Cette étude a été le fruit de nombreuses collaborations. J'exprime donc ma gratitude à :

- toute l'équipe du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry, et tout particulièrement à Madame Y.Calvayrac, pour l'élaboration de nombreux échantillons,

- aux chercheurs du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures de Grenoble (Jean-Claude Lasjaunias, Rachida Omari, Jean-Jacques Préjean et Michel Sulpice), du Laboratoire Louis Néel de Grenoble (Gérard Fillion), du Max Planck Institut de Grenoble (Louis Jansen) et de l'Institut Laue Langevin de Grenoble (Jens B. Suck) pour leur aide,

- Pierrette Amiot du CRTBT de Grenoble pour la microscopie électronique à balayage et Jacqueline Devaud-Rzepski du CECM de Vitry pour la microscopie électronique en transmission,

- Harisson Rakoto du Centre National des Champs Magnétiques Intenses de Toulouse pour son accueil amical et chaleureux lors des mesures en champ magnétique pulsé.

Mes remerciements vont enfin à tous les autres membres du LEPES, tout particulièrement à Rolf Buder, qui m'ont apporté leur soutien amical et professionnel. Je tiens enfin, à remercier tous les visiteurs, dont les Professeurs N.W.Ashcroft et O.Symko, pour toutes les discussions fructueuses que nous avons eues.

J'ai pu bénéficier pour cette thèse d'une bourse CEA-CEREM et je remercie à ce sujet tout spécialement Monsieur J.Spitz pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant de soutenir financièrement cette thèse. Enfin je remercie B.Jaudon et M.Pichard pour la reproduction de ce mémoire.

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	7
A - PRESENTATION DE LA STRUCTURE QUASICRISTALLINE	
I - Les alliages quasicristallins	
1) Introduction	15
2) Les phases quasicristallines métastables	16
3) Les phases quasicristallines stables	17
II - L'ordre quasicristallin	
1) Modélisation structurale	19
2) Défauts : phonons, phasons et dislocations	24
III - Systèmes d'indexation de la structure quasicristalline	27
IV - Stabilité des quasicristaux	
1) Alliages de Hume-Rothery	30
2) Quasicristaux comme alliages de Hume-Rothery	32
3) Rôle de l'entropie	36
V - Propriétés électroniques des quasicristaux	
1) Calculs théoriques	37
2) Mesures expérimentales	38

B - ELABORATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS**I - Diagramme de phases de l'alliage AlCuFe** 49**II - Stabilité thermique de la phase icosaédrique** 54**III - Méthodes d'élaboration**

1) Elaboration du lingot mère 56

2) Trempe sur roue 57

3) Traitements thermiques 59

4) Echantillons mesurés 59

IV - Caractérisation structurale

1) Microscopie électronique à balayage : analyse de composition 64

2) Diffraction de poudres 65

3) Microscopie électronique en transmission 70

C - PROPRIETES ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES**I - Techniques expérimentales**

1) Equipements cryogéniques 79

2) Résistivité haute température 81

3) Détermination de la résistivité 82

4) Magnétorésistance en champ magnétique pulsé 84

II - Résultats

1) Fortes valeurs de résistivité 86

2) Approximants rhomboédriques	91
3) Conductivité	96
4) Chaleur spécifique	103
5) Effet Hall	106
6) Susceptibilité magnétique	109

D - EFFETS D'INTERFERENCES QUANTIQUES

I- Introduction	119
------------------------	------------

II- Effets d'interférences quantiques

1) Théorie de localisation faible	121
2) Interactions électron - électron	127

III- Dépendance en température de la conductivité des alliages AlCuFe

1) L'alliage $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$	131
2) Autres compositions : $\text{Al}_{61.8}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{12.2}$, $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.7}\text{Fe}_{12.3}$, $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, $\text{Al}_{62.7}\text{Cu}_{24.8}\text{Fe}_{12.5}$, $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$	133

IV- Magnétoconductivité

1) Champs magnétiques statiques ($H < 8\text{T}$)	139
2) Champs magnétiques pulsés ($H < 35\text{T}$)	141

V- Dépendance en température de l'effet Hall et de la susceptibilité magnétique

1) Effet Hall	145
2) Susceptibilité magnétique	146

E - DISCUSSION GENERALE ; PROXIMITE D'UNE TRANSITION METAL-ISOLANT	
I - Alliages de Hume-Rothery et propriétés électroniques des quasicristaux	
1) Interaction surface de Fermi-pseudozone de Brillouin	155
2) Le rôle du fer : hybridation sp-d	158
II - Désordre et proximité d'une transition métal-isolant	
1) La transition métal-isolant dans les systèmes désordonnés	162
2) Corrélation $\sigma_{4K} - \sigma_{300K}$	164
3) Coexistence d'états localisés et d'états étendus	166
III - Des comportements spécifiques à la structure quasicristalline ?	
1) Effets de propagation électronique non balistique	169
2) Evolution de la conductivité à haute température	170
CONCLUSION GENERALE	179

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Depuis bien longtemps, architectes et philosophes croyaient à l'existence d'une proportion idéale que les artistes de la renaissance appelèrent *nombre d'or*. Cette proportion fut définie par Marcus Vitruvius Pollo, architecte romain du I^e siècle de la façon suivante :

"pour qu'un tout partagé en deux parties inégales paraisse beau, il doit y avoir entre la petite partie et la grande le même rapport qu'entre la grande et le tout"

On peut montrer que ce rapport, noté τ , est alors égal à $\frac{1 + \sqrt{5}}{2}$ soit:

$$\tau = 1,6180033....$$

Si ce nombre permet de mettre en équation l'harmonie et la beauté qui caractérise certains grands ouvrages de l'antiquité, il permet également de caractériser une nouvelle structure de la matière découverte en 1984 dans un alliage hypereffroyé d'AlMn : *les quasicristaux*. Ni cristalline, ni amorphe, cette microstructure particulière présente un ordre orientationnel à longue distance incompatible avec une périodicité en translation (axes de symétries d'ordre 5, 10, ...). Par cet ordre orientationnel de symétrie 5, elle est alors reliée au nombre d'or par la relation : $\tau = 2\cos(\pi/5)$.

Mais quelles pouvaient alors être les propriétés physiques de cette nouvelle structure ? Seraient elles semblables à celles des amorphes métalliques du fait de l'absence de périodicité en translation, semblables à celles des cristaux classiques du fait de la présence d'un ordre orientationnel à longue distance, ou allait-on trouver des nouvelles propriétés spécifiques à cette microstructure particulière ?

L'objet de cette thèse sera d'étudier les propriétés électroniques d'un de ces alliages quasicristallins : l'alliage *AlCuFe*. Nous avons choisi d'étudier plus particulièrement cet alliage parce qu'il permet d'obtenir pour la première fois des quasicristaux de très grande qualité structurale

et qu'il est de fait particulièrement bien adapté à la recherche de propriétés physiques caractéristiques de cette microstructure.

Le premier chapitre sera consacré à une brève présentation des modèles structuraux qui permirent de décrire cette microstructure particulière et des différents types d'alliages existants. Une des questions que souleva la découverte des quasicristaux consistait à expliquer l'origine de la stabilité thermique de certains d'entre eux. Nous verrons que les travaux de J.Friedel permirent de décrire les quasicristaux comme des alliages de Hume-Rothery dans lesquels la stabilité est liée à un creusement de la densité d'états au niveau de Fermi et a donc, des conséquences sur toutes les propriétés électroniques du système.

Le chapitre B nous permettra de découvrir plus particulièrement le système AlCuFe et de présenter les différentes techniques d'élaboration qui nous permirent d'obtenir des échantillons de phase quasicristalline pure de grande qualité structurale. Nous verrons en particulier que la structure quasicristalline avait été découverte dès 1938 par Bradley et Goldschmidt qui ne réussirent malheureusement pas à indexer les diagrammes de rayons X obtenus. L'alliage fut alors présenté avec la mention "*unknown structure*".

Les premiers alliages quasicristallins étaient métastables et ne pouvaient être obtenus que par des techniques d'amorphisation (hypertrempe, pulvérisation...). Ils présentaient alors d'importants défauts structuraux et leurs propriétés électroniques étaient proches de celles des amorphes métalliques. Nous verrons que dans le cas de l'alliage AlCuFe la structure quasicristalline permet au contraire d'obtenir des *alliages composés d'éléments métalliques* dont les propriétés électroniques sont proches de celles des *semi-conducteurs fortement dopés*. Nous avons en particulier obtenu de très fortes valeurs de résistivité, pouvant atteindre $10000\mu\Omega\text{cm}$, de faibles nombres de porteurs effectifs et à une forte diminution de la densité d'états au niveau de Fermi. Nous verrons que nos premières mesures effectuées sur des phases rhomboédriques approximantes montrent que celles-ci présentent des résistivités similaires à celles des quasicristaux. Nous verrons également que ces valeurs de résistivité dépendent fortement de la

composition nominale et de la qualité structurale des alliages. Toutefois, contrairement à l'évolution généralement observée dans les alliages cristallins, la résistivité *augmente* lorsque l'on *élimine les défauts structuraux*. Enfin nous verrons que malgré la présence de 12% de fer nos échantillons présentent un comportement *diamagnétique* dont l'origine reste encore indéterminée. Ces différentes propriétés électroniques et magnétiques seront présentées au chapitre C. Notons que les alliages quasicristallins présentent également certaines propriétés mécaniques étonnantes comme un faible coefficient de friction ou un comportement super-plastique à chaud qui ne seront pas développées dans cette thèse.

Le chapitre D sera consacré à une analyse de la dépendance en température et en champ magnétique de la conductivité de nos alliages. Nous verrons que malgré les très fortes valeurs de résistivité obtenues dans les échantillons de bonne qualité structurale, ces dépendances peuvent être décrites à l'aide des théories d'interférences quantiques (localisation faible et interactions électron-électron) développées dans le cadre des systèmes désordonnés. Ces dépendances présentent toutefois certains effets particuliers liés à la présence de fortes interactions électron-électron.

Nous présenterons enfin dans le chapitre E, les différents modèles qui permettent de rendre compte des propriétés étonnantes de nos alliages (fortes valeurs de résistivité, influence de la qualité structurale...) et nous montrerons en particulier que nos différentes mesures (transport et chaleur spécifique) permettent de mettre en évidence la proximité d'une transition métal-isolant dans nos échantillons. Nous verrons alors qu'il existe une forte corrélation entre la conductivité à température ambiante et la conductivité à 4K qui montre qu'un quasicristal isolant - ou semi-conducteur - pourrait exister.

Chapitre A :

*PRESENTATION DE LA
STRUCTURE QUASICRISTALLINE*

I) Les alliages quasicristallins

II) L'ordre quasicristallin

III) Systèmes d'indexation de la structure quasicristalline

IV) Formation des quasicristaux

V) Propriétés électroniques des quasicristaux

I- LES ALLIAGES QUASICRISTALLINS

1) Introduction

Après la découverte en 1984 [1] du premier alliage quasicristallin (QC) dans $AlMn$, de nombreuses études ont été consacrées à la recherche de nouvelles phases QC. Plus d'une centaine d'alliages ont ainsi pu être répertoriés par A.Gozlan [2]. La plupart de ces alliages sont des QC à trois dimensions qui présentent les symétries de l'icosaèdre (phase i-) et appartiennent au groupe cristallographique $m\bar{3}5$ (Figure A-1). D'autres systèmes appelés phases décagonales (phases T-[3]) sont au contraire des quasicristaux à deux dimensions constitués d'empilements périodiques de plans quasicristallins le long d'un axe de symétrie 10 (Figure A-1). Enfin quelques rares systèmes présentent des axes de symétrie d'ordre 8 [4] ou 12 [5] et il existe un système présentant une répartition quasipériodique de lacunes le long d'une direction cristallographique particulière [6].

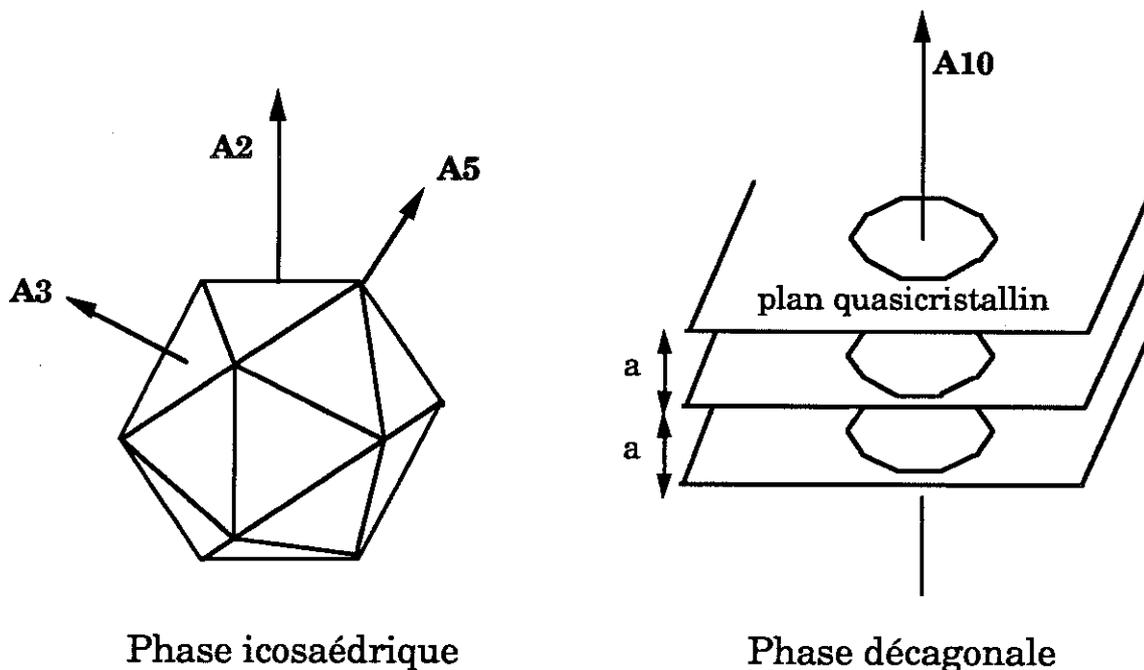


Figure A-1 : symétries des phases icosaédriques et décagonales

La plus grande partie de ces matériaux sont métastables et ne peuvent être obtenus qu'à partir de techniques d'amorphisation : hypertrempe à partir d'un liquide, pulvérisation cathodique, mixage ionique de multicouches... Ils sont alors constitués de très petits grains (de l'ordre du μm) et contiennent d'importants défauts structuraux ainsi que généralement une ou plusieurs phases cristallines parasites. Cependant un certain nombre de phases quasicristallines stables ont également été découvertes. Ces matériaux peuvent alors être obtenus soit par hypertrempe suivi d'un traitement thermique soit à l'aide de techniques de croissances cristallines conventionnelles (tirages, recuits longue durée...) et permettent alors, pour certains, d'obtenir des phases QC pures de grande qualité structurale.

2) Les phases quasicristallines métastables

La grande majorité des QC ont été obtenus par substitution du manganèse par un autre métal de transition pour obtenir un alliage binaire de composition proche de $\text{Al}_{80}\text{MT}_{20}$ (MT = Métal de Transition : Mn, Cr, Fe, Mo, Ni ...). Il est alors possible de substituer une faible proportion d'aluminium par du silicium ou du germanium et d'associer différents métaux de transition pour obtenir des alliages ternaires ou même quaternaires. Notons qu'il est possible d'obtenir à la fois des phases icosaédriques et décagonales selon la composition nominale de l'alliage AlMn . Ces deux phases sont très proches au niveau de leur structure et on passe d'une structure à l'autre lorsque l'on augmente le pourcentage de manganèse.

Il a également été remarqué depuis très longtemps que les amas de configuration icosaédrique sont énergétiquement plus stables que les autres géométries. Ceux-ci sont alors souvent présents dans les liquides et les amorphes métalliques. Il existe également des phases cristallines qui contiennent de nombreux polyèdres de symétrie icosaédrique ; ces phases sont appelées phases de Frank et Kasper. L'exemple typique en est

l'alliage $(Al,Zn)_{49}Mg_{32}$ dont la maille élémentaire contient 162 atomes dont 98 (61%) ont une coordinence icosaédrique [7]. Les techniques d'hypertrempe permettent de conserver dans l'état solide ces configurations icosaédriques présentes dans le liquide et une phase icosaédrique a alors été obtenue dans l'alliage $Al_{49}Mg_{32}$ [8]. Bien que toutes les phases de Frank et Kasper ne permettent pas d'obtenir des QC, celles-ci ont permis de découvrir de nouvelles phases QC dans les alliages $AlMgCu$, $AlMgZn$, $AlLiAu...$ [8,9] ainsi que dans certains composés du type MT-MT ($NiTi$, VNi , $FeCu...$) [8,10].

3) Les phases quasicristallines stables

Les alliages de Frank et Kasper permirent également de découvrir en 1986 des phases quasicristallines thermodynamiquement stables dans les alliages Al_6Li_3Cu [11] et $GaMg_2Zn_3$ [10]. La phase icosaédrique est donc dans ce cas une phase du diagramme d'équilibre de l'alliage. Cependant ces alliages présentaient encore des défauts structuraux et ce bien que des monograins de taille macroscopique aient pu être élaborés par solidification lente dans le système $AlLiCu$. On pensa alors que ces défauts constituaient un caractère intrinsèque de la structure quasicristalline jusqu'à la découverte, l'année suivante, d'une nouvelle phase quasicristalline stable dans le système $AlCuMT$ ($MT = Fe, Ru, Os$) [12]. Cette phase permettra en effet d'obtenir ultérieurement, dans un domaine de composition proche de $Al_{63}Cu_{25}MT_{12}$ ($MT=Fe, Ru, Os$), les premiers quasicristaux de très grande qualité structurale [13,14] (raies de diffraction X très étroites). Ces systèmes sont donc particulièrement intéressants pour l'étude des propriétés physiques de la structure QC, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés plus particulièrement, dans cette thèse, au système $AlCuFe$. Notons que les alliages $AlCuMT$ ($MT = V, Cr, Mn$) permettent également d'obtenir des phases quasicristallines mais qui sont métastables.

Une dernière phase icosaédrique stable a été découverte en 1990 dans le système AlPdMT (MT = Mn, Re) [15]. Cet alliage permet d'obtenir des phases pures de bonne qualité structurale même après hypertrempe alors que dans le cas de AlCuFe nous verrons qu'un recuit est toujours nécessaire pour éliminer les défauts et les phases parasites que l'on précipite lors de l'hypertrempe (voir paragraphe B-III). En plus de sa grande qualité structurale cet alliage semble également présenter un très bon ordre chimique. Notons enfin qu'il permet d'obtenir (à des compositions différentes) à la fois une phase icosaédrique et une phase décagonale stables [16]. D'autres phases décagonales stables ont également été obtenues dans les alliages AlCuCo, AlCoNi et AlPdFe [17]. Les alliages AlCuCo et AlCoNi permirent en particulier d'obtenir des monograins de taille millimétrique qui se présentent alors sous la forme de bâtonnet allongés le long de l'axe 10.

II- L'ORDRE QUASICRISTALLIN

Les premiers essais d'interprétation de la microstructure quasicristalline furent basés sur des modèles cristallins. En effet, une première possibilité consistait à décrire cette structure à partir de petits domaines cristallins désorientés de $2\pi/5$ les uns par rapport aux autres (maclage). Toutefois dans le cas du maclage on devrait retrouver la symétrie cristalline de chaque domaine en focalisant le faisceau d'électrons d'un microscope électronique sur une très petite surface, Schechtman et coll. [1] montrèrent au contraire que l'on conservait la symétrie icosaédrique même à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Pauling proposa alors de décrire cette structure à partir d'un cristal de très grande maille (820 atomes dans le cas de AlMn) [18]. Dans ce cas les clichés de diffraction reflèteraient schématiquement la structure du motif icosaédrique et non plus celle du réseau cristallin. Cette maille n'a cependant jamais pu être observée en microscopie électronique à haute résolution.

Nous allons montrer dans le paragraphe suivant que la microstructure quasipériodique peut être décrite à partir du concept de quasipériodicité. D'autres théories basées notamment sur la notion de pavage aléatoire ont été développées et seront évoquées brièvement dans la partie consacrée aux défauts.

1) Modélisation structurale

La façon la plus simple de définir mathématiquement une fonction quasipériodique est d'associer deux fonctions périodiques de périodes incommensurables entre elles ($\sin(x) + \sin(\pi x)$ par exemple). On peut également construire une répartition quasipériodique de deux segments de longueurs différentes L et C. Une de ces séquences, appelée suite de Fibonacci peut être définie de façon récurrente par les lois :

$C \rightarrow CL$ et $L \rightarrow C$:

- (i) C
- (ii) CL
- (iii) CLC
- (iv) CLCCL
- (v) CLCCLCLC

La suite infinie ainsi obtenue n'est bien sur pas aléatoire puisqu'elle est décrite par un algorithme mathématique, et on obtient donc une structure ordonnée à longue distance qui n'est pas périodique. Lorsque le rapport des longueurs est incommensurable, la suite quasipériodique peut être construite à partir de deux suites périodiques de périodes respectives L et C. Le principe de cette construction a été représenté sur la figure A-2 dans le cas de la suite de Fibonacci pour laquelle $L/C = \tau = (1 + \sqrt{5})/2$.

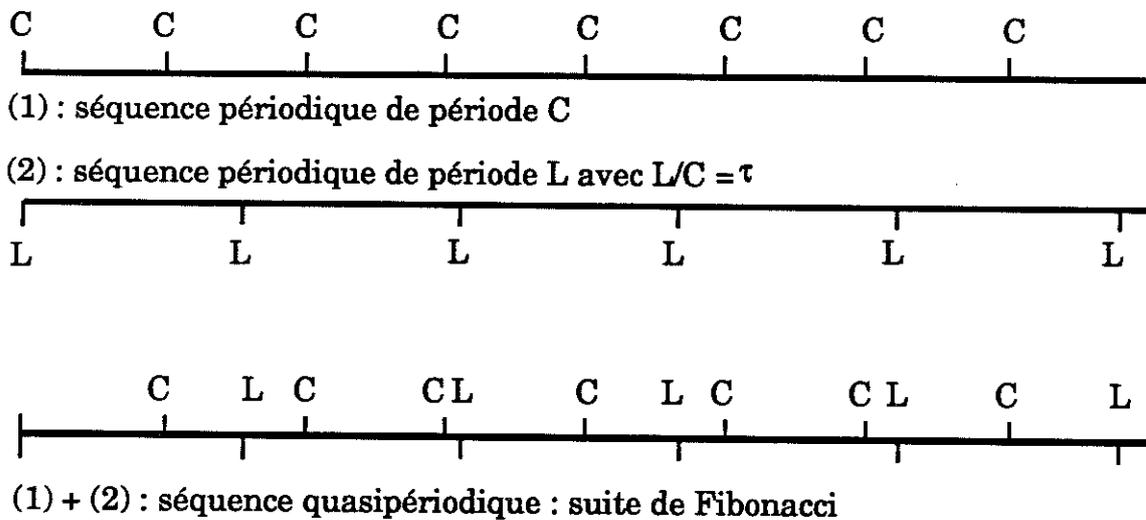


Figure A-2 : principe de la construction d'une suite quasicristalline

Différents auteurs [19] ont montré qu'un système quasipériodique à 3D pouvait être obtenu en projetant une partie d'un espace périodique de dimension supérieure à 3 dans l'espace réel (méthode de coupe et projection). Cette technique est illustrée sur la figure A-3 dans le cas d'un QC à une dimension. Le réseau périodique associé à ce QC est un réseau carré de dimension 2. La coupe est définie en translatant la maille

élémentaire (K) le long d'une droite (D) de pente $\text{tg}(\varphi)$ de valeur irrationnelle. Tous les points contenus dans cette bande sont projetés sur la droite (D) perpendiculairement à celle-ci. On retrouve ainsi une succession de segments de longueur L et C répartis de façon quasipériodique (le rapport $L/C (= \text{tg}(\varphi))$ est irrationnel). On retrouve ainsi la suite de Fibonacci en choisissant pour pente de la droite (D) le nombre d'or τ . Si on choisit maintenant une droite de pente rationnelle on retrouve un système cristallin. Ce cristal présente un ordre local identique à celui du quasicristal lorsque cette pente est très voisine du nombre irrationnel permettant de construire le quasicristal. Ce cristal appelé *approximant* de la structure quasicristalline. Dans le cas de l'alliage AlCuFe, nous verrons qu'il est possible d'obtenir un approximant dont la maille contient plus de 600 atomes et qui présente alors des environnements locaux identiques à ceux du quasicristal sur plusieurs dizaines d'Ångström.

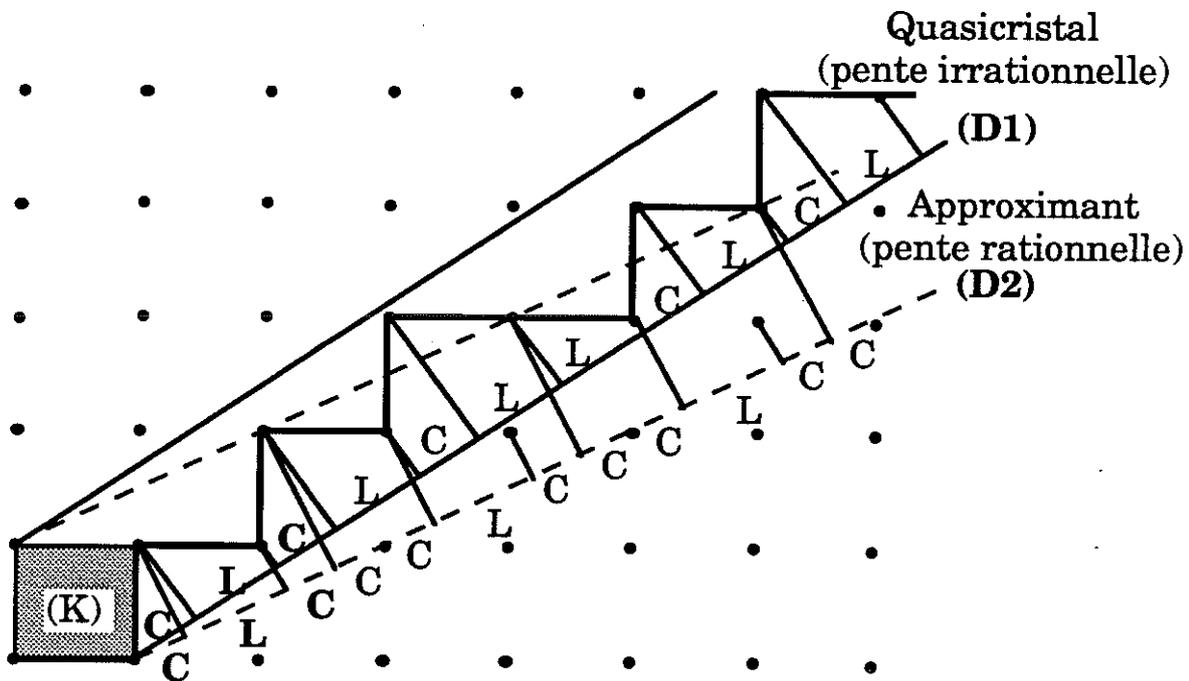


Figure A-3 : principe de la méthode de coupe et projection :
 en trait plein : (D1) pente irrationnelle, en trait pointillé : (D2) pente
 rationnelle. La série C L C est commune aux deux systèmes

Ces approximants sont très intéressants du point de vue expérimental car ils permettent en principe de distinguer les propriétés liées à l'ordre local (très proche dans les deux systèmes sur plusieurs dizaines Å) de celles liées à l'ordre à longue portée (quasicristallin ou périodique). Nous présenterons au paragraphe C-VI des premières mesures comparatives des propriétés électroniques des quasicristaux et de leurs approximants. Ceux-ci sont également intéressants du point de vue théorique car, étant périodiques, ils permettent d'effectuer des calculs *ab initio* de structure électronique [20].

A l'aide de la méthode de coupe et projection on peut également construire les pavages quasipériodiques à 2 et 3 dimensions en partant d'espaces de dimensions 5 et 6. La décoration du réseau à 6D permettra alors de définir les positions et la nature des atomes dans l'espace réel. Notons toutefois que cet espace à 6D n'est pas décoré par des points mais des volumes à 3D contenus dans l'espace de projection (espace perpendiculaire). La difficulté réside alors dans la définition de ces différents volumes de façon à obtenir une bonne densité de points dans l'espace réel .

A 2 dimensions, cette méthode permet notamment de générer les pavages qui avaient été découverts par Penrose dès 1972. Comme dans le cas des suites quasipériodiques ces pavages ne s'obtiennent pas à partir d'une tuile élémentaire comme pour les cristaux mais de deux : deux losanges dont les angles sont respectivement $\pi/5$ et $4\pi/5$ pour le premier et $2\pi/5$ et $3\pi/5$ pour le second (figure A-4). Dans ces pavages tous les losanges pointent selon les mêmes cinq axes conférant ainsi à la figure un ordre orientationnel à longue distance (figure A-4). Par contre les environnements autour de chaque point sont tous différents et il n'y a pas de périodicité en translation. Notons toutefois qu'un environnement local particulier se retrouve de façon uniforme une infinité de fois dans le réseau (Théorème de Conway) et que ce pavage présente des propriétés d'autosimilarité par inflation ou déflation du nombre d'or $\tau = 2\cos(\pi/5)$ (on retrouve le même pavage à toute échelle). Une des conséquences de cette propriété est que le spectre de densité d'états sera lui aussi de type fractal. Enfin il faut remarquer que la structure réelle des QC ne peut pas être

décrite directement à l'aide de ces pavages en plaçant un atome en chaque noeud du réseau car ceux-ci présentent certaines distances interatomiques très courtes ainsi que des nombres de coordinence très différentes d'un site à un autre (compris entre 3 et 10!). Par contre il serait possible d'affecter à chaque noeud un amas d'atomes particulier. Guyot et coll. [21] ont ainsi proposé un modèle de décoration du pavage de Penrose à 3D à partir de motifs icosaédriques pour décrire la structure de la phase $i\text{-AlMnSi}$.

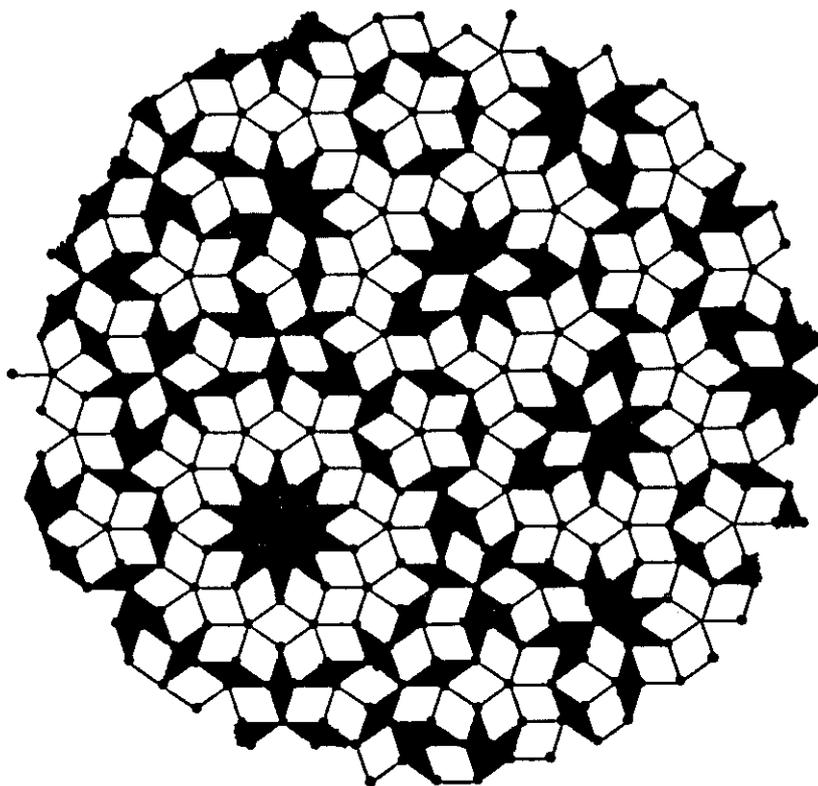


Figure A-4 : pavage de Penrose

2) Défauts : phonons, phasons et dislocations

La réalisation d'un pavage de type Penrose fait intervenir des règles de construction très strictes ("matching rules") qui permettent notamment d'assurer la propriété d'autosimilarité du réseau. Pour décrire la structure réelle des alliages quasicristallins il faut alors également tenir compte de différents défauts topologiques et chimiques qui peuvent être classés schématiquement dans cinq catégories [22] :

(i) Les *phonons* correspondent, tout comme dans les cristaux classiques, à des vibrations élastiques du réseau.

(ii) Les *phasons* correspondent à des réarrangements locaux des différents losanges selon le principe de la figure A-5. On peut alors imaginer qu'il puisse exister un pavage pour lequel les losanges seraient disposés sans règle particulière mais en s'assurant toutefois qu'ils soient tous jointifs ; ce pavage est appelé *pavage aléatoire*. Notons enfin qu'il pourrait exister à haute température des réarrangements collectifs d'atomes de type phasonique [23].

(iii) Des erreurs d'empilement des différentes tuiles peuvent également faire apparaître des *dislocations* pouvant s'étendre sur des distances plus ou moins grandes.

(iv) Si l'on garde comme seule condition l'orientation des différents losanges selon les mêmes 5 axes mais sans condition de positionnement on obtient un assemblage appelé *verre icosaédrique*.

(v) Il faut enfin ajouter à ces défauts topologiques l'éventuelle présence de lacunes et de *désordre chimique*.

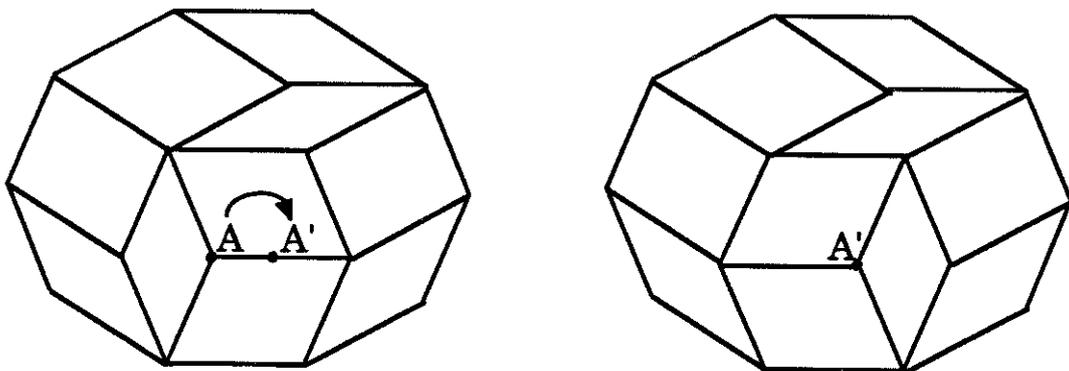


Figure A- 5 : phason

La figure A-6 présente à titre d'exemple trois différents types de pavages : le pavage de Penrose "parfait", le pavage aléatoire et le pavage présentant une dislocation (extrait de la référence [24]).

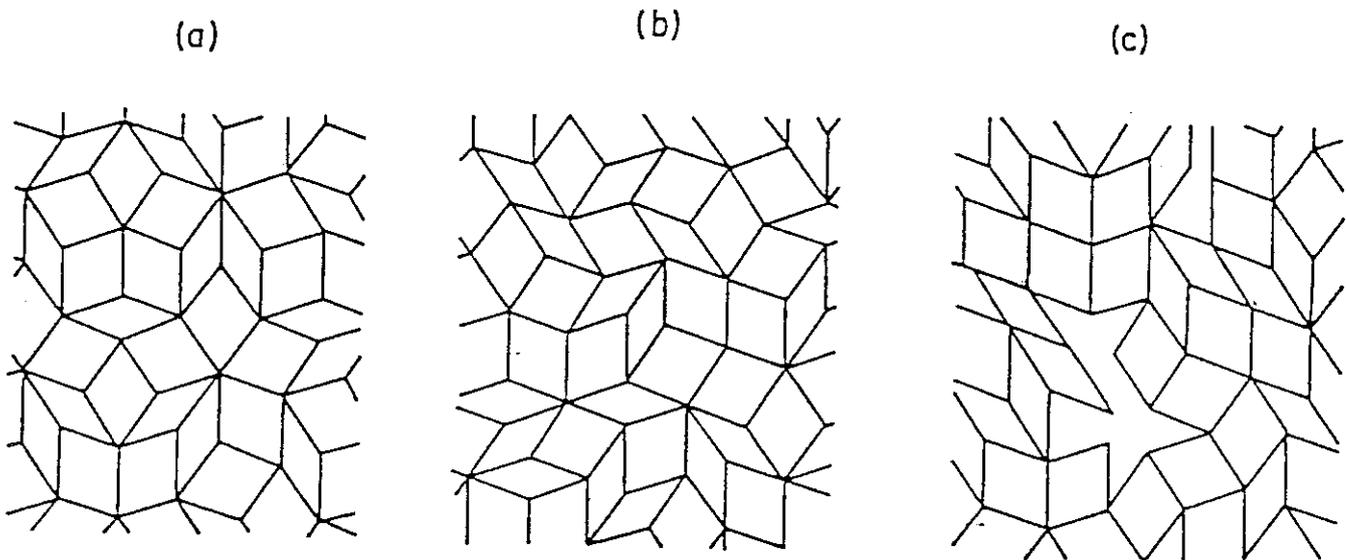


Figure A-6 : les différents types de pavages : (a) pavage de Penrose, (b) pavage aléatoire, (c) pavage avec dislocation.

Une analyse précise de l'allure des pics de diffraction (rayons X, neutrons, électrons) et l'évolution de la largeur de ces raies avec le vecteur q permet de déterminer la nature des différents défauts topologiques présents dans l'échantillon (phonons, phasons, dislocations). De même une observation de l'échantillon en microscopie haute résolution ainsi que des mesures d'annihilation de positrons permettent de quantifier le nombre de lacunes et de dislocations. Enfin les mesures d'intensité des raies de diffraction et la microscopie électronique permettent d'évaluer l'importance du désordre chimique. Ces différentes mesures ont montré l'importance du désordre à la fois topologique et chimique dans les alliages QC hypereffusés. Par contre différents auteurs [13,14] ont souligné la très grande qualité structurale des alliages AlCuFe, AlCuRu recuits pour lesquels les largeurs des raies de diffraction sont très proches de la limite de résolution du rayonnement

synchrotron correspondant à des longueurs de cohérence de l'ordre de $\sim 3000 \text{ \AA}$. De plus ces largueurs de raies ne présentent alors aucune dépendance avec le vecteur q , ce qui indique que ces alliages ne contiennent *ni phonon, ni phason, ni dislocation* sur des distances pouvant atteindre 3000 \AA . Notons que la qualité de la structure quasicristalline du système AlCuFe dépend fortement de la température et de la composition nominale de l'alliage. Cet effet sera discuté plus en détail au paragraphe B-II.

Par contre, on peut se demander pourquoi ces défauts n'ont jamais pu être totalement éliminés dans les alliages AlLiCu et GaMgZn et pourquoi l'alliage AlPdMn présente lui au contraire une bonne qualité structurale même à l'état brut de trempe. Les processus de croissance et d'élimination des défauts structuraux n'ont pas encore eu, à ma connaissance, d'explication convainquante.

III- SYSTEMES D'INDEXATION DES QUASICRISTAUX

Les clichés de diffraction électronique des QC présentant des taches ponctuelles, ceux-ci peuvent être décrits comme des sommes de fonctions périodiques. En effet, les transformées de Fourier (TF) de ces sommes sont des sommes de TF discrètes et sont donc également discrètes. Toutefois ces clichés de diffraction ne pourront pas être indexés à l'aide du système d'indexation classique des cristaux qui reflètent directement la périodicité du système. Deux systèmes d'indexation ont alors été développés dans le cadre des quasicristaux.

Dans la représentation de Cahn et coll. [25] les axes de symétrie sont exprimés par rapport à un repère orthonormé selon trois axes 2 de l'icosaèdre (repère XYZ de la figure A-7a). Ainsi les axes 5 auront pour composante $(1, \tau, 0)$ (et permutations circulaires), les axes 2 $(1, 0, 0)$ et $(\tau, \tau-1, 1)$ et les axes 3 $(1, 1, 1)$ et $(1+\tau, 1, 0)$. De façon générale tous les axes pourront s'écrire de la forme $(h+h'\tau, k+k'\tau, l+l'\tau)$ soit sous forme condensée $(h/h', k/k', l/l')$. 6 nombres entiers sont donc nécessaires pour indexer ces systèmes. Bancel et coll. [26] et Elser et coll. [27] ont choisi au contraire d'utiliser le système d'indexation faisant intervenir les 6 axes 5 de l'icosaèdre (axes C_i de la figure A-7b). Tous les axes de symétrie sont des combinaisons linéaires de ces six axes 5 et peuvent donc s'indexer de la façon suivante : $(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6)$ où les n_i sont des entiers. Ces deux systèmes sont reliés par les relations de changement de base suivantes :

$$h = n_1 - n_4, \quad h' = n_2 + n_5, \quad k = n_3 - n_6, \quad k' = n_1 + n_4, \quad l = n_2 - n_5, \quad l' = n_3 + n_6.$$

Nous avons vu que la méthode de coupe et projection qui permet de générer les structures quasicristallines fait intervenir l'espace réel (noté $E_{//}$) et un espace de projection qui lui est perpendiculaire (noté E_{\perp}). On peut alors définir les espaces réciproques associées à $E_{//}$ et E_{\perp} et on notera $q_{//}$ et q_{\perp} les vecteurs d'ondes de ces deux espaces réciproques. On peut montrer que les normes de $q_{//}$ et q_{\perp} peuvent s'écrire :

$$|q_{//}| = \alpha/A \sqrt{(N+M\tau)} \quad \text{et} \quad |q_{\perp}| = \alpha/A \sqrt{(\tau(\tau N-M))}$$

où $\alpha = 1/\sqrt{2(2+\tau)}$, A est le paramètre du réseau et N et M sont deux entiers définis par les relations suivantes :

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

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

On peut montrer qu'il existe une *relation univoque* entre N,M [25] et les indices h,h',k,k',l,l'; on peut donc également indexer la structure quasicristalline à l'aide de ces deux indices N/M. C'est ce système d'indexation qui sera utilisé dans la suite.

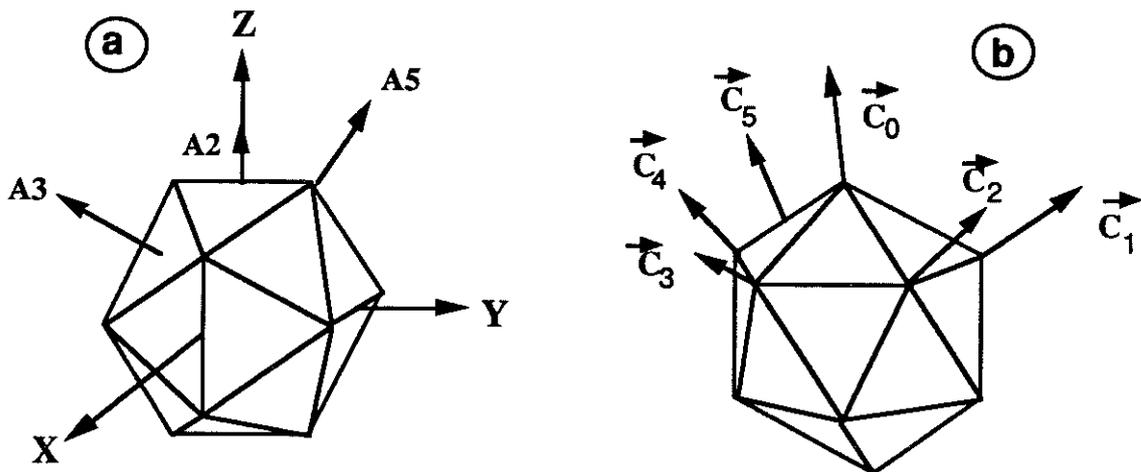


Figure A-7 : systèmes d'indexation des phases icosaédriques

Les différentes structures quasicristallines peuvent être classées dans trois catégories selon le centrage du réseau périodique de l'espace de dimension 6 : réseau cubique simple (P), réseau cubique faces centrées (F) ou réseau cubique centré (I). Il existera alors des règles d'extinction de raies particulières liées à ces trois réseaux qui fixent notamment la parité des nombres N et M. A l'exception de l'alliage $Al_{86}Mn_{14}$ (répertorié

comme réseau "I") tous les QC découverts avant le système AlCuMT (MT = Fe, Ru, Os) pouvaient être indexés dans le système "P". Ebalard et Spaepen [28] ont montré que l'alliage AlCuFe pouvait quant à lui être indexé dans le système "F" qui est caractérisé par la présence d'indices N impairs. Notons que la phase icosaédrique AlPdMn découverte récemment [15] peut également être indexée dans le système "F" qui permet donc de décrire tous les alliages de bonne qualité découverts jusqu'à présent. Nous verrons que dans le cas de AlCuFe l'élimination des défauts structuraux s'accompagne d'un réarrangement chimique des éléments en deux sous réseaux qui permettent de définir un réseau faces centrées (paragraphe B-IV-2). Ce réseau "F" est alors caractéristique d'un bon ordre chimique. Toutefois comme nous ne disposons pas actuellement de système quasicristallin permettant d'obtenir à la fois des structures "F" et "P" (ou même "I") de bonne qualité topologique et chimique il est difficile de déterminer le rôle de la structure (P, F ou I) sur les propriétés électroniques.

IV- STABILITE DES QUASICRISTAUX

La découverte des premiers QC stables souleva un nouveau problème qui consistait à expliquer l'origine de leur stabilité. Comment une structure aussi complexe pouvait-elle appartenir au diagramme de phases ? Pourquoi la substitution du fer par un autre métal de transition dans AlCuFe rendait-elle cet alliage métastable ? Nous verrons dans cette partie que les phases quasicristallines peuvent être décrites comme des alliages de Hume-Rothery dans lesquels la stabilité thermique est liée à une minimisation de l'énergie de bande du système. Toutefois en décrivant les systèmes quasipériodiques à partir d'un modèle de pavage aléatoire, on peut montrer que ceux-ci présenteraient alors une très forte entropie qui pourrait contribuer à la stabilisation de cette structure. Minimum d'énergie ou maximum d'entropie, l'origine de la stabilité des structures quasicristalline reste très controversée.

1) Alliages de Hume-Rothery

De façon générale une structure cristallographique stable correspond à un minimum de son énergie libre $F = U - TS$. Dans le cas des cristaux, cette condition se limite généralement à une minimisation de l'énergie interne U . Les facteurs déterminant cette énergie sont alors essentiellement :

- (i) la différence d'électronégativité des constituants,
- (ii) le rapport de leurs rayons atomiques et
- (iii) la structure électronique de l'alliage.

Les deux premiers facteurs ne jouent un rôle important que si les différences de rayons atomiques et d'électronégativité sont importantes et Hume-Rothery [29] remarqua que de nombreux alliages métalliques se formaient pour une valeur particulière du nombre d'électron par atome (e/a) de l'ordre de 2 correspondant à un minimum de leur énergie de bande. Tout d'abord appliqué aux alliages ne contenant que des métaux

simples ce critère a été généralisé aux alliages contenant des métaux de transition [30,31]. Toutefois dans ce cas, il est délicat de déterminer le nombre exact des électrons sp du système (transfert de charge vers la bande d , électrons sp du métal de transition...). Le calcul de e/a tenait alors compte de la notion de valence négative pour les métaux de transition introduite par Pauling [32]. En effet, en se basant sur des critères de magnétisme Pauling montra que plus de la moitié des orbitales d (2.56 sur 5) servent à la cohésion du matériau par hybridation avec les orbitales $4s$ et $4p$. Les 2.44 orbitales d restantes sont au contraire occupées par des électrons non appariés (orbitales de coeur) et sont donc responsables du ferromagnétisme ou du paramagnétisme des métaux de transition. Dans ce modèle il existe donc des orbitales de coeur vacantes pour les éléments de transition Cr, Mn, Fe Co et Ni qui permettent de définir une valence négative pour ces éléments (nombre d'orbitales vacantes) :

élément	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
valence	-4.66	-3.66	-2.66	-1.71	-0.61

Dans le cas des alliages Al_9Co_2 et Al_3Ni , ce nombre d'électrons par atome est : $e/a \sim 2.13$ pour Al_9Co_2 et $e/a \sim 2.09$ pour Al_3Ni . Raynor et Waldron [33] montrèrent alors que la surface de Fermi de ces alliages est très proche d'un nombre important de plans de Bragg. Pour tous ces plans de Bragg, le diamètre $2k_F$ de la surface de Fermi ($k_F = \sqrt[3]{3\pi^2n}$ où n est le nombre d'électrons par cm^3) satisfait alors à la condition de diffraction de Bragg $K \sim 2k_F$ (K est le vecteur de diffraction associé aux plans de Bragg considérés). Cette proximité d'un nombre important de plans de Bragg se traduira par une forte diminution de la densité d'états au niveau de Fermi (ouverture de gaps dans un grand nombre de directions de l'espace réciproque - figure A-8). Ce creusement sépare les états liants et antiliants de l'alliage abaissant ainsi son énergie interne (seuls les états liants sont remplis). Notons que cet effet de diffraction des électrons par les plans de Bragg sera d'autant plus important que la composante $|V_K|$ du pseudopotentiel qui caractérise cette interaction sera élevée. C'est le même effet qui détermine la diffraction des rayons X, les vecteurs K correspondant à de fortes valeurs de $|V_K|$ présentent donc des pics de diffraction X intenses.

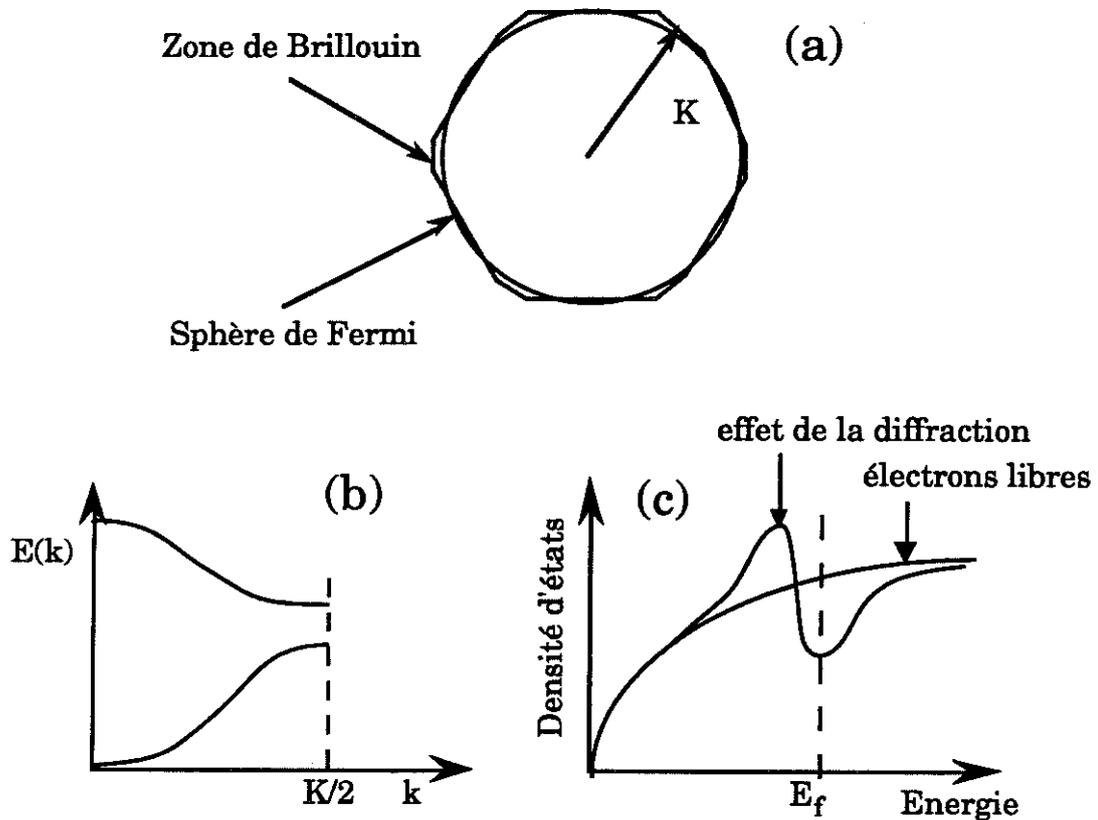


Figure A - 8 :

- (a) proximité de la surface de Fermi et d'une zone de Brillouin
 (b) ouverture d'un gap pour $k = K/2$ (pour une direction particulière)
 (c) creusement de la densité d'états du fait de la diffraction des électrons par les plans de Bragg

2) Quasicristaux comme alliages de Hume-Rothery

La généralisation des idées de Hume-Rothery aux quasicristaux fut réalisée par J.Friedel et F.Denoyer [34] dans le cadre de l'alliage AlLiCu. En effet, les diagrammes de diffraction de poudres des quasicristaux présentant des raies de diffraction intenses, on peut étendre la notion de zones de Brillouin à ces systèmes. On peut en effet construire dans ce cas des "pseudozones" de Brillouin à partir des plans perpendiculaires aux

vecteurs de diffraction K correspondant à ces raies de diffraction intenses. La figure A-9 présente quelques exemples de ces "pseudozones" de Brillouin qui présentent la particularité d'être très sphériques. Toutes ces pseudozones sont caractéristiques de la structure icosaédrique mais nous verrons que seules deux d'entre elles interviennent dans les processus de stabilisation des quasicristaux (la pseudozone notée "A" dans le cas de $AlLiCu$ et $GaMgZn$ et la pseudozone "B" pour $AlCuFe$, $AlCuRu$ et $AlPdMn$). Notons que l'on peut en particulier construire une pseudozone de Brillouin de forme icosaédrique à partir de la raie $(N/M) = (6/9)$.

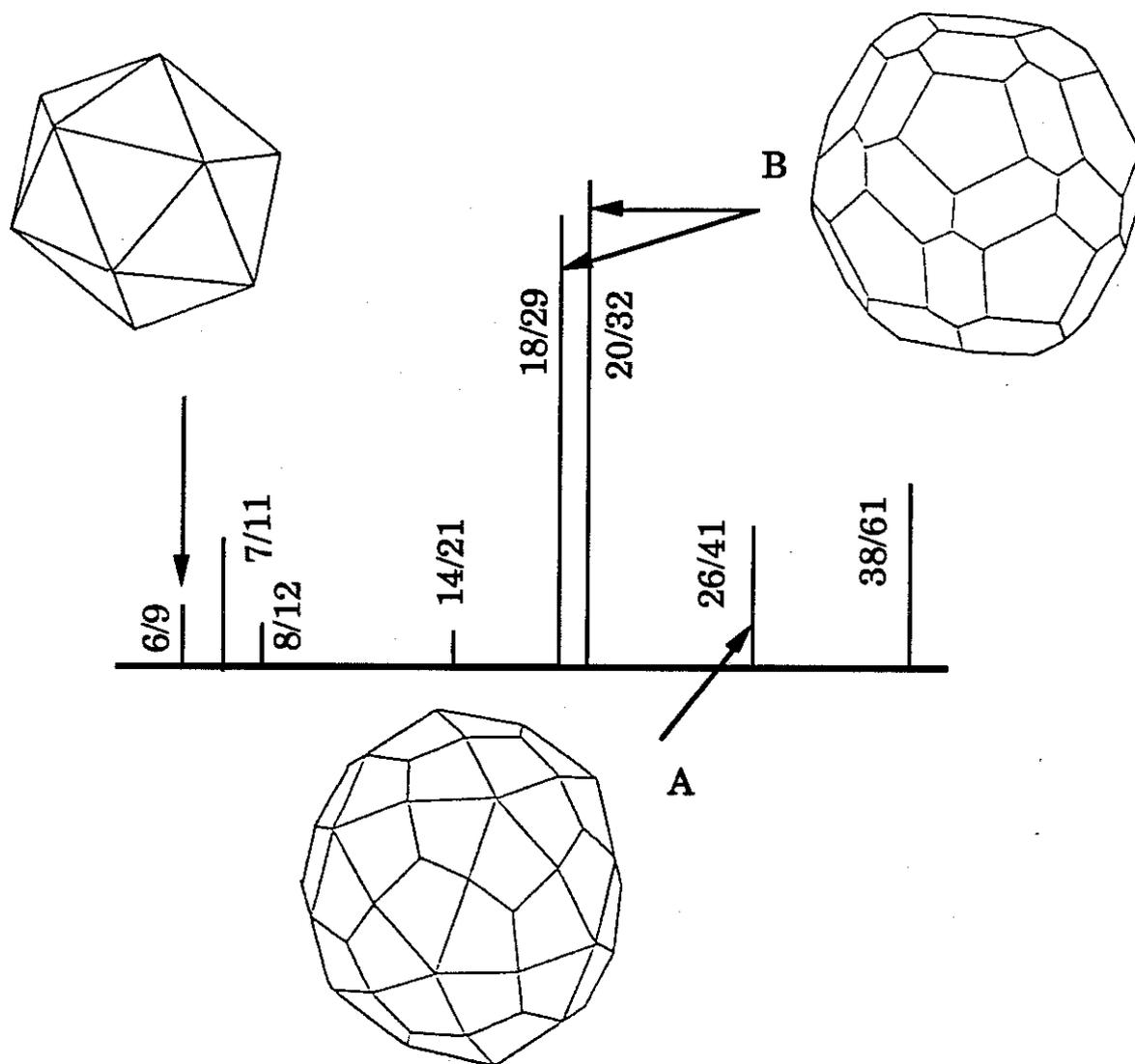


Figure A-9 : les pseudozones de Brillouin des phases icosaédriques

En attribuant des valences classiques à l'aluminium, au lithium et au cuivre de +3, +1, +1 respectivement, Friedel et coll. [34] ont trouvé que le nombre d'électrons par atome du composé $\text{Al}_6\text{Cu}_3\text{Li}$ est ~ 2.2 . A partir de la masse molaire ($M \sim 36 \text{ g/mol}$) et de la densité ($d \sim 3.7 \text{ g/cm}^3$) de cet alliage ils ont alors obtenu une densité électronique $n = e/a \cdot d/M \sim 1.36 \cdot 10^{23} \text{ e/cm}^3$ correspondant à une valeur de $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \sim 0.159 \text{ nm}^{-1}$. La valeur de $2 \cdot k_F \sim 0.318 \text{ nm}^{-1}$ est alors très proche de la valeur du vecteur de diffraction correspondant à la raie (26/41) de la figure A-9 ($K \sim 0.315 \text{ nm}^{-1}$).

Ce composé satisfait donc au critère de Hume-Rothery $2k_F \sim K$. De plus dans ce cas l'effet d'interaction entre la surface de Fermi et cette pseudozone de Brillouin sera particulièrement important du fait de la très grande sphéricité de la pseudozone de Brillouin (pseudozone "A", figure A-9 - multiplicité 60) et de la forte intensité de la raie de diffraction (26/41) dans cet alliage. Enfin, Rabe et coll. [35] ont montré que les différences de rayons atomiques et d'électronégativités sont très faibles dans le cas des quasicristaux stables ce qui confirme bien que c'est là encore l'énergie de bande qui sera déterminante pour la stabilité de ces alliages.

De même on peut estimer le nombre d'électrons par atome correspondant aux alliages AlCuFe de compositions proches de $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ en utilisant des valences respectives pour l'aluminium, le cuivre et le fer de +3, +1, -2.66 (selon le modèle proposé par Pauling [32]). On trouve $e/a \sim 1.792$, puis $n \sim 1.19 \cdot 10^{23} \text{ e/cm}^3$ ($d = 4.40 \text{ g/cm}^3$ $M = 39.7 \text{ g/mol}$) et $2 \cdot k_F \sim 0.304 \text{ nm}^{-1}$. Dans ce cas, la pseudozone "intéressante" est définie à partir des raies de diffraction intenses $(N/M) = (18/29)$ et $(20/32)$ et est constituée de 12 pentagones et 30 hexagones irréguliers (pseudozone "B", figure A-9). Les deux valeurs k_1 et k_2 correspondant à ces raies de diffraction sont respectivement $k_1 = 0.298 \text{ nm}^{-1}$ et $k_2 = 0.313 \text{ nm}^{-1}$. En écrivant que le volume correspondant à cette pseudozone $V = 4/3 \pi K^3$ on obtient $k_1 < K = 0.312 \text{ nm}^{-1} \sim k_2$ qui est là encore proche de $2k_F \sim 0.304 \text{ nm}^{-1}$.

Notons toutefois que dans ce calcul le point délicat est la valence attribuée au fer. En effet, dans le cadre de la théorie de Pauling cette valence a été attribuée à un transfert de charge de la bande de conduction

vers la bande d. Hume-Rothery et Coles [31] ainsi que Friedel [34] ont noté qu'un transfert de charge de cette importance paraissait peu probable. De plus, des mesures expérimentales de ces transferts de charge ont montré que ceux-ci étaient généralement inférieurs à un électron [36].

J.Friedel [34,37] a, au contraire, attribué cette valence négative au fait qu'en présence de métal de transition le minimum d'énergie stabilisant la structure n'est pas obtenu exactement pour $K = 2k_F$ mais pour $2k_F$ légèrement supérieur à K (du fait des effets d'hybridation sp-d). Cet excédent électronique par rapport à la valeur classique est alors équivalent à une valence négative fictive pour le métal de transition.

Par ailleurs, Trambly et coll. [38] ont également montré qu'en présence d'une diffraction par des plans de Bragg, l'hybridation sp-d peut augmenter le nombre d'états de conduction sous le niveau de Fermi, ce qui est équivalent à une valence négative pour le métal de transition. On obtient dans ce modèle une valence négative du fer de l'ordre de -2 (en tenant compte des électrons sp apportés par le métal de transition) correspondant à une valeur de $2k_F \sim 0.309 \text{ nm}^{-1}$ qui est également très proche de $K = 0.312 \text{ nm}^{-1}$.

Inoue et coll. [39] ont montré que le critère de Hume-Rothery pouvait également être appliqué aux phases décagonales stables AlCuCo et AlCoNi ainsi qu'à la phase icosaédrique AlPdMn. Cependant dans ce cas le calcul de e/a est rendu plus délicat par la présence de deux métaux de transition (Pd,Mn).

Les quasicristaux pourraient donc être stabilisés par cet effet d'interaction entre une pseudozone de Brillouin et la surface de Fermi. La substitution du fer par un autre métal de transition dans l'alliage AlCuFe modifie alors le nombre d'électron par atome donc le rayon de la surface de Fermi et ne permet plus de satisfaire la relation $K = 2k_F$: est-ce là la raison de la métastabilité de ces alliages ou est-elle due à une plus grande différence de rayon atomique et d'électronégativité dans ces composés ?

3) Rôle de l'entropie

Dans le cadre de la description des quasicristaux à l'aide des pavages aléatoires, Widom et coll. [40] ont proposé un modèle basé sur l'entropie pour expliquer leur stabilité thermique. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie consacrée aux défauts, les phasons permettent d'obtenir une infinité de pavages tous différents. De plus, tous ces pavages sont parfaitement équivalents et ont donc la même énergie. Les pavages aléatoires présentent alors un très grand nombre de configurations énergétiquement équivalentes et pourraient de fait être stabilisés à température non nulle par une forte entropie abaissant leur énergie libre ($F = U - TS$). Mosseri et coll. [41] ont en effet montré récemment (à partir de calculs numériques) que l'entropie de configuration liée à la présence de phasons dans un pavage de type Penrose pouvait être très importante et pourrait donc jouer un rôle important dans la stabilisation de ces phases à hautes températures.

Il est délicat de déterminer l'importance relative de ces deux effets (U ou S) dans la stabilité de la phase quasicristalline, toutefois une détermination exacte de la structure (pavage de Penrose parfait ou pavage aléatoire) permettrait sans doute de préciser le rôle de l'entropie. On peut noter en particulier que dans le cas de l'alliage AlCuFe, pour certaines compositions la phase quasicristalline n'est stable qu'à haute température et se transforme en une phase cristalline approximante en dessous de $\sim 600^\circ\text{C}$. Cette stabilité à haute température indique que le terme d'entropie pourrait dans ce cas jouer un rôle important dans la stabilité de cet alliage. Par contre, pour d'autres compositions il est possible d'obtenir de la phase icosaédrique "parfaite" même à température ambiante et celle-ci serait alors plutôt stabilisée par une minimisation de son énergie interne.

V. PROPRIETES ELECTRONIQUES DES QUASICRISTAUX

Si l'étude des propriétés cristallographiques des quasicristaux a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques, l'étude de leur propriétés électroniques reste plus limitée. Du point de vue théorique, la détermination de la structure électronique devrait notamment permettre de répondre aux deux questions suivantes : quelle est la nature des états aux niveau de Fermi (étendus ou localisés) et quelle en est la densité ? Du point de vue expérimentale les premières études ont été réalisées sur les alliages métastable AlMn et AlMgZn. Cependant il était dans ce cas difficile de déterminer le rôle exact de la structure quasicristalline du fait de l'importance des défauts structuraux dans ces alliages. Nous verrons que la découverte des alliages stables AlCuMT (MT=Fe, Ru) puis AlPdMn qui permettent d'obtenir des phases quasicristallines de grande qualité structurale permirent de faire des premières mesures électroniques caractéristiques de cette microstructure particulière.

1) Calculs théoriques

Un résumé de l'ensemble des travaux théoriques effectués sur les systèmes quasipériodiques a été publié dans la référence 42. Des calculs exacts ont en particulier pu être effectués sur des suites de Fibonacci (QC à 1 dimension). Ces calculs font apparaître une structure électronique selfsimilaire comprenant une infinité de gaps. Les états électroniques correspondants peuvent alors être étendus, localisés ou même critiques (la décroissance de la fonction d'onde de ces états est du type $r^{-\alpha}$ et non $\exp(-\alpha r)$). Ce comportement particulier peut être attribué à la compétition entre des effets de localisation et de délocalisation liés respectivement à l'absence de périodicité et à la selfsimilarité du réseau et/ou à la présence d'environnements locaux identiques dans le réseau (Th. de Conway). Des calculs numériques effectués, à partir de modèles de liaisons fortes, sur

des systèmes comprenant plusieurs milliers d'atomes ont montré qu'il existait également des états critiques dans les QC à 2D [43] et 3D [44]. Rappelons toutefois que ces calculs théoriques ont été effectués sur des systèmes modèles qui ne tiennent notamment pas compte du caractère chimique des différents constituants qui pourrait être déterminant pour la nature de la fonction d'onde (étendue ou localisée)

Des calculs *ab initio* de structure électronique ont été effectués sur des approximants cristallins des systèmes AlMn(Si), AlFe, AlLiCu. *Ces calculs font apparaître un fort creusement de la densité d'états au niveau de Fermi (pseudogap)* [20] en accord avec les mesures expérimentales de la densité d'états effectuées dans le système AlLiCu [45]. Des calculs sont actuellement en cours au laboratoire afin de déterminer le rôle des métaux de transition qui pourraient notamment participer au creusement de la densité d'états du fait de l'hybridation de la bande de conduction par la bande d.

L'étude des propriétés de transport n'a fait l'objet que de peu de travaux théoriques. Sokolof [46] et Kitaev [47] ont obtenu par exemple à 3 dimensions des résultats contradictoires puisqu'ils prédisent respectivement des conductivités finies (à partir d'un modèle de perturbation) ou nulles (à partir d'un modèle de diffusion par un potentiel quasipériodique). Si la question reste donc ouverte du point de vue théorique nous verrons que les mesures expérimentales permettent d'apporter des premiers éléments de réponse.

2) Mesures expérimentales

Les études expérimentales peuvent être classées schématiquement en deux groupes selon la stabilité thermique de l'alliage (alliages stables ou alliages métastables).

Les propriétés électroniques des alliages métastables (AlMgZn, PdUSi, AlMn) sont très semblables à celles généralement observées dans

les amorphes métalliques [48, 49]. Cette similitude est certainement due à la présence d'importants défauts structuraux dans ces échantillons qui ne peuvent être obtenus que par des techniques d'amorphisation (hypertrempe, pulvérisation...). Ces échantillons présentent en particulier des résistivités l'ordre de quelques centaines de $\mu\Omega\text{cm}$.

L'étude des propriétés électroniques et magnétiques des phases icosaédriques et décagonales du système AlMn a fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire [50,2]. Des comportements magnétiques particuliers ont ainsi pu être mis en évidence : présence de deux types de manganèse (l'un magnétique en minorité et l'autre non magnétique), transition verre de spin à basse température [51], fort effet Hall anormal dans la phase décagonale... [2]. Notons enfin que la densité d'états au niveau de Fermi de ces alliages est importante en accord avec la théorie d'états liés virtuels de Friedel-Anderson.

Wagner et coll. [52] ont observé dans les alliages ne contenant que des électrons sp (AlMgZn et GaMgZn), des anomalies sur l'effet Hall, la chaleur spécifique et le pouvoir thermoélectrique qui peuvent être liées aux condition de diffractions des électrons par les plans de Bragg développées dans la partie consacrée à la stabilité de la structure quasicristalline. En effet, ces alliages peuvent être obtenus dans un domaine de composition relativement large et pour deux valeurs particulières de cette composition le nombre d'électrons par atome permet de définir une surface de Fermi dont le diamètre est proche d'un pic de diffraction intense ($K \sim 2k_F$). L'interaction entre la surface de Fermi et la pseudozone de Brillouin correspondant à ce pic de diffraction induit une diminution de la densité d'états au niveau de Fermi, du nombre de porteurs et du pouvoir thermoélectrique.

Les premiers alliages stables AlLiCu et GaMgZn présentèrent certains effets précurseurs de ceux qui seront observés dans les systèmes AlCuRu [53] et AlCuFe : valeur de résistivité pouvant atteindre $800 \mu\Omega\text{cm}$, effets d'interférences quantiques [45], forte influence de la qualité structurale sur la résistivité [48]... Nous reviendrons plus précisément sur toutes les propriétés électroniques de l'alliage AlCuFe dont l'étude a fait l'objet de cette thèse. Notons enfin que l'alliage i-AlPdMn, découvert

récemment, est actuellement étudié au laboratoire par P.Lanco. Les premières mesures effectuées sur cet alliage ont conduit à des résultats similaires à ceux observés dans i-AlCuFe.

Pour finir cette partie consacrée aux propriétés électroniques des quasicristaux, signalons que des mesures ont également été effectuées sur les phases décagonales stables AlCuCo et AlCoNi [2, 54]. L'obtention de monograins de taille millimétrique a permis de montrer dans ce cas des premiers effets d'anisotropie entre les propriétés électroniques des plans quasicristallins et celles de la direction périodique [54]. Notons par exemple que Shu-yuan et coll. [54] ont montré que la résistivité des plans quasicristallins était environ 4 fois plus forte que celle de la direction cristalline dans $\text{Al}_{62}\text{Si}_3\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$.

CONCLUSION

Nous avons vu dans ce chapitre que la structure des quasicristaux peut être décrite à partir du modèle de quasipériodicité. Notons toutefois que dans la majorité des cas la décoration atomique de la structure reste encore inconnue.

La structure quasicristalline pourrait alors être stabilisée par un effet d'interaction entre une 'pseudozone de Brillouin' et la sphère de Fermi abaissant l'énergie interne du système. Des effets de stabilisation liés à l'entropie ne peuvent toutefois pas être exclus. De plus, la recherche de nouveaux alliages quasicristallins reste encore totalement empirique et le fait que la majorité de ces alliages soient des bases aluminium reste inexpliqué. De même le rôle du cuivre dans les systèmes AlCuMn n'a pas été déterminé.

Enfin, bien que de nombreux alliages QC aient été découverts, l'étude de leurs propriétés physiques est encore limitée ; ces alliages sont en effet généralement métastables et contiennent d'importants défauts structuraux : leurs propriétés électroniques sont alors proches de celles des amorphes métalliques. La découverte récente d'alliages stables de bonne qualité structurale permet, comme nous le verrons dans cette thèse, d'effectuer des mesures de propriétés électroniques caractéristiques de cette microstructure particulière.

Références

- [1] D.Schechtman, I.Blech, D.Gratias, J.W.Cahn, *Phys. Rev. Lett.* 53, 1951, (1984).
- [2] A.Gozlan, thèse de l'université J.Fourier, LEPES - Grenoble 1991.
- [3] L.Bendersky, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1461, (1985).
- [4] N.Wang, H.S.Chen, K.H.Kuo, *Phys. Rev. Lett.* 59, 1010, (1987).
- [5] I.Ishimasa, H.U.Nissen, Y.Fukano, *Phys. Rev. Lett.* 55, 511, (1985).
- [6] L.X.He, X.Z.Li, Z.Zhang, K.H.Kuo, *Phys. Rev. Lett.* 61, 1116, (1988).
- [7] F.C.Frank, J.S.Kasper, *Acta. Cryst.* 11, 184, (1958), 12, 483, (1959).
- [8] S.Suryanarayana, H.Jones, *Int. J. Rapid Solid.* 3, 253, (1989).
- [9] H.S.Chen, J.C.Philips, P.Villard, A.R.Kortan, A.Inoue, *Phys. Rev. B*, 35, 9326, (1987).
- [10] J.C.Holzer, F.K.Kelton, L.E.Levine, P.C.Gibbons, *Scripta. Met.* 23, 961, (1989); F.K.Kelton, P.C.Gibbons, P.N.Sabe, *Phys. Rev. B*, 38, 7810, (1988).
- [11] P.Saintfort, B.Dubost, *J.Phys. (colloq.)* 47, C3-321, (1986).
- [12] A.P.Tsai, A.Inoue, T.Masumoto, *Jap. J. Appl. Phys.* 26, L1505, (1987).
- [13] Y.Calvayrac, A.quivy, A.Bessière, S.Lefebvre, M.Cornier-Quiquandon, D.Gratias, *J.Phys.* 51, 417, (1990); K.Hiraga, B.P.Zhang, M.Hirakoyaski, A.Inoue *J.Phys. Appl. Phys.* 27, L951, (1988).
- [14] C.A.Guryan, A.I.Goldman, P.W.Stephens, K.Hiraga, T.Masumoto, *Phys. Rev. Lett.* 62, 2409, (1989).
- [15] A.P.Tsai, A.Inoue, Y.Yokoyama, *Mat.Transact. JIM*, 31, 98, (1990).

-
- [16] C.Beeli, H.U. Nissen, J.Robaden, *Phil. Mag. Lett.* 63, 87, 1991.
- [17] Z.Zhang, K.Urban, *Scripta. Met.* 23, 767, (1989); A.P.Tsai, A.Inoue, T.Masumoto, *Mat. Transact. JIM*, 30, 300, (1989); A.P.Tsai, A.Inoue, T.Masumoto, *Phil. Mag. Lett.* 64, 163, (1990).
- [18] L.Pauling, *Phys. Rev. Lett.* 58, 102, (1987).
- [19] M.Duneau, A.Katz, *Phys. Rev. Lett.* 54, 2688, (1985); V.Elser, *Acta. Cryst.* A42, 36, (1986); A.Kalugin, A.Kitaev, L.Levitov, *J.Phys. Lett. (France)* 46, L601, (1985).
- [20] T.Fujiwara, *Phys. Rev. B.* 40, 942, (1989); T.Fujiwara, T.Yokokawa, *Phys. Rev. Lett.* 66, 333, (1991).
- [21] P.Guyot, M.Audier, R.Lequette, *J. Phys. (France)* C3, 405, (1986).
- [22] P.M.Horn, W.Malzfeldt, D.P.DiVincenzo, J.Toner, R.Gambino, *Phys. Rev. Lett.* 57, 1444, (1986); J.E.S.Socolar, T.C.Lubenski, P.J.Steinhardt, *Phys. Rev. B*, 34, 3345, (1986).
- [23] G.Coddens, R.Bellisent, Y.Calvayrac, J.P.Ambroise, *Europhys. Lett.* 16, 271, (1991); D.Gratias, communication privée.
- [24] C.L.Henley, *Comments Condens. Matt. Phys.* 13, 59, (1987).
- [25] J.W.Cahn, D.Scechtman, D.Gratias, *J.Mater. Res.* 1, 13, (1986).
- [26] P.A.Bancel, P.Henley, P.W.Stephens, A.I.Goldman, P.A.Horn, *Phys. Rev. Lett.* 54, 2422, (1985).
- [27] V.Elser, *Phys. Rev. B.* 32, 4892, (1985).
- [28] S.Ebalard, F.Spaepen, *J.Mater. Res.* 4, 39, (1989).
- [29] W.Hume-Rothery, *J.Inst. Met.* 35, 295, (1926).
- [30] G.V.Raynor, *J.Inst.Met.* 70, 507, (1944), G.V.Raynor, *Progr. Metal. Phys.* 1, 1, (1949).

- [31] W.Hume-Rothery, B.R.Coles, *Adv. in Phys.* 3, 149, (1954).
- [32] L.Pauling, *Phys. Rev.* 54, 899, (1938).
- [33] G.V.Raynor, M.B.Waldron, *Phil. Mag.* 40, 198, (1949).
- [34] J.Friedel, *Helv. Phys. Acta*, 61, 538, (1988); J.Friedel, F.Denoyer, *C.R.Acad. Sci. Paris*, 305, 171, (1987).
- [35] K.Rabe, A.R.Kortan, J.C.Philips, P.Villars, *Phys. Rev. B*, 43, 6280, (1991).
- [36] A.Wenger, S.Steinemann, *Helv. Phys. Acta*, 47, 321, (1974).
- [37] J.Friedel, *Phil. Mag. B*, 65, 1125, (1992).
- [38] G.Trambly, D.Mayou, D.Nguyen Mahn, soumis à *Europhys. Lett.*
- [39] A.Inoue, A.P.Tsai, Y.Yokoyama, T.Masumoto, *J. of non Cryst. Solids*, 117, 824, (1990); A.P.Tsai, Y.Yokoyama, A.Inoue, T.Masumoto, *J. Mater. Res.* 6, 12, (1991).
- [40] M.Widom, D.P.Deng, C.L.Henley, *Phys. Rev. Lett.* 63, 310, (1989).
- [41] R.Mosseri, F.Bailly, preprint.
- [42] T.Fujiwara, H.Tsunetsugu, *Quasicrystals the State of the Art*, chapitre 12, édité par D.P.DiVincenzo et P.J.Steinhardt (World Scientific 1991), A.E.Carlson, R.Philips, *Quasicrystals the State of the Art*, chapitre 13, édité par D.P.DiVincenzo et P.J.Steinhardt (World Scientific 1991).
- [43] B.Sutherland, *Phys. Rev. B*, 34, 3904, 1986, H.Tsunetsugu, T.Fujiwara, K.Veda, *Phys. Rev. B*, 43, 8893, (1991).
- [44] K.Niizeki, A.Kamatsu, *J.Phys. Condens. Matter.* 2, 2759, (1990).
- [45] K.Kimura, H.Iwahashi, S.Takeuchi, U.Mizutani, S.Ohashi, G.Itoh, *J.Phys. Soc. Jap.* 58, 2472, (1989).
- [46] J.B.Sokolof, *Phys. Rev. Lett.* 57, 2223, (1986).

-
- [47] A.Kitaev, *Sov. Phys. JETP Lett.* 48, 298, (1988).
- [48] U.Mizutani, Y.Sakabe, T.Matsudo, *J.Phys. Cond. Matter.* 2, 6153, (1990).
- [49] C.Berger, G.Fourcaudot, A.Gozlan, F.Cyrot-Lackmann, J.C.Lasjaunias, 10th General Conference on Condensed Matter EPS (Lisbonne 1990), *Physica Scripta*, T35, 90, (1991).
- [50] C.Berger, thèse de l'université J.Fourier, LEPES - Grenoble 1986.
- [51] C.Berger, J.J.Prejean, *Phys. Rev. Lett.* 64, 1769, (1990).
- [52] J.L.Wagner, B.D.Biggs, S.J.Poon, *Phys. Rev. Lett.* 65, 203, (1990).
- [53] B.D.Biggs, S.J.Poon, N.R. Munirathnam, *Phys. Rev. Lett.* 65, 2700, (1990).
- [54] L.Shu-yuan, W.Xue-mei, L.Li, Z.Dian-lin, *Phys. Rev. B*, 41, 9625, (1990), Z.Dian-lin, C.Shao-chun, W.Yun-ping, L.Li, W.Xue-mei, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2778, (1991), Z.Dian-lin, L.Li, W.Xue-mei, L.Shu-yuan, *Phys. Rev. B*, 41, 8557, (1990).

Chapitre B :
ELABORATION ET
CARACTERISATION

- I) Diagramme de phases de l'alliage AlCuFe*
- II) Stabilité thermique de la phase icosaédrique*
- III) Méthodes d'élaboration*
- IV) Caractérisation structurale*

Nous avons vu au paragraphe A-I qu'il existait un certain nombre de quasicristaux stables. Nous avons choisi d'étudier plus particulièrement l'alliage AlCuFe qui, comme nous le verrons, permet d'obtenir des échantillons de phase icosaédrique pure présentant une très bonne qualité structurale. L'objet de ce chapitre sera de présenter cet alliage (diagramme de phases, stabilité thermique...) ainsi que les techniques qui nous ont permis d'élaborer ces échantillons (trempe sur roue, traitements thermiques...).

I - DIAGRAMME DE PHASES DE L'ALLIAGE AlCuFe

Une étude exhaustive du diagramme de phases de l'alliage ternaire AlCuFe fut réalisée dès 1938 par Bradley et Goldschmidt [1]. Cette étude faisait notamment apparaître deux phases ternaires de compositions respectives $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}$ et $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22.5}\text{Fe}_{12.5}$ (notés ω et ψ) dont la structure n'avait pas pu être déterminée. La structure tétragonale de la phase ω fut déterminée quelques années plus tard [2] mais il fallut attendre 1988 pour connaître celle de la phase ψ . En effet, une étude systématique du diagramme de phases réalisée par Faudot et coll. [3] a montré que la phase ψ correspondait à la phase icosaédrique découverte par Tsai et coll. dans le composé $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ [4]. Cette phase ψ sera donc désormais notée "i". La figure B-1 représente une coupe à température ambiante de la partie riche en aluminium de ce diagramme de phases. Les différentes phases présentes sur ce diagramme ainsi que leur structure cristallographique ont été reportées dans le tableau B-1.

Notons que la phase icosaédrique ne peut être obtenue que dans une zone de composition très réduite, proche de $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$. De même, des études très précises de ce diagramme réalisées récemment par Faudot et coll. [5] et Bancel [6] ont également permis de mettre en évidence la présence d'une phase rhomboédrique (R) approximante pour des compositions proches de $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{11}$. Le paramètre de maille de cet approximant est 32.18 Å et la maille élémentaire contient plus de 600 atomes. Ces deux phases (i et R) présentent des environnements locaux identiques sur plusieurs dizaines d'Ångström, ce qui se traduit

notamment par des diagrammes de diffraction de poudres très similaires.

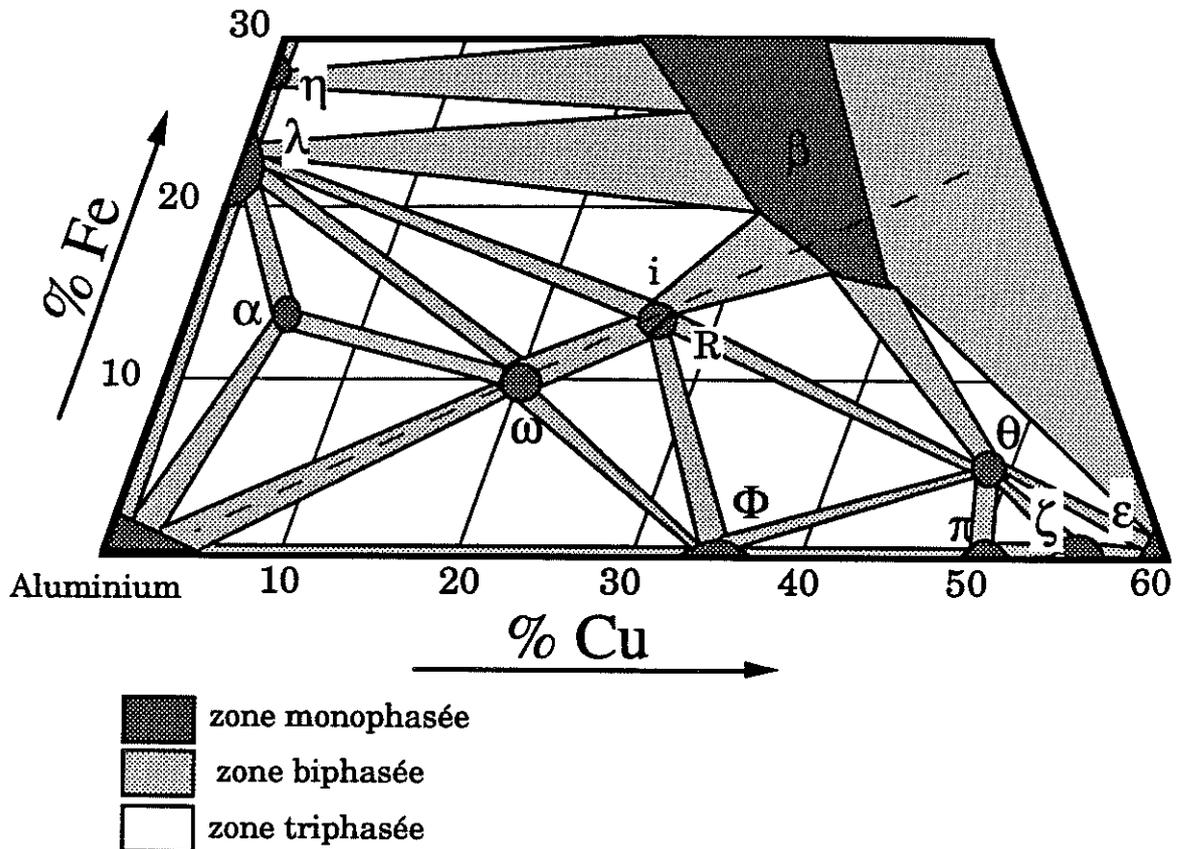
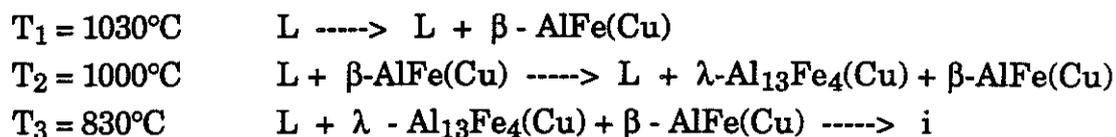


Figure B-1 : diagramme de phases du système AlCuFe à température ambiante

La phase icosédrique *i* est donc une phase thermodynamiquement stable du diagramme d'équilibre de l'alliage AlCuFe. Toutefois celle-ci ne se forme pas directement à partir du liquide mais fait intervenir différentes réactions péritectiques dont la nature dépend de la composition initiale du liquide.

Quivy et coll. [7] ont étudié par exemple la section verticale du diagramme de phase le long de la ligne Al - ω - *i* (trait pointillé de la figure B-1). Cette section montre que pour des compositions proches de

$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ la phase icosaoédrique se forme à partir des phases cristallines λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ et β - $\text{AlFe}(\text{Cu})$ (figure B-2) selon le processus suivant :



Il est donc possible dans ce cas d'obtenir de la phase icosaoédrique pure, toutefois les cinétiques d'élimination des phases λ et β étant très lentes il est nécessaire d'effectuer un recuit de très longue durée à une température légèrement inférieure à T_3 .

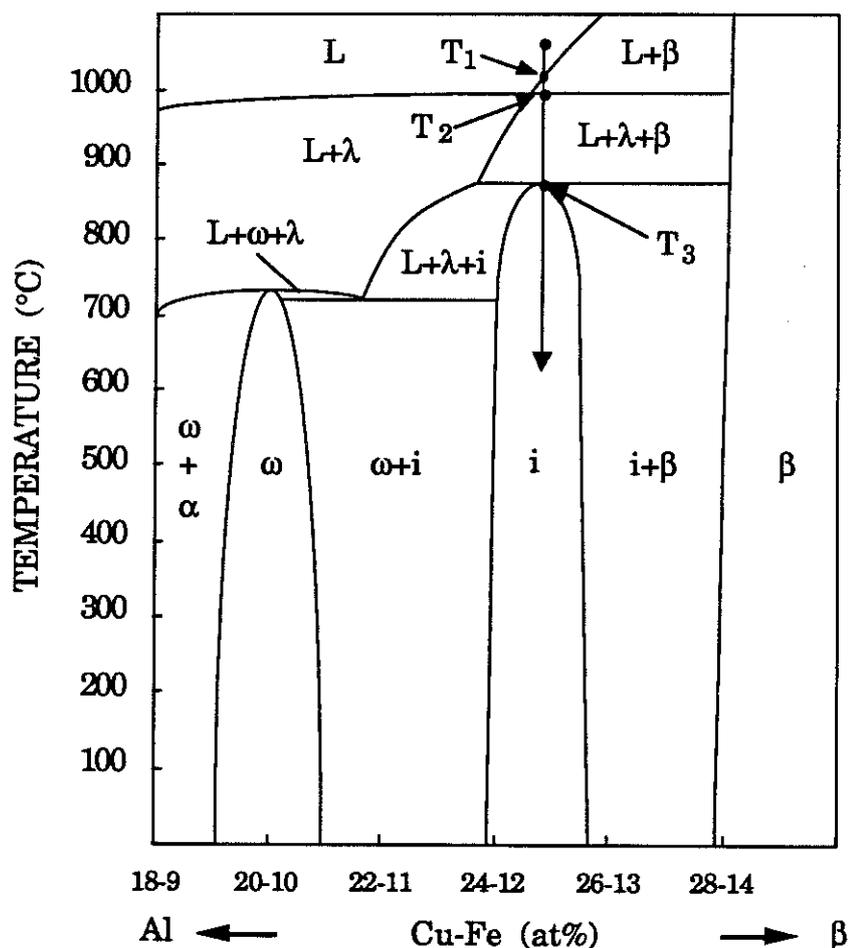


Figure B-2 : section verticale du diagramme de phases

De même, Dong et coll. [8] ont attribué les trois pics exothermiques observés dans les courbes d'analyses thermiques différentielles de l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ (en dehors de la coupe du diagramme de la figure B-2) aux trois réactions suivantes :



On peut remarquer en particulier que la composition découverte par Tsai et coll. [4] ne permet pas d'obtenir de phase icosaédrique pure.

Il est intéressant de noter que la phase monoclinique $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ à partir de laquelle se forme la phase quasicristalline présente déjà des maclages d'ordre 10 [9] et sa structure est ainsi proche de celle de la phase décagonale métastable AlFe . De même, Chen et coll. [10] ont montré que cette phase λ coexistait avec une phase décagonale métastable AlCuFe dans l'alliage $\text{Al}_{77}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{13}$. Dans ce cas, l'axe c de la phase λ coïncide avec l'axe périodique de la phase décagonale. Enfin Bancel [6] a également observé une phase pentagonale (empilement périodique de plans QC le long d'un axe 5) pour des compositions proches de $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12}$.

*Tableau B-1 : structures et compositions des phases stables
de l'alliage AlCuFe
(partie riche en aluminium)*

PHASE	COMPOSITION	STRUCTURE
η	Al_5Fe_2	Orthorhombique
λ	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	Monoclinique
κ	Aluminium	Cubique faces centrées
ϕ	Al_2Cu	Tétragonale
π	AlCu	Orthorhombique
ζ	Al_3Cu_4	Monoclinique
ε	Al_2Cu_3	Hexagonale
ω	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	Tétragonale
α	$\text{Al}_{23}\text{CuFe}_4$	Orthorhombique
θ	$\text{Al}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Fe}$	Type hexagonale Al_3Ni_2
β	$\text{Al}_{53}\text{Cu}_{34}\text{Fe}_{13}$	Type cubique AlFe
R	$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{11}$	Approximant rhomboédrique
ψ / i	$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$	Icosaédrique

II- STABILITE THERMIQUE DE LA PHASE ICOSAEDRIQUE

Si la stabilité thermique des phases icosaoédriques proches de $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ semble être clairement établie, différents auteurs ont observé, pour d'autres compositions, des transformations structurales vers 600°C . Ainsi Audier et coll. [11] et Janot et coll. [12] ont étudié de petites particules dodécaoédriques extraites d'un lingot d' $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ refroidi lentement à partir du liquide. Ces échantillons présentent une transformation structurale entre la structure quasicristalline à haute température et une structure rhomboédrique approximante à basse température en passant par une structure quasicristalline dite modulée. Cette structure modulée est caractérisée par l'apparition de taches satellites en microscopie électronique en transmission et peut être confondue à tort avec la structure approximante. De même Goldman et coll. [13] et Bancel [14] ont observé une évolution réversible de la largeur des raies de diffraction vers 600°C . Celle-ci a été interprétée par l'apparition de phasons (défauts caractéristiques de la structure quasicristalline introduite au paragraphe A-II) à cette température. Finalement, une étude approfondie du diagramme de phases réalisée par Bessière et coll. [15] a montré que la stabilité thermique de la structure quasicristalline est étroitement liée à la composition nominale de l'alliage et que cette phase *i* ne peut être obtenue que dans un domaine de composition très étroit. Il est alors très difficile de tirer des conclusions systématiques à partir des différents échantillons présentés dans la littérature dont les compositions ne sont pas vérifiées (il peut exister en particulier des problèmes de ségrégation dans le cas d'échantillons de masse importante).

Ainsi si la structure quasicristalline "parfaite" est stable à toutes températures pour des compositions proches de $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, Bessière et coll. [15] ont pu observer une évolution du profil des raies en fonction de la température pour les autres compositions (phasons, phases modulées, mosaïques de domaines quasicristallins...). On distingue alors 4 régions différentes à 600°C qui sont décrites dans le tableau B-2 [15].

Tableau B-2 : structure des échantillons après recuit à 800°C puis 600°C

Composition	Profil des raies de diffraction	Structure
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$	Gaussien (limite de résolution instrumentale)	structure icosaédrique "parfaite" (sur plusieurs μm^3)
$\text{Al}_{62.3}\text{Cu}_{25.3}\text{Fe}_{12.4}$	Lorentzien	défauts phasoniques dans des plans binaires (\perp aux axes 5)
$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24.5}\text{Fe}_{12.5}$	Intensité diffuse dans les pieds de raies	Structure mosaïque de domaines QC légèrement désorientés ($\sim 500 \text{ \AA}$)
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{11}$	dédoublé des raies	Approximant rhomboédrique

Notons que le groupe du CECM de Vitry a montré récemment que les échantillons dont les valeurs de e/a sont identiques présentent également la même structure cristallographique (en choisissant une valence pour le fer de l'ordre de -2). En effet selon la valeur du paramètre e/a l'alliage peut présenter l'une des structures présentées dans le tableau B-2. L'influence de ce paramètre sur la stabilité thermique de l'alliage AlCuFe est en accord avec les théories de stabilisation développées au paragraphe A-IV-2 (alliages de Hume-Rothery).

III - ELABORATION DES ECHANTILLONS

L'étude des propriétés physiques caractéristiques de la structure quasicristalline nécessite avant tout l'élaboration d'échantillons de phase icosaédrique pure. Pour cela nous réalisons tout d'abord un lingot mère en fondant les éléments purs en quantité stoechiométrique. Dans un second temps nous utilisons :

(i) soit des techniques de croissance cristalline conventionnelles (recuits longues durées à haute température) qui exploitent la stabilité thermique de la structure icosaédrique,

(ii) soit au contraire des techniques d'hypertrempe afin de traverser rapidement le diagramme de phases complexe de cet alliage et de limiter ainsi la précipitation de phases parasites provenant des différentes réactions péritectiques. Cette technique permet également d'éviter les problèmes de ségrégation qui peuvent intervenir au cours des refroidissements lents.

1) Elaboration du lingot mère

On dispose pour réaliser le lingot mère d'éléments purs (aluminium 99,99% (Péchiney), cuivre : 99,999% (Aldrich), fer : 99,99% (Aldrich)) que l'on fond en petite quantité (~ 5g) à l'aide d'une spire à induction à l'intérieur d'un creuset de lévitation électromagnétique (les champs magnétiques induits dans l'échantillon et dans le creuset permettent de faire léviter l'alliage - figure B-3). Ces éléments (en particulier l'aluminium) ont été préalablement nettoyés et désoxydés dans la mesure du possible. Cette technique permet d'obtenir des lingots mères d'une très grande homogénéité grâce au brassage électromagnétique et n'ayant subi aucune contamination par le creuset du fait de la lévitation. Cette technique n'a cependant été développée au laboratoire que récemment par G.Fourcaudot et J.C.Grieco et les premiers lingots mères furent réalisés à l'aide d'un four triarc.

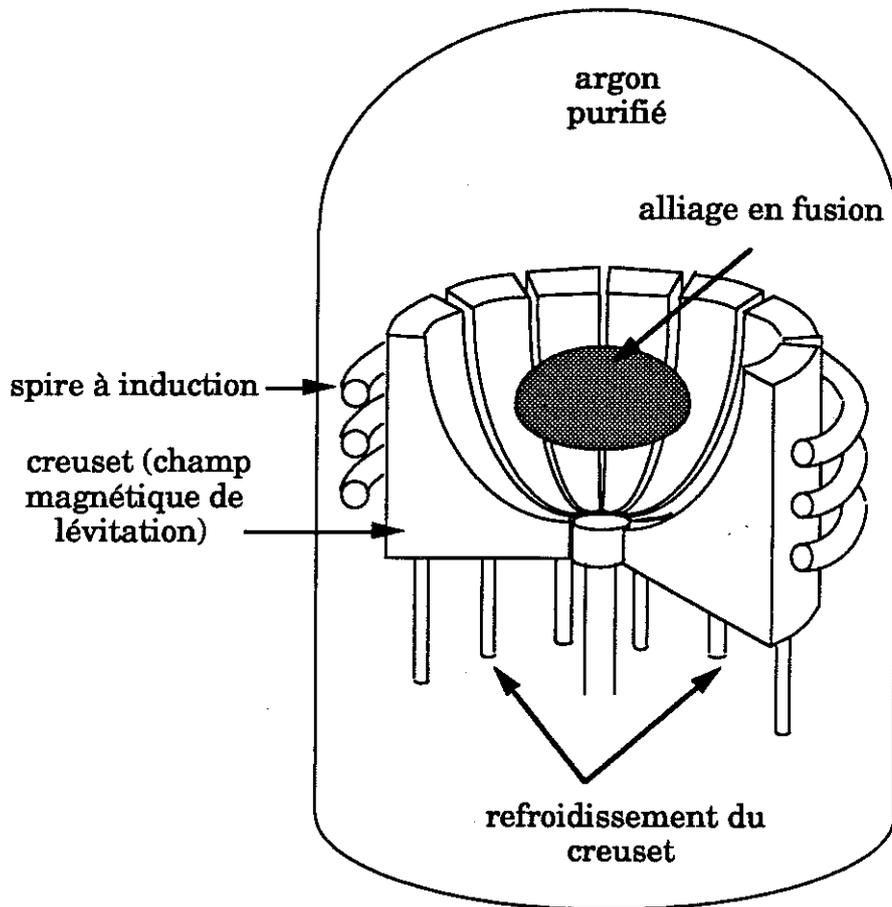


Figure B-3 : schéma du dispositif de lévitation électromagnétique

2) Trempe sur roue

La technique d'hypertrempe nous permet de traverser très rapidement le diagramme de phases (1000°C en quelques millisecondes) limitant ainsi la précipitation de phases cristallines parasites. Pour ce faire nous bénéficions d'un appareil de trempe sur roue conçu par D.Pavuna et amélioré par J.C.Grieco. La technique consiste à projeter l'alliage fondu dans un creuset de quartz sur une roue de cuivre tournant

à grande vitesse. Le taux de refroidissement est lié à l'épaisseur des rubans qui est quant à elle fonction des différents paramètres de réglage de l'appareil (vitesse de la roue, pression d'injection du liquide fondu, distance roue-creuset...). En choisissant une vitesse de roue ~ 25 m/s, nous avons obtenu des rubans d'environ $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur correspondant à un taux de refroidissement de l'ordre de 10^5 K/s. Les échantillons se présentent alors sous forme de petits rubans ($1\text{cm} \times 1\text{mm} \times 30\mu\text{m}$) très bien adaptés aux mesures de transport. Cet appareil peut fonctionner sous atmosphère d'Hélium afin d'éviter l'oxydation de l'alliage en fusion. L'entraînement de la roue est obtenu par effet turbine en injectant un flux gazeux sur des encoches taillées sur le flanc de celle-ci (figure B-4).

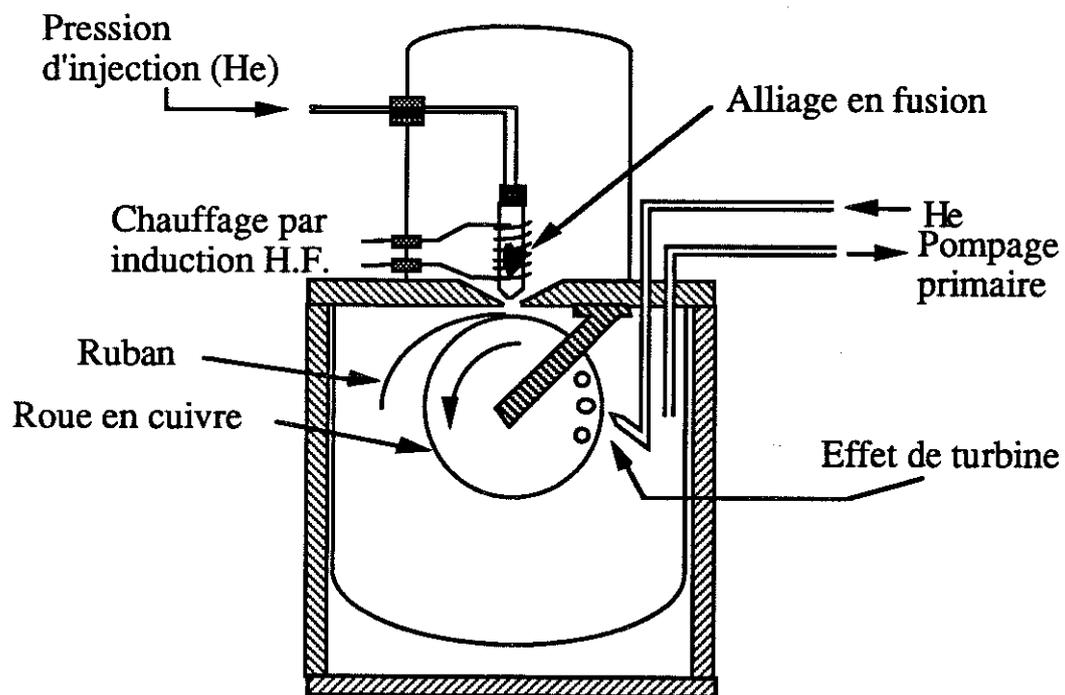


Figure B-4 : schéma de l'appareil de trempe sur roue

3) Traitements thermiques

Les lingots mères contiennent de la phase icosaédrique mais également de nombreuses phases cristallines parasites dont la nature dépend de la composition initiale du liquide (λ -Al₁₃Fe₄, β -AlCu(Fe), θ -Al₂Cu...). Pour éliminer ces phases parasites l'échantillon peut être scellé sous vide secondaire dans une ampoule de quartz et recuit à 800°C (environ 20°C en dessous de la température de la première réaction péritectique). Cette opération est relativement délicate car elle fait intervenir des réactions en phase solide dont les cinétiques sont extrêmement lentes et de fait un recuit de 50 à 250 heures est nécessaire à l'obtention d'échantillons purs.

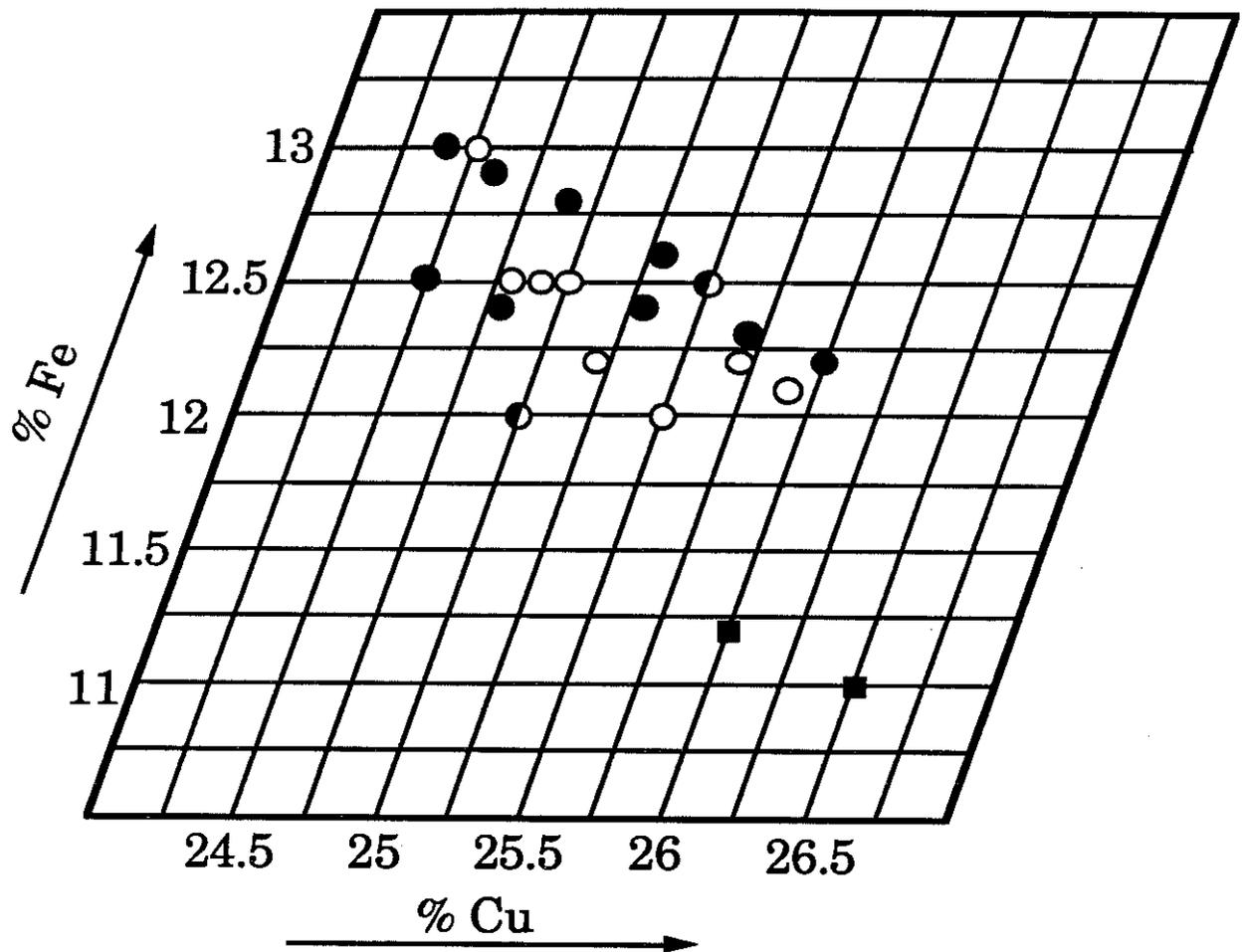
Les échantillons hypereutectés contiennent une proportion bien plus faible de phase cristalline (voir paragraphe B-IV-2) mais contiennent également d'importants défauts structuraux dus à la trempe. Il est alors possible d'éliminer ces défauts ainsi que la ou les phases cristallines parasites en effectuant également un recuit à 800°C mais de courte durée : 1 à 3 heures. Notons qu'un four de recuit sous vide dynamique est actuellement en cours de réalisation au laboratoire.

4) Echantillons mesurés

a) Composition

Nous avons disposé pour notre étude d'une vingtaine d'échantillons de phase icosaédrique pure de différentes compositions proches de Al_{62.5}Cu₂₅Fe_{12.5}. Certains de ces échantillons ont été élaborés directement au LEPES, d'autres nous ont été fournis (après caractérisation) par Y. Calvayrac du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry. Nous avons ainsi pu effectuer un balayage très fin du domaine de stabilité de la structure quasicristalline (figure B-5). Notons que nous avons effectué de

très faibles variations de composition ($\sim 0.1\%$) qui ont nécessité une élaboration très minutieuse. Ces différents échantillons nous ont permis de faire une étude précise de l'influence de la composition nominale sur les propriétés électroniques de nos alliages.



- Phase icosaédrique - C.E.C.M.
- Phase icosaédrique - L.E.P.E.S.
- Approximant Rhomboédrique - C.E.C.M.

Figure B-5 : répartition des échantillons mesurés

b) Monograin

Un monograin d'environ 2mm de diamètre de composition $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ a été élaboré au CECM de Vitry. Celui-ci a été obtenu en effectuant un recuit longue durée suivi d'un refroidissement très lent et présente alors des facettes pentagonales caractéristiques de la symétrie icosaédrique (figure B-6). Ce monograin nous permettra de vérifier que les mesures effectuées sur les échantillons polycristallins sont bien caractéristiques de la structure icosaédrique.

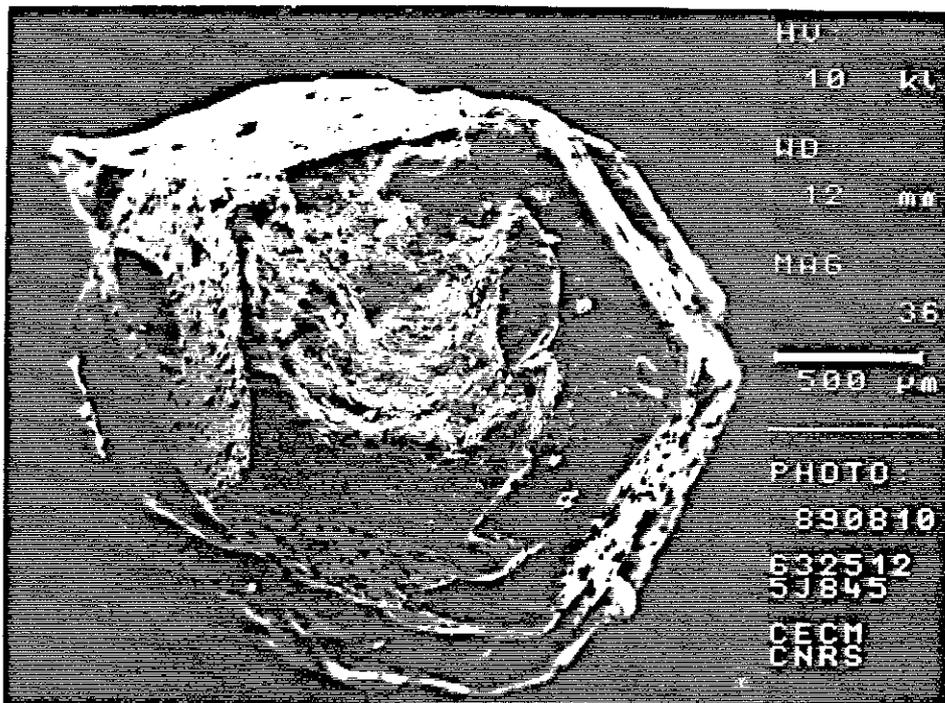


Figure B-6 : photographie du monograin de composition $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (CECM - Vitry)

c) Qualité structurale

Nous verrons dans la partie suivante que les échantillons recuits à 800°C présentent une très grande qualité structurale. Cependant il est possible d'effectuer pour certaines compositions des recuits à plus basse température (~ 600°C) afin d'éliminer les phases cristallines mais sans éliminer les défauts structuraux [15]. Ces recuits ont été effectués au CECM et seront particulièrement intéressants pour étudier l'influence de la qualité structurale sur les propriétés physiques de la phase quasicristalline.

Nous avons vu au paragraphe B-II que pour certaines compositions un recuit à 800°C afin d'éliminer les défauts de trempe suivi d'un recuit à 600°C induit une légère modification de la structure quasicristalline. Nous verrons que ces légères modifications de structure ne modifient pas la résistivité de l'alliage. Toutefois tous nos échantillons recuits à 800°C ont été plongés immédiatement dans l'eau après recuit afin de conserver la structure icosaédrique "parfaite".

d) Phases cristallines

Nous avons également disposé de rubans de phase rhomboédrique approximante de compositions $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{26.5}\text{Fe}_{11}$ et $\text{Al}_{62.8}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11.2}$ qui nous ont également été fournis par le CECM de Vitry. Utilisant le fait que la structure approximante se transforme en phase icosaédrique au dessus de 720°C, Y.Calvayrac et coll. nous ont également fourni de la phase icosaédrique de composition $\text{Al}_{62.8}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11.2}$ qui a été obtenue par un recuit de 68h à 722°C suivi d'un refroidissement rapide.

Enfin nous avons également mesuré les phases cristallines $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (élaboré au LEPES), $\lambda\text{-Al}_3\text{Fe}$ et $\beta\text{-AlFe(Cu)}$ (élaborées au CECM de Vitry). Ces phases cristallines nous permettront d'étudier l'influence de l'ordre topologique et chimique sur les propriétés de nos alliages.

En guise de conclusion nous avons regroupé tous les échantillons de phase icosaédrique mesurés dans le tableau B-3.

Tableau B-3 : échantillons mesurés

	composition			trempe sur roue			recuit longue durée	
	Al	Cu	Fe	BdT	600°C	800°C	lingot poly.	monograin
1	63	25	12	L + C		L + C	C	C
2	62.5	25.5	12			L		
3	62	25.9	12.1			L		
4	61.8	26	12.2			C		
5	62.6	25.2	12.2			L		
6	62.1	25.7	12.2			L		
7	62	25.7	12.3			C		
8	62.3	25.3	12.4			C		
9	62.8	24.8	12.4			C		
10	63	24.5	12.5		C	C		
11	62	25.5	12.5	C	C	L + C		
12	62.5	25	12.5	L		L	L	
13	62.7	24.8	12.5			L		
14	62.6	24.9	12.5			L		
15	62.1	25.3	12.6			C		
16	62.3	24.9	12.8			C		
17	62.5	24.6	12.9			C		
18	62.5	24.5	13			L		
19	62.6	24.4	13			C		

BdT : brut de trempe, L : élaboré au LEPES, C : élaboré au CECM de Vitry.

IV - CARACTERISATION STRUCTURALE DES ECHANTILLONS ELABORES AU LEPES

1) Microscopie électronique à balayage : analyse de composition

Nous verrons que les propriétés électroniques des alliages QC sont extrêmement sensibles à leur composition nominale, nous avons donc effectué des analyses de composition en utilisant le dispositif de microanalyse X d'un microscope électronique à balayage étalonné à partir d'échantillons standards d'aluminium, de cuivre et de fer. La précision de cette technique est cependant limitée à 0.5% ce qui est insuffisant dans notre cas car nous avons effectué des variations de composition nominale pouvant atteindre 0.1%. Nous avons toutefois vérifié que la composition de l'alliage était identique à la composition nominale de départ dans la limite de précision de cette technique (tableau B-4). Nous avons également vérifié que les rubans présentaient une très bonne homogénéité de composition en effectuant des analyses sur différents morceaux (tableau B-4).

Il nous est donc impossible de garantir la composition exacte des alliages même si ceux-ci ont été élaborés avec le plus grand soin. En particulier les éléments de départ ont été pesés au milligramme près pour une masse totale de 5g et nous avons vérifié que cette masse était conservée lors de la fusion du lingot mère dans le dispositif de lévitation électromagnétique (moins de 2mg d'écart). Nous avons de fait considéré que nous conservions la composition nominale de l'alliage et nous avons vérifié que les mesures (qui sont très sensibles à la composition) effectuées sur des échantillons de même composition étaient reproductibles dans les trois cas suivants :

- (i) échantillons provenant de deux trempes différentes,
- (ii) échantillons obtenus par trempe ou par recuit longue durée,
- (iii) échantillons obtenus au LEPES ou fournis par le CECM.

De plus, nos observations en microscopie électronique à balayage n'ont pu mettre en évidence aucune trace de phase parasite dans les joints de grains ou de silicium qui aurait pu être incorporé lors de la fonte du lingot dans le creuset de quartz de l'appareil de trempe sur roue. La limite de résolution de cette technique ne permet toutefois pas d'observer des éléments en proportion inférieure à 0.5%. Nous avons également pu déterminer par cette étude la taille approximative des grains constituant nos échantillons recuits qui peuvent atteindre ~ 10 μm .

Tableau B-4 analyses de compositions

	Al	Cu	Fe
Analyse n° 1	62.8	24.5	12.7
Analyse n° 2	62.6	24.8	12.6
Analyse n°3	62.6	24.7	12.7
moyenne	62.6	24.7	12.7
composition nominale	62.5	25	12.5

	Al	Cu	Fe
Analyse n° 1	62.6	25.4	12.0
Analyse n° 2	62.9	25.3	11.8
Analyse n°3	62.6	25.0	12.4
moyenne	62.7	25.2	12.1
composition nominale	62.5	25.5	12

2) Diffraction de poudres

Nous avons systématiquement vérifié la pureté et la qualité structurale de nos échantillons en effectuant des diagrammes de diffraction de poudres à l'aide du goniomètre du laboratoire. Ce goniomètre utilise la raie $K\alpha$ du cuivre et sa résolution est de l'ordre de

$1/10^\circ$ en angle (2θ). La figure B-7 présente les résultats obtenus entre 20° et 25° pour l'alliage $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ (extrait d'un balayage entre 10° et 40°) cette figure montre l'évolution que l'on observe au cours des différentes étapes de l'élaboration :

- (a) lingot mère,
- (b) échantillon brut de trempe,
- (c) ruban recuit à 800°C .

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à ce domaine angulaire qui contient les pics intenses de la phase icosaédrique mais également ceux des différentes phases parasites.

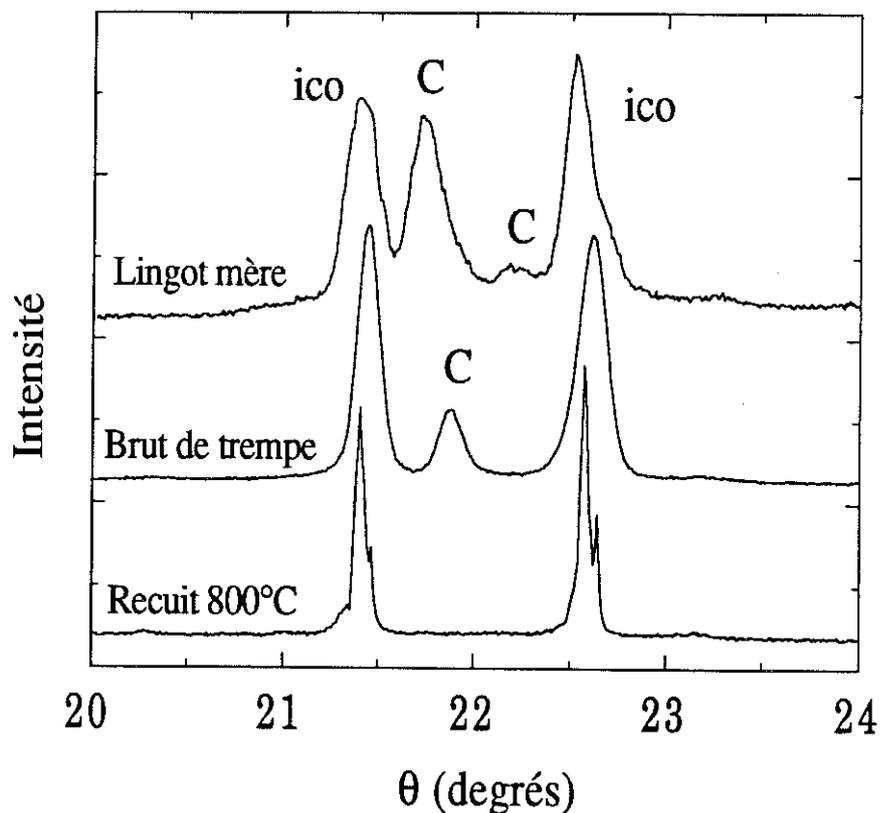


Figure B-7 : évolution du diagramme de diffraction de poudres avec la pureté et la qualité structurale des échantillons. Les pics notés "C" correspondent aux phases cristallines parasites, on peut noter sur l'échantillon recuit à 800°C le dédoublement dû aux raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$.

Le lingot mère (a) contient de la phase icosaédrique mais également une proportion importante de phases cristallines parasites. La précipitation de ces phases a été largement abaissée en utilisant la technique d'hypertrempe (b) puisque seul un pic de faible intensité (sans doute de la phase β) subsiste entre les deux pics intenses de la phase icosaédrique. Les pics de cette dernière sont relativement larges du fait de la présence d'importants défauts de trempe.

Après recuit à 800°C (c), on note une nette évolution de cette largeur de raie - donc de la qualité structurale de l'échantillon - et on voit en particulier apparaître le dédoublement dû aux raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$. La largeur des raies atteint alors la limite de résolution de notre goniomètre. Des mesures de diffraction haute résolution ont été réalisées en utilisant un rayonnement synchrotron par Calvayrac et coll. [16] sur les échantillons du CECM que nous avons mesurés. Ces mesures ont confirmé *la très grande qualité structurale* de ces alliages dont la longueur de cohérence est de l'ordre de 3000 Å (limite de résolution du rayonnement synchrotron). *Ces échantillons sont donc très bien adaptés à l'étude des propriétés électroniques spécifiques à la structure quasicristalline.*

La figure B-8 présente les résultats obtenus pour l'échantillon $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ recuit à 800°C entre 10° et 40°. Toutes les raies peuvent être indexées à partir du système à deux indices (N/M) caractéristique de la structure icosaédrique (chapitre A-III). Les positions et indexations de ces raies ont été reportées dans le tableau B-5. On y observe notamment un certain nombre de pics correspondant à des valeurs de N impaires caractéristiques d'un réseau centré à 6 dimensions. Nous avons remarqué que l'intensité de ces raies de surstructure s'accroît considérablement au cours du traitement thermique des échantillons. En effet, l'élimination des défauts topologiques s'accompagne également d'un accroissement de l'ordre chimique et la structure "faces centrées" de l'alliage AlCuFe peut être décrite comme un dédoublement d'un réseau cubique simple en deux sous-réseaux dont le premier serait occupé préférentiellement par des atomes d'aluminium et le second par un mélange stoechiométrique de fer et de cuivre [16]. L'intensité des raies de

surstructure est alors liée à l'ordre chimique de l'alliage qui augmente au cours du traitement thermique. De plus, des mesures d'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) ont révélé que l'ordre à courte distance autour du fer et du cuivre étaient différents [17], ce qui indiquerait qu'ils n'occupent pas aléatoirement les mêmes sites atomiques. Ces mesures ont en particulier montré qu'il n'existe pas ou peu de métaux de transition (Cu, Fe) premier voisin (chacun des atomes de métal de transition est entouré d'une couronne de 11 atomes d'aluminium et d'un atome de Cu/Fe).

Tableau B-5 : indexation de la figure B-9

θ (degré)	d (Å)	N/M	h/h', k/k', l/l'
11.84	3.76	6/9	2/4, 0/2, 0/0
13.03	3.42	7/11	2/2, 2/4, 0/0
13.71	3.25	8/12	4/4, 0/0, 0/0
15.97	2.80	11/16	0/2, 2/6, 0/0
18.27	2.46	14/21	2/0, 4/6, 0/0
19.07	2.36	15/23	2/4, 2/6, 0/0
20.27	2.22	16/24	4/4, 4/4, 0/0
21.40	2.11	18/29	2/4, 4/6, 0/0
22.57	2.01	20/32	4/8, 0/0, 0/0
23.15	1.96	23/32	4/2, 6/6, 0/0
24.09	1.89	23/36	4/6, 2/6, 0/0
26.44	1.73	27/43	2/2, 6/8, 0/0
31.98	1.45	38/61	6/8, 4/6, 0/0
32.87	1.42	40/64	4/8, 4/8, 0/0
35.48	1.33	46/73	6/12, 0/2, 0/0
38.39	1.24	52/84	8/12, 0/0, 0/0

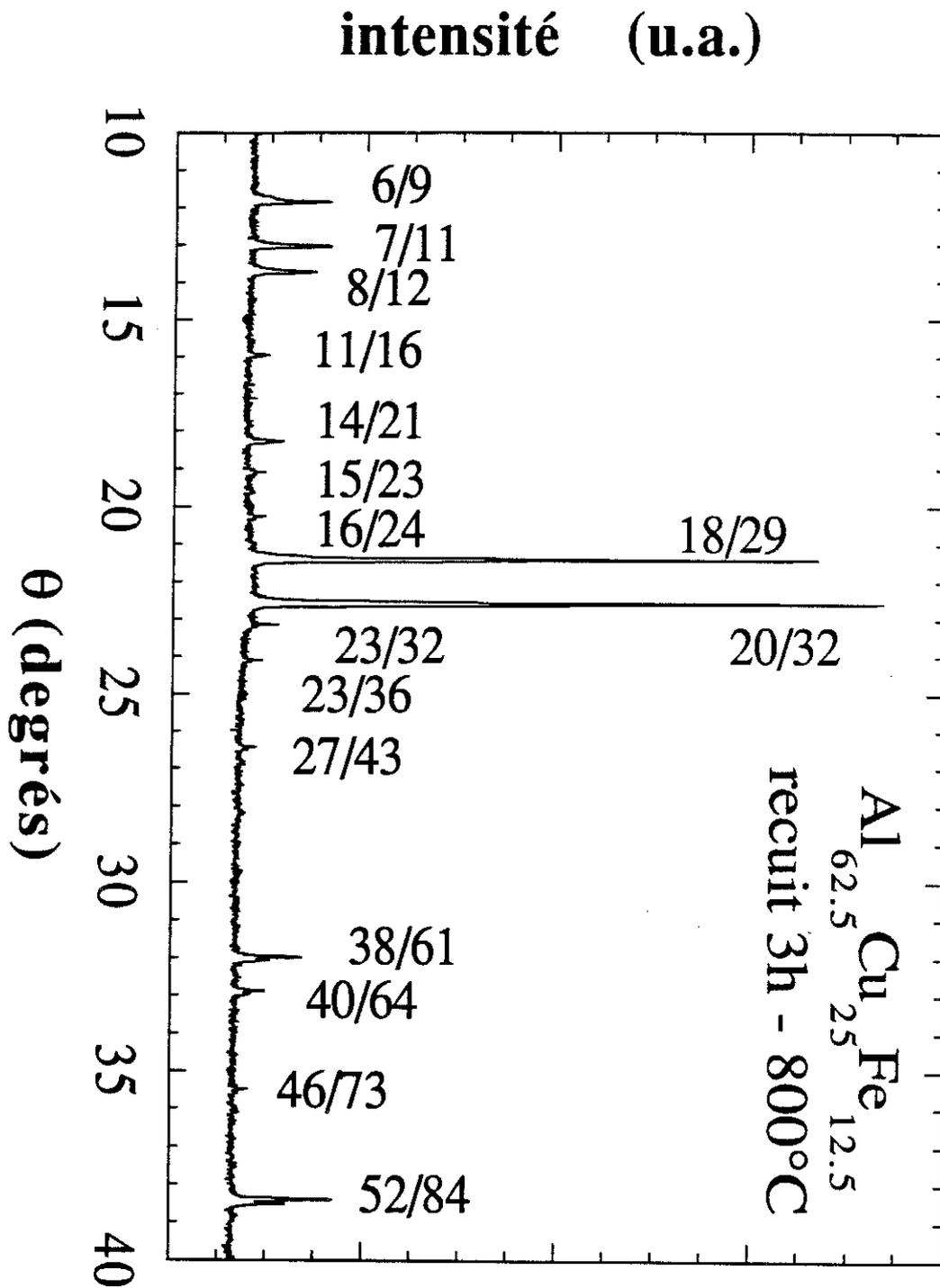


Figure B-8 : diagramme de diffraction de poudre de l'alliage $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ recuit 3h à 800°C

3) Microscopie électronique en transmission (MET)

Cette étude a été réalisée en collaboration avec J.Devaud-Rezpski du CECM de Vitry. L'échantillon mesuré, de composition $\text{Al}_{62.7}\text{Cu}_{24.8}\text{Fe}_{12.5}$, a été élaboré par trempe sur roue au LEPES, recuit 3h à 800°C puis préparé pour les mesures de MET par amincissement ionique sur substrat froid. Cette étude a confirmé la très bonne qualité structurale de nos échantillons et a montré que ceux-ci sont composés de gros grains pouvant atteindre 10 à 20 μm (figure B-9). On peut toutefois observer sur certains grains des défauts planaires ainsi que des dislocations pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres. On peut également observer sur la figure B-9 des joints de grains approximativement rectilignes et très fins qui ne contiennent donc apparemment pas de phases parasites. Les clichés de diffraction de la figure B-10 présentent enfin les différentes symétries du systèmes (axes d'ordre 2, 3 et 5).

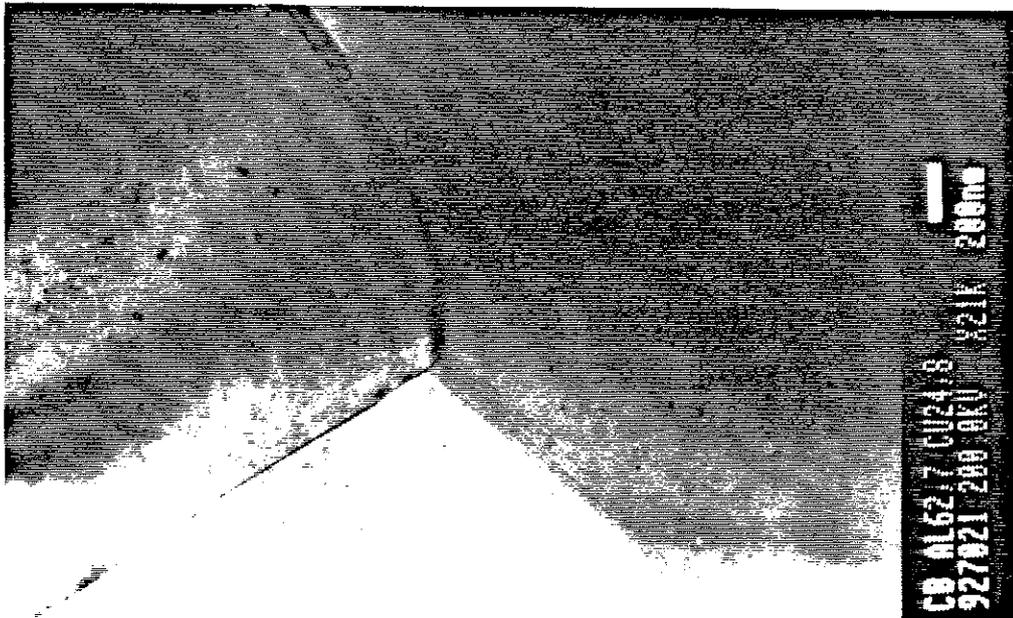
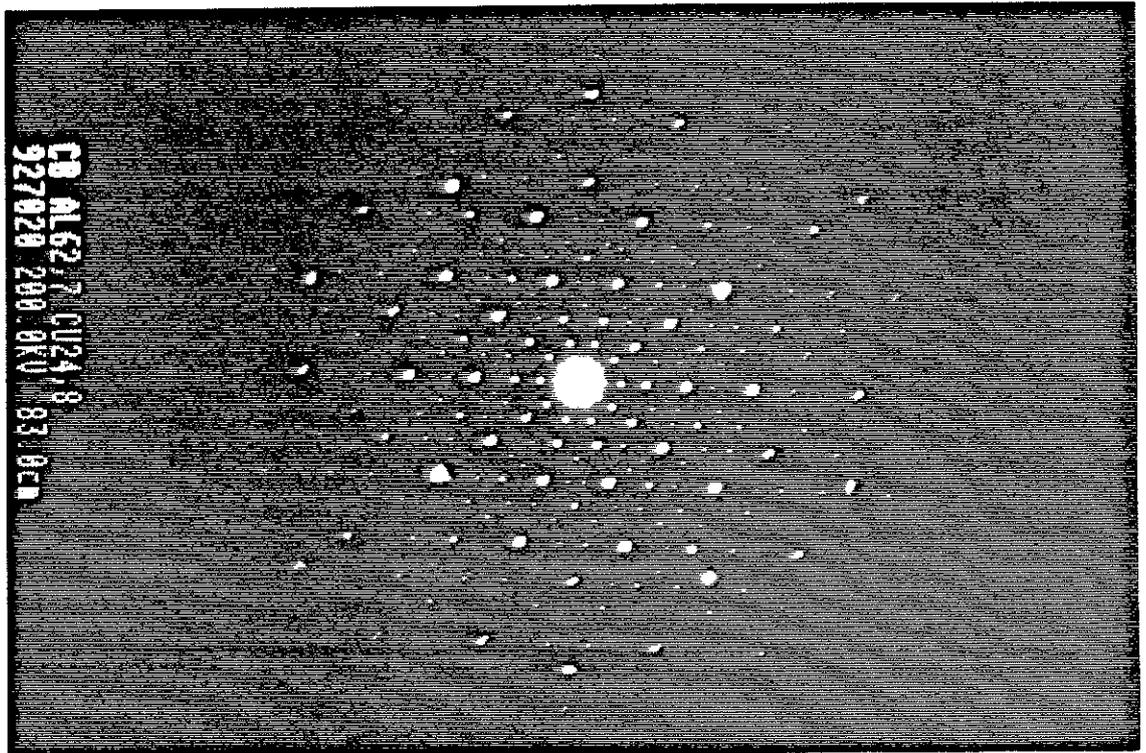
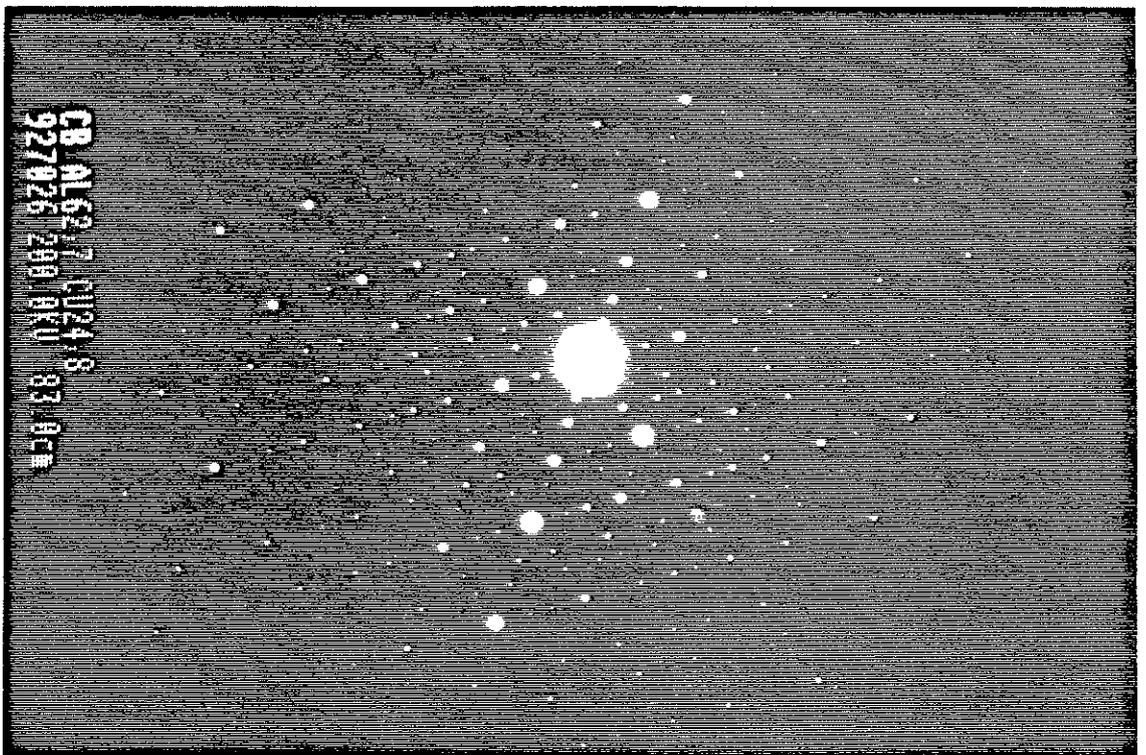


Figure B-9 : cliché de microscopie électronique en transmission de l'échantillons $\text{Al}_{62.7}\text{Cu}_{24.8}\text{Fe}_{12.5}$

(a)
axe 5



(b)
axe 3



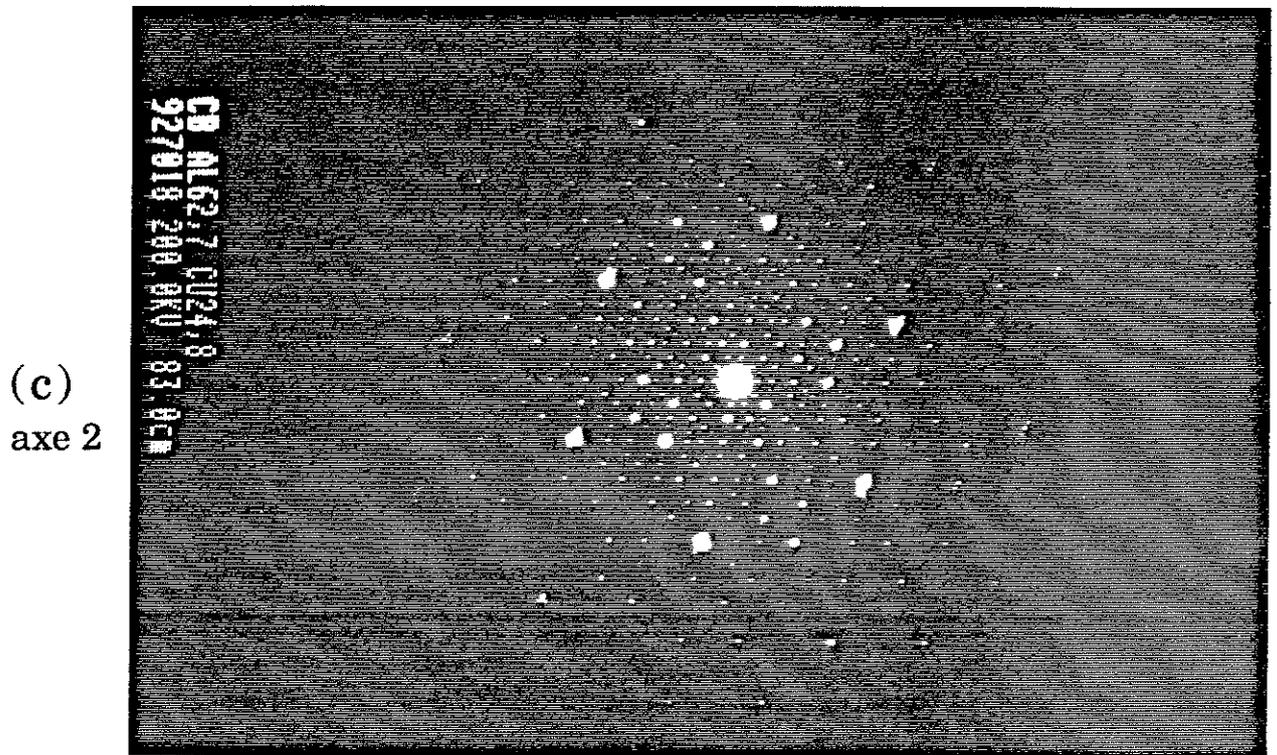


Figure B-10 : clichés de diffractions présentant : (a) un axe d'ordre 2, (b) un axe d'ordre 3, (c) un axe d'ordre 5.

CONCLUSION

50 ans après la découverte par Bradley et Goldschmidt d'une phase pure de structure indéterminée dans le système AlCuFe, Tsai et coll. obtinrent une nouvelle phase icosaédrique stable dans cet alliage. Une étude approfondie du diagramme de phase permit de montrer que ces deux phases étaient identiques.

La technique de trempe sur roue suivie d'un traitement thermique nous a permis d'obtenir des échantillons de phases icosaédriques pures de très grande qualité structurale dans un domaine de composition proche de $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$. Ces échantillons sont donc parfaitement bien adaptés à la recherche de propriétés électroniques caractéristiques de la structure quasicristalline. De plus, nous avons pu étudier l'influence de la composition nominale sur les propriétés électroniques de nos alliages en mesurant une vingtaine d'échantillons de compositions très légèrement différentes. De même des échantillons obtenus à partir de deux traitements thermiques différents (600°C et 800°C) nous permettront d'étudier l'influence de la qualité structurale sur ces propriétés.

Nous avons vu qu'il est également possible d'obtenir des échantillons de phases rhomboédriques approximantes. Une étude comparative des propriétés électroniques des ces deux phases (approximante et quasicristalline) sera particulièrement intéressante puisqu'elle permettra a priori de distinguer les propriétés électroniques liées à l'ordre local (identiques dans les deux systèmes, la maille de l'approximant contenant plus de 600 atomes) de celles liées l'ordre à longue distance (absence de périodicité en translation dans le quasicristal).

Références

- [1] A.J.Bradley, H.J.Goldschmidt, *J.Inst. Met.* 65, 389, (1939).
- [2] M.G.Bown, P.J.Brown, *Acta Cryst.* 9, 911, (1956).
- [3] F.Faudot, A.Quivy, Y.Calvayrac, D.Gratias, M.Harmelin, 7th International Conference on Rapidly Quenched Metals (Stockholm, 1990).
- [4] A.P.Tsai, A.Inoue, T.Masumoto, *Jap. J.Appl. Phys.* 26, L1505, (1987).
- [5] F.Faudot, M.Harmelin, A.Quivy, Y.Calvayrac, D.Gratias, 4^e Colloque Français sur les Quasicristaux (Meudon 1992).
- [6] P.A.Bancel, 4^e Colloque Français sur les Quasicristaux (Meudon 1992).
- [7] A.Quivy, F.Faudot, J.Devaud-Rzepski, D.Gratias, Y.Calvayrac, 3^e Colloque Français sur les Quasicristaux (Grenoble 1991).
- [8] C.Dong, M.De Boissieu, J.M.Dubois, J.Pannetier, C.Janot, *J.Mat. Sc. Lett.* 8, 827, (1989).
- [9] P.J.Black, *Acta Cryst.* 8, 43, (1955).
- [10] Y.J. Cheng, M.J.Hui, F.H.Li, *Phil. Mag. Lett.* 64, 129, (1991).
- [11] M.Audier, P.Guyot, Y.Brechet, *Phil. Mag. Lett.* 61, 55, (1990).
- [12] C.Janot, M.Audier, M.DeBoissieu, J.M.Dubois, *Europhys. Lett.* 14, 355, (1991).
- [13] A.I.Goldman, J.E.Guryan, P.W.Stephens, *Proceedings of the Anniversary Adriatico Research Conference on Quasicrystals*, édité par M.V.Jaric, S.Lundqvist (Singapore, World scientific 1989).
- [14] P.A.Bancel, *Phys. Rev. Lett.* 63, 2741, (1989).
- [15] M.Bessiere, A.Quivy, S.Lefebvre, J.Devaud-Rezpski, Y.Calvayrac, *J.Phys.* 1, 1823, (1991).

- [16] Y.Calvayrac, A.quivy, A.Bessière, S.Lefebvre, M.Cornier-
Quiquandon, D.Gratias, *J.Phys.* 51, 417, (1990).
- [17] A.Sadoc, *Phil. Mag. Lett.* 60, 195, (1990).

Chapitre C :

*PROPRIETES ELECTRONIQUES ET
MAGNETIQUES DU SYSTEME
AlCuFe*

I) Techniques expérimentales

II) Résultats

- Fortes valeurs de résistivité*
- Approximants rhomboédriques*
- Conductivité*
- Chaleur spécifique*
- Effet Hall*
- Susceptibilité magnétique*

Ce chapitre, consacré à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques de nos alliages, se décompose en deux parties. Nous présenterons tout d'abord brièvement les techniques expérimentales que nous avons utilisées pour nos mesures de transport. Puis la seconde partie du chapitre nous permettra de découvrir les principaux résultats que nous tirons de notre étude : nous verrons en particulier que nos alliages présentent de très fortes valeurs de résistivité, de faibles nombres de porteurs effectifs et une faible densité d'états au niveau de Fermi. Nous verrons également que ces valeurs de résistivité dépendent fortement de la composition et de la qualité structurale de l'alliage jusqu'à atteindre $10000 \mu\Omega\text{cm}$ à 4K dans $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$, et nous présenterons nos premières mesures de résistivité effectuées sur des échantillons de phase rhomboédrique approximante. Enfin nous verrons que nos mesures de susceptibilité magnétiques font apparaître un comportement diamagnétique assez surprenant. Une analyse détaillée de ces résultats sera présentée aux chapitres D (dépendance en température et en champ magnétique) et E (fortes valeurs de résistivité, discussion générale).

I- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous disposons au laboratoire de deux cryostats, qui nous permettent de couvrir la gamme de températures comprises entre 0.3K et 300K, et d'un four de mesure de résistivité à haute température (300K - 1200K).

1) Equipements cryogéniques

Le cryostat à hélium 4 (2K-300K) est un cryostat à flux dans lequel une circulation d'hélium 4 assure la thermalisation des échantillons. La lecture de température est réalisée à l'aide d'une sonde Rh - Fe étalonnée de 1.5K à 300K avec une précision de 0.01K. Les mesures réalisées en effectuant des balayages lents en température croissante et décroissante

ont donné des résultats identiques. Le second cryostat est un cryostat à hélium 3 couvrant la gamme de températures 0.3K - 100K et est muni d'une bobine supraconductrice de 8 Tesla . Entre 0.3K et 2K la température est fixée par la pression d'hélium 3 que l'on peut faire varier à l'aide d'un système de pompage cryogénique. Au delà de 2K la régulation de température est assurée par une résistance chauffante relié à un ohmmètre régulateur PX2 de Barras instrument. Ce régulateur convertit les valeurs de résistance d'une sonde carbone en température suivant une loi d'étalonnage mise en mémoire. Cette sonde carbone possède toutefois une magnétorésistance à basse température qui limite la précision de la mesure de température à environ 1%.

Ce cryostat à Hélium 3 permet d'effectuer des mesures de résistivité et de magnétorésistance en courant continu mais également des mesures d'effet Hall en courant alternatif (33 Hz) à l'aide d'un pont 4 fils. Pour les mesures d'effet Hall nous utilisons une géométrie de mesure à 5 contacts qui nous permet d'effectuer un alignement électronique des contacts transversaux afin d'avoir une tension transverse nulle en champ nul (figure C-1). La résistance de Hall est alors directement obtenue à l'aide d'une résistance variable qui nous permet de rééquilibrer le pont sous champ magnétique. Toutefois les résultats contiennent toujours une part de magnétorésistance due à l'erreur d'alignement des contacts transversaux. Il est possible de séparer ces deux contributions en effectuant des mesures en champs positif et négatif et en utilisant le fait que la magnétorésistance est une fonction paire du champ magnétique alors que l'effet Hall est au contraire impair en champ magnétique. Nous utilisons généralement des courants de mesure de l'ordre de 1mA (voir 0.1mA à très basse température) permettant de mesurer des résistances de Hall de l'ordre de 10^{-5} Ohm.

Notons qu'une canne de mesure a été conçue au laboratoire par G.Fourcaudot et réalisée par J.C.Grieco. Cette canne permet d'effectuer une rotation "in situ" des échantillons afin de les placer parallèlement ou perpendiculairement au champ magnétique. Nous avons en particulier pu vérifier que les magnétorésistances longitudinales (échantillon parallèle au champ) et transverses (échantillon perpendiculaire au champ) étaient identiques.

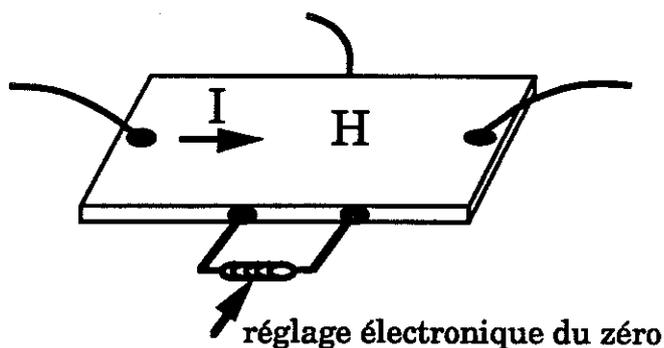


Figure C-1 : géométrie de contact pour mesure d'effet Hall

2) Résistivité haute température

Un four de mesure de résistivité haute température a également été conçu au laboratoire par G. Fourcaudot et réalisé par J.C. Grieco. Ce four fonctionne sous atmosphère d'hélium afin d'éviter l'oxydation des échantillons et permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1200K. La lecture de la température est réalisée à l'aide d'un thermocouple Pt - PtRd placé au niveau de l'échantillon, un second thermocouple situé au niveau de l'enroulement chauffant est utilisé pour la régulation en température. Les vitesses de montée varient entre 5K/mn et 20K/mn selon les expériences. Il est également possible d'effectuer des mesures de résistance à intervalles de temps réguliers sur un palier de température afin de suivre l'évolution de la résistance au cours d'un traitement thermique.

Les contacts électriques ont été effectués à la laque de platine qui présente de bonnes qualités d'adhérence et de stabilité à haute température. Toutefois, au delà de 1000K, nous avons rencontré des problèmes pouvant être dus à la diffusion de cette laque à l'intérieur de l'échantillon. En dessous de cette température nous avons vérifié que lorsque la structure de l'échantillon n'évoluait pas :

(i) les courbes effectuées en température croissante et décroissante étaient identiques,

(ii) la résistivité n'évoluait pas lorsqu'on effectuait un palier de température,

(iii) nous obtenions des évolutions à basse température identiques avant et après passage dans le four de mesure,

(iv) les courbes obtenues pour les échantillons préalablement recuits sous ampoules scellées sont identiques à celles obtenues pour les échantillons recuits au cours de la mesure (avec la laque de platine).

Les courbes obtenues sont donc caractéristiques de la structure quasicristalline.

Les mesures de résistivité effectuées dans le four haute température ainsi que dans le cryostat à hélium 4 (1.5K -1000K) ont été automatisées et il est possible de suivre en temps réel l'évolution de la résistivité en fonction de la température. Les mesures effectuées sur le cryostat à hélium 3 restent manuelles du fait de la complexité des équipements cryogéniques (circuits de pompage, récupération de l'hélium 3...) et de l'utilisation de la bobine supraconductrice.

3) Détermination de la résistivité

a) cas des rubans hypertrempés

La valeur de la résistivité (ρ) des rubans obtenus par trempe sur roue a été déterminée à partir de la résistance électrique (R) en utilisant une géométrie de contact à 4 pointes à l'aide de la relation classique $\rho = R S / l$ où S est la section du ruban et l la distance entre les contacts de tension. Cette relation peut être utilisée dans le cas de nos rubans pour lesquels l'épaisseur ($\sim 30 \mu\text{m}$, et la section) est très petite devant l ($\sim 5\text{mm}$). La section S du ruban a été déterminée soit en mesurant son épaisseur à l'aide d'un Palmer de précision (à $1\mu\text{m}$ près) soit à partir de la masse de celui-ci en écrivant que $S = M/(d.L)$ où L est la longueur du ruban et d sa densité volumique ($d \sim 4.40 \text{ g/cm}^3$). Cette détermination est a priori plus précise car elle tient compte des irrégularités de surface des rubans. Toutefois nous avons obtenu des résultats semblables avec les deux techniques.

Les contacts ont généralement été effectués à la laque de platine mais nous avons également utilisé un système de soudure à ultrason permettant de détruire localement la couche d'oxyde qui se forme à la surface des échantillons. Ces deux méthodes ont donné des résultats identiques. Les valeurs de résistivité sont obtenues après avoir effectué une moyenne sur un grand nombre d'échantillons de la même trempe (~10 mesures). On estime alors que l'erreur commise sur cette valeur est de l'ordre de 10% en tenant compte de la disparité entre les différentes mesures ainsi que des erreurs commises sur la mesure des coefficients géométriques (épaisseur, longueur, largeur).

b) cas des lingots polycristallins

La relation $R = \rho L/S$ n'étant applicable que si $S \ll l$ nous avons dû utiliser la méthode développée par Van der Pauw [1] pour déterminer la résistivité des lingots. Cette méthode à 4 points permet en effet de mesurer la résistivité d'un échantillon de forme géométrique quelconque mais d'épaisseur constante. Elle consiste à mesurer la résistance entre les points C et D lorsqu'on injecte le courant entre A et B ($R_{AB,CD}$) puis entre B et C lorsqu'on injecte le courant entre A et D ($R_{AD,BC}$) (figure C-2) et on obtient alors la valeur de la résistivité de l'échantillon à l'aide de la relation suivante :

$$\rho = (\pi h) / (\ln 2) * (R_{AB,CD} + R_{AD,BC}) / 2 * f(R_{AB,CD} / R_{AD,BC})$$

où h est l'épaisseur de l'échantillon et f une fonction tabulée du rapport $R_{AB,CD}/R_{AD,BC}$. Cette méthode peut également être utilisée pour déterminer la résistivité des rubans, elle a alors conduit à des valeurs identiques à celles obtenues à l'aide de la relation $\rho = R S / l$.

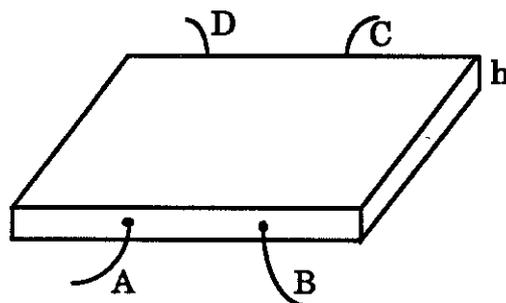


Figure C-2 : mesure de résistivité par la méthode de Van der Pauw

c) cas du monograin

La résistivité du monograin a enfin été estimée grossièrement en l'assimilant à un cube et en appliquant alors une des formules développées par Stephens et coll. [2] : $\rho = R \cdot l \cdot F$ où l est la distance séparant les contacts de tension et F est un facteur correctif dépendant de la géométrie des contacts. Nous avons obtenu dans le cas du monocristal des résistivités comparables à celles des rubans ou des lingots polycristallins de même composition.

4) Magnétorésistance en champ magnétique pulsé

Les mesures de magnétorésistance en champ magnétique pulsé ont été effectuées en collaboration avec H. Rakoto du Centre National des Champs Magnétiques Intenses de Toulouse. Le champ magnétique est obtenu en déchargeant un banc de capacités C préalablement chargé sous une tension de 5 kV dans une bobine résistive d'impédance L et de résistance R . Une diode de puissance permet alors d'isoler la bobine qui se décharge suivant une loi exponentielle de constante de temps $\tau = L/R \sim 500$ ms. L'acquisition des données est effectuée lors de la décharge de la bobine par un système d'acquisition numérique rapide piloté par ordinateur (1000 points en 500ms - Figure C-3). Un oscilloscope à mémoire permet de visualiser directement la courbe de magnétorésistance et de vérifier que les courbes obtenues en champs croissant et décroissant sont identiques. On s'assure ainsi que la température n'a pas variée pendant le tir. La mesure est effectuée en courant alternatif et un système de détection synchrone permet d'isoler le spectre de magnétorésistance de celui des tensions parasites induites.

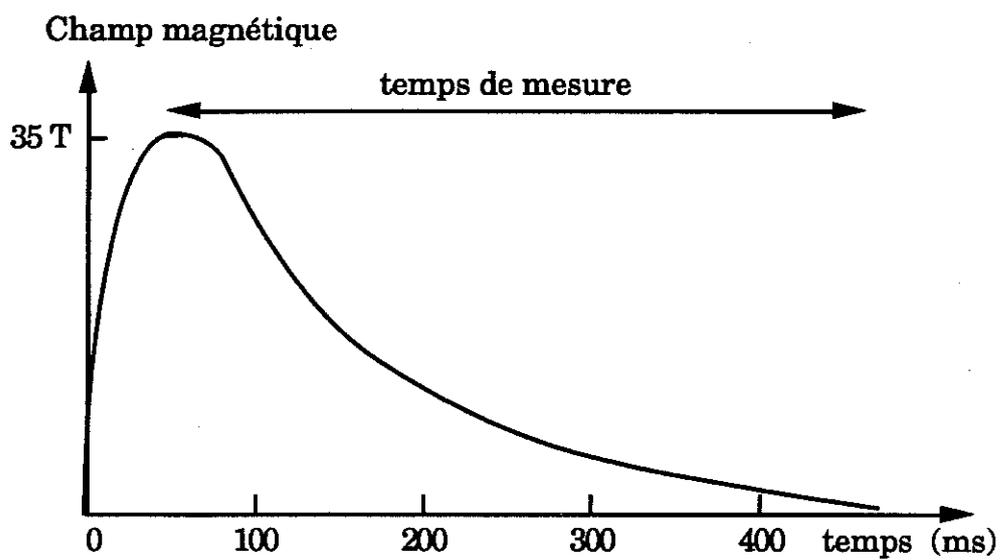


Figure C-3 : évolution du champ magnétique au cours du temps

II - RESULTATS

1 - Fortes valeurs de résistivité

L'un des résultats le plus surprenant que nous ayons obtenu est que tous les échantillons présentent de très fortes valeurs de résistivité augmentant avec la qualité structurale et variant rapidement avec la composition nominale jusqu'à atteindre $10000 \mu\Omega\text{cm}$ à 4 K dans le cas de l'échantillon $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ recuit à 800°C (tableau C-1). Ces valeurs sont extrêmement élevées pour des alliages constitués uniquement d'éléments métalliques puisque les valeurs de résistivité classiques des métaux comme l'aluminium sont de l'ordre de quelques $\mu\Omega\text{cm}$. Ces valeurs sont également très supérieures à celles généralement observées dans les amorphes métalliques ou dans les quasicristaux métastables du type AlMn ou AlMgZn qui présentent des résistivités de l'ordre d'une à quelques centaines de $\mu\Omega\text{cm}$ [3,4]. Par contre, les autres quasicristaux stables présentent eux aussi de fortes valeurs de résistivité pouvant atteindre $800 \mu\Omega\text{cm}$ dans AlLiCu [5], $10000 \mu\Omega\text{cm}$ dans AlPdMn [6] et même $30000 \mu\Omega\text{cm}$ dans un échantillon de AlCuRu [7]. Notons que Mott [8] prévoyait une limite de résistivité de l'ordre de $5000 \mu\Omega\text{cm}$ au delà de laquelle les systèmes métalliques deviendraient isolants. Nous obtenons donc dans nos échantillons des résistivités de l'ordre de cette limite de Mott. Nous reviendrons plus précisément sur cette limite de conductivité au paragraphe E-II-1 dans lequel nous discuterons de la possibilité d'une transition métal-isolant dans nos échantillons. Nous verrons au chapitre D que les dépendances en température - et en champ magnétique - de la résistivité de nos échantillons présentent des comportements très similaires à ceux observés dans ces semi-conducteurs fortement dopés qui ont toutefois des résistivités supérieures à celles de nos échantillons (typiquement de $10000 \mu\Omega\text{cm}$ à $100000 \mu\Omega\text{cm}$). La figure C-4 permet de comparer ces valeurs de résistivité à celles mesurées dans les systèmes classiques (métaux, amorphes, semi-conducteurs).

Tableau C-1 : résistivité des phases icosaédriques AlCuFe après recuit à 800°C

N°	composition			ρ_{300K} ($\mu\Omega\text{cm}$)	ρ_{4K} ($\mu\Omega\text{cm}$)	ρ_{4K}/ρ_{300K}	σ_{4K} (Ωcm) ⁻¹
	Al	Cu	Fe				
1	63	25	12	2500	4350	1.75	230
2	62.5	25.5	12	2600	4500	1.75	220
3	62	25.9	12.1	3200	6250	1.95	160
4	62.6	25.2	12.2	2600	4500	1.75	220
5	61.8	26	12.2	3000	5550	1.85	180
6	62.1	25.7	12.2	3200	6250	1.95	160
7	62	25.7	12.3	3300	6650	2.0	150
8	62.3	25.3	12.4	3200	6250	1.95	160
9	62.8	24.8	12.4	3500	7550	2.1	135
10	63	24.5	12.5	2600	4500	1.75	220
11	62	25.5	12.5	3600	7700	2.15	130
12	62.6	24.9	12.5	3800	8700	2.25	115
13	62.7	24.8	12.5	3900	9100	2.3	110
14	62.5	25	12.5	4200	10500	2.45	95
15	62.1	25.3	12.6	3400	7150	2.1	140
16	62.3	24.9	12.8	3100	6050	1.95	165
17	62.5	24.6	12.9	2700	4900	1.8	205
18	62.5	24.5	13	2500	3850	1.55	260
19	62.6	24.4	13	2800	4150	1.5	240

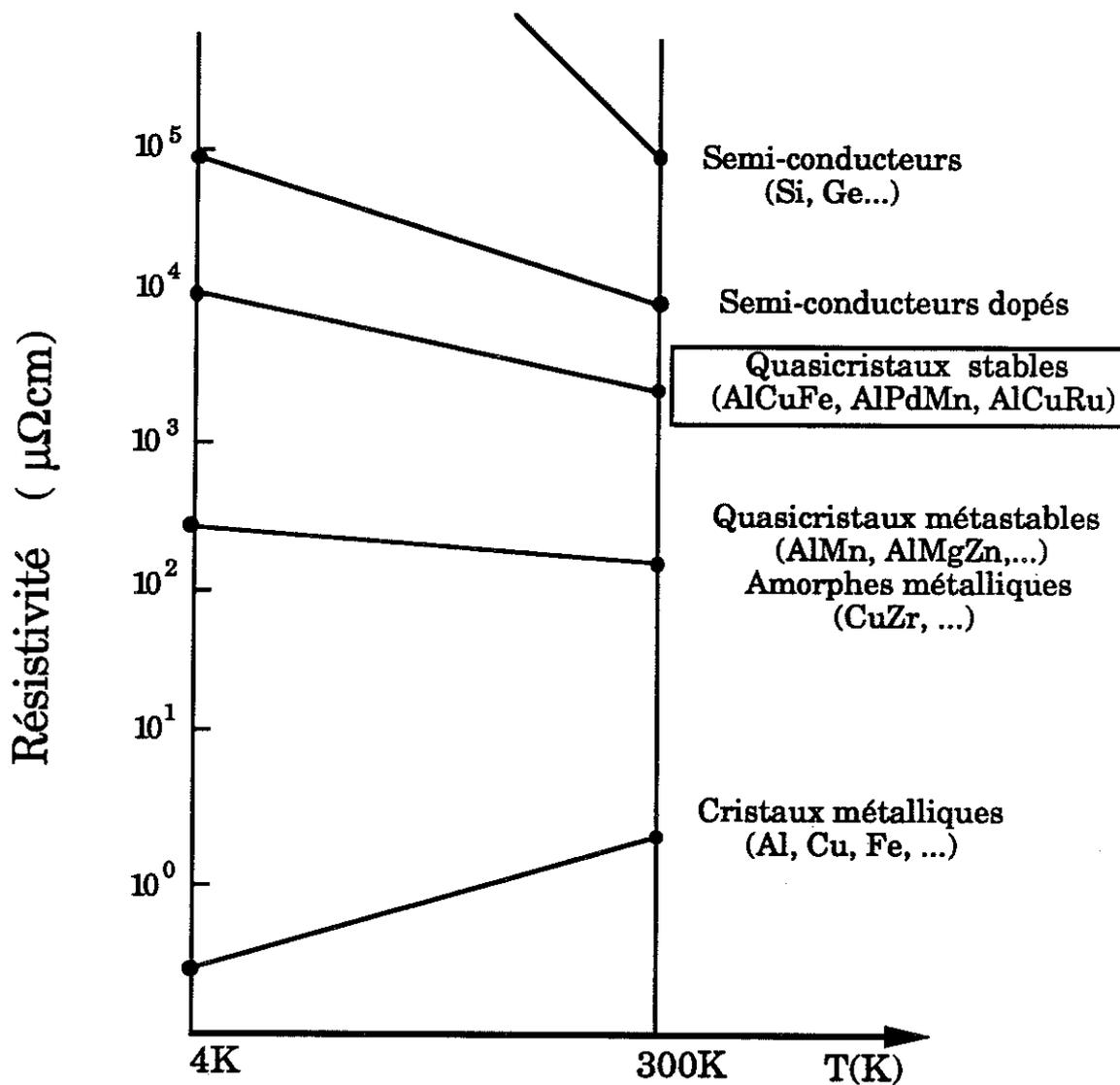


Figure C- 4 : échelle de résistivité

D'autre part, comme le montre la figure C-5, ces fortes valeurs de résistivité sont corrélées à une très forte dépendance négative en température puisque la valeur de la résistivité à 4K peut être 2.5 fois supérieure à celle mesurée à température ambiante dans le cas de $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$. Cette dépendance en température est d'autant plus forte que la résistivité de l'alliage est élevée (figure C-6). Signalons que les échantillons $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{24.5}\text{Fe}_{13}$ et $\text{Al}_{62.6}\text{Cu}_{24.4}\text{Fe}_{13}$ ne semblent pas suivre parfaitement cette règle. Toutefois les dépendances en température de la résistivité de ces deux alliages présentent un large maximum vers 100K suivi d'une forte décroissance en température dont l'origine n'est pas éclaircie (celui-ci pourrait être dû à des effets de diffusion magnétique dans ces composés les plus chargés en fer alors que les autres échantillons sont essentiellement non magnétiques).

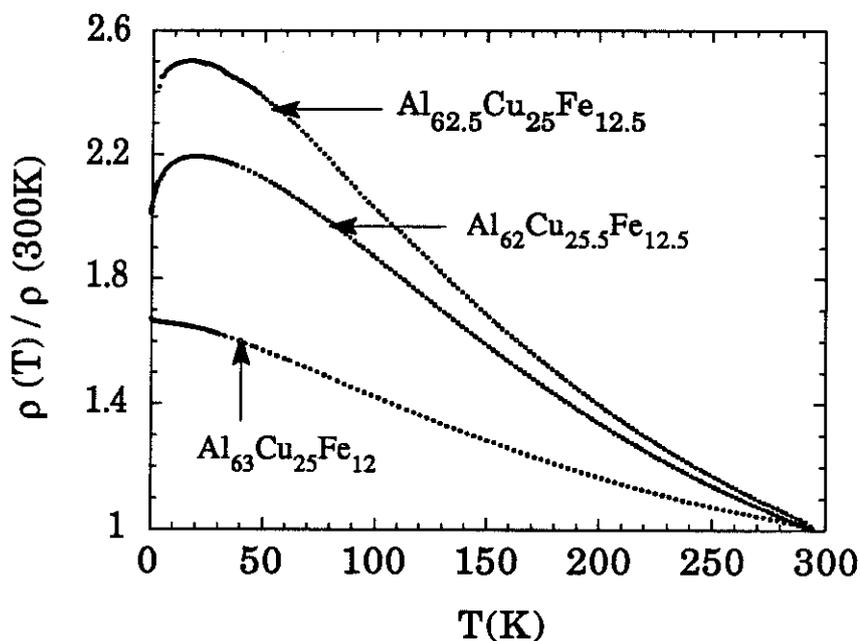


Figure C-5 : dépendance en température de la résistivité de phases *i*-AlCuFe recuites à 800°C

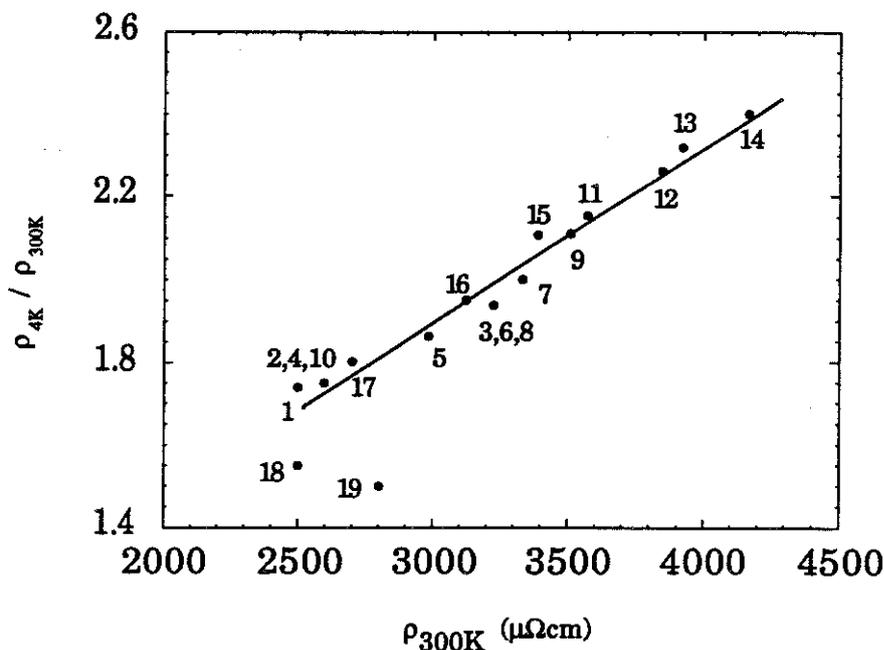


Figure C-6 : évolution du rapport ρ_{4K} / ρ_{300K} avec la résistivité (les échantillons ont été numérotés en référence au tableau C-1)

Enfin il est important de noter que la courbe de $\rho(T)$ obtenue dans le cas du monograin quasicristallin est identique à celles obtenues pour les rubans et les lingots polycristallins de grande qualité structurale (échantillons recuits à 800°C) et de même composition [9] (figure C-7). De même la valeur de la résistivité estimée dans ce monograin (qq $1000 \mu\Omega\text{cm}$) est comparable à celles mesurées dans les autres échantillons. Ces résultats montrent que les courbes mesurées sont caractéristiques des grains quasicristallins (il n'y a apparemment pas d'effets liés aux joints de grains dans les échantillons polycristallins). Dans la suite toutes les mesures présentées auront été effectuées sur des échantillons polycristallins (rubans ou lingots) qui sont donc bien représentatifs de la structure icosaédrique.

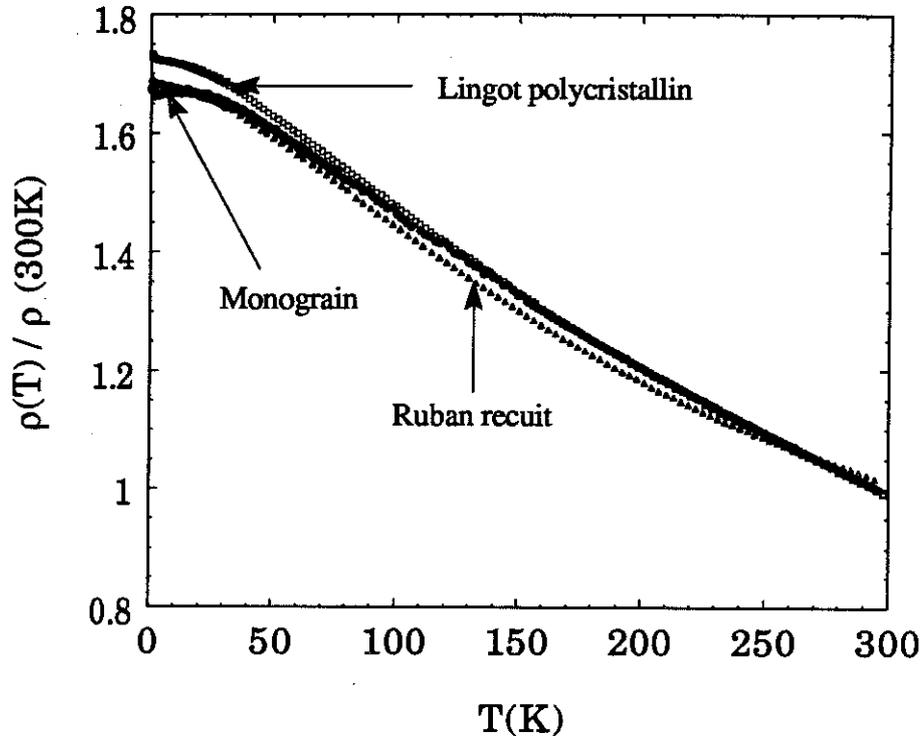


Figure C-7 : comparaison entre les dépendances en température de la résistivité du monograin, d'un ruban et d'un lingot polycristallin de même composition

2) Approximants rhomboédriques

L'étude d'une phase approximante très proche de la structure quasicristalline est très importante puisqu'elle permet de distinguer les propriétés électroniques liées à l'ordre local (identique dans les deux systèmes) de celles liées à l'ordre à longue distance (absence de périodicité en translation dans le quasicristal). Nous avons pour cela effectué des mesures de résistivité sur des échantillons de phases rhomboédriques approximantes contenant plus de 600 atomes par maille (phase présentée paragraphe A-I). Ces échantillons n'ont cependant pu être obtenus que très récemment et nous nous sommes limités pour l'instant à l'étude de la dépendance en température de la résistivité.

Nous avons vu que la résistivité des quasicristaux dépend fortement de la composition nominale de l'échantillon, il nous a donc fallu faire une comparaison des propriétés électroniques de ces deux structures à composition égale. Pour cela nous avons utilisé le fait que l'approximant se transforme en phase icosaédrique vers 710°C et nous avons donc mesuré deux phases approximantes recuites 11 jours à 700°C de compositions $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{26.5}\text{Fe}_{11}$ et $\text{Al}_{62.8}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11.2}$ ainsi qu'une phase icosaédrique $\text{Al}_{62.8}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11.2}$ recuite 3 jours à 720°C. Tous ces échantillons nous ont été fournis par le CECM de Vitry.

La figure C-8 présente les courbes de résistivité obtenues pour ces trois échantillons. Les valeurs de résistivité mesurées à température ambiante sont de l'ordre de $2700\mu\Omega\text{cm}$ pour les trois échantillons. Ces trois courbes sont très semblables montrant que *les résistivités des phases approximantes sont très proches de celles des phases quasicristallines*. Ces résistivités seraient donc reliées plutôt à l'ordre local qu'à l'ordre à longue distance. Il est cependant difficile de déterminer la taille critique qui détermine les propriétés électroniques de ces alliages. Notons à ce sujet que des mesures de transport ont été effectuées récemment sur des approximants du système Mg(GaAl)Zn [10]. Ces mesures ont montré qu'un premier approximant de paramètre de maille $a \sim 14 \text{ \AA}$ présente une résistivité caractéristique d'un système métallique (dépendance en température positive) alors qu'un meilleur approximant ($a \sim 23\text{\AA}$) présente au contraire une résistivité très proche de celles mesurées dans la phase icosaédrique (dépendance en température négative). Les propriétés de ces systèmes semblent donc être fixées par les environnements locaux sur une distance d'environ 20 \AA .

Il est très surprenant de trouver d'aussi fortes valeurs de résistivité dans des alliages cristallins à base d'aluminium. Notons que dans le cas des cristaux métalliques la résistivité résiduelle (à température nulle) est fixée par les défauts qui semblent donc jouer un rôle très particulier dans les approximants mais sans doute également dans les quasicristaux. Il est en particulier tout à fait étonnant que la résistivité des approximants semble elle aussi augmenter lorsque l'on élimine les défauts structuraux [11,12].

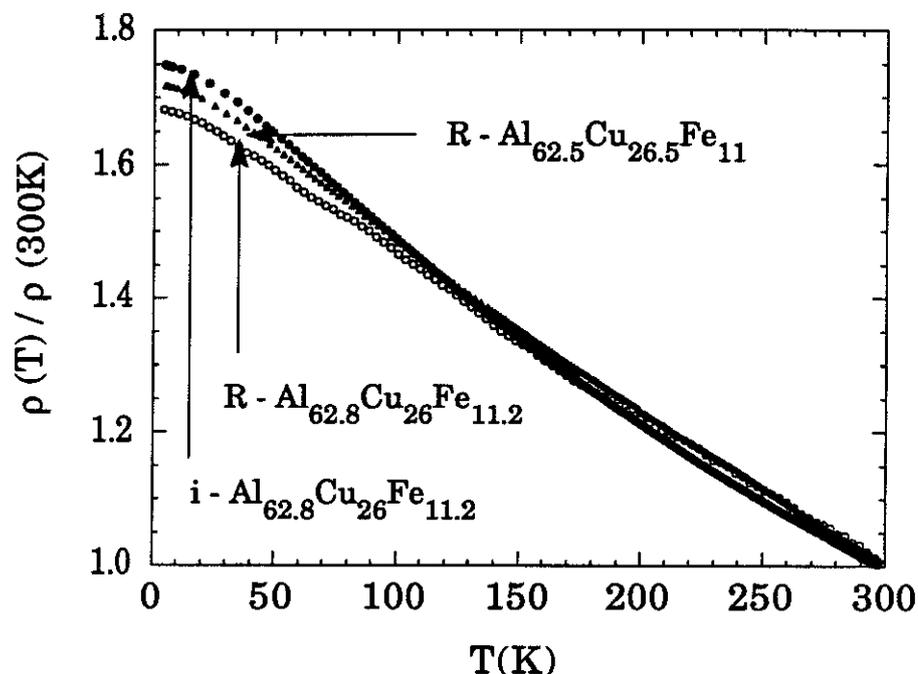


Figure C-8 : résistivité des approximants

A titre de comparaison nous avons également mesuré d'autres phases cristallines : la phase ω - Al_7Cu_2Fe de composition voisine de la phase icosaédrique ainsi que les phases β - $Al_{53}Fe_{34}Cu_{13}$ et λ - Al_3Fe que l'on trouve généralement en phases parasites dans les échantillons bruts de trempe. Dans ces trois cas nous avons obtenu des résistivités de l'ordre de $100 \mu\Omega cm$ qui présentaient des dépendances positives en température (figure C-9). Ces mesures indiquent que les fortes valeurs de résistivité de nos alliages sont essentiellement liées à l'ordre topologique et chimique local (quelques dizaines d'Ångström).

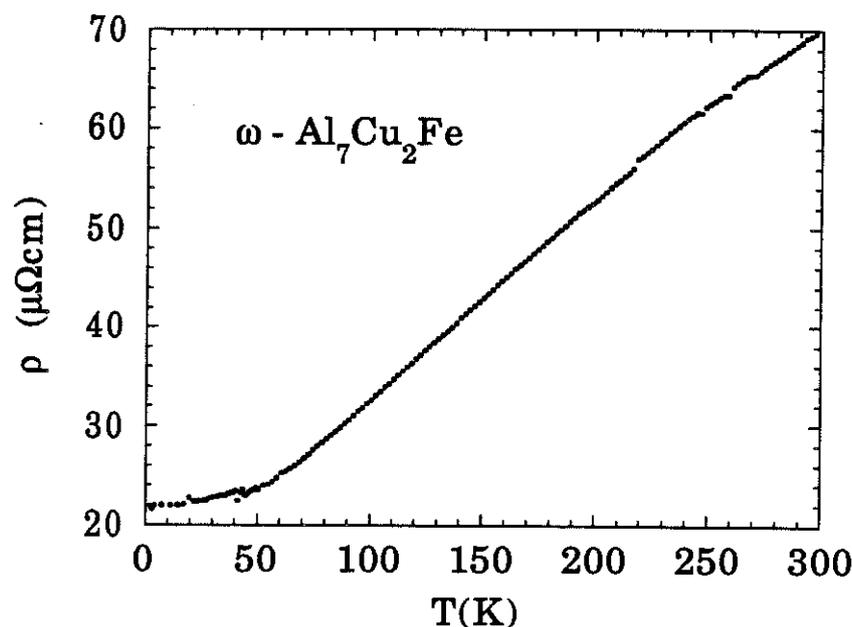


Figure C-9 : Dépendance en température de la résistivité de l'alliage cristallin $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$

Il serait maintenant intéressant de poursuivre cette comparaison en effectuant notamment des mesures de transport sous champ magnétique, de chaleur spécifique et de susceptibilité magnétique. Rappelons que des calculs *ab initio* effectués sur des approximants AlMn(Si), AlFe et AlLiCu ont montré que ces systèmes présentent également de fortes diminutions de densité d'états au niveau de Fermi [13]. De même, l'étude d'approximants plus lointains (s'ils existent) permettrait d'étudier précisément l'influence de la taille de la maille (donc de la distance sur laquelle les environnements locaux sont identiques à ceux des quasicristaux) sur les propriétés électroniques de ces alliages.

Nous avons également effectué des mesures de résistivité à haute température des phases approximantes et icosaédriques de composition $\text{Al}_{62.8}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11.2}$. Nous avons là encore trouvé des résultats très similaires jusqu'à 950K. Notons toutefois que dans le cas du quasicristal la courbe de dépendance en température est légèrement irréversible puisque la

résistivité augmente d'environ 10% au cours du balayage en température (figure C-10). La courbe obtenue en température décroissante est identique à celle obtenue pour l'approximant, toutefois cette irréversibilité ne semble pas pouvoir être attribuée à une transformation structurale (rappelons que le quasicristal est instable dans cette gamme de composition). Celle-ci pourrait plutôt être due à une légère amélioration de la qualité structurale de l'échantillon, à l'élimination de traces de phases parasites ou à une légère modification de la composition nominale de l'alliage (il y a apparition de phase liquide vers 700°C).

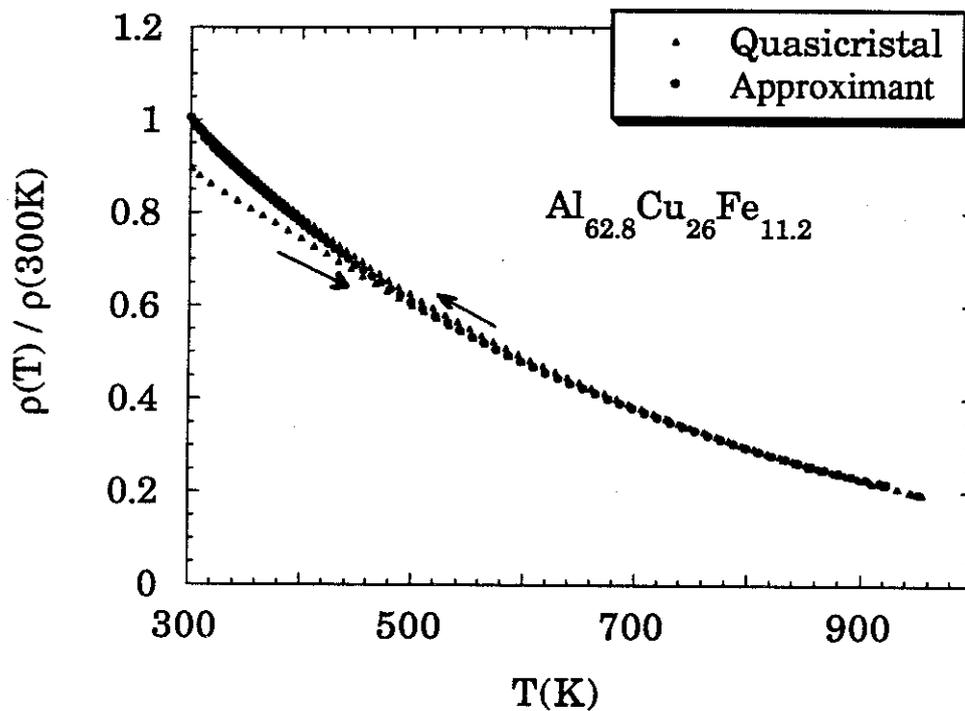


Figure C-10 : Dépendance en température de la résistivité de $i-Al_{61.8}Cu_{26}Fe_{11.2}$ jusqu'à 1000K

3) Conductivité

Si l'on s'intéresse à la conductivité $\sigma (= 1/\rho)$ de nos différents échantillons on observe un comportement très surprenant. En effet, *toutes les dépendances en température de σ sont approximativement parallèles* (figure C-11 et C-12) et $\sigma(T)$ peut donc s'écrire sous la forme :

$$\sigma(T) = \sigma_{4K} + \delta\sigma(T)$$

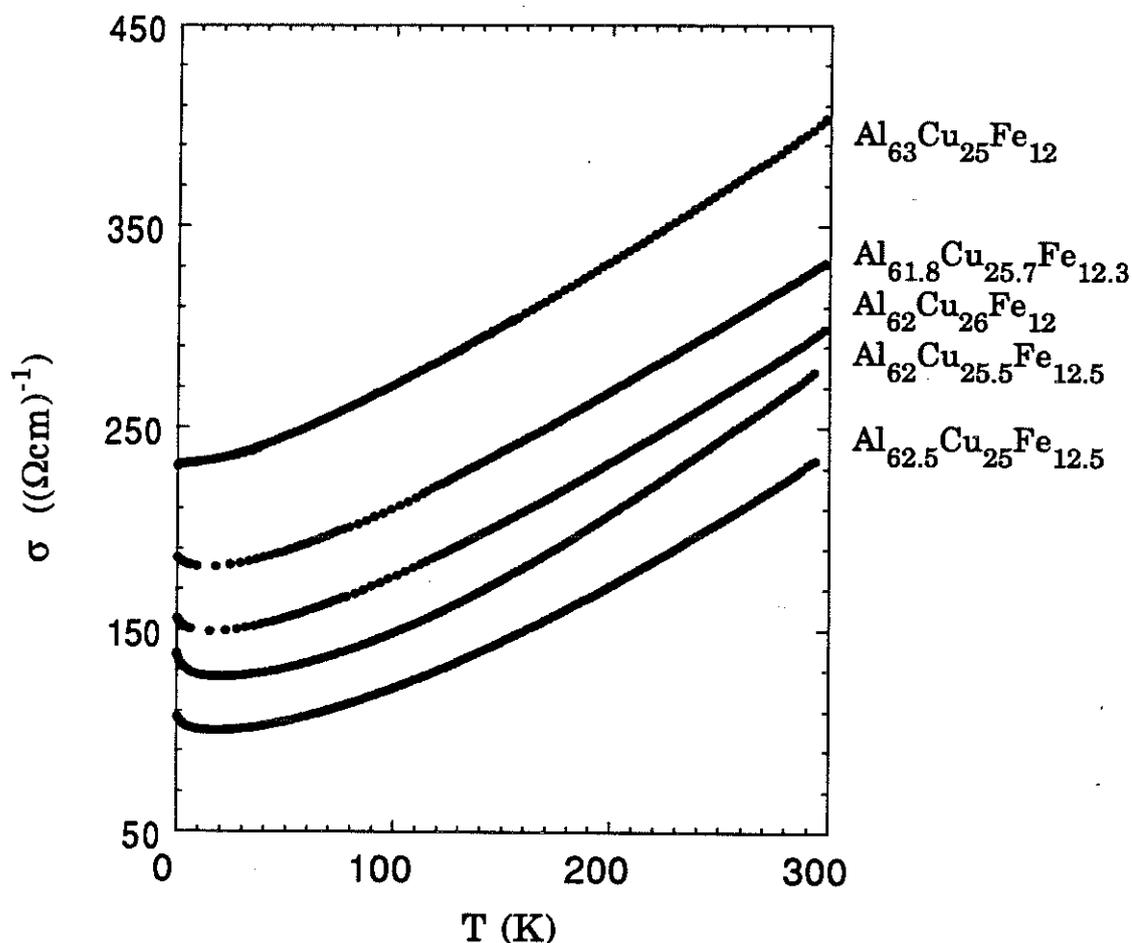
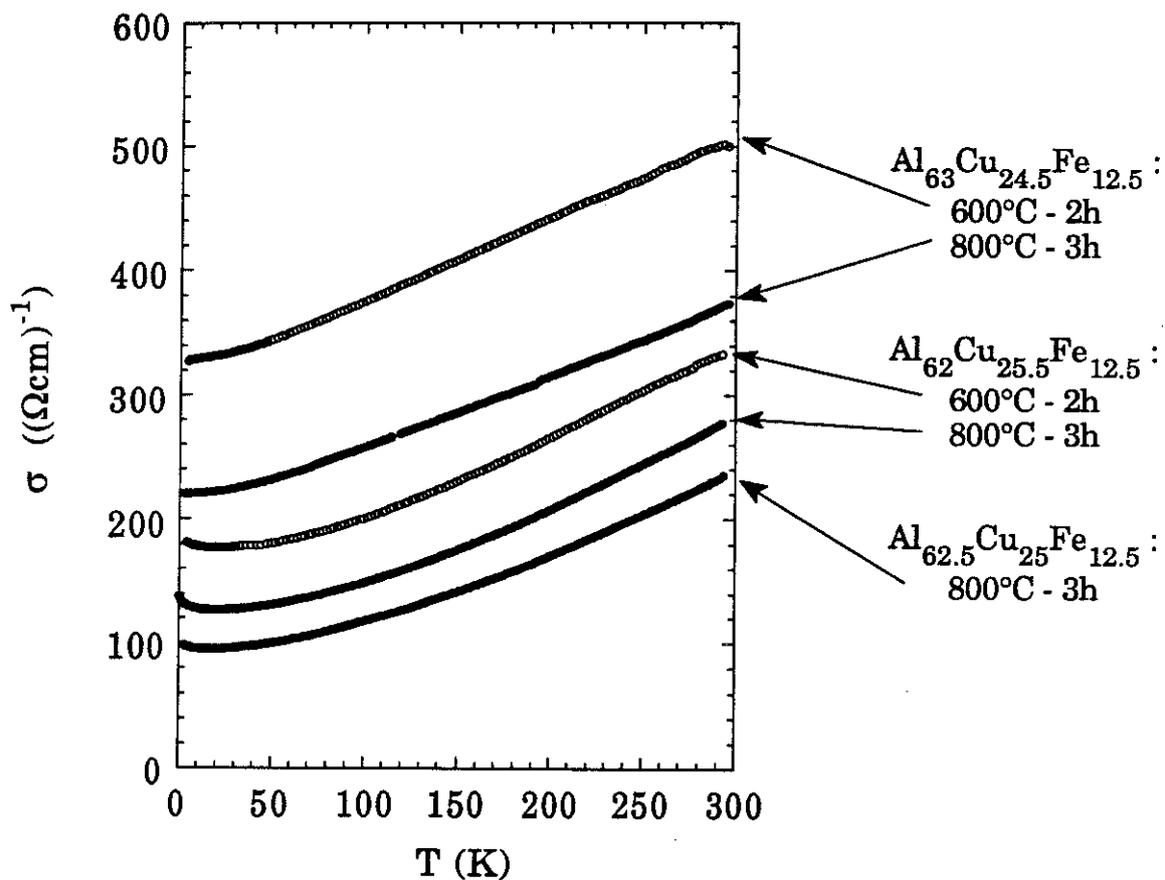


Figure C- 11 : dépendance en température de la conductivité des alliages de différentes compositions nominales



*Figure C-12 : dépendance en température de la conductivité des alliages
 de différentes qualités structurales
 recuit 600°C : phase i contenant des défauts
 recuit 800°C phase i de grande qualité structurale*

a) La conductivité à 4K (σ_{4K})

La conductivité à 4K (σ_{4K}) dépend fortement de la composition nominale. On peut en effet noter sur le tableau C-1 et sur la figure C-11 de fortes variations de conductivité pour de très faibles variations de composition (la conductivité passe par exemple de 230 (Ωcm)⁻¹ dans Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ à 95 (Ωcm)⁻¹ dans Al_{62.5}Cu₂₅Fe_{12.5}).

De même, la figure C-12 montre que la conductivité à 4K dépend de la qualité structurale de l'alliage. Nous avons en effet, mesuré la conductivité des alliages Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} et Al₆₃Cu_{24.5}Fe_{12.5} dans les états structuraux suivants :

- (a) brut de trempe,
- (b) recuit 1 heure à 600°C,
- (c) recuit 1 heure à 800°C.

Les résultats obtenus dans le cas de Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} ont été reportés dans le tableau C-2.

Tableau C-2 : évolution de la conductivité avec la qualité structurale de l'alliage Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5}

traitement thermique	brut de trempe	recuit 600°C	recuit 800°C
état structural	ico avec défauts + AlCu(Fe)	ico pure avec défauts	ico pure de grande qualité
ρ_{4K} ($\mu\Omega\text{cm}$)	1900	5500	7700
σ_{4K} (Ωcm) ⁻¹	530	180	130

L'accroissement de la résistivité après recuit à 600°C peut être attribué à l'élimination de la phase cristalline parasite. Toutefois un léger changement de composition nominale de la phase icosaédrique lors de

l'élimination de cette phase parasite pourrait également participer à cet accroissement de résistivité.

Résultat plus étonnant, nous avons également observé que la *résistivité augmente lorsqu'on améliore la qualité structurale de l'échantillon* (élimination des défauts topologiques et amélioration de l'ordre chimique). Ce résultat est totalement différent de l'évolution observée dans les cristaux classiques pour lesquels la résistivité décroît lorsqu'on élimine les défauts structuraux. Par contre, une évolution comparable est généralement observée dans les semi-conducteurs dopés pour lesquels les défauts introduisent des niveaux d'énergie dans le gap ; l'élimination de ces défauts s'accompagne alors d'une augmentation de résistivité. Une évolution comparable a été observée dans le système $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24.5}\text{Fe}_{12.5}$ pour lequel la résistivité à 4K passe de $3000 \mu\Omega\text{cm}$ à $4600 \mu\Omega\text{cm}$ lorsque l'on élimine les défauts structuraux. De même, Mizutani et coll. [4] ont observé que la résistivité des alliages QC stables GaMgZn augmentait lorsqu'ils éliminaient (partiellement) les défauts structuraux de ces alliages. Enfin, P.Lanco a observé, au laboratoire un comportement similaire sur les échantillons d'AlPdMn.

Par ailleurs, nous avons vu au paragraphe B-II que dans le cas de $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24.5}\text{Fe}_{12.5}$ un recuit à 800°C afin d'éliminer les défauts de trempe suivi d'un recuit à 600°C s'accompagne d'une légère modification du profil des raies de diffraction caractéristique d'une légère modification de la structure quasicristalline. Nos mesures ont montré que cette légère modification de structure n'a induit aucun changement de résistivité dans le composé $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24.5}\text{Fe}_{12.5}$.

Nous nous sommes également intéressés à l'évolution de la résistivité au cours du traitement thermique en effectuant des mesures de résistivité à haute température à partir de rubans bruts de trempe. Nous avons obtenu des comportements identiques pour toutes les compositions mesurées. Nous avons pour cela chauffé rapidement ($600^\circ\text{C}/\text{h}$) l'échantillon brut de trempe jusqu'à 750°C et nous avons pris des mesures à intervalles de temps réguliers sur ce palier de température. Nous avons également mesuré la dépendance en température de l'échantillon ainsi

recuit et nous avons observé dans $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ par exemple les deux effets suivants :

(i) L'échantillon recuit possédant une résistivité bien plus forte que celle de l'échantillon brut de trempe, il présente une dépendance en température également bien plus forte et les courbes correspondant à ces deux états se croisent vers 600K (figure C-13).

(ii) Lorsqu'on effectue un palier à 750°C en partant de l'échantillon brut de trempe on observe une baisse de la résistivité au cours du traitement thermique. Cette évolution est de type exponentielle avec une constante de temps de l'ordre de 80mn à 750°C et 130mn à 720°C (comme le montre la figure C-14 tracée en échelle semi-log).

Cette diminution de la résistivité lors du recuit est suivie d'une forte évolution en fonction de la température variant d'un facteur 10 entre 4K et 1000K jusqu'à atteindre à 4K une valeur très nettement supérieure à celle mesurée dans l'échantillon brut de trempe (figure C-13). Cette forte dépendance en température sera discutée plus en détail au paragraphe E-III-2.

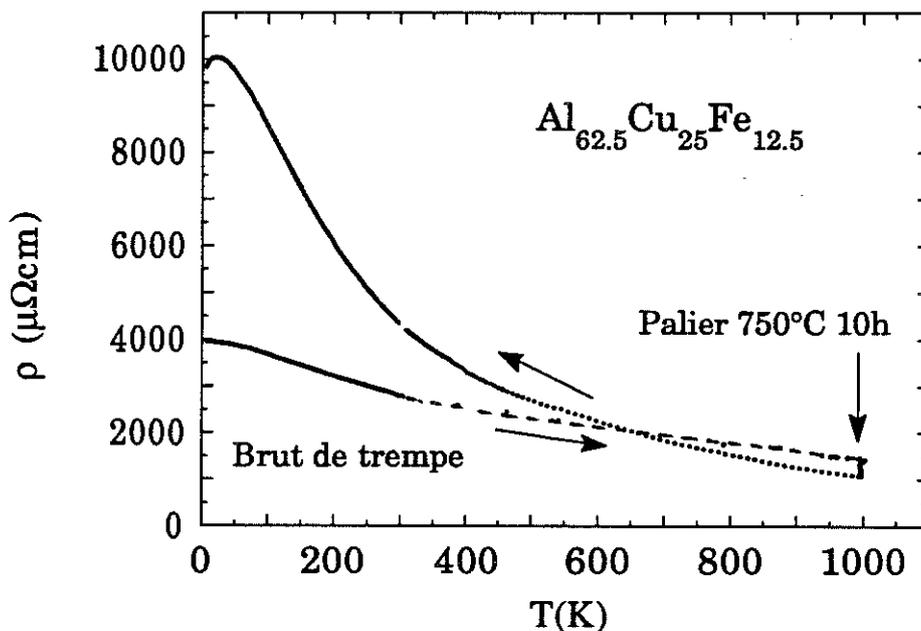


Figure C-13 : résistivité hautes températures de l'alliage $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$

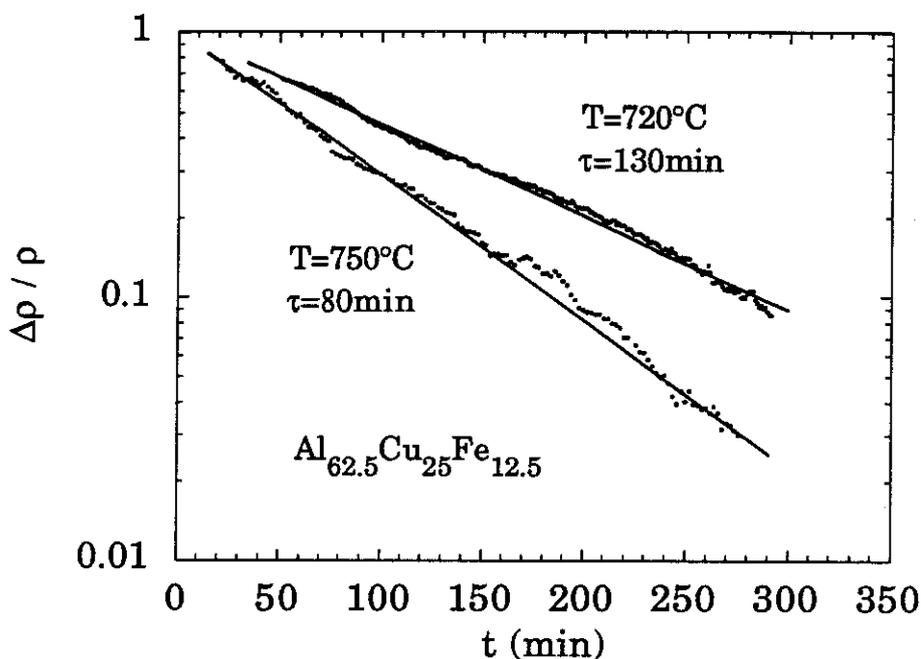


Figure C-14 : évolution de la résistivité de l'alliage $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ au cours de paliers à 750°C (a) et 720°C (b)

b) La dépendance en température ($\delta\sigma(T)$)

la dépendance en température de la conductivité ($\delta\sigma(T)$) est pratiquement indépendante de la composition (figure C-11) et de la qualité structurale (figure C-12 - sauf pour les échantillons bruts de trempe). De plus des valeurs similaires de $\delta\sigma(T)$ ont été mesurées dans les phases icosaédriques AlPdMn [6] et AlCuRu [7] ainsi que dans les approximants du système AlCuFe. $\delta\sigma(T)$ semble donc être *caractéristique de cette structure complexe*. Notons que bien que les valeurs de résistivité de nos alliages soient nettement plus fortes que celles des amorphes métalliques, ces deux systèmes présentent des valeurs très comparables de $\delta\sigma(T)$ ($= -(\delta\rho/\rho).(1/\rho)$).

Nous avons également effectué des mesures de résistivité jusqu'à 1000K en utilisant le four décrit au paragraphe C-I-2. Les résultats obtenus ont été reportés sur la figure C-15 et font apparaître un *accroissement très rapide de la conductivité tout en conservant des courbes approximativement parallèles* jusqu'à 1000K pour les trois échantillons mesurés.

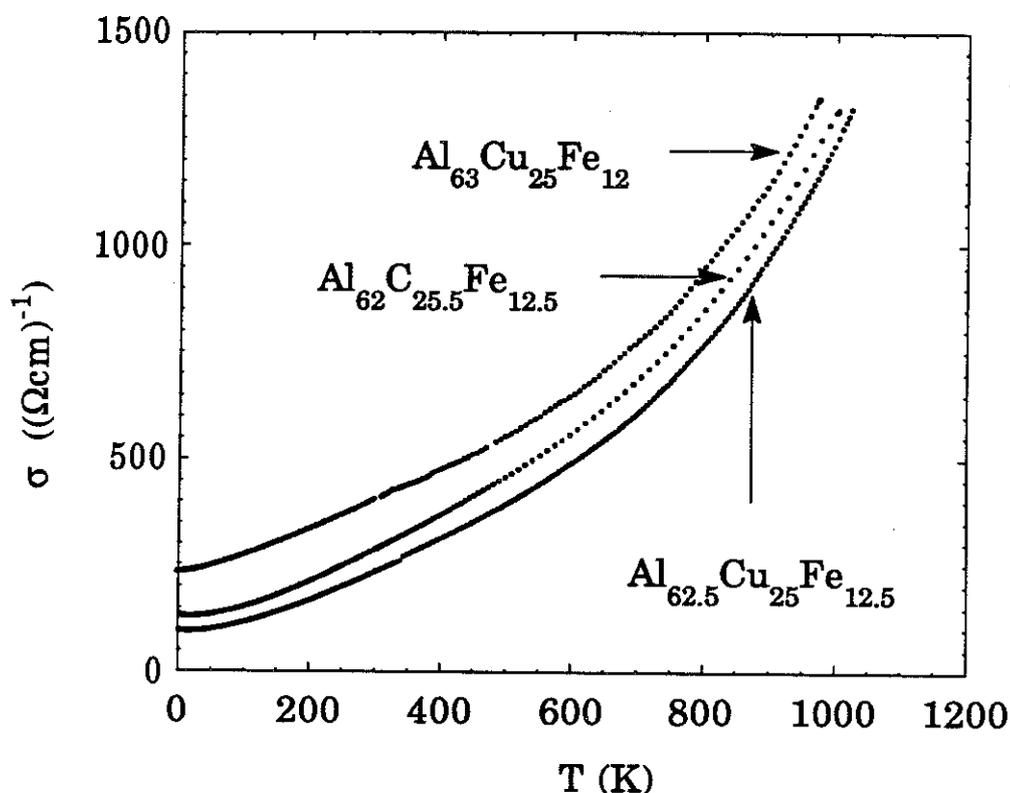


Figure C-15 : évolution de la conductivité à haute température

Puisque $\sigma(T) = \sigma_{4K} + \delta\sigma(T)$, nous nous intéresserons séparément à ces deux termes : nous montrerons au chapitre D que $\delta\sigma(T)$ peut être décrit, à basse température ($T < 200\text{K}$), à l'aide des théories d'interférences quantiques et nous consacrerons le chapitre E à l'étude de σ_{4K} (valeur, influence de la composition et de la qualité structurale).

4) Chaleur spécifique

Nous avons effectué des mesures de chaleur spécifique sur un lingot de composition $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ recuit à 800°C afin de déterminer la densité d'états au niveau de Fermi. Comme nous le verrons ultérieurement ce lingot ne présente pratiquement aucune contribution magnétique susceptible de perturber les mesures de chaleur spécifique. Pour cela, nous avons utilisé le microcalorimètre du laboratoire qui permet de mesurer les chaleurs spécifiques de petits échantillons jusqu'à 1.5K . Le principe de la mesure consiste à imposer à l'échantillon monté sur un support de diamant une différence de température ΔT par rapport à la température du cryostat. A l'instant $t=0$ on supprime le chauffage et on suit la relaxation de la température T de l'échantillon. Cette température suit une loi du type $\exp(t/RC)$ où R est la résistance thermique du dispositif et C la chaleur spécifique de l'ensemble dont on déduira la chaleur spécifique C_p de l'échantillon après calibration.

On obtient la valeur de la densité d'états au niveau de Fermi en analysant notre courbe à l'aide d'une loi classique du type :

$$C_p = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5 \quad (2\text{K} < T < 20\text{K} - \text{figure C-16}) \text{ où :}$$

γ est la contribution électronique : $\gamma = \pi^2/3 k_B^2 n(E_F)$, $n(E_F)$ étant la densité d'états au niveau de Fermi,

β la contribution des phonons : $\beta = (12\pi^4/5) (Nk_B / \theta_D^3)$, θ_D étant la température de Debye et

δ un terme correctif.

Nous avons déduit de nos mesures une valeur de θ_D de l'ordre de 380K proche de la température de Debye de l'aluminium (390K) et une valeur de la densité d'états au niveau de Fermi très faible : $n(E_F) \sim 0.13$ états / eV.at ($\gamma = 0.28 \text{ mJ/molK}^2$) correspondant seulement *au tiers* de la valeur calculée à partir d'un modèle d'électrons libres [14]. La présence d'un pseudogap au niveau de Fermi a également été confirmée par des mesures d'émission X par Belin et coll. [15] (notamment sur notre échantillon le plus résistif) ou de photoémission par Mori et coll. [16].

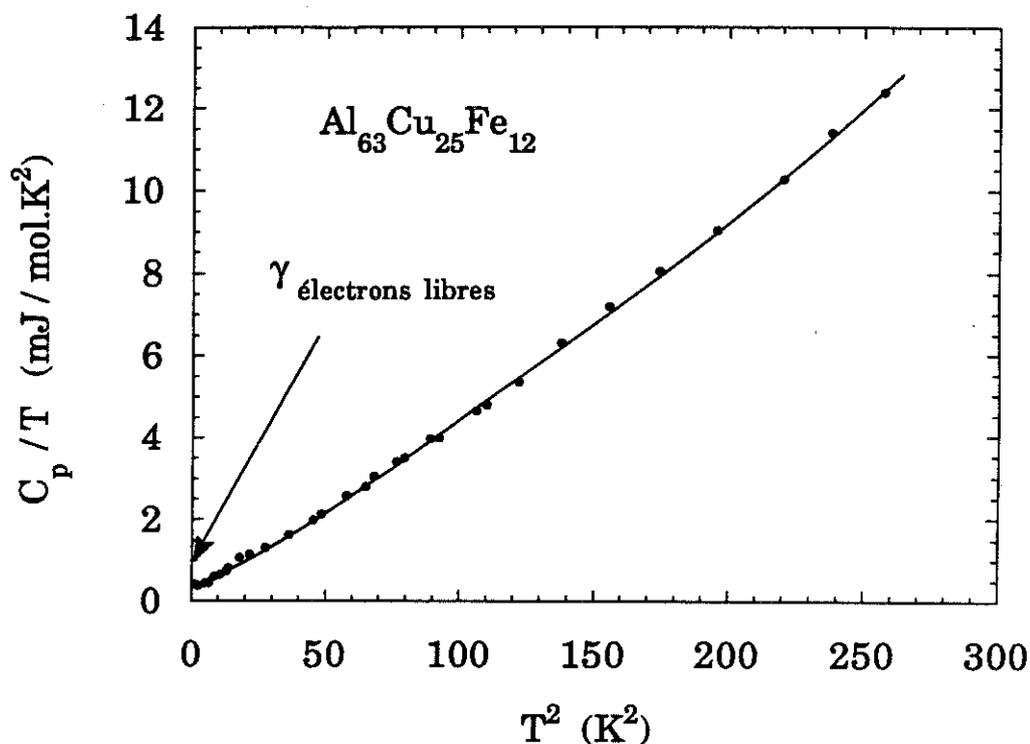


Figure C-16 : chaleur spécifique de l'alliage $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$

Gênés par des problèmes de magnétisme, nous n'avons pas pu suivre l'évolution de la densité d'états avec la composition nominale de nos alliages. Cependant notons que des valeurs très similaires de densité d'états ont été publiées pour différents échantillons du système AlCuFe [17, 18] (γ compris entre 0.28 et 0.30 $\text{mJ/mol}\cdot\text{K}^2$) et ce quelle que soit la composition et la qualité structurale de l'échantillon. De même, des mesures de RMN effectuées par Kandel et coll. [19] sur deux échantillons d'AlCuFe de compositions différentes ont également indiqué que la densité d'états au niveau de Fermi était pratiquement constante dans ce système et ce malgré d'importantes variations de conductivité. Cette estimation est basée sur une étude détaillée du temps de relaxation (T_1) qui est relié à la densité d'états au niveau de Fermi par la relation de Korringa.

Ces mesures ont été complétées par des mesures de chaleur spécifique à très basses températures (70mK - 5K) en collaboration avec J.C.Lasjaunias du Centre d'Etudes sur les Très Basses Températures de Grenoble. Dans ce cas la technique est légèrement différente puisqu'elle consiste à chauffer l'échantillon pendant un très court instant et à mesurer la différence de température ΔT induite par ce chauffage. On peut alors déduire la valeur de C_p de la relation : $mC_p\Delta T = P$ où P est la puissance électrique fournie à l'échantillon.

Ces deux méthodes ont donné des résultats identiques dans la zone de température commune (moins de 5% d'écart). Les mesures à très basses températures nous ont également permis d'observer une remontée de la courbe C_p/T en fonction de T^2 en dessous de 1K (figure C-17).

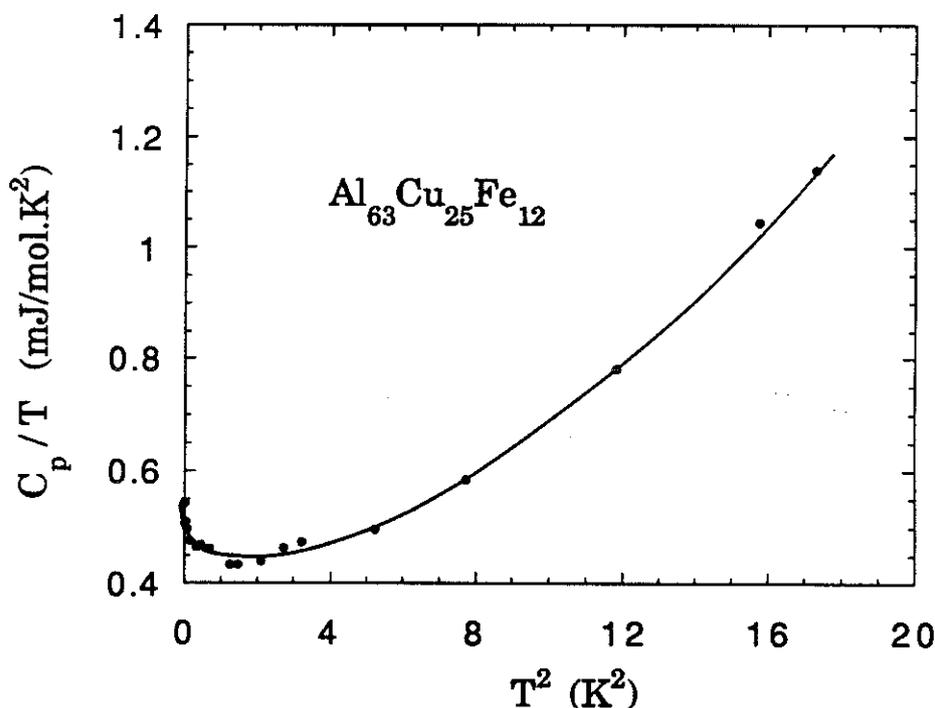


Figure C-17 : chaleur spécifique à très basse température

L'échantillon mesuré ne présentant pratiquement aucune contribution magnétique (voir paragraphe C-II-6) il semble peu probable que cette anomalie soit d'origine magnétique. En effet, les systèmes "verres de spins" peuvent par exemple présenter des déviations à très basse température. Cependant dans ce cas on passe rapidement d'une loi du type $C_p = \gamma T$ à une loi du type $C_p = (\gamma + C_m)T$ où C_m est la contribution magnétique, alors que nous verrons que dans notre cas la dépendance en température de C_p n'est pas linéaire, et ceci sur plus d'une décade de température ($0.1K < T < 1K$). D'autre part, l'interaction hyperfine (conduisant à des anomalies de C_p proportionnelles à $1/T^2$) est également très faible dans le cas des atomes de fer. Nous verrons au paragraphe E-II-3 que des effets similaires ont également été observés dans les bandes d'impuretés des semi-conducteurs fortement dopés et ont été interprétés à l'aide d'un modèle phénoménologique comprenant deux types d'états : des *états localisés* et des *états étendus*. Ces deux types d'états pourraient alors coexister dans nos échantillons.

5) Effet Hall

Nous avons effectué des mesures d'effet Hall sur des échantillons de différentes compositions en utilisant la géométrie de contact à 5 points décrite au paragraphe C-I-1. L'erreur commises sur les valeurs de n_{eff} a été estimée à 20%. Les résultats bruts obtenus sur $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ sont représentés sur la figure C-18 en champs magnétiques positif et négatif jusqu'à 7.5 Tesla. La partie impaire du signal, correspondant donc à l'effet Hall, est présentée sur la figure C-19 pour différents échantillons. Cette contribution est bien linéaire en champ magnétique (nous verrons au paragraphe suivant que nos échantillons ne présentent pas de caractère magnétique susceptible d'apporter une contribution anormale à l'effet Hall), il est alors possible de tirer un nombre de porteurs effectifs en écrivant que la résistance de Hall $R_H = (1/n_{\text{eff}} e c).H$ où c est l'épaisseur de l'échantillon et e la charge de l'électron (tableau C-3). Nous avons également vérifié que la partie paire du signal était cohérente avec les mesures directes de magnétorésistance.

Le nombre "effectif" de porteurs que nous tirons de nos mesures est très faible variant de $-6 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ pour $\text{Al}_{62.6}\text{Cu}_{25.2}\text{Fe}_{12.2}$ à $+14 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ pour $\text{Al}_{62.1}\text{Cu}_{25.3}\text{Fe}_{12.6}$. En valeur absolue ces nombres de porteurs sont en effet 100 à 200 fois plus faibles que la valeur estimée à partir d'un modèle d'électrons libres.

Tableau C-3 : effet Hall

(les échantillons ont été numérotés en référence au tableau C-1)

	Composition			n_{eff} (10^{20}cm^{-3})	ρ_{4K} ($\mu\Omega\text{cm}$)
	Al	Cu	Fe		
1	63	25	12	-5	4350
2	62.5	25.5	12	-5	4500
4	62.6	25.2	12.2	-6	4500
7	62	25.7	12.3	-4	6650
8	62.3	25.3	12.4	-3.5	6250
9	62.8	24.8	12.4	-3	7550
11	62	25.5	12.5	+6.5	7700
14	62.5	25	12.5	+10	10500
15	62.1	25.3	12.6	+14	7150
16	62.3	24.9	12.8	+9	6050
17	62.5	24.6	12.9	+7	4900

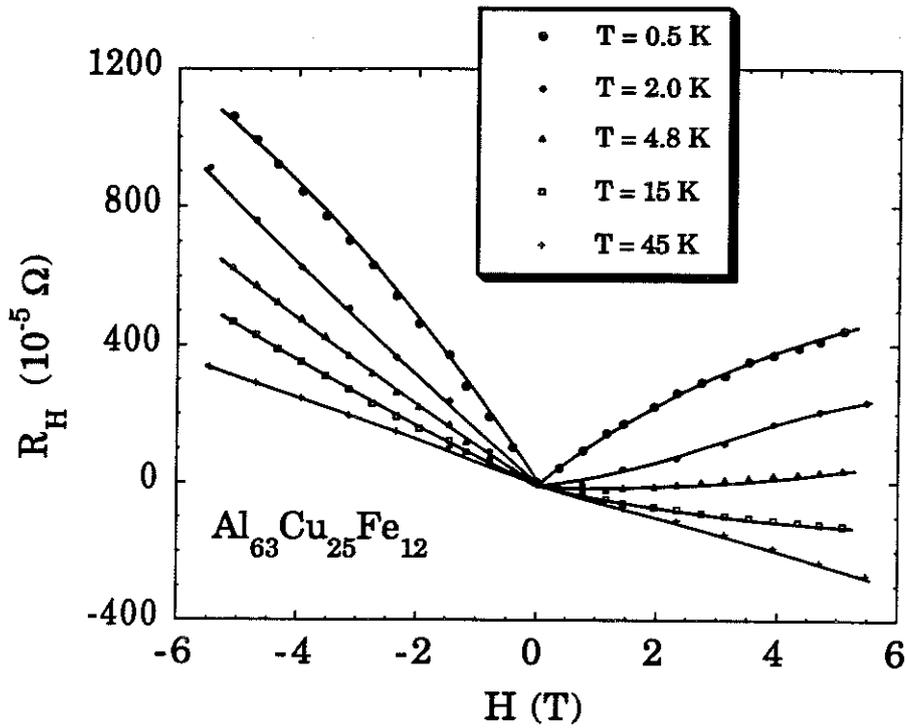


Figure C-18 : résultats bruts de la mesure d'effet hall

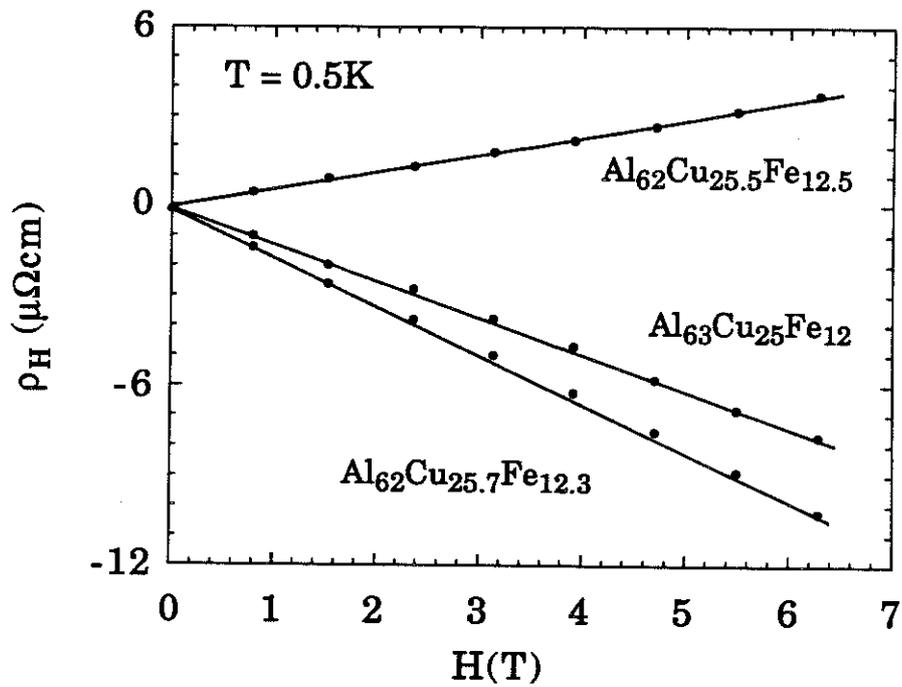


Figure C-19 : partie impaire de la mesure d'effet Hall pour différentes compositions ($\rho_H = R_H \cdot c$ où c est l'épaisseur de l'échantillon)

Notons toutefois que si les mesures d'effet Hall permettent de déterminer directement le nombre réel de porteurs dans le cas de métaux ou des semi-conducteurs simples, les résultats sont généralement beaucoup plus difficiles à interpréter et peuvent par exemple dépendre de la gamme de champ magnétique utilisée [20]. De même, dans un système comprenant plusieurs bandes (électrons et trous), l'effet Hall est une fonction du nombre de porteurs dans chacune des bandes et de leur mobilité respective. Les mesures ne permettent alors que de déterminer un nombre de porteurs "moyen" (effet de compensation).

6) Susceptibilité magnétique

Nous terminerons cette partie en présentant les principaux résultats que nous tirons des mesures de susceptibilité magnétique. Des mesures d'aimantation ont été effectuées entre 0 et 8 Tesla pour différentes températures comprises entre 1.8K et 300K à l'aide de magnétomètres à SQUID en collaboration avec G.Fillion du laboratoire L.Néel de Grenoble, et A.Sulpice du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures de Grenoble. La précision de la mesure est de l'ordre de 10^{-10} uem.

Ces mesures ont été effectuées sur des lingots de composition $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$. L'échantillon $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ présente un *comportement diamagnétique* sur toute la gamme de température étudiée [21] (4K-300K) (Figure C-20) avec :

$$\chi_{4K} \sim - 3.8 \cdot 10^{-7} \text{ uem/g}$$

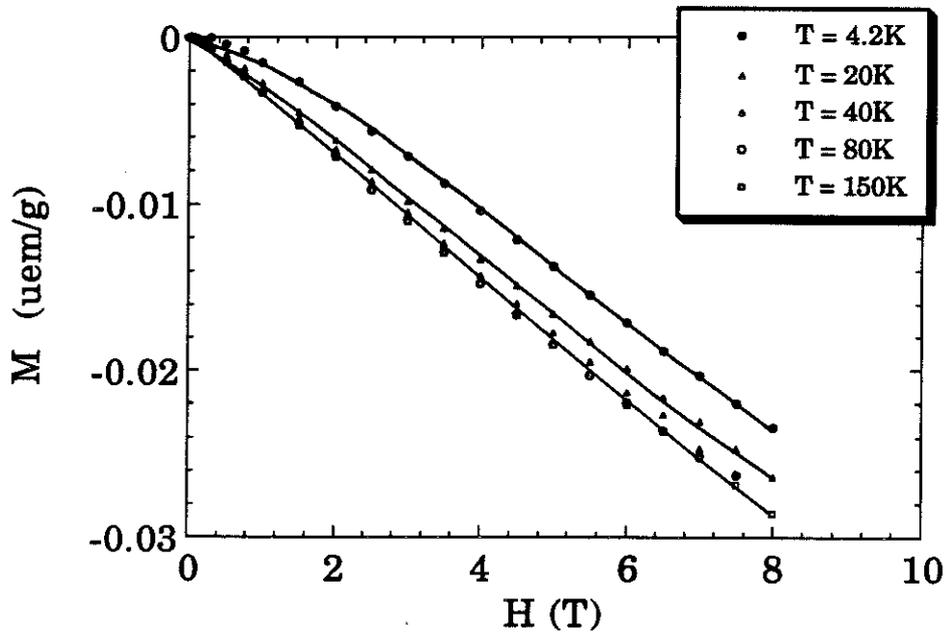


Figure C-20 : Aimantation en fonction du champ magnétique de l'échantillon $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$

La susceptibilité magnétique des métaux peut essentiellement être décomposée en quatre termes :

$$\chi = \chi_{\text{Curie}} + \chi_{\text{Larmor}} + \chi_{\text{Pauli}} + \chi_{\text{Landau}} .$$

Les deux premiers termes sont liés aux électrons de coeur alors que les deux seconds sont eux liés aux électrons de conduction :

(i) Le paramagnétisme de Curie (χ_{Curie}) est dû aux orbitales de coeur incomplètes et au moment magnétique J qui en résulte. La dépendance en champ magnétique de l'aimantation M est alors définie par une fonction de Brillouin ($M = M_{\text{sat}} B_J(T, H)$) qui s'écrit au premier ordre en H/T : $M = \chi_{\text{Curie}} \cdot H$ avec $\chi_{\text{Curie}} = (N\mu_B^2 J(J+1))/kT$ où N est le nombre de moments magnétiques de valeur J .

(ii) Le diamagnétisme de Larmor (χ_{Larmor}) est associé à la rotation des électrons de coeur autour du noyau. Il est indépendant de la température et les différentes valeurs de cette contribution ont été tabulées

en fonction de l'espèce chimique considérée. Dans le cas de $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ la valeur maximale de celle-ci est :

$$\chi_{\text{Larmor}} \sim - 2.3 \cdot 10^{-7} \text{ uem/g.}$$

(iii) Le paramagnétisme de Pauli (χ_{Pauli}) est dû au couplage entre le spin des électrons de conduction et le champ magnétique extérieur, il est relié à la densité d'états au niveau de Fermi par la relation $\chi_{\text{Pauli}} = n(E_{\text{F}})\mu_{\text{B}}^2$. Pour l'échantillon $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ nous tirons de nos mesures de chaleur spécifique :

$$\chi_{\text{Pauli}} \sim + 0.5 \cdot 10^{-7} \text{ uem/g}$$

(iv) Le diamagnétisme de Landau enfin (χ_{Landau}) est liée au couplage entre le moment cinétique orbital des électrons et la champ magnétique extérieur. Dans le cas d'électrons libres on peut montrer que $\chi_{\text{Landau}} = -1/3 \chi_{\text{Pauli}}$. Mais de façon générale c'est la contribution la plus délicate à déterminer car elle reflète le mouvement des électrons dans le solide.

Il a été montré par R.Omari et J.J.Préjean du CRTBT de Grenoble qu'il est possible, dans le cas de $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$, de décomposer l'aimantation totale $M(H,T)$ de la façon suivante :

$$M(H,T) = M_{\text{dia}}(H) + M_{\text{para}}(H,T) \text{ où :}$$

- $M_{\text{para}}(H,T)$ une contribution paramagnétique qui peut être décrite par une fonction de Brillouin. On montre alors que seul 1 atome de fer sur 1000 porte un moment magnétique de l'ordre de $2\mu_{\text{B}}$.

De plus, des mesures de susceptibilité alternative à très bas champs (10 gauss - 22 Hz, entre 4K et 150K en collaboration avec R.Omari et J.J.Préjean) présentent une dépendance en température en $1/T$ en dessous de 15K et confirment donc la présence d'une très faible proportion de sites magnétiques. Notons que nous avons également obtenu dans le cas de $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ une forte contribution diamagnétique mais qui est masquée à basses températures par des contributions paramagnétiques plus importantes. Ce paramagnétisme semble être étroitement lié à "l'histoire thermique" des échantillons et ne paraît pas être intrinsèque à

la structure quasicristalline. Toutefois pour répondre à cette question il faudrait effectuer des mesures poussées de la susceptibilité en relation avec l'état structural des échantillons. Notons enfin que le fer ne porte généralement pas de moment lorsqu'il est dilué dans une matrice d'aluminium, les contributions paramagnétiques observées pourraient alors être dues à des atomes de fer en premiers voisins.

- $M_{\text{dia}}(H)$ est une contribution diamagnétique indépendante de la température : $M_{\text{dia}}(H)/H = -3.7 \cdot 10^{-7}$ uem/g.

Cette forte contribution diamagnétique pourrait être due à une valeur importante du diamagnétisme de Landau : il faudrait pour cela que :

$$\chi_{\text{Landau}} = M_{\text{dia}}(H)/H - \chi_{\text{Pauli}} - \chi_{\text{Larmor}} \sim -2.0 \cdot 10^{-7} \text{ emu/g.}$$

Cette valeur importante du diamagnétisme de Landau pourrait en particulier être attribuée à une structure électronique particulière faisant apparaître une masse effective m^* faible dans quel cas

$$\chi_{\text{Landau}} = -1/3 (m/m^*)^2 \chi_{\text{Pauli}}$$

Il faudrait pour cela que $m^* \sim 0.3 m$.

Ce caractère diamagnétique a également été observé par Matsuo et coll. [22] sur des échantillons de phase i-AlCuFe mais n'a actuellement pas encore reçu d'explication totalement convaincante.

CONCLUSION

Un des résultats le plus étonnant de ce chapitre est sans doute le fait que tous les alliages de très bonne qualité structurale présentent de très fortes valeurs de résistivité pouvant atteindre $10000 \mu\Omega\text{cm}$ à 4K . Ces résistivités sont en effet 1000 à 10000 fois supérieures à celles mesurées dans les métaux classiques comme l'aluminium et même 100 fois supérieures à celles obtenues dans les amorphes métalliques. Nous avons également montré que nos échantillons présentent de faibles nombres de porteurs effectifs ($n_{\text{eff}} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) ainsi qu'un fort creusement de la densité d'états au niveau de Fermi ($\sim 1/3 N_{\text{électrons libres}}$).

D'autre part nous avons vu que la conductivité pouvait s'écrire sous la forme suivante : $\sigma(T) = \sigma_{4\text{K}} + \delta\sigma(T)$ où la conductivité à 4K ($\sigma_{4\text{K}}$) dépend fortement de la composition nominale et de la qualité structurale de l'alliage et la dépendance en température de la conductivité ($\delta\sigma(T)$) est au contraire pratiquement indépendante de la composition et de la qualité structurale.

De plus contrairement aux cristaux cette résistivité augmente lorsque l'on élimine les défauts structuraux. Nous avons également observé de fortes variations de conductivité et d'effet Hall pour une très faible variation de composition nominale. Enfin, nous avons vu que malgré la présence de 12% de Fer les échantillons présente une forte contribution diamagnétique dont l'origine reste indéterminée.

Des valeurs de résistivité très similaires ont été obtenues dans les phases approximantes indiquant que celles ci seraient plutôt liées à l'ordre local (quelques 10 \AA). Il est cependant difficile de déterminer une "taille" critique déterminant les propriétés du système.

Références

- [1] L.J.Van der Pauw, Philips. Res. Repts.16, 187, (1961).
- [2] A.E..Stephens, H.J.Mackey, J.R.Sybert, J.Appl. Phys. 42, 2592, (1970).
- [3] C.Berger, G.Fourcaudot, A.Gozlan, F.Cyrot-Lackmann, J.C. Lasjaunias, 10th General Conference on Condensed Matter EPS (Lisbonne 1990), Physica Scripta, T35, 90, (1991).
- [4] U.Mizutani, Y.Sakabe, T.Matsudo, J.Phys. Cond. Matter. 2, 6153, (1990).
- [5] K.Kimura, H.Iwahashi, S.Takeuchi, U.Mizutani, S.Ohashi, G.Itoh, J.Phys. Soc. Jap. 58, 2472, (1989).
- [6] P.Lanco, T.Klein, C.Berger, G.Fourcaudot, F.Cyrot-Lackmann, A.Sulpice, Europhys. Lett. 18, 227, (1992).
- [7] B.D.Biggs, S.J.Poon, N.R. Munirathnam, Phys. Rev. Lett. 65, 2700, (1990).
- [8] N.F.Mott, the Metal-Insulator Transition, édité par Taylor & Francis (London 1974).
- [9] T.Klein, A.Gozlan, C.Berger, F.Cyrot-Lackmann, Y.Calvayrac, A.Quivy, Europhys. Lett. 13, 129, (1990)
- [10] K.Edagawa, N.Naito, S.Takeuchi, Phil. Mag. B, 65, 1011, (1992).
- [11] O.Tjernberg, rapport de D.E.A. (LEPES), Université J.Fourier Grenoble 1992.
- [12] J.S.Poon, Advances in Physics, 41, 303, (1992).
- [13] T.Fujiwara, Phys. Rev. B. 40, 942, (1989) ; T.Fujiwara, T.Yokokawa, Phys. Rev. Lett. 66, 333, (1991).
- [14] T.Klein, C.Berger, D.Mayou, F.Cyrot-Lackmann, Phys. Rev. Lett. 66, 2907, (1991).

- [15] E.Belin, Z.Dankhazi, Y.Calvayrac, T.Klein, J.M.Dubois, *J.Phys. Condens. Matt.* 4, 4459, (1992).
- [16] M.Mori, S.Matsuo, T.Ishimasa; Y.Fukano, *J.Phys. Condens. Matt.* 3, 6893, (1989).
- [17] K.Wang, C.Scheidt, P.Garoche, Y.Calvayrac, *Colloque Français sur les Quasicristaux (Meudon 1992)*.
- [18] B.D.Biggs, Y.Li, S.J.Poon, *Phys. Rev. B*, 43, 8747, (1991).
- [19] L.Kandel, F.Hippert, à paraître dans *Phys. Rev. Lett.*
- [20] C.M.Hurd, *the Hall effect and its applications*, édité par Chien & Westgate (Plenum, New-York, 1980).
- [21] T.Klein, A.Gozlan, C.Berger, F.Cyrot-Lackmann, Y.Calvayrac, A.Quivy, G.Fillion, *19th International Conference on Low Temperature Physics (Brighton 1990)*, *Physica B*, 165, 283, (1990).
- [22] S.Matsuo, H.Nakano, T.Ishimasa, Y.Fukano, *J.Phys. Condens. Matt.*1, 6893, (1989).

Chapitre D :
EFFETS D'INTERFERENCES
QUANTIQUES

I- Introduction

II- Effets d'interférences quantiques

III- Dépendance en température de la conductivité des alliages AlCuFe

IV- Magnétoconductivité

V- Dépendance en température de l'effet Hall et de la susceptibilité magnétique

I-INTRODUCTION

Nous avons vu au paragraphe C-II-1 que les résistivités des quasicristaux présentaient de fortes dépendances négatives en température. Une analyse détaillée de cette dépendance en température - et en champ magnétique - nous permettra de déterminer le phénomène physique qui la régit.

Mooij remarqua dès 1973 [1] qu'il existait une corrélation entre la résistivité des amorphes métalliques et le coefficient de dépendance en température de cette résistivité qui devient négatif pour des résistivités de l'ordre de $150 \mu\Omega\text{cm}$. Les différentes dépendances en température de la résistivité des alliages métalliques non magnétiques ont été représentées schématiquement sur la figure D-1 [2]. On remarque que l'on passe progressivement d'une dépendance en température positive à négative lorsque la résistivité de l'alliage augmente. Ce changement de signe (courbes (a), (b) et (c)) peut être décrit à partir des théories de Faber - Ziman [3] développées pour les liquides et les systèmes désordonnés ou à partir des théories de Mott [4] pour les alliages contenant des métaux de transition.

Lorsque la résistivité de l'alliage augmente encore on obtient une dépendance quasilineaire en température (d) puis la courbe devient finalement concave sur toute la gamme de température (e). Ces deux derniers comportements (d,e) peuvent être décrits à partir des théories d'interférences quantiques (localisation faible et interactions électron-électron) développées dans le cadre des amorphes métalliques.

Nous verrons dans ce chapitre que les dépendances en température des phases i-AlCuFe peuvent également être décrites à l'aide de ces théories de localisation faible bien que nos échantillons présentent des résistivités beaucoup plus fortes que celles des systèmes désordonnés. Ces effets d'interférence quantiques ont également été observés dans les bandes d'impuretés des semi-conducteurs fortement dopés (du côté métallique de la transition métal-isolant). Enfin les systèmes semi-

conducteurs, de résistivité encore plus fortes, présentent des dépendances en température proportionnelles à $\exp(-E/kT)$ caractéristiques d'un régime d'activation thermique qui n'a jamais été observé dans nos échantillons.

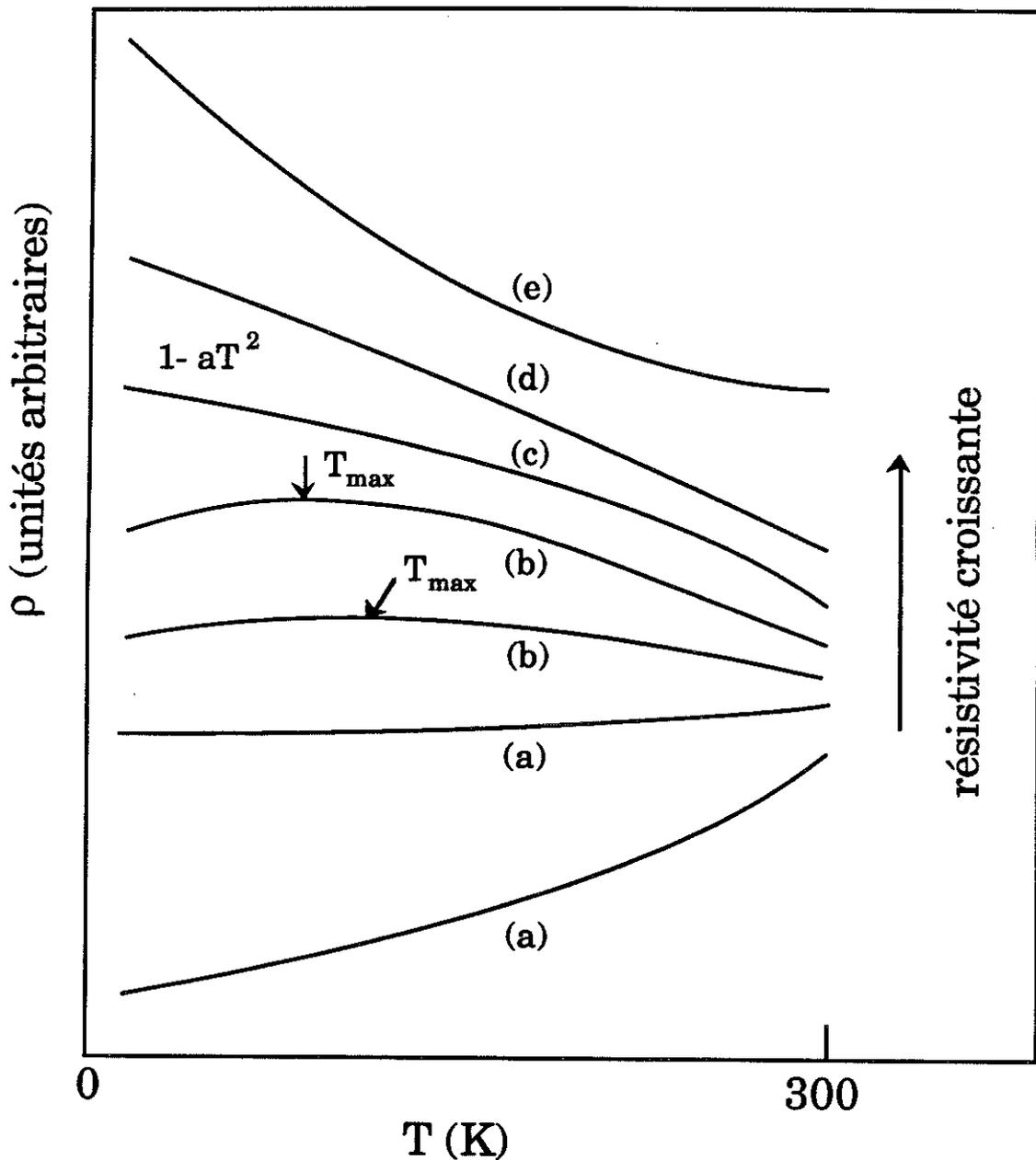


Figure D - 1 : dépendance en température de la résistivité des alliages métalliques

II - EFFETS D'INTERFERENCES QUANTIQUES

1) Théorie de localisation faible

Les théories de localisation faible ont été développées dans les années 1980 dans le cadre des matériaux désordonnés [5]. Dans ces matériaux, les électrons subissent de nombreuses collisions élastiques et sont diffusés de façon aléatoire dans le milieu. Le paramètre déterminant est alors la diffusivité ; la probabilité $P(r,t)$ de trouver l'électron à la distance r après un temps t est une fonction gaussienne de la largeur à mi-hauteur $2\sqrt{Dt}$:

$$P(r,t) = (1/4\pi Dt) \cdot \exp(-r^2/4Dt) \quad (\text{figure D-2}).$$

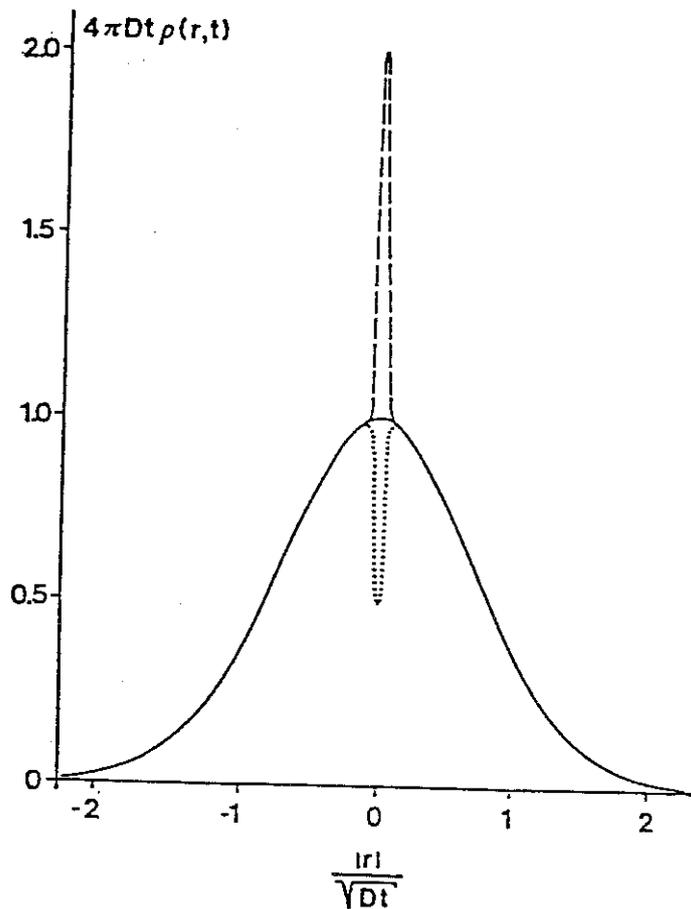
Un certain nombre de ces diffusions pourront ramener l'électron à son point initial (figure D-3). Il se produit alors un phénomène d'interférences quantiques entre la fonction d'onde de l'électron parcourant cette boucle dans un sens et celle de l'électron la parcourant en sens inverse. Si ces électrons ne subissent que des diffusions élastiques ces interférences seront constructives et la probabilité de retour au point initial est alors multipliée par 2 (figure D-3). L'électron aura de fait une très forte probabilité de revenir à son point initial : on dira qu'il est faiblement localisé (par opposition à la localisation forte pour laquelle les fonctions d'ondes électroniques sont localisées autour d'un site particulier).

Ces effets d'interférences auront donc pour effet de diminuer la conductivité du système et on pourra écrire :

$$\sigma = \sigma_B - \delta\sigma_{\text{interférence}} \quad (V)$$

où σ_B est la conductivité de Boltzman et $\delta\sigma_{\text{interférence}}$ l'abaissement de cette conductivité du fait des effets d'interférences quantiques. Notons enfin, que des effets de diffusion spin-orbite auront au contraire pour effet de diminuer la probabilité de retour au point initial (figure D-2).

Ces interférences ne pouvant être constructives que si toutes les diffusions subies par l'électron sur la boucle sont élastiques, *tous les phénomènes de diffusion inélastique détruiront ces interférences et diminueront donc la résistivité du système*. De même l'application d'un champ magnétique brise la symétrie de la boucle et détruit les effets d'interférences.



*Figure D-2 : fonction $P(r,t)$:
 en trait plein : la probabilité de diffusion classique,
 en trait pointillé long : en présence d'interférences constructives,
 en trait pointillé court : en présence de diffusion spin-orbite.*

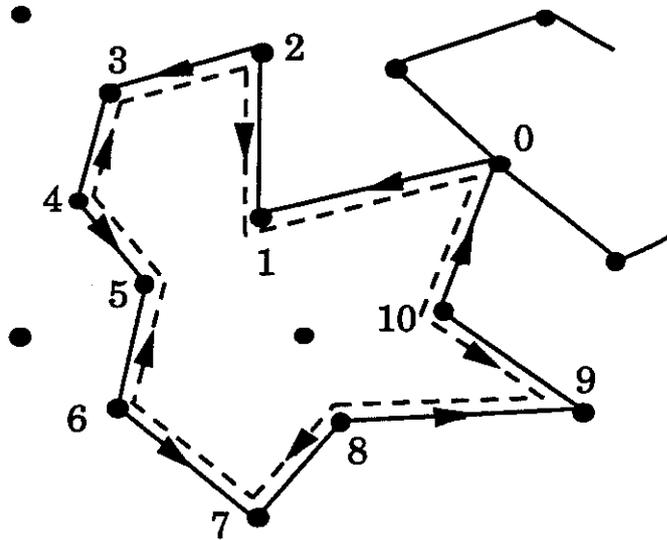


Figure D-3 : boucles d'interférences

La valeur du terme $\delta\sigma_{\text{interférence}}$ peut être déterminée à partir des théories de renormalisation développées par Abrahams et coll. [5]. En effet, à partir des travaux d'Anderson [6] et de Thouless [7], Abrahams, Anderson, Licciardello et Ramakrishnan [5] développèrent la notion de loi d'échelle de la conductivité. L'idée générale de cette théorie consiste à étudier l'évolution de la conductance G d'un cube élémentaire de côté L (paramètre d'échelle) lorsqu'on fait tendre L vers l'infini (système macroscopique). On introduit alors généralement le paramètre sans unité $g = G \hbar / e^2$ et on s'intéresse à la fonction : $\beta(g) = d(\text{Ln}(g)) / d(\text{Ln}(L))$ qui traduit les variations de g avec L . Le système macroscopique sera donc conducteur si $\beta(g)$ est positif (la conductance augmente avec les dimensions du système) et isolant si $\beta(g)$ est négatif (la conductance tend vers zéro). Les comportements asymptotiques de $\beta(g)$ sont les suivants :

(i) Lorsque g est grand, le système est conducteur et suit la loi d'Ohm $g = \hbar / e^2 \sigma L^{d-2}$ où σ est la conductivité du milieu de dimension d . On a alors $\beta(g) = d - 2$.

(ii) La limite de g petit correspond au contraire à des états exponentiellement localisés dont la conductance s'écrit $g = g_0 \exp(-L/\xi)$ où ξ est la longueur de localisation ; dans ce cas $\beta(g) = \ln(g/g_0)$.

En supposant que $\beta(g)$ est une fonction continue de $\ln(g)$ on obtient la courbe représentée sur la figure D - 4. On remarque que :

(i) les systèmes de dimensions inférieures ou égales à 2 sont toujours isolants à température nulle ($\beta(g)$ est toujours négative),

(ii) dans le cas $d = 3$ il existe une valeur critique g_c de g au delà de laquelle le système est conducteur alors qu'il est isolant pour $g < g_c$. Cette valeur correspond à la transition métal-isolant. Notons que lorsque $g = g_c$ la conductance est indépendante des dimensions du système.

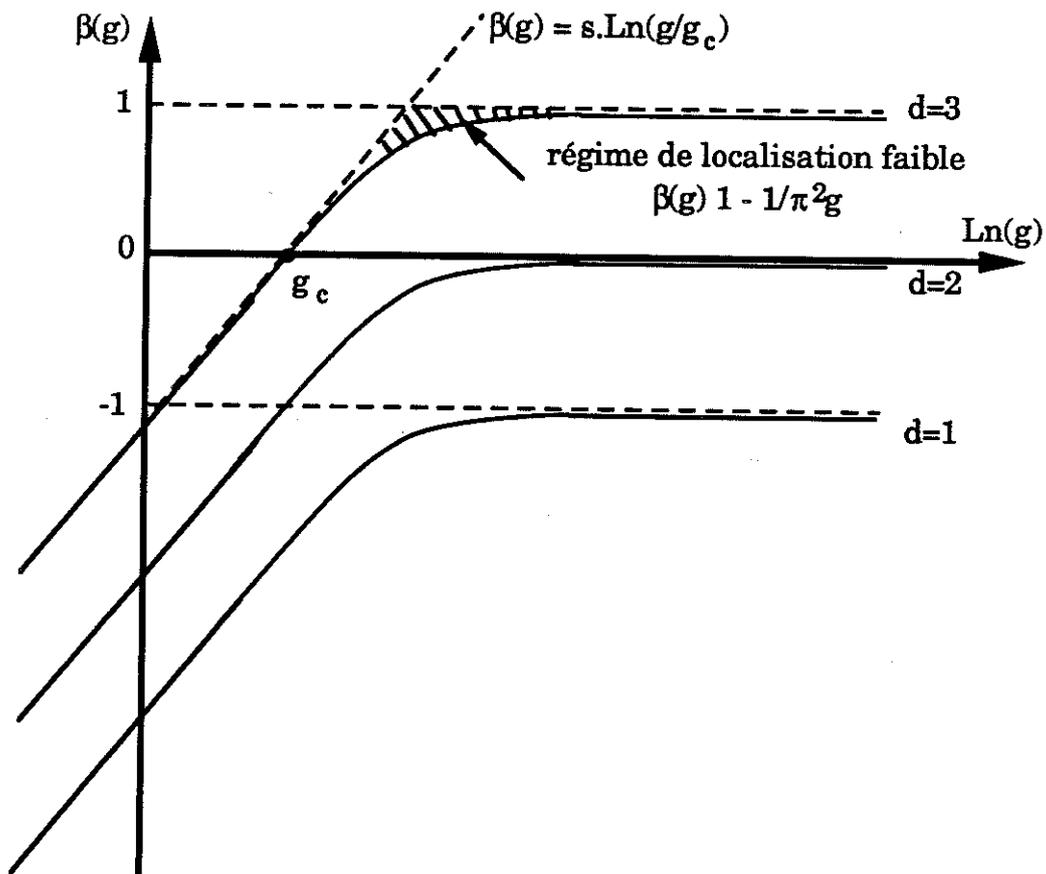


Figure D - 4 : loi d'échelle de la conductivité
(d est la dimension du système)

Le régime de localisation faible correspond au premier écart de la conductivité par rapport à la loi d'Ohm (figure D-4). Dans ce cas on peut faire un développement limité de la fonction $\beta(g)$ en $1/g$ ($g \gg 1$) en écrivant que :

$$\beta(g) = d - 2 - 1/\pi^2 g \quad (\text{la loi d'Ohm s'écrit } \beta(g) = d-2) \quad (\text{VI}).$$

En intégrant (VI) entre une longueur donnée L et le libre parcours moyen élastique l_e on obtient à 3 dimensions :

$$\sigma = \sigma_B - e^2 / \pi^2 \hbar (1/l_e - 1/L) \quad (\text{VII}).$$

A température non nulle les interférences ne peuvent se développer que sur une longueur inférieure à la longueur de diffusion inélastique et on prend $L = L_i(T)$. La relation (VII) s'écrit alors :

$$\sigma = \sigma_B - e^2 / \pi^2 \hbar (1/l_e - 1/L_i(T)) \quad (\text{VIII})$$

Les deux principaux processus de diffusion inélastique sont les diffusions électron-électron et les diffusions électron-phonon. Les temps de diffusions inélastiques correspondants seront tous deux proportionnels à $1/T^p$ ($L_i = \sqrt{D\tau} \sim 1/T^{p/2}$). Dans le premier cas deux valeurs de p ont été prédites selon l'importance du désordre (1.5 ou 2) [8] alors que p peut varier entre 2 et 4 dans le cas des diffusions électron-phonon [9]. La détermination de la valeur de p peut alors nous renseigner sur la nature du processus diffuseur (sauf pour $p=2$).

En tenant également compte des phénomènes de diffusion spin-orbite Altshuler et coll. [10] ont finalement obtenu la relation suivante :

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

dans laquelle a et b sont reliés respectivement aux temps de diffusions spin-orbite (τ_{so}) et au temps de diffusions inélastiques (τ_i) :

$$a = (e^2 / 2\pi^2 \hbar)^2 / D\tau_{so} \quad \text{et} \\ (b.T)^{p/2} = (e^2 / 4\pi^2 \hbar) / \sqrt{D\tau_i} \quad (\text{IX bis}).$$

Notons que l'on retrouve la relation (VIII) lorsque $\tau_i \ll \tau_{so}$:

$$\Delta\sigma(T) \sim e^2 / \pi^2 \hbar \cdot 1/L_i(T) = 2 \cdot (bT)^{p/2}.$$

L'application d'un champ magnétique H modifiera également la phase de l'électron parcourant les boucles d'interférences. Cette modification de phase est égale à $(e^2 / \hbar) \phi$ où ϕ est le flux du champ H à travers la boucle de surface $S \sim L^2 \sim D\tau$. On estimera donc que la cohérence de phase est totalement détruite lorsque $(e^2/\hbar) D\tau H \sim 1$. On définit alors un temps de "diffusion magnétique" $\tau_H = \hbar / (4e^2DH)$ soit une longueur de "diffusion magnétique" $L_H = \sqrt{\hbar / (4e^2H)}$ et la relation (VII) s'écrit :

$$\Delta\sigma(H) \sim e^2 / \pi^2 \hbar \cdot 1/L_H(H) = A \cdot \sqrt{H} \quad (X)$$

où A est une constante positive indépendante de la diffusivité et de la température :

$$A = 0.6 \cdot (e^2 / 4\pi^2 \hbar) \cdot (e / \hbar)^{1/2} = 1.5 (\Omega\text{cm})^{-1} \text{Tesla}^{-1/2}.$$

En fait, il faut également tenir compte de l'effet Zeeman et de la diffusion spin-orbite [11]. La dépendance en champ magnétique de la conductivité est alors une fonction complexe qui peut toutefois s'écrire dans une zone de champ magnétique de l'ordre de quelques Tesla sous la forme [12] :

$$\Delta\sigma(H) = -A(T) \cdot \sqrt{H} \quad (XI)$$

avec $A(T=0K) = 0.37 (e^2 / 4\pi^2 \hbar) (g^* \mu_B / 2\hbar D)^{1/2} = 1.4 / \sqrt{D} (\Omega\text{cm})^{-1} \text{Tesla}^{-1/2}$.

On remarque que dans ce cas la magnétoconductivité est au contraire *négative* et on retrouve dans cette expression l'inverse d'une longueur

$$L_z = \sqrt{D\tau_z} = \sqrt{2\hbar D / g^* \mu_B H}$$

caractéristique de l'effet Zeeman (g^* est le facteur de Landé effectif). Cet effet sera alors particulièrement important lorsque $\tau_z = 2\hbar / g^* \mu_B H$ sera inférieur au temps de "diffusion magnétique" $\tau_H = \hbar / (4e^2DH)$, soit pour $D < 1 \text{ cm}^2/\text{s}$. A haute température ($\tau_i < \tau_{so}$ soit typiquement $T \sim 10\text{K}$) on retrouve l'effet classique de délocalisation sous l'effet du champ magnétique (magnétoconductivité positive).

2) Interactions électron-électron

Altshuler et coll [10] ont montré que les interactions électron-électron induisaient une anomalie dans la densité d'états au niveau de Fermi de type \sqrt{E} modifiant toutes les propriétés électroniques (transport, chaleur spécifique, magnétisme). Si l'on introduit une longueur caractéristique $L_T = \sqrt{D\tau_T} = \sqrt{\hbar D/kT}$ associée à la différence d'énergie des deux électrons en interaction du fait de l'agitation thermique (kT), on a :

$$\Delta\sigma(T) \sim e^2 / \pi^2 \hbar \cdot 1/L_T(T) = c \cdot \sqrt{T} \quad (\text{XII})$$

où $c = 0.92 \cdot (e^2 / 4\pi^2 \hbar) \cdot (4/3 - 3/2 F_\sigma) \cdot \sqrt{k/\hbar D}$. Les termes $4/3$ et $3/2 F_\sigma$ correspondent respectivement aux termes d'échange et d'interaction (écranage) dans un calcul de type Hartree Fock, et F_σ est une fonction compliquée du paramètre d'écranage F ($0 < F < 1$ et $0 < F_\sigma < 0.93$) [11]. Il ne faut pas confondre ces effets d'interactions électron-électron (qui sont dues à une modification de la structure électronique du fait des interactions coulombiennes entre électrons) et les diffusions électron-électron qui peuvent détruire les effets d'interférences responsables des phénomènes de localisation faible.

Thomas et coll [13] ont montré que les théories d'interactions électron-électron pouvaient également être appliquées aux systèmes semi-conducteurs fortement dopés du côté métallique de la transition métal-isolant en écrivant que :

$$c = 0.92 \cdot (e^2 / 4\pi^2 \hbar) \cdot (4/3 - 3/2 \lambda \cdot F_\sigma) \cdot \sqrt{k/\hbar D} \quad (\text{XIII})$$

où λ est un facteur introduit pour tenir compte des effets de structure de bande : anisotropie de masse, diffusions entre différentes "vallées" ... On observe alors expérimentalement que le coefficient c est négatif dans les semi-conducteurs fortement dopés ($\lambda \sim 2$ à 3) [13,14] alors qu'il est au contraire généralement positif dans les amorphes métalliques ($\lambda=1$ et c ne peut être négatif que si $F_\sigma > 0.89$).

Altshuler et coll. [10] ont également montré que le coefficient c varie avec le champ magnétique. En effet, ce coefficient tend vers une constante généralement positive, $c' = 0.92 \cdot (e^2 / 4\pi^2 \hbar) \cdot (4/3 - 1/2 \lambda \cdot F_\sigma)$ lorsque le champ magnétique vérifie les deux conditions suivantes : $g^* \mu_B H > kT$ et $g^* \mu_B H > \hbar / \tau_{so}$ (limite champs forts, $H \sim 10$ Tesla) [14].

La contribution des effets d'interaction électron-électron à la magnétoconductivité a été déterminée par Lee et Ramakrishnan [15] qui ont montré que lorsque $H \gg kT/g^* \mu_B$ (typiquement H (en Tesla) $\gg T$ (en Kelvin)) :

$$\Delta\sigma(H) = -B \sqrt{H} \quad (\text{XIV})$$

où B est une constante positive indépendante de la température :

$$B = (e^2 / 4\pi^2 \hbar) \cdot F_\sigma \cdot (g^* \mu_B / 2\hbar D)^{1/2} = 1.8 F_\sigma / \sqrt{D}.$$

Les dépendances en température et en champ magnétique de la conductivité relatives à ces effets de localisation faible et d'interactions électron-électron sont présentées schématiquement sur les figures D-5 & D-6. Les valeurs caractéristiques des différents temps de diffusion mesurés dans les amorphes métalliques [16] ont été reportées dans le tableau D-1. Les valeurs de D sont généralement de l'ordre de 10^{-3} cm²/s et les valeurs de F_σ de l'ordre de 0.5 à 0.7.

tableau D-1 : valeurs caractéristiques des différents temps de diffusion mesurées dans les amorphes métalliques (D en m²/s)

temps de diffusion élastique	τ_e	10 ⁻¹⁵ - 10 ⁻¹⁶ (s)
temps de diffusion inélastique	τ_i	10 ⁻¹⁰ / T ² (s)
temps de diffusion spin-orbite	τ_{so}	10 ⁻¹² - 10 ⁻¹⁴ (s)
temps de "diffusion magnétique"	τ_H	10 ⁻¹³ / HD (s)
temps de "diffusion Zeeman"	τ_z	10 ⁻⁹ / H (s)

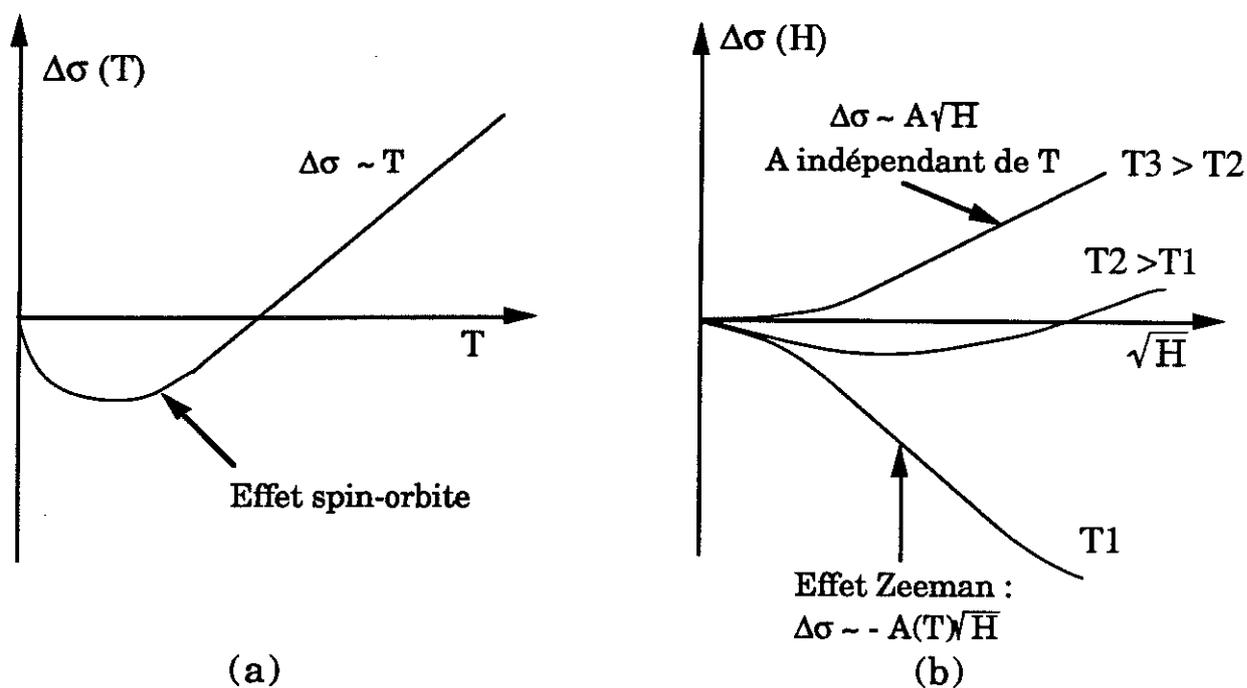


Figure D-5 : variation schématique de la conductivité due aux effets de localisation faible (avec diffusion spin-orbite et effet Zeeman)
 (a) en fonction de la température, (b) en fonction du champ magnétique

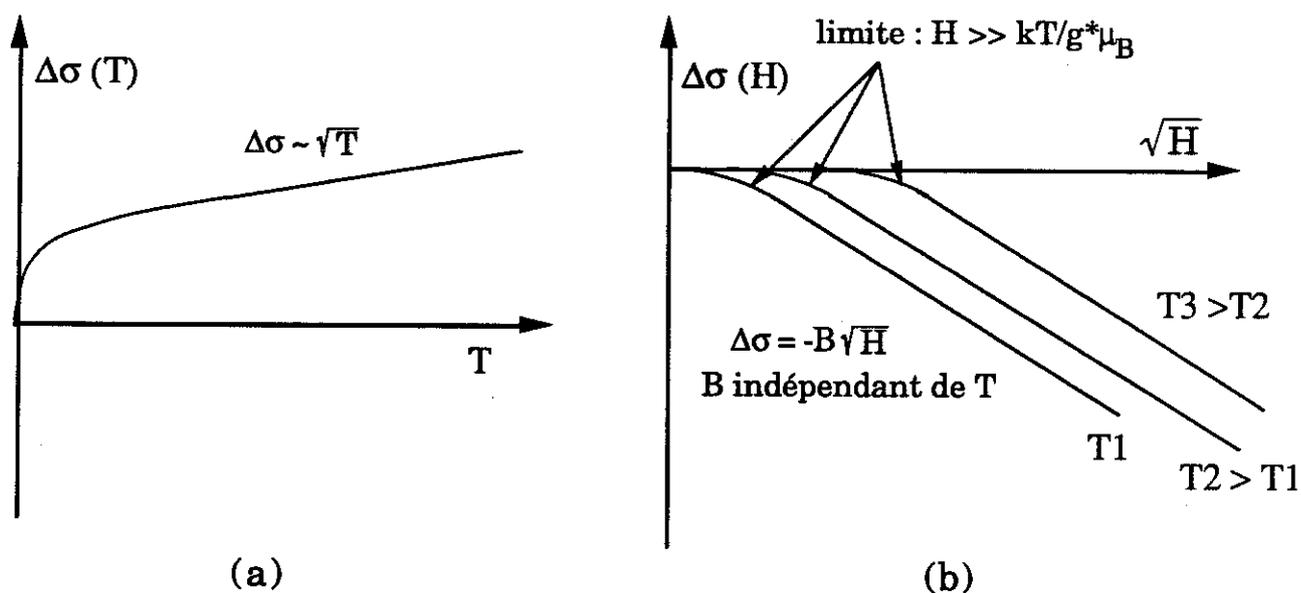


Figure D-6 : variation schématique de la conductivité due aux interactions électron-électron
 (a) en fonction de la température, (b) en fonction du champ magnétique

Dans les amorphes métalliques la magnétoconductivité est généralement dominée par les effets de localisation faible et les contributions dues aux interactions électron-électron ne sont observables qu'à très basse température. Nous verrons que dans nos échantillons ces interactions sont particulièrement importantes puisqu'elles peuvent être observées jusqu'à environ 50K. De plus nous avons également observé des effets d'interaction électron-électron particuliers dans la dépendance en température de σ qui conduit à des coefficients c positifs ou négatifs selon la résistivité du système. Nous verrons également que les valeurs de τ_{so} et τ_i mesurées dans nos systèmes sont assez fortes ($\tau_{so} \sim 10^{-11}$ à 10^{-12} (s) et $\tau_i \sim 10^{-9}/T^2$ (s)).

III- DEPENDANCE EN TEMPERATURE DE LA CONDUCTIVITE DES ALLIAGES AlCuFe

Toutes les analyses de la dépendance en température et en champ magnétique de σ ont été effectuées sur des échantillons recuits à 800°C. Nous avons vu que ces alliages présentent de fortes dépendances positives en température. Toutefois les valeurs de résistivité étant également très fortes, l'ordre de grandeur de $\delta\sigma(T) = -\delta\rho(T)/\rho^2$ est comparable à celui observé dans les amorphes métalliques et peut être décrit à l'aide des théories d'interférences quantiques. Notons toutefois que les théories de localisation faible sont des théories de perturbation qui ne sont théoriquement valables que dans la limite $1/g \ll 1$ soit $k_{Fl_e} \gg 1$. Bien que Sahnoune et coll. [17] aient appliqué avec succès ces théories aux amorphes métalliques pour des valeurs de k_{Fl_e} comprises entre 20 et 2.5, les valeurs numériques que l'on déduit de cette analyse doivent alors être prises avec réserve dans le cas de nos échantillons de très fortes valeurs de résistivité pour lesquels k_{Fl_e} est sans doute proche de 1.

Les effets de localisation faible et d'interactions électron-électron étant additifs, nous avons analysé les courbes de dépendance en température de la conductivité de nos échantillons [18,19,20] à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta\sigma(T) = 3(a + (bT)^p)^{1/2} - (bT)^{p/2} + c\sqrt{T} \quad (XV)$$

1) L'alliage Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂

Nous avons tout d'abord effectué une analyse détaillée de la dépendance en température de l'échantillon Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂. La valeur de la densité d'états au niveau de Fermi ($N(E_F)$), déduite de nos mesures de chaleur spécifique, nous a en effet permis dans ce cas de déterminer la valeur de la diffusivité D à partir de la relation d'Einstein $\sigma_{300K} = e^2 N(E_F) D$.

En supposant que tous les effets d'interférences quantiques sont détruits à 300K ($\sigma_{300K} \sim \sigma_B$), on trouve $D = 0.32 \text{ (cm}^2/\text{s)}$.

La dépendance en température de σ étant approximativement linéaire au dessus de 30K nous avons tout d'abord fixé l'exposant p de la relation XV à 2 afin de limiter le nombre de paramètres variables dans l'équation (XV). Il s'agit là d'une valeur standard généralement observée dans les systèmes désordonnés. Le résultat obtenu est présenté sur la figure D-7 (le fit présenté a été réalisé pour des températures inférieures à 100K, toutefois nous obtenons un bon accord entre les courbes théoriques et nos points expérimentaux jusqu'à environ 150K à 200K). Il est alors possible de déduire des coefficients a , b et c les valeurs de τ_{so} , τ_i et λF_σ en utilisant les relations (IXbis) et (XII), on trouve :

$$\tau_i \sim 2 \cdot 10^{-9} / T^2 \text{ (s)}, \quad \tau_{so} \sim 5 \cdot 10^{-12} \text{ (s)}, \quad \lambda F_\sigma \sim 0.61.$$

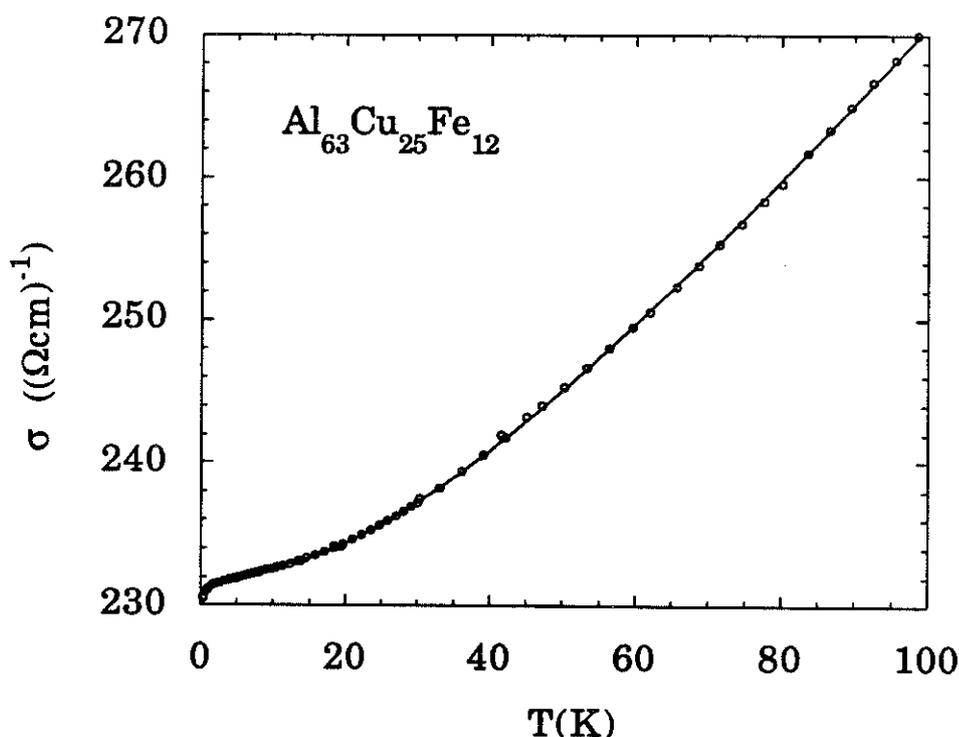


Figure D-7 : analyse de la dépendance en température de la conductivité de l'alliage $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ (Le trait plein représente la courbe théorique obtenue en utilisant l'équation (XV) avec $p=2$)

Les valeurs des coefficients b et c sont fixées respectivement par l'allure de la courbe au dessus de 50K et à très basse température ($T < 1-2$ K), ils peuvent donc être déterminés avec une bonne précision (10%). Le coefficient a est en revanche plus délicat à déterminer et nous n'obtenons dans ce cas qu'un ordre de grandeur pour τ_{s0} (qq 10^{-12} s). Cette valeur relativement forte de τ_{s0} est toutefois classique pour un élément de masse atomique faible (base aluminium). La valeur de λF_{σ} est semblable à celles généralement observées dans les amorphes métalliques [16], par contre la valeur de τ_i est un ordre de grandeur plus forte que dans ces amorphes (10 fois moins de diffusions inélastiques).

2) Autres compositions :

$Al_{61.8}Cu_{26}Fe_{12.2}$, $Al_{62}Cu_{25.7}Fe_{12.3}$, $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$, $Al_{62.7}Cu_{24.8}Fe_{12.5}$,
 $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$

Nous avons vu sur la figure C-11 que toutes les courbes de dépendances en température de la conductivité des différents alliages étaient approximativement parallèles au dessus de 30K. Tous nos échantillons présentent de fait les mêmes valeurs de la longueur de diffusions inélastiques $L_i(T)$ (relation VIII). Toutefois dans le cas de ces compositions, $\sigma(T)$ présente un minimum à basse température qui peut être attribué à des effets d'interactions électron-électron particuliers. En effet, nous avons obtenu (figure D-8) dans ces échantillons des valeurs négatives du coefficient c caractéristique de ces interactions électron-électron.

D'autre part nous avons également remarqué qu'en dessous de 30K les effets de localisation faible ne pouvaient plus être décrits en maintenant l'exposant $p = 2$. En effet, bien que les courbes théoriques furent qualitativement en bon accord avec nos points expérimentaux les valeurs quantitatives extraites de ces fits ont conduit à des valeurs de τ_{s0} totalement irréalistes ($\sim 10^{-8}$ s). Nous avons alors repris notre analyse en

autorisant la variation de p au dessous de 30K (au dessus de 30K la valeur de p est fixé par le comportement quasilinear en température toutefois nous avons obtenu de bons résultats pour $1.9 < p < 2.3$). Les meilleurs accords en dessous de 30K ont été obtenus pour des valeurs de p de l'ordre de 1.5 (figure D-9 pour $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$). Cette valeur de p semblerait donc indiquer qu'à basse température les effets de localisation faible soient dominés par les diffusions inélastiques de type électron-électron. Il est dans ce cas délicat de déterminer avec précision tous les paramètres physiques (4 paramètres variables : $p, \lambda F_{\sigma}, \tau_i, \tau_{s0}$ sur une gamme réduite de température $0.3\text{K} < T < 30\text{K}$). Cette valeur de $p = 1.5$ peut également être utilisée pour décrire la dépendance en température de l'alliage $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ en dessous de 30K.

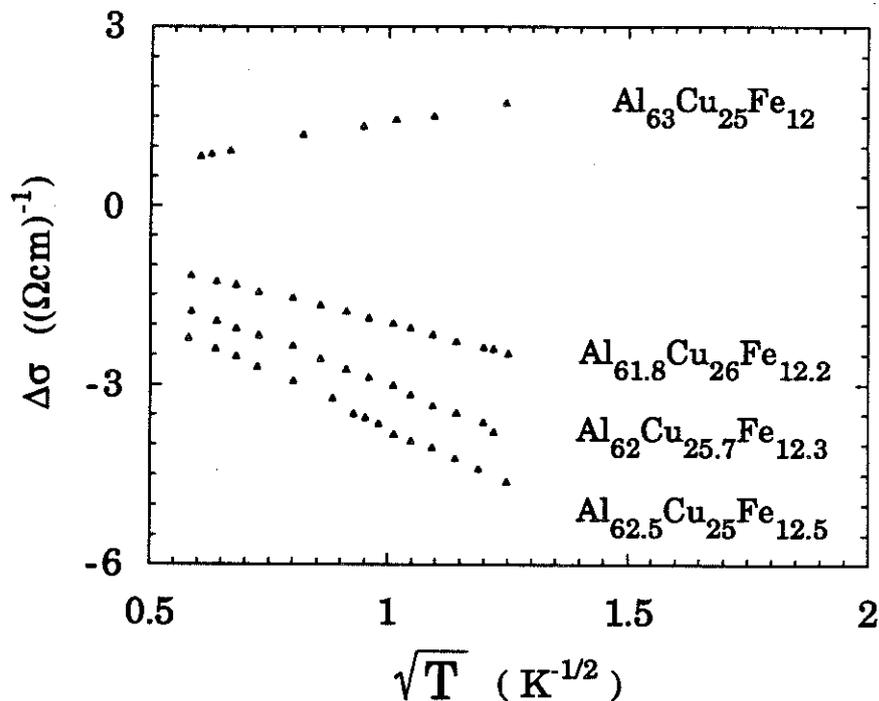


Figure D-8 : évolution de la conductivité en fonction de \sqrt{T}

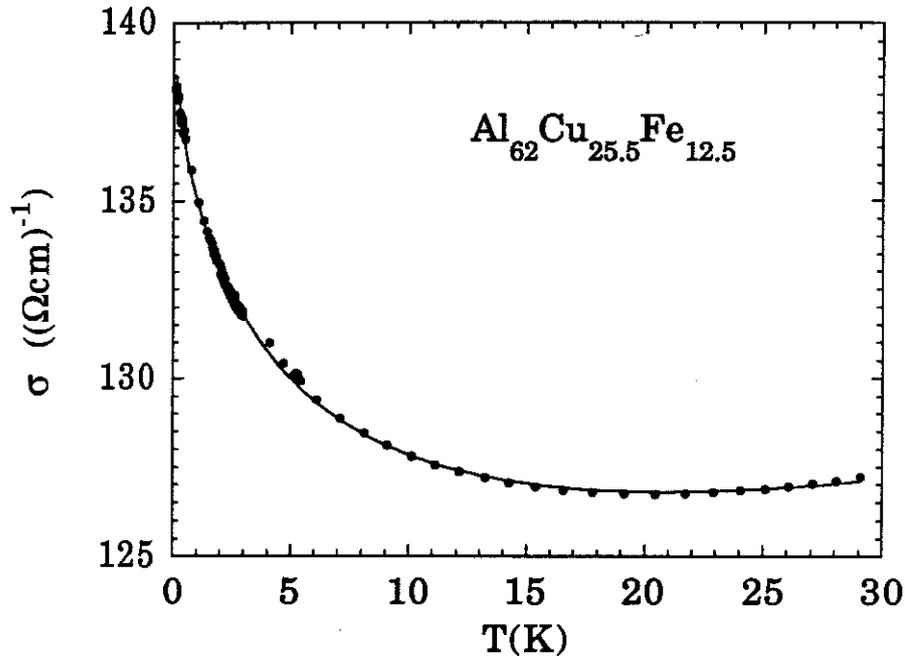


Figure D-9 : analyse de la dépendance en température de la conductivité de l'alliage $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ au dessous de 30K (Le trait plein représente la courbe théorique obtenue en utilisant l'équation (XV) avec p variable)

En conclusion de cette étude, nous pouvons faire les trois remarques suivantes :

(i) les valeurs de τ_{s0} sont délicates à déterminer. Elles sont cependant toujours relativement élevées (de l'ordre de 10^{-11}s à 10^{-12}s) en accord avec la faible masse atomique de nos échantillons,

(ii) à basse température ($T < 30\text{K}$) les effets de localisation faible sont dominés par les diffusions inélastiques du type électron-électron et le temps de diffusion correspondant est de l'ordre de $10^{-10} / T^{1.5}$ (s). A plus haute température ce temps de diffusion est proportionnel à $1/T^2$ ($\sim 10^{-9}/T^2$ (s)) et pourrait alors être dû aux diffusions électron-phonon (les

diffusions électron-électron n'interviennent généralement qu'à basse température). La longueur de diffusion inélastique correspondante ($L_i(T) \sim 2.10^{-7}/T$ (m)) ne dépend pas de la composition nominale ou de la qualité structurale de l'alliage et pourrait même être caractéristique de cette structure complexe. Il est en effet remarquable que les mêmes dépendances aient été observées dans i-AlCuRu [21], i-AlPdMn [22] et dans les approximants de l'alliage AlCuFe.

(iii) Nous avons observé un changement de signe du coefficient c lorsque la résistivité de l'alliage augmentait (apparition d'un minimum de conductivité). Des valeurs négatives de c ont également été observées dans les semi-conducteurs dopés (par contre c est généralement positif dans les systèmes désordonnés). Nous avons vu au paragraphe D-II-2 que ces valeurs négatives peuvent être attribuées à des effets de structure de bande qui modifient le terme d'interaction dans l'expression théorique de c ($\lambda > 1$). L'évolution de ce coefficient avec la conductivité peut alors être due soit à une évolution du coefficient d'écrantage F_σ soit à une modification du facteur λ avec la composition nominale de l'alliage.

Signalons enfin que l'expression théorique de c fait intervenir le coefficient de diffusivité D ($c \sim 1/\sqrt{D}$) ; l'augmentation de ce coefficient avec la conductivité pourrait alors être simplement liée à une baisse de la diffusivité. En effet, nous avons vu que la densité d'états au niveau de Fermi semblait approximativement constante dans tous les échantillons, la diffusivité est alors d'autant plus faible que la conductivité de l'alliage est plus faible ($\sigma = e^2 N(E_F) D$) (tableau D-2). En supposant que la densité d'états est effectivement constante, on trouve par exemple $D \sim 0.2$ cm²/s dans Al_{62.5}Cu₂₅Fe₁₂ soit $\lambda F_\sigma \sim 1.4$. L'évolution du coefficient c avec la conductivité est présenté sur la figure D-10. Une évolution comparable a, là encore, été observée dans les semi-conducteurs fortement dopés [13,14].

Tableau D-2 : évolution du coefficient c avec la composition nominale et la conductivité de l'alliage

	Composition	c	$\sigma_{4K} (\Omega\text{cm})^{-1}$
1	$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$	1.5	230
2	$\text{Al}_{61.8}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{12.2}$	-1.4	180
3	$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.7}\text{Fe}_{12.3}$	-2.2	150
4	$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$	-4.8	130
5	$\text{Al}_{62.7}\text{Cu}_{24.8}\text{Fe}_{12.5}$	-3.9	110
6	$\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$	-3.8	95

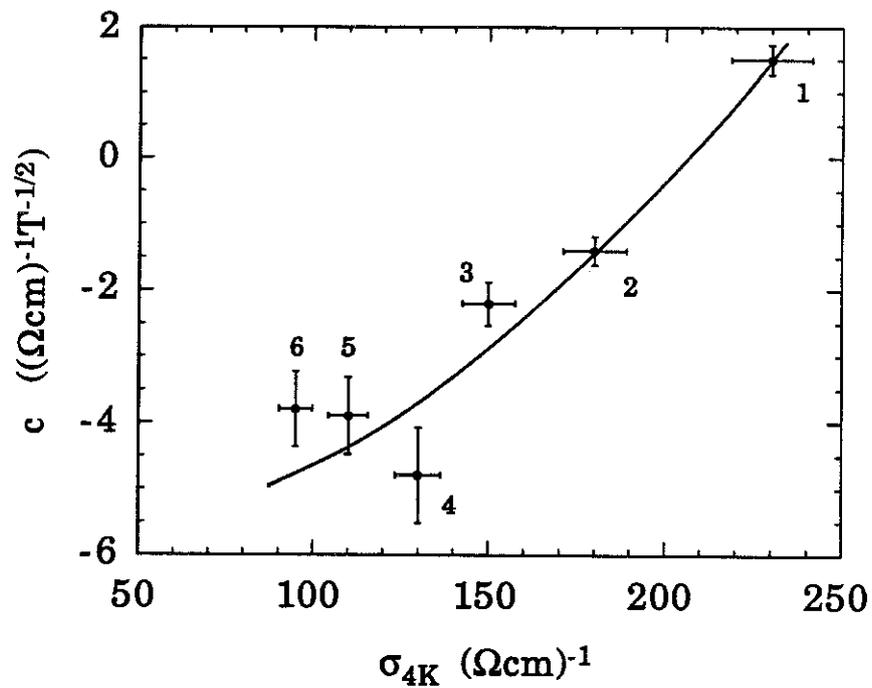


Figure D-10 : évolution du coefficient c avec la conductivité de l'alliage

Le changement de signe attendu du coefficient c avec le champ magnétique (paragraphe D-II-2) a effectivement été observé dans nos matériaux et a été représenté sur la figure D-11 dans le cas de L'alliage $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$. On remarque en particulier qu'il n'y a plus d'évolution de ce coefficient pour $H > 3\text{T}$ correspondant au fait que les conditions $g^*\mu_B H > kT$ et $g^*\mu_B H > \hbar/\tau_{s0}$ sont alors remplies dans cet échantillon (limite champs forts).

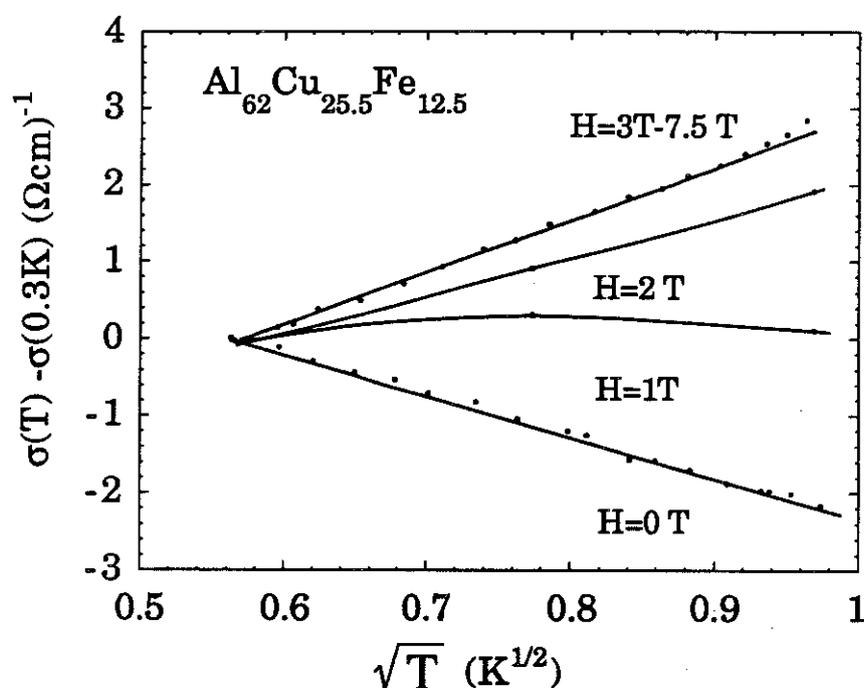


Figure : D - 11 : évolution du coefficient c avec le champ magnétique

L'analyse de la dépendance en température de la conductivité des alliages les plus résistifs fait donc apparaître des interactions électron-électron particulières qui peuvent être attribuées à des effets de structure électronique et ne sont de fait, jamais observés dans les amorphes métalliques. Des comportements similaires (évolution et ordre de grandeur) ont par contre été observés dans les semi-conducteurs dopés proches de la transition métal-isolant [13,14].

IV- MAGNETOCONDUCTIVITE

1) Champs magnétiques statiques

Les effets d'interférences quantiques présentent des comportements en \sqrt{H} très caractéristiques en magnétoconductivité (MC). Les résultats obtenus dans le cas de l'alliage $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ pour des températures comprises entre 0.3 K et 6.2 K et des champs magnétiques jusqu'à 7.5 Tesla ont été représentés sur la figure D-12. On y observe nettement un comportement de type \sqrt{H} en accord avec les équations XI (localisation faible) et XIV (interactions électron-électron) :

$$\Delta\sigma(H) = - (A(T) + B)\sqrt{H} = - \alpha(T) \sqrt{H}.$$

Notons que l'ordre de grandeur de $\Delta\sigma(H)$ est comparable à celui généralement observé dans les amorphes métalliques.

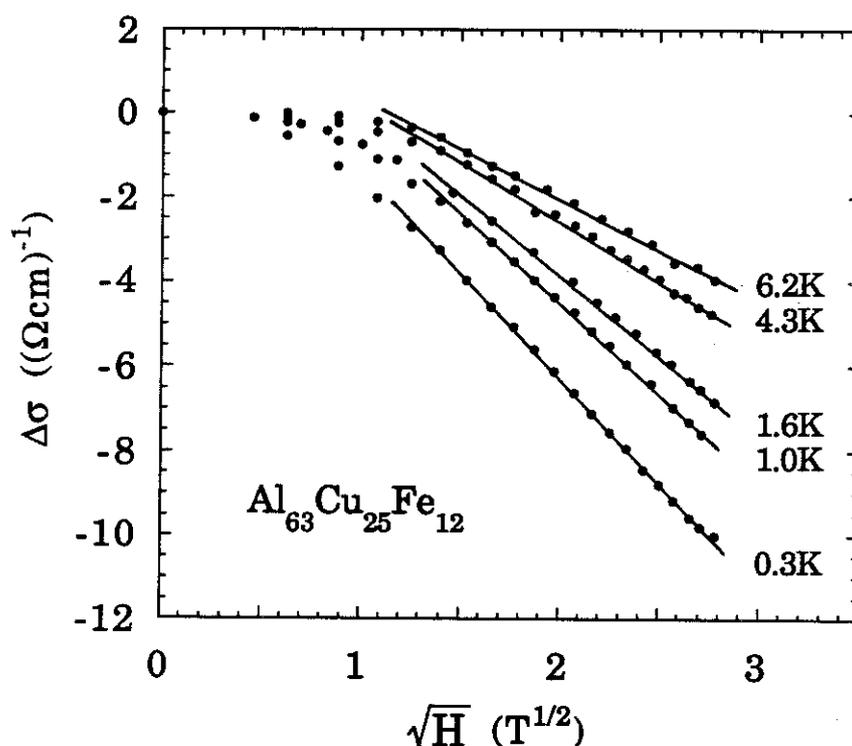


Figure D-12 : magnétoconductivité jusqu'à 7.5 Tesla ($25\text{K} > T > 0.3\text{K}$)

La figure D-13 présente l'évolution de la pente $\alpha(T) = -d(\Delta\sigma(H))/d(\sqrt{H})$ en fonction de la température. Cette pente n'est connue théoriquement qu'à température nulle (équations IX et XIV). Dans le cas de $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$, on connaît $D = 0.32 \text{ (cm}^2/\text{s)}$, donc $\lambda F_{\sigma} = 0.61$ et

$$A(T=0\text{K}) + B = 1.4/\sqrt{D} + 1.8\lambda F_{\sigma}/\sqrt{D} = 2.5 + 2.2 = 4.7 \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}\text{T}^{-1/2}.$$

Cette valeur théorique est en bon accord avec la valeur de α mesurée à 0.3K qui est de l'ordre de $5.0 \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}\text{T}^{-1/2}$. Nous obtenons donc une bonne cohérence entre les dépendances en température et en champ magnétique de la conductivité.

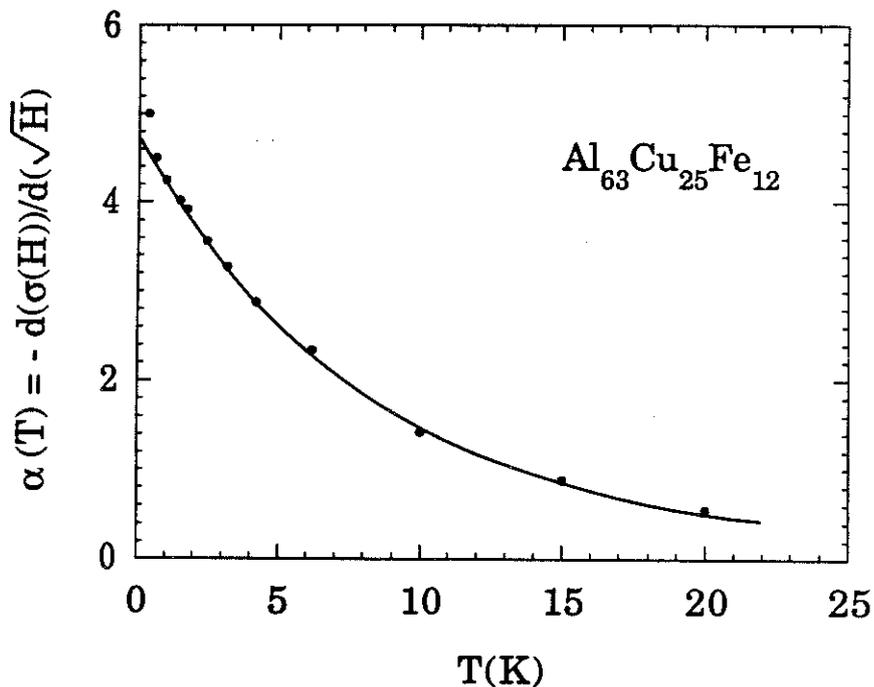


Figure D -13: évolution de la pente $\alpha(T) = -d(\Delta\sigma(H))/d(\sqrt{H})$ en fonction de la température

Notons qu'une magnétoconductivité négative peut être due soit à l'effet Zeeman et à la diffusion spin-orbite (équation XI) soit à de fortes interactions électron-électron (équation XIV). Ces deux contributions sont donc difficiles à séparer. Afin d'évaluer l'importance relative de ces deux contributions nous avons étudié l'évolution de la magnétoconductivité dans une zone plus large de température et de champ magnétique. Pour cela nous avons effectué des mesures en champ magnétique statique jusqu'à 20 Tesla entre 1.8K et 20K (au SNCI de Grenoble) et en champ magnétique pulsé jusqu'à 35 Tesla entre 1.8K et 110K (au SNCMI de Toulouse - voir techniques expérimentales, paragraphe C-I-4). Ces mesures ainsi que celles effectuées au LEPES ont donné des résultats identiques dans la zone commune de champs et de températures.

2) Champs magnétiques pulsés

Les résultats obtenus en champ magnétique pulsé [20,23] sont représentés sur la figure D-14 et D-15 pour les alliages $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ et $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$. On y retrouve un comportement de type \sqrt{H} sur une grande zone de champ magnétique suivi d'une légère saturation en accord avec les théories de localisation faible (figure D-5 / D-6). A haute température on observe une magnétoconductivité positive caractéristique des effets de délocalisation par le champ magnétique (équation (X)).

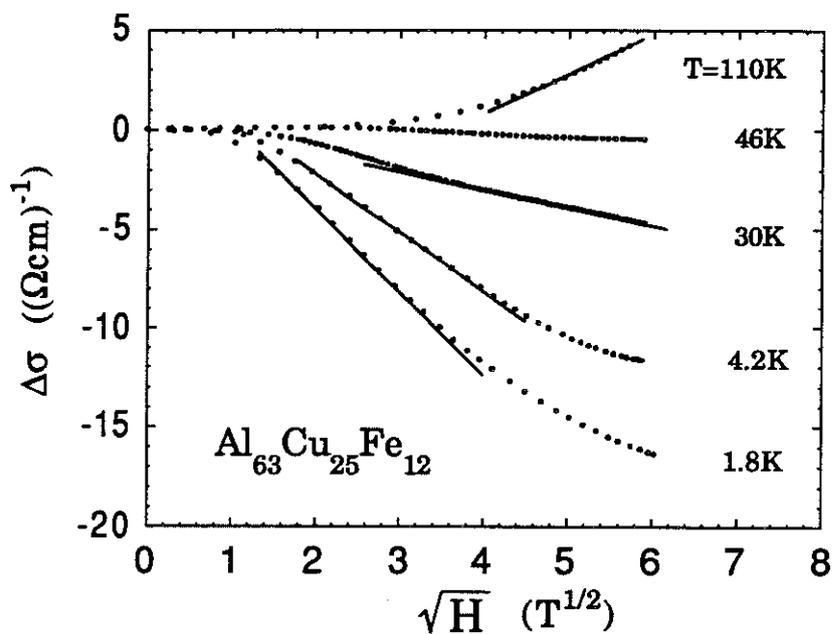


Figure D-14: magnétoconductivité en champs magnétiques pulsés pour l'échantillon $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$

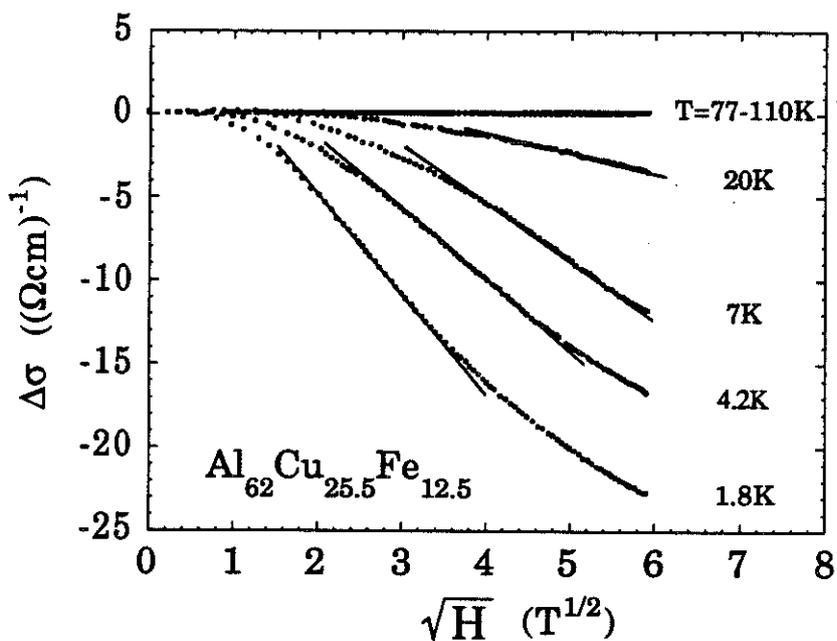


Figure D-15 : magnétoconductivité en champs magnétiques pulsés pour l'échantillon $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$

L'allure générale de ces courbes pourrait être interprétée qualitativement uniquement à l'aide des théories de localisation faible (avec effet Zeeman et diffusion spin-orbite, figure D-5), sans faire intervenir les effets d'interaction électron-électron. Cependant nous avons observé à haute température ($T=54\text{K}$ et $T=77\text{K}$) un maximum de magnétoconductivité se décalant vers les champs de plus en plus intenses lorsque la température augmente (figure D-16).

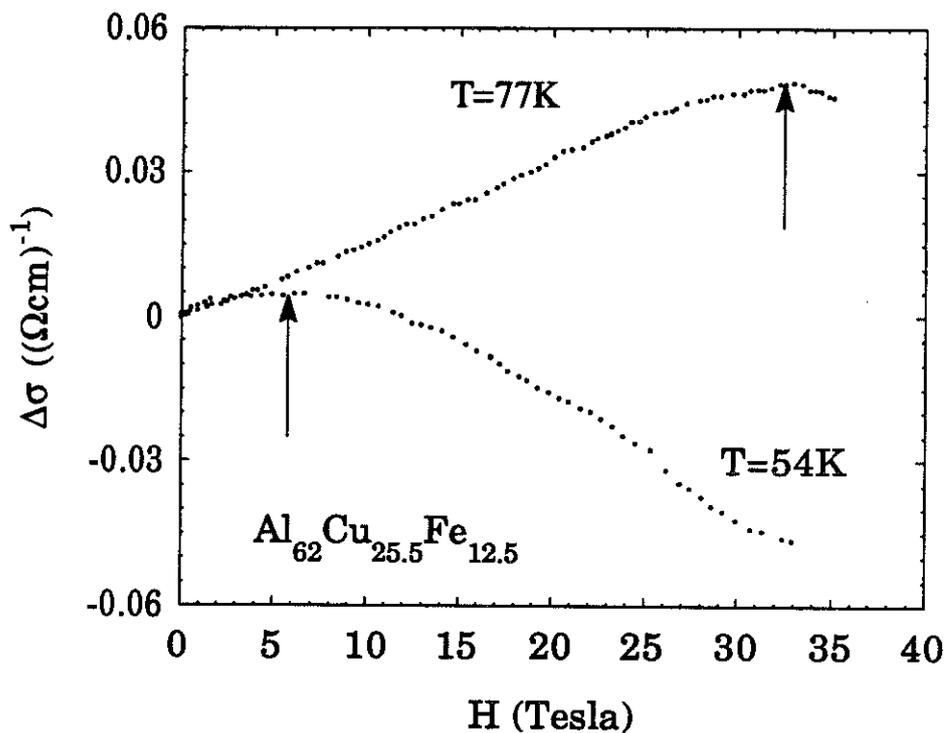


Figure D-16 : maximum de la magnétoconductivité en fonction du champ magnétique

Ce comportement très particulier n'a en effet jamais été observé dans les amorphes métalliques et ne peut pas être expliqué sans tenir compte des effets d'interaction électron-électron. En effet, ce maximum peut être compris par la superposition du terme de localisation faible apportant une contribution positive à la MC à hautes températures (figure D-5) et du terme d'interaction électron-électron apportant quant à lui une contribution négative à la MC (figure D-6). Cette dernière se décale alors vers les champs intenses lorsque la température augmente (figure D-6) pour finalement disparaître au dessus de 80K. Ce comportement particulier indique donc la présence de fortes interactions électron-électron comparables à celles observées dans d'autres composés proches de la TMI (Si:P [14], YSi [24], Al granulaire [25]). Notons que ces effets d'interaction électron-électron sont généralement négligeables dans les amorphes métalliques (sauf à très basses températures). La présence de fortes interactions électron-électron a été confirmée récemment par Sahnoune et coll. [26] sur d'autres compositions d'AlCuFe.

V- DEPENDANCE EN TEMPERATURE DE L'EFFET HALL ET DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

1) Effet Hall

Nous avons observé une légère dépendance en température du coefficient de Hall (figure D-17). Dans le cadre des théories d'interférences quantiques [10], au premier ordre d'un développement limité en $\Delta\sigma/\sigma$, seules les interactions électron-électron induisent une dépendance en température du coefficient de Hall R_H qui est reliée à $\Delta\sigma(T)$ par la relation:

$$\Delta R_H(T) / R_H(0) = - 2. \Delta\sigma_{\text{interactions}}(T) / \sigma(0) = - 2.c\sqrt{T} / \sigma(0)$$

La dispersion de nos points expérimentaux ne nous a pas permis de mettre clairement en évidence un comportement de $R_H(T)$ de type \sqrt{T} mais nous avons toutefois vérifié qu'il existait un bon accord entre $\Delta R_H(T) / R_H(0)$ et $- 2.c\sqrt{T} / \sigma(0)$ dans le cas de $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$.

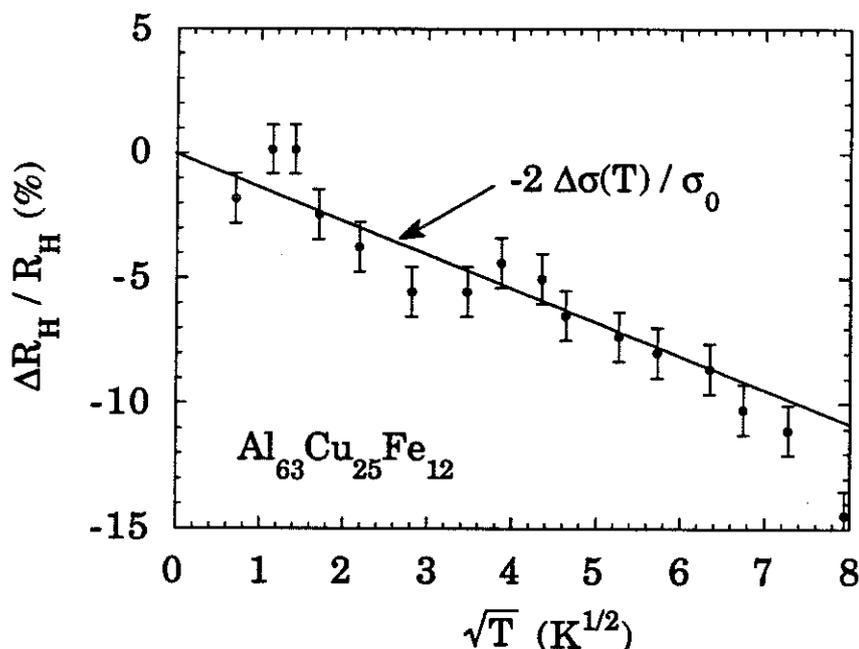


Figure D-17 : dépendance en température de l'effet Hall de l'alliage $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ (en trait plein : $- 2.c\sqrt{T} / \sigma(0)$)

Nous avons cependant observé une évolution du coefficient c avec la résistivité de l'alliage mais nous n'avons pas observé d'évolution comparable dans $\Delta R_H(T)$. Ce désaccord pose le problème de la limite d'application de ces théories basées sur des modèles d'électrons libres à nos systèmes de structure électronique très particulière et de la signification réelle de la mesure d'effet Hall (problème de compensation électrons-trous, effets d'hybridation $sp-d$?).

2) Susceptibilité magnétique

Altschuler et coll. [10] ont également montré que les interactions électron-électron induisaient une anomalie de susceptibilité magnétique du type $\delta\chi = d\sqrt{T}$. Le calcul du coefficient d fait intervenir la diffusivité (D), le facteur d'écrantage (F) et le facteur de Landé effectif (g^*).

Nous avons donc tout d'abord cherché à effectuer une analyse de la dépendance en température de la susceptibilité magnétique de nos échantillons en terme d'interactions électron-électron. Une étude détaillée de cette susceptibilité a ultérieurement mis en évidence la présence d'une très faible proportion de sites magnétiques qui pourraient très certainement fausser cette analyse (paragraphe C-II-6). De même, nous verrons au paragraphe E-II-3 que nos mesures de chaleur spécifique ont permis de mettre en évidence la présence de spins localisés liés à la proximité d'une transition métal-isolant dans nos échantillons. Différents auteurs [27,28] ont alors observé des anomalies de susceptibilité magnétique à l'approche de cette transition métal-isolant. Notre analyse en terme d'interactions électron-électron nous a toutefois paru suffisamment intéressante pour être présentée dans cette thèse. En effet, dans le cas de l'échantillon diamagnétique $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ nous avons défini la susceptibilité magnétique comme la pente de la courbe d'aimantation

$M(H)$ (figure C-20) entre 1 et 3 Tesla. Une analyse de la dépendance en température de χ en \sqrt{T} est alors possible entre 4K et 40K (figure D-18). Toutefois, les valeurs de D et F étant fixées par les mesures de chaleur spécifique et de conductivité, il faut prendre $g^* \sim 6$ pour que la pente expérimentale soit égale à la valeur théorique prévue dans le cadre de la théorie de Altschuler. Cette valeur de g^* est très forte mais notons que de fortes valeurs de g^* ont également été reportées dans les semi-conducteurs dopés du type InSb et sont liées à l'existence de masses effectives faibles [29]. Ces fortes valeurs de g^* pourraient notamment expliquer la présence d'interactions électron-électron dans la magnétoconductivité à haute température (ces effets sont observés lorsque $H \gg kT/g^*\mu_B$).

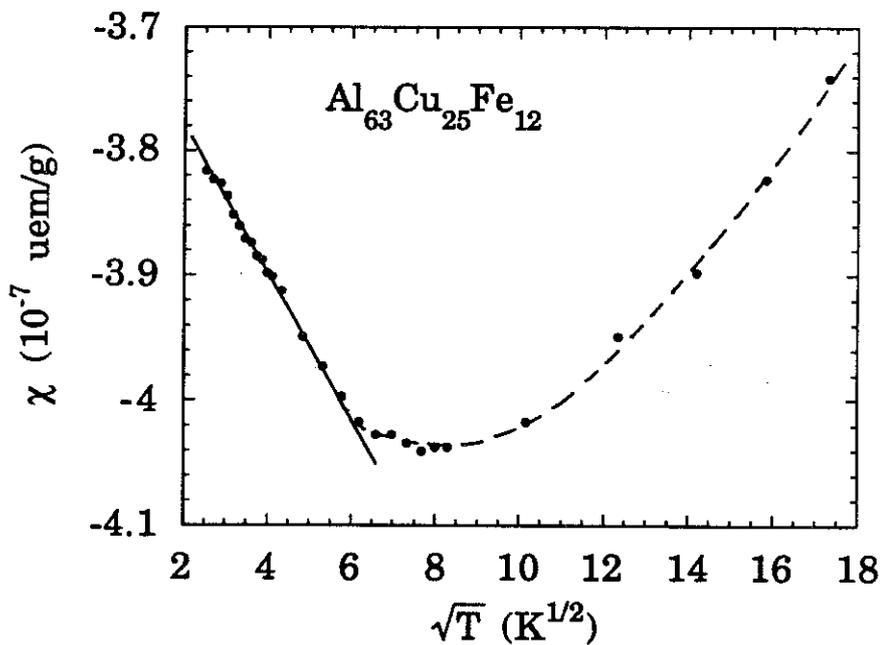


Figure D-18 : Dépendance en température de la susceptibilité magnétique

L'augmentation de la susceptibilité au dessus de 40K a également été observée par Matsuo et coll. [30] et a été attribuée à une dépendance en température du terme de susceptibilité de Pauli. Ces auteurs ont en particulier observé que la susceptibilité devenait positive pour $T > 600\text{K}$.

Notons pour finir que les effets d'interactions électron-électron devraient également conduire à des anomalies de chaleur spécifique, toutefois ces effets sont beaucoup trop faibles pour être observés dans nos échantillons ($\Delta C_p \sim \text{qq } \mu\text{J/mol.K}^2$ à 1K).

CONCLUSION

Nous avons montré que, en dessous de 100K, les dépendances en températures et en champs magnétiques de la conductivité de nos alliages peuvent être décrites à partir des théories d'interférences quantiques (localisation faible et interaction électron-électron). Les temps de diffusion inélastique sont proportionnels à $1/T^{1.5}$ en dessous de 30K puis proportionnels à $1/T^2$. Ces diffusions seraient donc de type électron-électron à basse température puis de type électron-phonon au dessus de 30K. La longueur de diffusion inélastique correspondante est de l'ordre de 20 Å à 100K.

De plus, il faut noter que les interactions coulombiennes entre électrons semblent jouer un rôle particulièrement important aussi bien en résistivité (changement de signe du coefficient c avec la résistivité de l'alliage) qu'en magnétorésistance (maximum de magnétoconductivité). Des effets similaires ont également été observés dans les bandes d'impuretés des semi-conducteurs fortement dopés.

Références

- [1] J.H.Mooij, *Phys. Stat. Sol. A*, 17, 321, (1973).
- [2] U.Mizutani, K.Sato, I.Sakamoto, K.Yonemitsu, *J.Phys. F : Met. Phys.* 18, 1995, (1988).
- [3] T.E.Faber, J.M.Ziman, *Phil. Mag.* 11, 153, (1985).
- [4] N.F.Mott, H.F.Jones, *Theory of the properties of metals and alloys* (Oxford U.P. 1936).
- [5] E.Abrahams, P.W.Anderson, D.C.Licciardello, T.V.Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* 42, 693, (1979).
- [6] P.W.Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492, 1958.
- [7] D.J.Thouless, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1167, (1977).
- [8] G.Bergmann, *Phys. Rep.* 1, 107, (1984); A.Schmid, *Localisation, interactions and transport phenomena* (Springer series in solid states Physics, vol.61, 1985).
- [9] A.Schmid, *Z.Phys.* 271, 251, (1974).
- [10] B.L.Altshuler, A.G.Aronov, *Electron-Electron interactions in Disordered Systems* édité par Efros & Pollak (Amsterdam, 1985).
- [11] H.Fukuyama, K.Hoshino, *J.Phys. Soc. Jap.* 50, 2131, (1981).
- [12] P.Lindqvist, O.Rapp, *J.Phys.F, Met.Phys*, 18, 1979, (1988).
- [13] G.A.Thomas, A.Kawabata, Y.Ootuka, S.Katsumoto, S.Kobayashi, W.Sasaki, *Phys.Rev.B*, 26, (1982), 2113.

-
- [14] T.F.Rosebaum, R.F.Milligan, M.A.Paalanen, G.A.Thomas, R.N.Bhatt, W.Lin, *Phys.Rev.B* 27, 7509, (1983); P.Dai, Y.Zhang, M.P.Sarachik, *Phys.Rev.Lett*, 67, 136, (1991).
- [15] P.A.Lee, T.V.Ramakrishnan, *Phys. Rev. B*, 26, 4009, (1982).
- [16] M.A.Howson, B.A.Gallagher, *Phys. Rep.* 170, 265, (1988).
- [17] A.Sahnoune, J.Strom-Olsen, *Phys. Rev. B*, 39, 7561, (1989).
- [18] T.Klein, A.Gozlan, C.Berger, F.Cyrot-Lackmann, Y.Calvayrav, A.Quivy, *Europhys. Lett.* 13, 129, (1990).
- [19] T.Klein, C.Berger, D.Mayou, F.Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2907, (1991).
- [20] T.Klein, H.Rakoto, C.Berger, G.Fourcaudot, F.Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. B*, 45, 2046, (1992).
- [21] B.D.Biggs, S.J.Poon, N.R.Munirathnam, *Phys. Rev. Lett.* 65, 2700, (1990).
- [22] P.Lanco, T.Klein, C.Berger, F.Cyrot-Lackmann, G.Fourcaudot, A.Sulpice, *Europhys. Lett.* 18, 227, (1992).
- [23] H.Rakoto, T.Klein, C.Berger, G.Fourcaudot, F.Cyrot-Lackmann, S.Askenazy, 9th International Symposium on High Magnetic Field Measurements (Amsterdam 1991), *Physica B*, 177, 516, (1992).
- [24] J.C.Ousset, H.Rakoto, J.M.Broto, V.Dupuis, S.Askenazy, J.Durand, G.Marchal, *Phys. Rev. B*, 36, (1987), 5432.
- [25] T.Chui, P.Lindenfeld, W.L.Mac Lean, K.Mui, *Phys. Rev. Lett.* 47, 1617, (1981).
- [26] A.Sahnoune, J.Strom-Olsen, A.Zaluska, à paraitre dans *Phys. Rev. B*.
- [27] H.Alloul, P.Dellouve, *Phys. Rev. Lett.* 59, 578, (1987).

[28] M.A.Paalanen, S.Sechedev, R.N.Bhatt, A.E.Ruckenstein, *Phys.Rev. Lett.* 57, 2061, (1986).

[29] I. Yafet, *Solid State Physics* 14, vol 2 (1963), Eds. F. Seitz and D.Turnbull, Academic Press.

[30] S.Matsuo, H.Nakano, T.Ishimasa, Y.Fukano, *J.Phys. Condens. Matt.*1, 6893, (1989).

Chapitre E :

DISCUSSION GENERALE ;

PROXIMITE D'UNE TRANSITION

METAL-ISOLANT

I) Alliages de Hume-Rothery et propriétés électroniques des quasicristaux

II) Désordre et proximité d'une transition métal-isolant

III) Des propriétés spécifiques à la structure quasicristalline ?

Nous avons vu tout au début de cette thèse qu'une des questions fondamentales que posa la découverte des quasicristaux était de savoir si leurs propriétés électroniques seraient semblables à celles des cristaux classiques, des amorphes métalliques ou au contraire spécifiques à cette microstructure particulière. Dans ce chapitre nous allons donc discuter des différentes propriétés de transports de nos échantillons en fonction de ces trois approches (cristaux, amorphes, quasicristaux). L'origine des fortes valeurs de résistivité de nos alliages reste sans doute le point le plus délicat à expliquer. Rappelons en effet que, d'un point de vue théorique, Sokolof [1] et Kitaev [2] ont obtenu des résultats contradictoires puisqu'ils prédisent respectivement des conductivités finies (à partir d'un modèle de perturbation) ou nulles (à partir d'un modèle de diffusion par un potentiel quasipériodique).

I - ALLIAGES DE HUME-ROTHERY ET PROPRIETES ELECTRONIQUES DES QUASICRISTAUX

1) Interaction Surface de Fermi - Pseudozone de Brillouin

Une première possibilité d'interprétation consiste donc à traiter le problème en utilisant une approche de type "cristalline" liée aux effets d'interaction entre la surface de Fermi et une pseudozone de Brillouin. Nous avons vu en effet que la stabilité thermique de la structure quasicristalline pouvait être due à cet effet d'interaction (paragraphe A-IV). Cette interaction se traduit alors par une forte diminution de la densité d'états au niveau de Fermi en accord avec nos mesures de chaleur spécifique qui montrent que celle-ci est réduite au tiers de la valeur estimée dans le cadre d'un modèle d'électrons libres.

Burkov et coll. [3] ont alors montré récemment que la diffraction des électrons par un nombre important de plans de Bragg (42 dans AlCuFe) pouvait expliquer le fait que la densité d'états ne soit réduite que de 1/3 par rapport à un modèle d'électrons libres alors que la résistivité est, quant à elle, 1000 fois plus forte. Rappelons en effet que la formule classique

$\sigma = 1/3e^2v_F^2 \tau N(E_F)$ ne peut en aucun cas être appliquée à nos échantillons car elle suppose que la surface de Fermi soit sphérique et que la vitesse des électrons soit constante.

De même, les calculs ab-initio effectués par Fujiwara [4] sur des phases approximantes (AlFe, AlMn(Si), AlLiCu) permettent d'estimer une valeur de résistivité pour ces alliages à partir de la formule de Drude $\sigma = e^2 n \tau / m$. En prenant une valeur classique pour le temps de diffusion élastique τ ($\sim 10^{-15}$ s) et en estimant la valeur de n/m à partir de ces calculs ab initio, Fujiwara a ainsi obtenu une valeur de conductivité de l'ordre de $100 (\Omega\text{cm})^{-1}$ en bon accord avec les mesures expérimentales.

La variation de la conductivité avec la composition nominale de l'alliage pourrait alors, dans un schéma de bandes rigides, être attribuée à un déplacement du niveau de Fermi dans le pseudogap créé par l'effet d'interaction entre la surface de Fermi et la pseudozone de Brillouin. En effet, le rayon de la sphère de Fermi étant directement relié à la composition nominale de l'alliage, Wagner et coll. [5] ont observé des anomalies de l'effet Hall, du pouvoir thermoélectrique et de la chaleur spécifique pour certaines compositions particulières des alliages AlMgZn et GaMgZn. Ces valeurs correspondent alors au croisement successif de la sphère de Fermi avec différentes pseudozones de Brillouin. De même, en changeant la composition nominale de l'alliage $\text{Al}_5(\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_x)_{3.5}\text{Cu}$, Kimura et coll. [6] ont fait tendre le nombre d'électrons par atome vers la valeur critique $e/a \sim 2.2$ correspondant à la condition de Bragg $K = 2k_F$ dans cet alliage. Ils ont alors noté un accroissement d'un facteur 20 de la résistivité en faisant varier x de 0 à 1.

Nous avons donc cherché à effectuer une analyse comparable en suivant l'évolution de la conductivité σ_{4K} avec la paramètre e/a (figure E-1). Nous avons vu paragraphe B-IV que, dans le cas de AlCuFe, le calcul de e/a dépendait de la valence choisie pour le Fer ; la figure E-1 a donc été tracée pour deux valeurs différentes de cette valence (-1 et -2). On remarque donc que, pour une valence du fer ~ -1 , σ_{4K} semble présenter un minimum pour une valeur de $e/a \sim 2.0$.

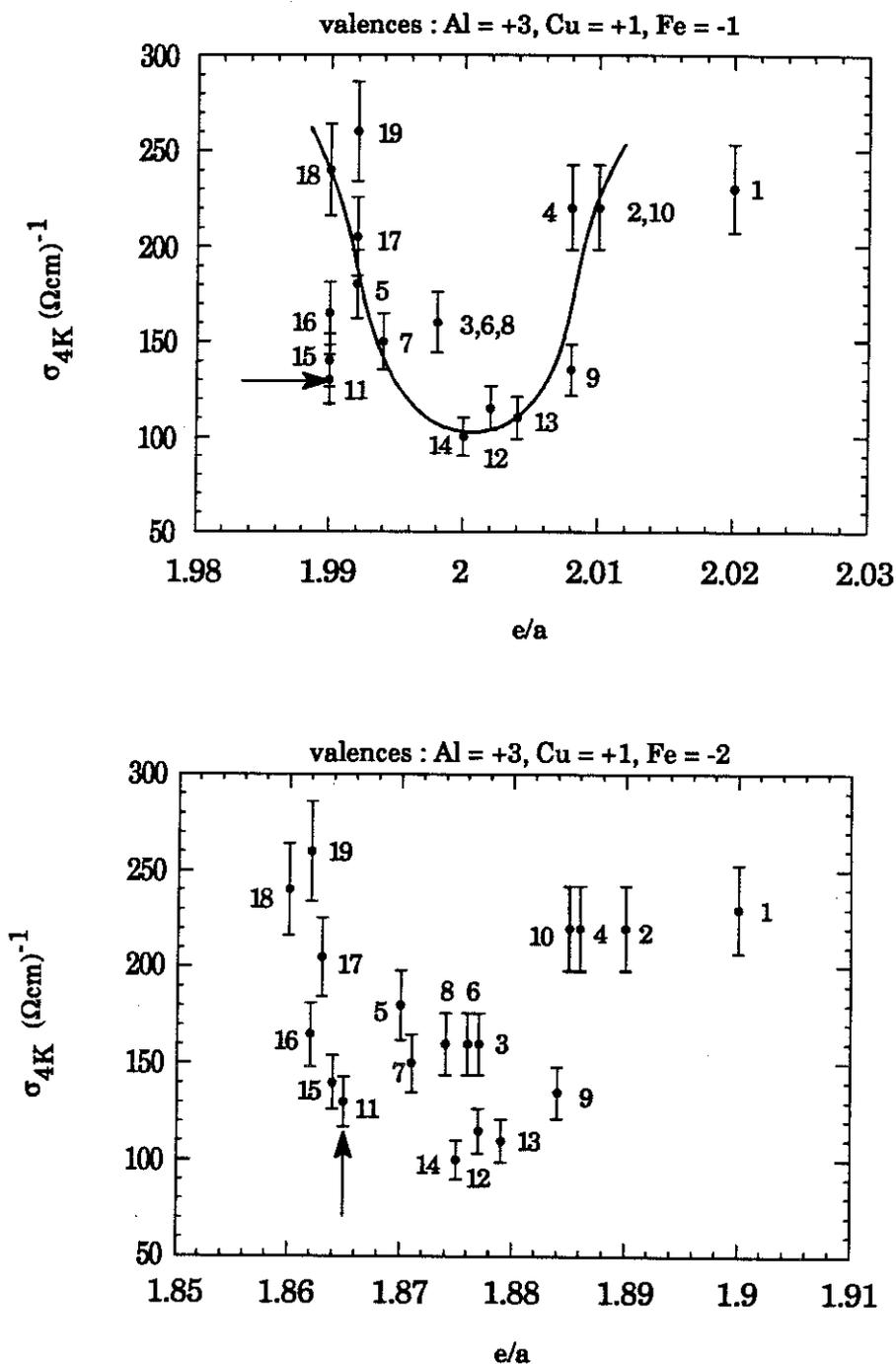


Figure E-1 : évolution de σ_{4K} avec e/a (les flèches indiquent l'échantillon $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ présentant la plus grande stabilité thermique, les échantillons ont été numérotés en référence au tableau C-1).

On peut toutefois remarquer que :

(i) Nous n'avons effectué que de faibles variations du paramètre e/a : $\Delta(e/a) \sim 0.04$ él/at. (la phase icosaédrique $i\text{-AlCuFe}$ ne peut en effet être obtenue que dans une zone de composition très restreinte). Dans un schéma de bandes rigides nous n'avons donc "sondé" la structure électronique que sur une très faible gamme d'énergie $\Delta E \sim \Delta(e/a)/n(E_F) \sim 0.3\text{eV}$ et notre analyse suggère alors que la structure électronique présentent de fortes variations sur cette gamme d'énergie. Mais dans ce cas, comment peut-on comprendre que ces fortes variations de conductivité avec la composition - et la qualité structurale - se font à *densité d'états constante* (paragraphe C-II-4) ?

(ii) On peut également noter de fortes variations de conductivité pour certaines valeurs précises de e/a (1.99 par exemple).

(iii) Enfin, on s'attendrait, dans ce modèle, à trouver le minimum de conductivité pour l'échantillon présentant la plus grande stabilité thermique, ce qui n'est pas le cas. En effet nous avons vu que la phase quasicristalline "parfaite" n'était stable à température ambiante que pour des compositions proches de $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ alors que les échantillons présentant les plus fortes valeurs de résistivité ont des compositions proches de $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$.

Il semblerait donc que, contrairement au cas des alliages ne contenant que des métaux simples (AlMgZn , AlLiCu ...), les propriétés électroniques de notre alliage ne puissent pas être décrites uniquement par le paramètre e/a . Nous allons voir dans le paragraphe suivant que la concentration en métal de transition semble, en effet, être également un paramètre très important.

2) Le rôle du fer : hybridation sp-d

Les mesures d'émission X effectuées par Belin et coll. [7] sur des échantillons de compositions $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$ et $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$ ont permis de déterminer la nature des états électroniques de la bande de valence et de la bande de conduction. Ces résultats font apparaître que la structure électronique de nos échantillons est fortement modifiée du fait de *l'hybridation de la bande sp par la bande d du fer*. En effet :

(i) près du niveau de Fermi, les bandes de valence Al 3s et Al 3p sont fortement hybridées avec la bande 3d du fer,

(ii) ces bandes (Al 3s et Al 3p) présentent un minimum vers 4 eV sous le niveau de Fermi du fait de l'interaction avec la bande 3d du cuivre, les niveaux d du cuivre se trouve donc nettement en dessous du niveau de Fermi et n'auront donc pas d'influence directe sur les propriétés de transport,

(iii) la bande de conduction est également fortement modifiée du fait de l'hybridation sp-d (avec le fer).

La présence de métal de transition modifie donc la structure électronique de nos échantillons, nous allons voir quelles en sont les conséquences sur les propriétés de transport de ces alliages. Nous nous sommes, pour cela, intéressés à l'évolution des propriétés électroniques en fonction de la concentration en fer.

Nous avons nettement observé un minimum de conductivité pour une concentration en fer de l'ordre de 12.5% (figure E-2). De plus, comme le montre la figure E-3 ce minimum de conductivité coïncide avec un changement de signe du nombre effectif de porteurs que l'on tire de nos mesures d'effet Hall. Notons qu'aucune corrélation n'a été obtenue entre la conductivité et la concentration en cuivre (la bande d du cuivre se situe nettement sous le niveau de Fermi) ou en aluminium.

Ces résultats soulignent donc l'influence de l'hybridation sp-d sur les propriétés électroniques de nos matériaux. Des travaux théoriques sont actuellement effectués au laboratoire et ont, par exemple, montré que la présence du Fer accentue le creusement de la densité d'états au niveau de Fermi comme c'est notamment le cas dans de nombreux systèmes cristallins du type AlMT [8]. L'effet le plus remarquable a, par exemple, été observé sur le composé Al_2Ru dont la structure électronique présente un gap qui disparaît lorsqu'on supprime le couplage sp-d [8].

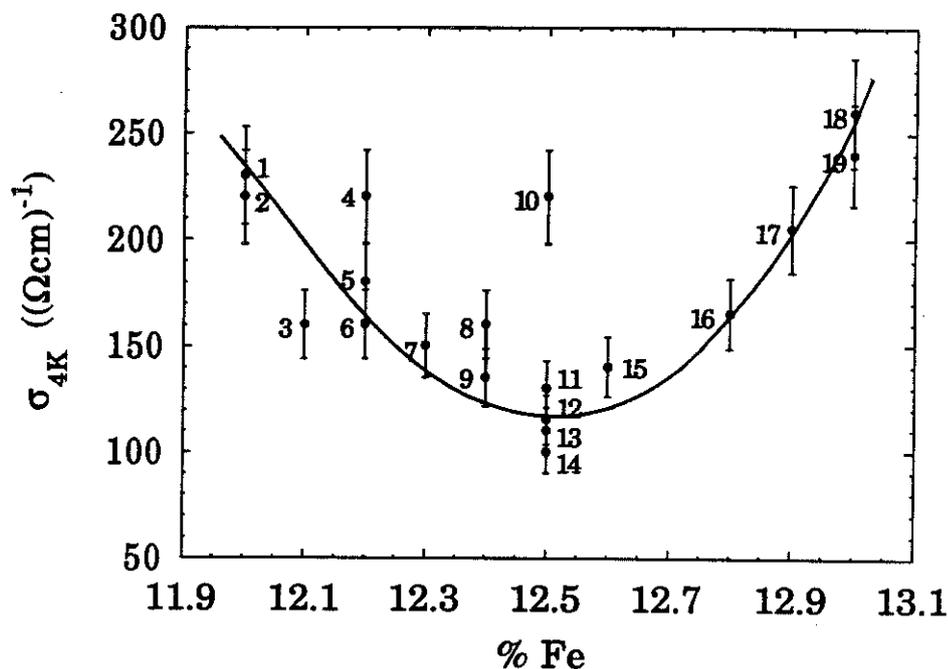


Figure E-2 : évolution de la conductivité à 4K avec la concentration de fer, (les échantillons ont été numérotés en référence au tableau C-1)

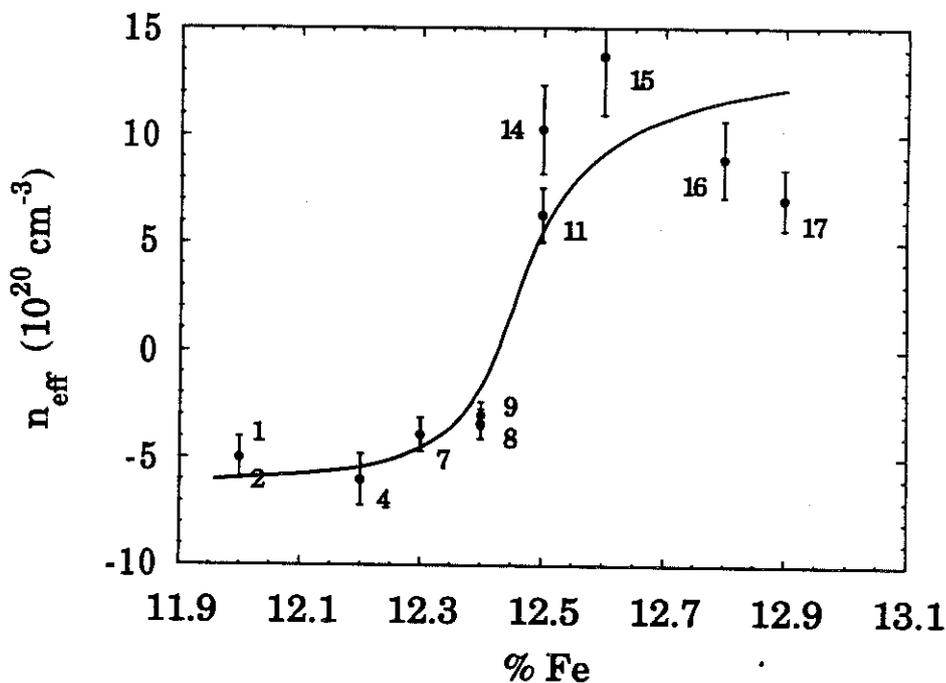


Figure E-3 : évolution de l'effet Hall à 4K avec la concentration de fer (les échantillons ont été numérotés en référence au tableau C-1)

Le changement de signe de l'effet Hall avec la concentration en métal de transition (MT) peut également être attribué à un effet d'hybridation entre la bande de conduction et la bande d du métal de transition. En effet, cette hybridation peut modifier localement la relation de dispersion $E(k)$ conduisant à des vitesses de groupe - donc une résistance de Hall - opposées à celles attendues pour des électrons libres [9]. Notons qu'un effet de compensation entre électrons et trous, lié à l'interaction entre la surface de Fermi et une pseudozone de Brillouin, pourrait également contribuer à ce changement de signe de l'effet Hall.

II - DESORDRE ET PROXIMITÉ D'UNE TRANSITION MÉTAL-ISOLANT

Le schéma présenté dans le paragraphe précédent, est donc une approche de type "cristalline" qui ne tient pas compte de la spécificité de la structure quasicristalline. Une première façon de traiter la quasipériodicité est de l'assimiler à une sorte de désordre (absence de périodicité en translation) qui pourrait, comme dans les systèmes désordonnés, conduire à une localisation des états électroniques et le système deviendrait alors isolant. Rappelons donc certains aspects théoriques de la transition métal-isolant dans les systèmes désordonnés.

1) La transition métal-isolant dans les systèmes désordonnés

La possibilité d'une transition métal-isolant (TMI) dans les systèmes désordonnés, a fait l'objet, dès 1950, de nombreux travaux expérimentaux et théoriques [10]. Mott [11] et Anderson [12] montrèrent ainsi respectivement qu'à température nulle cette transition pouvait être liée soit à des effets de corrélations électroniques (transition de Mott), soit au désordre du matériau (transition d'Anderson). En effet Mott a montré que lorsque la densité électronique était faible il n'existait qu'un recouvrement partiel des fonctions d'ondes atomiques et que le passage d'un site à un autre était alors rendu énergétiquement défavorable du fait de la répulsion coulombienne entre électrons. Mott prévoyait alors l'existence d'une densité électronique critique pour laquelle le système subirait une TMI. Cette densité critique n_c est donnée par la relation suivante $n_c^{1/3}/a_B \sim 0.25$ qui a été vérifiée expérimentalement dans de nombreux semi-conducteurs dopés (a_B est le rayon de Bohr effectif). Mott prévoyait également l'existence d'un minimum de conductivité σ_M correspondant au fait que le libre parcours moyen élastique ne pouvait pas être plus petit que la distance interatomique a (ou que la distance séparant les impuretés dans les semi-conducteurs fortement dopés) :

$$\sigma_M = 0.03 e^2 / \hbar a \sim 150 (\Omega\text{cm})^{-1} \text{ pour } a \sim 5\text{\AA}.$$

Par ailleurs Anderson montra qu'à température nulle la présence d'un désordre important pouvait suffire à localiser les électrons même en l'absence de corrélations électroniques. A partir de ces travaux d'Anderson [12] et de ceux de Thouless [13], Abrahams, Anderson, Licciardello et Ramakrishnan [14] développèrent alors la notion de loi d'échelle de la TMI présenté au paragraphe D-II-1.

Pour traiter le problème de la TMI on s'intéresse dans le cadre de ce modèle, à l'évolution de la conductance $g(L)$ pour un système dont la conductance microscopique g_0 (conductance du cube microscopique d'arête L_0) est proche de la conductance critique g_c . Pour cela on linéarise la fonction $\beta(g)$ au voisinage de g_c (figure D-4) :

$$\beta(g) = d(\text{Ln}(g)) / d(\text{Ln}(L)) = s \text{Ln}(g/g_c) \quad (\text{XVI})$$

On obtient après intégration de l'équation différentielle (XVI) entre g_0 et une valeur de g satisfaisant à la loi d'Ohm ($g = \hbar / e^2 \sigma L^{d-2}$) :

$$\sigma = A e^2 / \hbar \cdot g_c / L_0 \cdot (\text{Ln}(g_0/g_c))^{1/s} \quad (\text{XVII})$$

où A est une constante proche de 1 et $1/s$ l'exposant critique de la localisation (également proche de 1). g_0 étant proche de g_c la relation (XVII) peut s'écrire :

$$\sigma = A e^2 / \hbar L_0 \cdot g_c^{(s-1)/s} (g_0 - g_c)^{1/s} \quad (\text{XVIII})$$

Cette relation peut également s'écrire en fonction de la densité électronique n : $\sigma = \sigma_0 (n/n_c - 1)^{1/s}$. On remarque donc que dans ce cas la conductivité s'annule sans discontinuité au passage de la TMI. Des exposants critiques proches de 1 ont généralement été observés dans les semi-conducteurs compensés ou dans des amorphes métalliques (du type YSi) proches de la TMI. Par contre des exposants de l'ordre de 0.5 ont été observées dans les semi-conducteurs non compensés. L'étude de cet exposant fait actuellement l'objet de nombreuses études à la fois théoriques et expérimentales [10].

Si l'on choisit de commencer le processus de renormalisation (évolution de g avec L) à partir d'une longueur $L_0 = L_i(T)$ où $L_i(T)$ est la longueur de diffusion inélastique à la température T , la relation (XVIII) peut s'écrire (pour $s \sim 1$) :

$$\begin{aligned} \sigma \sim \sigma_{4K} &= A (\sigma(T) - \sigma_c(T)) \\ \text{où : } \sigma_c(T) &= (e^2 / \hbar) (g_c / L_i(T)) \text{ et} \\ \sigma(T) &= (e^2 / \hbar) (g(L_i(T)) / L_i(T)) \quad (\text{XIX}) \end{aligned}$$

Dans le cas particulier où $L_i(T)$ est de l'ordre de la distance interatomique a , $\sigma_c = g_c e^2 / \hbar a$ et on retrouve alors la limite de conductivité de Mott σ_M . Cette limite représente alors la valeur de la conductivité à température T pour laquelle la conductivité à 4K s'annule. Sanquer et Tourbot ont alors montré que la conductivité à 4K de nombreux amorphes métalliques proches de la TMI se déduisait de la conductivité à 300K par la relation $\sigma_{4K} = A(\sigma_{300K} - \sigma_M)$ (avec $0.7 < A < 1$) [15].

2) Corrélation $\sigma_{4K} - \sigma_{300K}$

Il est important de remarquer que pour que la relation (XIX) soit applicable il faut que les valeurs des $L_i(T)$ soient les mêmes dans tous les échantillons considérés. Cette relation est alors équivalente au fait que toutes les courbes de dépendance en température sont parallèles et elle peut de fait être écrite à toute température (seule la valeur de $\sigma_c(T)$ sera différente).

Nous avons vu au paragraphe C-II-2 que les dépendances en températures de nos échantillons étaient effectivement parallèles, la relation (XIX) peut donc être appliquée à nos alliages [16]. En particulier la conductivité à 4K se déduit de la conductivité à température ambiante à l'aide de la relation suivante (figure E-4) :

$$\sigma_{4K} = 0.9 (\sigma_{300K} - 130) (\Omega\text{cm})^{-1}$$

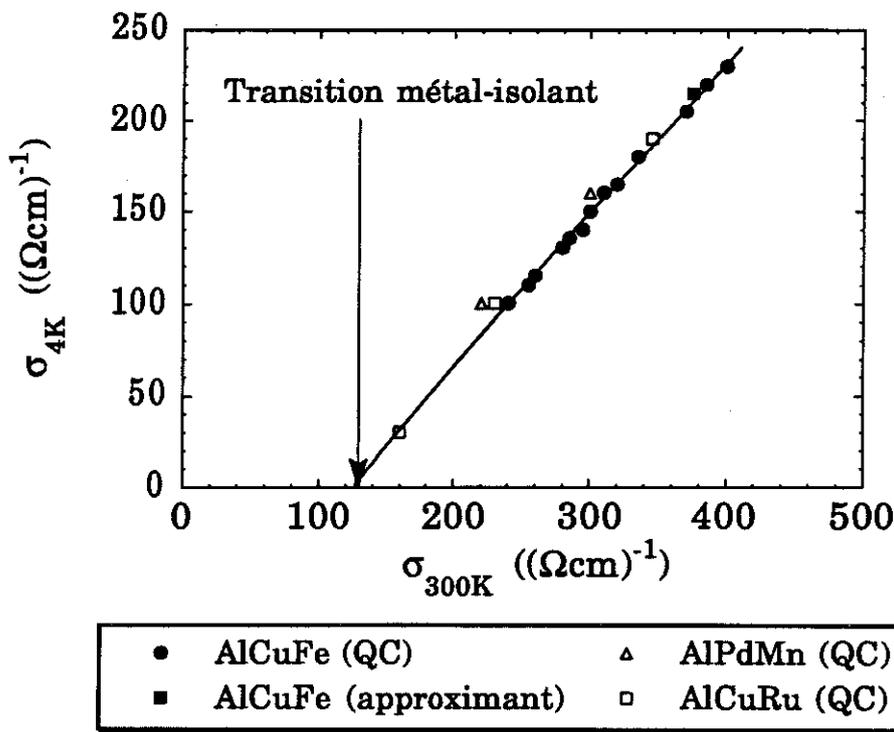


Figure E-4 : corrélation σ_{4K} - σ_{300K}

La figure E-4 montre que cette corrélation peut être étendue aux autres quasicristaux stables AlCuRu et AlPdMn ainsi qu'aux échantillons de la phase approximante AlCuFe. Il est en particulier, tout à fait surprenant de trouver un alliage crystallin sur une droite de transition métal-isolant. On remarque également que l'échantillon $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ de conductivité à 4K égale à $30 (\Omega\text{cm})^{-1}$ se trouve très proche du point de transition. *Cette courbe montre qu'un système quasicristallin isolant - ou semi-conducteur - pourrait exister.*

Dans le cadre de la théorie d'Anderson la présence de désordre conduit donc à une localisation des états électroniques. La proportion de ces états localisés dépend alors de la proximité de la transition métal-isolant. Nous allons montrer dans le paragraphe suivant que les anomalies de chaleur spécifique à très basses températures présentées au paragraphe C-II-4 (remontée de la courbe C_p/T en fonction de T^2), peuvent être attribuées à la coexistence d'états localisés et d'états étendus dans nos échantillons.

3) Coexistence d'états localisés et d'états étendus

Bhatt et Lee [17] ont montré qu'un couplage antiferromagnétique de spins localisés répartis aléatoirement dans un matériau conduisait à une anomalie de chaleur spécifique du type $C_p \sim T^{1-\alpha}$ ($\alpha \sim 0.6$ à 0.9). Paalanen et coll. [18] ont alors interprété les anomalies de chaleur spécifique qu'ils ont observées dans les bandes d'impuretés des semi-conducteurs fortement dopés du type Si:P à l'aide d'un modèle phénoménologique contenant deux types d'états électroniques : des états délocalisés (liquide de Fermi, $C_p = \gamma T$) et des états localisés ($C_p \sim T^{1-\alpha}$). La chaleur spécifique s'écrit alors : $C_p = \gamma T + \beta T^3 + \epsilon T^{(1-\alpha)}$.

Afin d'analyser nos courbes à partir de ce modèle, nous avons soustrait à nos mesures de C_p les termes γT et βT^3 déduits du fit effectué au dessus de 2K (paragraphe C-II-4) [19]. Le résultat obtenu est représenté sur la figure E-5, on observe un comportement de type $T^{0.7}$ entre 0.1K et 1K. L'exposant obtenu est supérieur à celui prévu par la théorie de Bhatt et Lee ($0.1 < 1-\alpha < 0.4$) mais notons que les mesures effectuées sur les semi-conducteurs dopés ont montré que cet exposant dépend énormément de la conductivité de l'alliage [10]. Ce résultat indique alors qu'il y aurait *coexistence d'états localisés et d'états étendus dans nos échantillons*. Notons que seuls les états étendus contribuent aux effets d'interférences quantiques décrits dans le chapitre précédent.

Dans le cadre de la théorie de Bhatt et Lee on s'attend également à observer des anomalies de susceptibilité magnétique liées à la présence de spins localisés ($\chi \sim T^{-\alpha}$). Cependant dans notre cas nous n'avons pas pu observer ces anomalies du fait de la présence d'une très faible proportion de sites magnétiques ($\chi \sim T^{-1}$). De même ces sites magnétiques, plus nombreux dans les autres compositions, ont fortement perturbé les mesures de chaleur spécifique et nous ont ainsi empêché de suivre l'évolution de ce terme correctif ($\epsilon T^{(1-\alpha)}$) avec la résistivité de l'alliage.

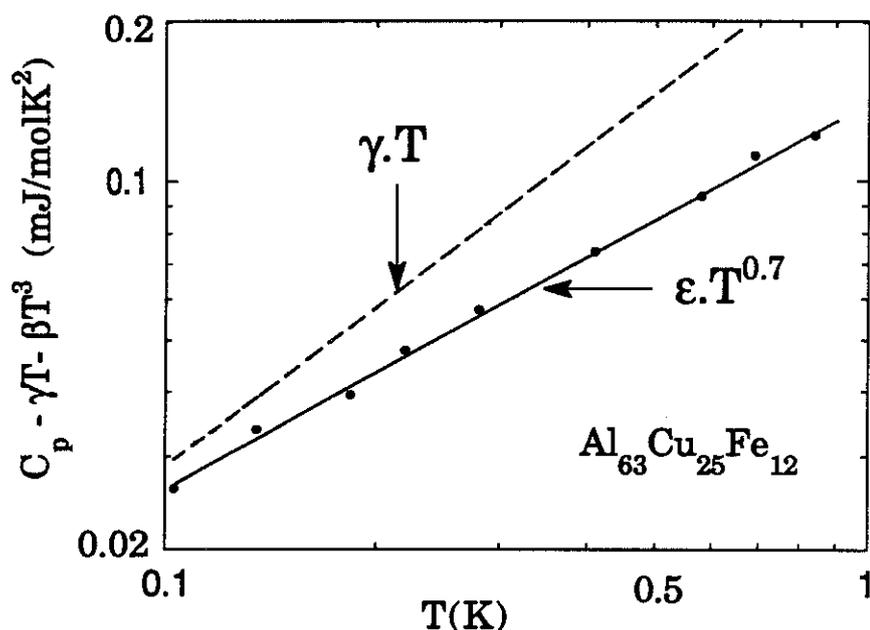


Figure E-5 : loi de puissance de la chaleur spécifique à très basse température

Il est très difficile de déterminer la proportion exacte d'états localisés. Notons simplement que dans le modèle phénoménologique proposé par Paalanen et coll. [18], le nombre d'états localisés est relativement faible puisqu'il a été estimé à environ 10-20% à la transition métal-isolant [10,18]. Cette estimation nécessite les mesures conjointes de la chaleur spécifique et de la susceptibilité magnétique, ou peut être déterminée à partir de mesures de résonance paramagnétique électronique ou de chaleur spécifique sous champ magnétique. Ces mesures utilisent alors le fait que les états localisés présentent un caractère magnétique (spins localisés). Par analogie aux anomalies de chaleur spécifique observés dans les semi-conducteurs fortement dopés on peut supposer que ce nombre d'états localisés ne dépasse pas quelques % dans notre alliage. Notons que Philips [20] a proposé un modèle de TMI différent dans lequel les états localisés empêchent la percolation des états étendus à la transition métal-isolant (théorie de percolation quantique). Dans ce cas le nombre d'états localisés est très nettement supérieur au nombre états étendus à la transition.

La valeur de la conductivité dépend alors fortement de la proportion d'états localisés. De faibles variations de cette proportion pourraient notamment expliquer les fortes variations de conductivité que nous avons observées tout en conservant une densité d'états approximativement constante. De même, le traitement thermique pourrait modifier la proportion de ces états localisés et conduire, là encore, à de fortes variations de conductivité.

Signalons enfin qu'une autre explication, basée sur des effets d'interactions coulombiennes dans les milieux désordonnés du côté métallique de la transition métal-isolant, a été proposée par Castellani et coll. [21] pour expliquer cette anomalie de chaleur spécifique ($C_p \sim T^{0.4}$ soit $C_p/T \sim 1/T^{0.6}$). Cette possibilité ne peut pas être exclue bien qu'elle n'est jamais été retenue dans les semi-conducteurs fortement dopés.

A de nombreuses reprises au cours de cette thèse nous avons été amenés à comparer les propriétés électroniques de nos matériaux à celles des bandes d'impuretés des semi-conducteurs fortement dopés (fortes valeurs de résistivité, maximum de magnétoconductivité, changement de signe du coefficient c avec la résistivité de l'alliage et en fonction du champ magnétique, coexistence d'états localisés et d'états étendus). Toutefois nous allons voir dans la partie suivante que cette description ne permet pas d'expliquer l'accroissement rapide de la conductivité à haute température présenté au paragraphe C-II-2. En effet, dans le cas des semi-conducteurs fortement dopés la bande d'impuretés est totalement ionisée à haute température et on retrouve un comportement caractéristique de la matrice cristalline (baisse de la conductivité avec la température).

Par analogie, on peut donc s'attendre à observer dans nos échantillons, à haute température, un comportement caractéristique de la "matrice" *quasicristalline*. Nous allons voir qu'un modèle développé au laboratoire par D.Mayou [22] permet en effet d'attribuer cette augmentation de la conductivité au dessus de 200K à des effets de propagation électronique non balistique liés à l'ordre quasipériodique. De même, nous verrons que ces effets permettent d'interpréter l'évolution de la conductivité avec la qualité structurale.

III - DES COMPORTEMENTS SPECIFIQUES DE LA STRUCTURE QUASICRISTALLINE ?

1) Effets de propagation électronique non balistique

Dans un régime balistique classique la distance l parcourue par un électron en un temps t est $l = v.t$. Si l'on suppose que cet électron est diffusé de façon aléatoire du fait de collisions élastiques la distance moyenne L parcourue après un temps τ (suffisamment long) est donnée par la relation $L^2 = D.\tau$ avec $D = v^2\tau_e/3$ (τ_e est le temps de diffusion élastique - régime diffusif). La diffusivité D , et donc la conductivité $\sigma_B = e^2n(E_F)D$, augmente alors avec la qualité structurale du matériau (i.e. lorsque τ_e augmente) ; ce qui est contraire au résultat observé dans nos échantillons. Par contre, si l'on suppose maintenant que la propagation des électrons n'est plus balistique mais suit une loi du type $l = A.t^\beta$ ($0 < \beta < 1$), comme cela a été obtenu numériquement sur des pavages de Penrose à 2 dimensions par C.Sire [23], on obtient la relation suivante :

$$D = L(\tau_e)^2/\tau_e = A^2 \tau_e^{(2\beta - 1)}.$$

On remarque alors que lorsque β est plus petit que $1/2$, la diffusivité D , et donc la conductivité, *diminue* lorsque τ_e augmente i.e. lorsque l'on élimine les défauts structuraux. Le système quasicristallin parfait serait alors isolant ($\tau_e = \infty$) et la résistivité finie ne serait due qu'à la présence de défauts.

Nous avons également vu que toutes les dépendances en température de la conductivité sont approximativement parallèles jusqu'à 1000K (figure C-12, $\sigma(T) = \sigma_{4K} + \delta\sigma(T)$). Ce comportement particulier indique que σ_{4K} ne dépend que des processus de diffusion par les impuretés et par les défauts structuraux alors que $\delta\sigma(T)$ ne dépend, au contraire, que des processus de diffusion par les phonons. En notant τ_{imp} et $\tau_{phonons}$ les temps de diffusion caractéristiques de ces deux processus on a donc : $\sigma(\tau) = \sigma_{4K}(\tau_{imp}) + \delta\sigma(\tau_{phonons})$.

Cette relation est contraire à la règle de Matthiessen qui prévoit que la *résistivité* $\rho(\tau) = \rho_{4K}(\tau_{imp}) + \delta\rho(\tau_{phonons})$ pour les métaux classiques.

Cependant, cette règle de Matthiessen découle directement de l'expression classique de la résistivité $\rho = m/(e^2 n \tau)$ avec $1/\tau = 1/\tau_{\text{imp}} + 1/\tau_{\text{phonons}}$. Par contre dans notre cas, si l'on suppose que L varie peu avec τ (ce qui correspond au cas $\beta \sim 0$ dans la loi de diffusion), on trouve directement :

$$\sigma(\tau) \sim D \sim L^2(\tau)/\tau \sim 1/\tau \text{ puis } \sigma(\tau) = \sigma_{4K}(\tau_{\text{imp}}) + \delta\sigma(\tau_{\text{phonons}})$$

(en utilisant la relation $1/\tau = 1/\tau_{\text{imp}} + 1/\tau_{\text{phonons}}$).

Cette description en terme de propagation électronique non balistique permet donc de comprendre l'évolution surprenante de la conductivité de nos alliages avec la qualité structurale à densité d'états constante (seule la diffusivité varie). Nous allons voir dans le paragraphe suivant que cette description permet également d'interpréter l'accroissement rapide de la conductivité au dessus de 200K.

2) Evolution de la conductivité à haute température

Nous avons vu au chapitre D, qu'en dessous de 200K, la dépendance en température de la conductivité peut être décrit à l'aide des théories de localisation faible. La longueur de diffusion inélastique $L_i(T)$ peut être déduite de l'analyse de $\delta\sigma(T)$, on trouve : $L_i(T) \sim 2 \cdot 10^{-7}/T$ (m). Lorsque L_i est de l'ordre du libre parcours moyen élastique l_e tous les effets d'interférences ont été détruits et on s'attend à observer une décroissance de la conductivité du fait de la diffusion par les phonons. Nous avons remarqué que l'accord avec les théories de localisation faible était bon jusqu'à environ 100 à 200K (selon les échantillons) ce qui correspondrait à des libres parcours moyens $l_e \sim L_i(100K)$ de l'ordre de 10 à 20 Å. De même, rappelons que l'on retrouve le comportement classique d'un métal (baisse de la conductivité avec la température) dans les semi-conducteurs fortement dopés pour lesquels la bande d'impuretés est totalement ionisée à haute température. Parcontre nous avons vu au paragraphe C-II-3 que, dans le cas de nos alliages, la conductivité *augmente très rapidement*, et ce jusqu'à 1000K. Nous avons même remarqué que cet accroissement peut être décrit par une loi de type T^3 au dessus de 500K ou de type $\exp(bT)$ au dessus de 300K (figure E-6).

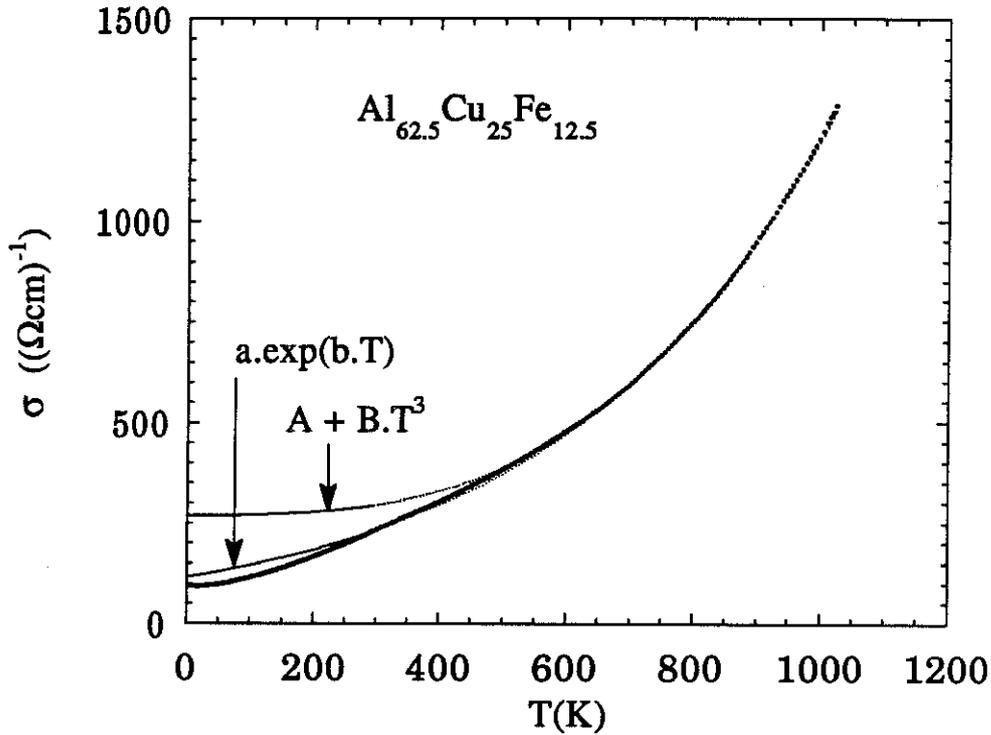


Figure E-6 : plot en $A + B.T^3$ et en $a.exp(bT)$ de la conductivité de l'alliage $Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ à hautes températures :

$$A=268 (\Omega cm)^{-1}, B=9.4 \cdot 10^{-7} (\Omega cm)^{-1} T^{-3} \text{ et } a=114 (\Omega cm)^{-1}, b=2.3 \cdot 10^{-3} (T^{-1}).$$

Comment peut-on comprendre cette évolution surprenante de σ ? Dans les systèmes désordonnés, l'évolution de la conductivité à haute température ($T < 500K$) est généralement attribuée :

(i) soit au fait que les électrons ne sont pas réellement dégénérés à température non nulle et qu'on ne peut pas remplacer la fonction $-d(f(E))/d(E)$ par un pic delta dans l'expression de Kubo-Greenwood de la conductivité ($f(E)$ est la fonction de distribution de Fermi) :

$$\sigma(T) = \int \sigma(E) (-d(f(E))/d(E)) dE.$$

En effet, en effectuant un développement limité de cette expression (développement de Sommerfeld), on trouve :

$$\sigma(T) = \sigma(E_F) + 1/2 (d^2\sigma(E)/dE^2)_{E=E_F} \cdot T^2.$$

A partir de calculs de diffusions multiples dans un potentiel de type "muffin tin", Fressard et coll. [24] ont montré que la valeur de $(d^2\sigma(E)/dE^2)_{E=EF}$ permettait d'expliquer l'accroissement de la conductivité de certains amorphes métalliques à haute température.

(ii) Soit à la dépendance en température du facteur de structure $S(q)$ dans la théorie de Faber-Ziman. Cette évolution peut alors être relativement importante dans les systèmes présentant des structures électroniques complexes. Ces deux effets ne permettent cependant pas d'expliquer l'accroissement très rapide observé dans nos échantillons.

(iii) Notons enfin qu'il existe pour les matériaux de très fortes valeurs de résistivité un processus de diffusion par effet tunnel assisté par les phonons qui permet aux électrons de diffuser plus rapidement dans le matériau. Belitz et Götze [25] ont montré qu'on pouvait alors écrire la conductivité sous la forme : $\sigma = ne^2\tau/m + e^2L(T)$ où le premier terme est la conductivité classique de Boltzman et L le terme de diffusion qui augmente avec la température lorsque cet effet est contrôlé par les phonons. Cet effet peut être très important pour les matériaux de très fortes valeurs de résistivité pour lesquels e^2L est comparable à $ne^2\tau/m$ mais reste très difficile à quantifier.

Dans un autre ordre d'idée, la nature de la fonction d'onde peut également intervenir dans l'analyse de cette dépendance en température. Nous avons vu en effet dans la partie précédente, qu'il peut y avoir coexistence d'états localisés et d'états étendus dans nos échantillons. Il est alors possible d'envisager que ces états localisés deviennent conducteurs à haute température augmentant de fait la conductivité du système. Toutefois le nombre de ces états localisés (~qq%) nous parait, là encore, bien trop faible pour expliquer une variation si importante de conductivité.

Enfin, cette variation de $\sigma(T)$ pourrait également être attribuée à un effet de dilatation thermique anormale ou à un effet de désordre liés aux phonons. Toutefois, les premières mesures de dilatation thermique ont montré que celle-ci n'est que de 2% à 1000K [26] et les sauts de phonons n'apparaissent que vers 900K [27].

L'étude de ce comportement particulier de $\sigma(T)$ fait l'objet de travaux théoriques au laboratoire notamment en collaboration avec le Professeur N.Ashcroft. Les deux explications qui nous ont parues les plus intéressantes sont les suivantes :

(1) Nous avons vu que la surface de Fermi de nos matériaux pouvait être fortement modifiée du fait de l'interaction avec une pseudozone de Brillouin. L'évolution du pseudopotentiel V_k , qui caractérise cette interaction, avec la température peut alors entraîner de fortes variations de conductivité ($V_k \sim \exp(-M(T))$ où M est le coefficient de Debye-Waller). En effet, on peut montrer [28] que la taille de la surface de Fermi (qui est reliée au nombre de porteurs), la vitesse des électrons et le temps de diffusion dépendent tous trois de V_k et la conductivité σ est alors proportionnelle à $\sim V_k^{-5}$. A haute température le coefficient de Debye-Waller varie généralement linéairement avec la température ($M=bT$) et on obtient alors une évolution de la conductivité en $\exp(5bT)$. L'évolution de l'intensité des pics de diffraction X avec la température permet de remonter au coefficient M en utilisant le fait que $I \sim V_k^2 \sim \exp(-2M)$. Si on retrouve bien de cette façon un comportement en exponentiel de la conductivité, les valeurs de M mesurées à partir des clichés de diffraction [29] restent malheureusement 2 fois plus faibles que celles tirées de nos courbes de dépendances en température de σ . Toutefois, il faudrait également tenir compte du déplacement du potentiel chimique avec la température qui peut entraîner de fortes variations de conductivité.

(2) Les effets de propagation électronique non balistique présentés au paragraphe précédent, peuvent aussi expliquer cette augmentation de conductivité à haute température. En effet, à haute température les phénomènes de diffusion sont dominés par les phonons et, tout comme pour les défauts, une diminution du temps de diffusion lorsque la température augmente, s'accompagne d'une augmentation de la diffusivité et donc de la conductivité (dans le cas où β est inférieure à 1/2). De même, l'évolution de la conductivité avec la concentration en fer (figure E-2) indique qu'il existe une concentration "optimale" ($\sim 12.5\%$) qui pourrait correspondre à un minimum du désordre chimique. Tout écart à cette composition s'accompagnerait là encore d'une diminution du temps de diffusion donc d'une augmentation de la conductivité.

Nous avons donc vu que, selon la température, les propriétés électroniques peuvent être dominés soit par des effets d'interférences quantiques ($T < 200\text{K}$) soit par des effets de propagation électronique non balistique, caractéristiques de la structure quasipériodique. En effet, la température détermine la valeur du temps de diffusion inélastique ($\tau_i(T)$) ; à basse température, ce temps est nettement supérieur au temps moyen séparant deux chocs élastiques (i.e. pour $\tau_i(T) \gg \tau$) et on retrouve un régime diffusif classique qui pourra donner lieu aux effets d'interférences quantiques observés pour $T < 200\text{K}$. Par contre à plus haute température ce temps sera inférieur au temps moyen séparant deux chocs élastiques et le système sera sensible au mode de propagation des électrons entre ces deux chocs (non balistique dans notre cas).

Notons pour finir que si la forte dépendance en température de la conductivité des quasicristaux n'est pas encore parfaitement comprise les approximants (et la phase quasicristalline de même composition $\text{Al}_{62.6}\text{Cu}_{26.5}\text{Fe}_{11}$) présentent eux des dépendances en température encore plus fortes (figure E-7) ! Signalons à ce sujet que C.Sire a montré que la loi de diffusion non balistique pouvait également être appliquée aux approximants suffisamment proches de la structure quasipériodique.

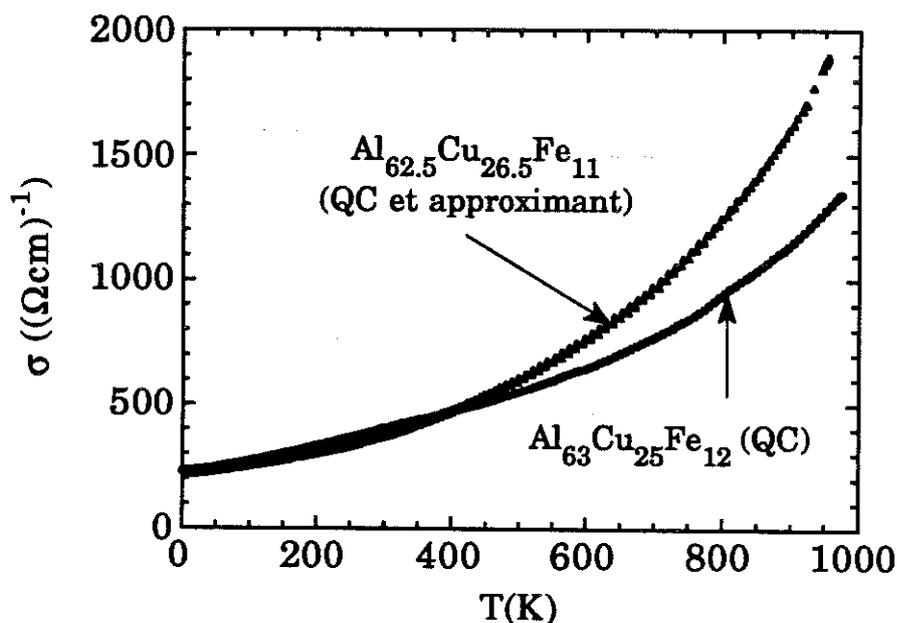


Figure E-7 : conductivité à hautes températures des approximants et phases icosaédriques

CONCLUSION

Nous avons été amenés au cours de ce chapitre à utiliser trois approches différentes pour interpréter les propriétés électroniques de nos alliages. Il est important de souligner que ces différentes approches ne sont absolument pas incompatibles.

la première approche, basée sur la modification de la structure électronique sous l'effet de l'interaction entre la surface de Fermi et une pseudozone de Brillouin, permet notamment de comprendre l'origine de la stabilité thermique de nos alliages et de la faible densité d'états au niveau de Fermi. Nous avons vu dans un second temps que l'absence de périodicité pouvait conduire à la coexistence d'états localisés et d'états étendus dans nos échantillons qui présentent alors de nombreuses propriétés proches des bandes d'impuretés des semi-conducteurs fortement dopés. Enfin des effets de propagation électronique non balistique liés à l'ordre local quasicristallin permettent de comprendre à la fois l'évolution surprenante de la conductivité avec la qualité structurale, la température (au dessus de 200K) et la composition nominale.

Si la proximité d'une TMI dans nos échantillons semble alors être clairement établie (fortes valeurs de résistivité, faible densité d'états...) on il est en revanche plus délicat de déterminer les causes de cette transition. Notons que l'on retrouve là encore les trois éléments qui nous ont été nécessaires pour l'interprétation de toutes nos propriétés. En effet cette transition pourrait être due :

(i) à des effets de structure de bande caractéristique des systèmes cristallins (interaction pseudozone de Brillouin / surface de Fermi, hybridation $sp-d$),

(ii) au "désordre" au sens de l'absence de périodicité comme semble l'indiquer la corrélation entre σ_{4K} et σ_{300K} (transition d'Anderson) ou aux effets particuliers de corrélations électroniques observés dans la magnétoconductivité ou la conductivité à très basse température (transition de Mott).

(iii) mais également aux effets de propagation électronique non balistique qui montre que la structure quasicristalline pourrait être isolante et que la conduction ne serait alors due qu'aux défauts topologiques et chimiques.

Références

- [1] J.B.Sokolof, *Phys.Rev.Lett.* 57, 2223, (1986).
- [2] A.Kitaev, *Sov. Phys. JETP Lett.* 48, 298, (1988).
- [3] S.E.Burkov, T.Timusk, N.W.Ashcroft, soumis à *Phys. Rev. B*.
- [4] T.Fujiwara, 8th Conference on Liquid and Amorphous Metals (Vienne 1992), à paraître dans *J.of non Cryst. Solids*.
- [5] J.L.Wagner, B.D.Biggs, S.J.Poon, *Phys. Rev. Lett.* 65, 203, (1990).
- [6] K.Kimura, K.Kishi, T.Shibuya, S.Takeuchi, 7th International Conference on Rapidly Quenched Metals (Stockholm, 1990).
- [7] E.Belin, Z.Dankhazi, Y.Calvayrac, T.Klein, J.M.Dubois, *J.Phys. Condens. Matt.* 4, 4459, (1992).
- [8] G.Trambly, Rapport D.E.A. (LEPES), Université J.Fourier Grenoble 1991; D. Nguyen Mahn, G.Trambly, J.P.Julien, D.Mayou, F.Cyrot-Lackmlann, *Solid State Com.* 5, 329, (1992).
- [9] D.Nguyen-Manh, D.Mayou, G.J.Morgan, A.Pasturel, *J.Phys.F : Met. Phys.* 17, (1987), 999.
- [10] H.v.Löhneysen, *Festkörperprobleme* 30, 95, (1990).
- [11] N.F.Mott, *the Metal-Insulator Transition*, édité par Taylor & Francis (London 1974).
- [12] P.W.Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492, 1958.
- [13] D.J.Thouless, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1167, (1977).
- [14] E.Abrahams, P.W.Anderson, D.C.Licciardello, T.V.Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* 42, 693, (1979).
- [15] M. Sanquer, R. Tourbot, B. Boucher, *Europhys. Lett.* 7, 635, (1988).

- [16] T.Klein, C.Berger, D.Mayou, F.Cyrot-Lackmann, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2907, (1991).
- [17] R.N.Bhatt, P.A.Lee, *Phys. Rev. Lett.* 48, 344, (1982).
- [18] M.A.Paalanen, J.E.Graeber, R.N.Bhatt, *Phys. Rev. Lett.* 61, 597, (1988).
- [19] T.Klein, C.Berger, G.Fourcaudot, J.C.Grieco, J.C.Lasjaunias, 4th International Conference on Quasicrystals (Richmond 1992), à paraître dans *J. of Non Cryst. Solids*.
- [20] J.C.Phillips, *Phil. Mag. B*, 47, 407, (1983); J.C.Philips, *Phys. Rev. B*, 45, 5863, (1992).
- [21] C.Castellani, G.Kotliar, P.A.Lee, *Phys. Rev. Lett.* 26, 318, (1971).
- [22] D.Mayou, T.Klein, C.Berger, F.Cyrot-Lackmann, soumis à *Phys. Rev. Lett.*
- [23] C.Sire, B.Passaro, V.Benza, 4th international conference on quasicrystals (Saint Louis - 1992) à paraître dans *J. Non Cryst. Sol.*[2] A.E..Stephens, H.J.Mackey, J.R.Sybert, *J.Appl. Phys.* 42, 2592, (1970).
- [24] R.Fresard, H.Beck, M.Itoh, *J.Phys. Condens. Matt.* 2, 8827, (1990).
- [25] D.Belitz, W.Götze, *J.Phys. C*, 15, 981, (1982).
- [26] S.Lefebvre et al. to be published.
- [27] D.Gratias, private communication, G.Coddens, R.Bellisent, Y.Calvayrac, J.P.Ambroise, *Europhys. Lett.* 16, (1991), 271.
- [28] N.W.Ascroft, communication privée.
- [29] Y.Calvayrac, communication privée.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse a été consacrée à l'étude des propriétés électroniques de l'alliage quasicristallin AlCuFe. Cet alliage thermodynamiquement stable permet d'obtenir pour la première fois des phases icosédriques pures de très grande qualité structurale. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'influence de la composition nominale et de la qualité structurale sur les propriétés électroniques de ces alliages. Nous avons pour cela étudié une vingtaine d'échantillons quasicristallins de compositions proches de $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$. Certains de ces échantillons ont été élaborés et caractérisés directement au LEPES, d'autres nous ont été fournis par le CECM de Vitry. Nous avons en particulier pu mesurer un monograin de taille millimétrique de composition $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$.

Nous avons effectué essentiellement des mesures de transport (résistivité, magnétorésistance et effet Hall) dans une grande zone de températures et de champs magnétiques : $0.3\text{K} < T < 1000\text{K}$, $H < 35\text{T}$. Ces mesures de transport ont été complétées par des mesures de susceptibilité magnétique et de chaleur spécifique sur les échantillons de composition $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$.

L'un des résultats le plus surprenant que nous avons obtenu est que tous les échantillons de grande qualité structurale présentent de très fortes valeurs de résistivité pouvant atteindre $10000\mu\Omega\text{cm}$ à 4K dans le cas de $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$. Ces valeurs de résistivité dépendent alors fortement de la composition nominale de l'alliage variant de près d'un facteur trois pour un changement de composition de l'ordre de 0.5%. La composition en fer semble en particulier jouer un rôle important puisque la résistivité présente un maximum pour des concentrations en fer proche de 12.5% qui coïncide avec un changement de signe de l'effet Hall. D'autre part nous avons observé une évolution de la résistivité avec la qualité structurale étonnante pour des alliages métalliques puisque celle-ci *augmente lorsque l'on élimine les défauts structuraux*. Enfin nous avons montré que nos échantillons présentent de faibles nombres de porteurs effectifs ($n_{\text{eff}} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), un fort creusement de la densité d'états au

niveau de Fermi ($\sim 1/3 N_{\text{électrons libres}}$) et un comportement diamagnétique surprenant.

Nous avons également mesuré deux échantillons de phase rhomboédrique approximante de compositions $\text{Al}_{61.8}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11.2}$ et $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{26.5}\text{Fe}_{11}$. Ces mesures ont montré que les propriétés observées seraient plutôt liées à l'ordre à courte distance ($\sim 20 \text{ \AA}$) puisque ces phases rhomboédriques présentent des valeurs de résistivité similaires à celles mesurées dans une phase icosaédrique de composition $\text{Al}_{61.8}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{11.2}$ ($\rho \sim 2700 \mu\Omega\text{cm}$ à 300K).

De plus nous avons vu que contrairement aux alliages métalliques classiques pour lesquels la règle de Mathiessen permet de décomposer la résistivité de la façon suivante : $\rho(T) = \rho_{4K} + \delta\rho(T)$, dans le cas des quasicristaux toutes les dépendances en température de la *conductivité* σ sont approximativement parallèles. C'est donc dans ce cas $\sigma(T)$ qui peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma(T) = \sigma_{4K} + \delta\sigma(T) \quad \text{où}$$

(i) σ_{4K} dépend fortement de la composition nominale et de la qualité structurale de l'alliage et,

(ii) $\delta\sigma(T)$ est au contraire pratiquement indépendante de la composition et de la qualité structurale. $\delta\sigma(T)$ ne dépend alors que des phénomènes de diffusion par les phonons (sauf à basses températures où $\delta\sigma(T)$ est dominé à la fois par les effets d'interactions et de diffusions électron-électron).

Ce comportement particulier montre qu'il existe une relation linéaire simple entre la conductivité à 4K et la conductivité à température ambiante : $\sigma_{4K} = A(\sigma_{300K} - \sigma_M)$ qui permet de décrire quantitativement la *proximité d'une transition métal-isolant* dans nos échantillon. Cette dernière montre en effet que la conductivité à 4K pourrait s'annuler pour une valeur de $\sigma_{300K} = \sigma_M \sim 130 (\Omega\text{cm})^{-1}$. De plus, la dépendance en température de la chaleur spécifique présente une anomalie à très basse température qui peut être attribuée à la *coexistence d'états localisés et d'états étendus* et qui confirme donc la proximité d'une transition métal-isolant dans nos échantillons.

Nous avons également montré que les dépendances en température ($T < 100\text{K}$) et en champ magnétique de la conductivité peuvent être décrites à l'aide des théories d'interférences quantiques incluant toutefois de fortes interactions électron-électron. Rappelons tout d'abord que ces théories sont issues de calculs en perturbation et ne sont alors théoriquement valides que dans la limite où $k\ell \gg 1$. Leur application à nos échantillons de très fortes valeurs de résistivité peut alors paraître surprenante. Toutefois ces théories ont été appliquées avec succès aux semi-conducteurs fortement dopés et aux amorphes métalliques proches de la transition métal-isolant. Nous avons notamment observé certains effets (changement de signe de la contribution liée aux interactions électron-électron, maximum de magnétoconductivité) similaires à ceux observés dans les bandes d'impuretés des semi-conducteurs fortement dopés ; il est toutefois impossible de savoir si cette similitude de comportement est due à la présence d'une bande d'impuretés dans nos échantillons ou si elle résulte plus généralement de la proximité de la transition métal-isolant.

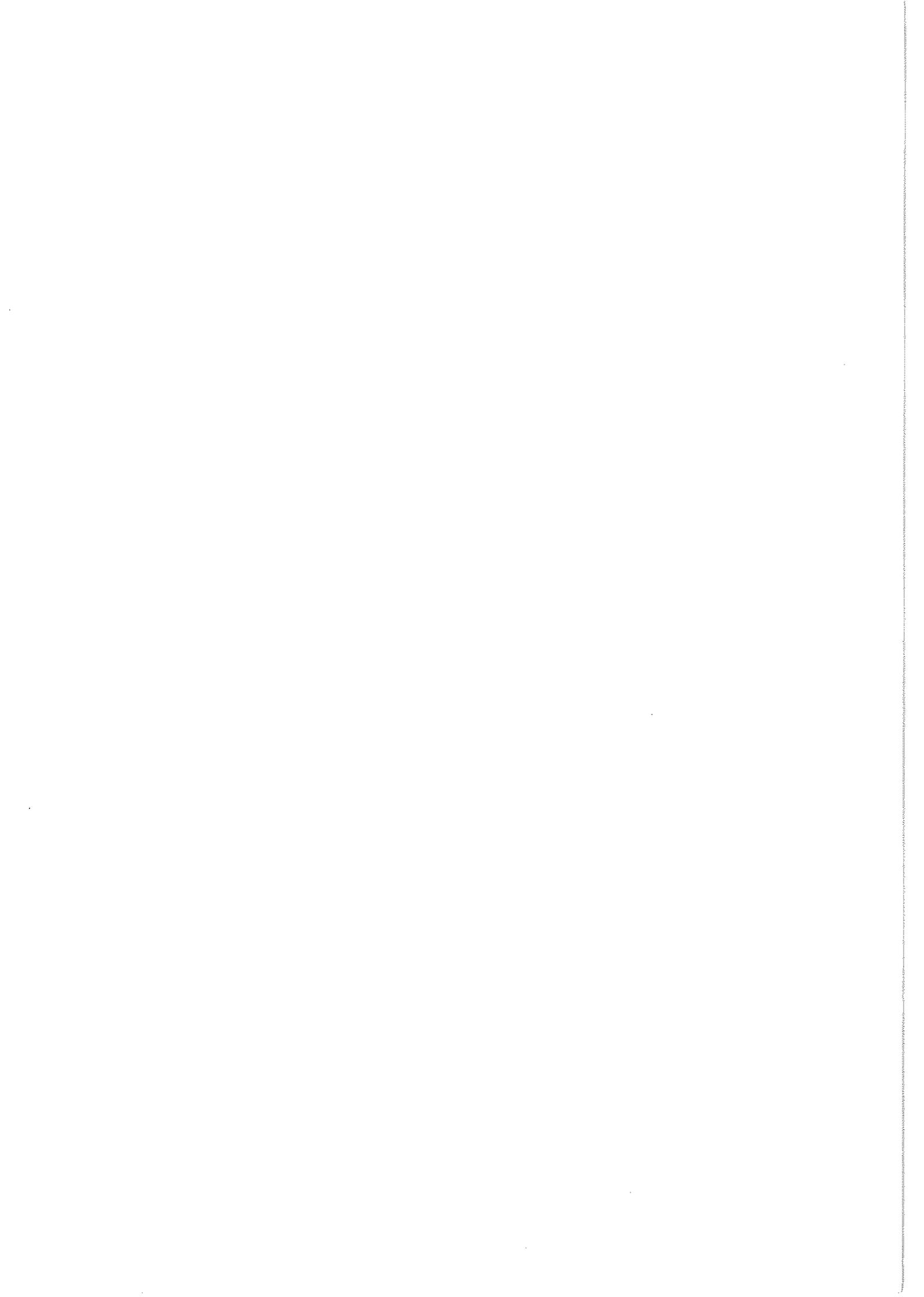
Le but de cette thèse était d'effectuer une première étude systématique des propriétés de transport de l'alliage AlCuFe afin d'établir une relation entre la microstructure quasicristalline et les propriétés électroniques de ces alliages. Nous avons vu que nous obtenions des alliages composés uniquement d'éléments métalliques dont les propriétés électroniques sont proches de celles des semi-conducteurs. Mais quelles sont effectivement les éléments déterminants pour les propriétés de ces alliages ?

En effet, nous avons vu que l'analyse de la valeur de la conductivité à 4K faisait apparaître certains effets caractéristiques des phases cristallines de Hume-Rothery (interaction surface de Fermi-pseudozone de Brillouin) alors que les dépendances en température et en champ magnétique de la conductivité (et de la chaleur spécifique à très basse température) sont au contraire similaires à celles observées dans les systèmes désordonnés. Mais nous avons également vu que des effets de propagation électroniques particulière (ni balistique, ni diffusif) liés à l'ordre quasipériodique permettrait de comprendre à la fois l'évolution surprenante de la conductivité avec la qualité structurale, la température

(au dessus de 200K) et peut être même la composition. La structure quasipériodique "parfaite" pourrait alors être isolante et la conduction ne serait due qu'aux défauts topologiques et chimiques. Une étude systématique des propriétés électroniques à haute température ainsi que de l'influence des défauts et des impuretés permettrait sans doute d'avoir une meilleure vision des propriétés physiques de ces alliages.

Si la proximité de la transition métal-isolant semble alors être clairement établie, il est en revanche délicat d'en déterminer les causes : est-elle liée à des effets de structure électronique (hybridation sp-d, interaction zone de Brillouin - sphère de Fermi), à l'absence de périodicité correspondant à une sorte de "désordre" (transition d'Anderson), à des effets de corrélations inter-électroniques (transition de Mott) ou encore à l'existence de ces états électroniques particuliers caractéristiques de la structure quasipériodique (propagation électronique non balistique) ?

De nombreux points expérimentaux et théoriques (diamagnétisme, transport à haute température, rôle des métaux de transition, nature des états électroniques...) restent donc toujours incompris. Il serait alors notamment intéressant de poursuivre l'étude comparative des propriétés électroniques des quasicristaux et de leurs phases approximantes afin de déterminer quelles sont effectivement les propriétés électroniques ou magnétiques caractéristiques de l'ordre quasipériodique à longue portée. De même les phases décagonales, de par leur anisotropie structurale, permettront de comparer directement les propriétés des plans quasicristallins à celles de la direction périodique. Enfin, une étude approfondie des propriétés électroniques des autres phases icosaédriques stables permettra de confirmer les propriétés étonnantes que nous avons observées et peut être de trouver un quasicristal semi-conducteur...



Résumé

Les quasicristaux constituent un nouvel état de la matière caractérisé par la présence d'un ordre orientationnel à longue distance incompatible avec une périodicité en translation (symétrie d'ordre 5). La découverte récente d'un alliage quasicristallin stable dans AlCuFe permis d'obtenir pour la première fois des échantillons purs de très grande qualité structurale. L'objet de cette thèse est d'effectuer une étude systématique des propriétés de transport de cet alliage afin d'établir une relation entre les propriétés électroniques et la microstructure quasicristalline. Nous avons montré que tous les échantillons de grande qualité structurale présentent de très fortes valeurs de résistivité qui peuvent être 1000 fois supérieures à celles généralement observées dans les cristaux métalliques ($\rho_{4K} \sim 10000 \mu\Omega\text{cm}$ dans $\text{Al}_{62.5}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12.5}$). Des valeurs similaires ont été obtenues dans des échantillons cristallins présentant des environnements locaux identiques à ceux des quasicristaux sur plusieurs dizaines d'Ångström (les approximants), indiquant que ces résistivités seraient surtout liées à l'ordre à courte distance. Ces valeurs de résistivité dépendent fortement de la composition nominale de l'alliage (plus particulièrement de la concentration en fer) variant de près d'un facteur 3 pour un changement de composition de l'ordre de 0.5%. D'autre part nous avons observé que, contrairement aux alliages métalliques classiques, la résistivité augmente lorsque l'on élimine les défauts structuraux. Ces comportements particuliers pourraient être dus à des effets de propagation électronique non balistique. Nos échantillons présentent également de faibles nombres de porteurs effectifs ($\sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$), un fort creusement de la densité d'états au niveau de Fermi ($\sim 1/3$ N'électrons libres) et un diamagnétisme surprenant. Enfin, nous montrons que la dépendance en température et en champ magnétique de la conductivité peut être décrite à l'aide des théories d'interférences quantiques incluant toutefois de fortes interactions électron-électron. L'ensemble de nos mesures permet de mettre en évidence la proximité d'une transition métal-isolant dans nos échantillons.

Mots clés : Quasicristaux
AlCuFe
Transport électronique
Propriétés électroniques

Localisation faible
Interactions électron-électron
Transition métal-isolant
Diamagnétisme

