

Sélection, élaboration et caractérisation d'alliages et de couches minces approximants Al-Cr-Fe

Valerie Demange, M K Urban, Président M C Beeli, Rapporteur M D Mayou, Rapporteur M H Arribart, M J M Dubois, M F Machizaud

▶ **To cite this version:**

Valerie Demange, M K Urban, Président M C Beeli, Rapporteur M D Mayou, Rapporteur M H Arribart, et al.. Sélection, élaboration et caractérisation d'alliages et de couches minces approximants Al-Cr-Fe. Matériaux. Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), Vandoeuvre-lès-Nancy, FRA., 2001. Français. NNT : . tel-03040360

HAL Id: tel-03040360

https://univ-rennes.hal.science/tel-03040360

Submitted on 4 Dec 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie

THÈSE

DISCIPLINE : SCIENCE ET INGÉNIERIE DES MATÉRIAUX

PRÉSENTÉE PAR

Valérie DEMANGE

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE

LE 25 OCTOBRE 2001

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'I.N.P.L.

SÉLECTION, ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'ALLIAGES ET DE COUCHES MINCES APPROXIMANTS AL-CR-FE.

JURY

M. K. URBAN	PRÉSIDENT
M. C. BEELI	RAPPORTEUR
M. D. MAYOU	RAPPORTEUR
M. H. ARRIBART	
M. J. M. DUBOIS	
M. F. MACHIZAUD	

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) de l'Ecole des Mines de Nancy dirigé à mon arrivée par M. André Simon que je remercie pour son accueil. Cette étude a été financée conjointement par le LSG2M, la société Saint-Gobain et la Région Lorraine.

M. le professeur Francis Machizaud a encadré et suivi mon travail depuis mon stage de DEA avec une grande rigueur et une grande disponibilité. Je le remercie de l'entière confiance qu'il m'a toujours accordée et de m'avoir appris à aimer ce métier grâce à ses qualités professionnelles et humaines.

Je remercie M. le professeur Knut Urban du Centre de Recherche de Juelich de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce manuscrit et de présider le jury de ma thèse.

Je remercie M. Didier Mayou, directeur de recherche au CNRS, d'avoir accepté d'examiner ce travail ainsi que M. Conradin Beeli, professeur associé à l'ETH de Zurich, avec qui j'ai eu le grand plaisir de collaborer lors de son trop court séjour au laboratoire.

Je remercie M. Hervé Arribart, directeur scientifique de Saint-Gobain Recherche, d'avoir eu confiance en ce projet et d'avoir suivi ce travail tout au long de ces trois années.

Il y a déjà cinq années de cela, M. Jean-Marie Dubois, directeur du LSG2M, m'a choisie parmi plusieurs candidats pour effectuer mon stage de maîtrise au sein du laboratoire, ce qui fut le début de l'aventure. Sa confiance ne s'est jamais démentie depuis et j'ai pour lui une vive reconnaissance pour m'avoir formée, pour avoir toujours suivi mon travail malgré son emploi du temps fort chargé et plus que tout, pour m'avoir appris la confiance en soi. Je lui exprime toute mon amitié.

Ce travail repose en grande partie sur l'utilisation de la microscopie électronique à transmission. La majorité des micrographies présentées ici a été réalisée par M. Jaafar Ghanbaja de l'Université Henri Poincaré de Nancy. Il m'a également formée à cette technique avec un grand sérieux et une grande disponibilité n'hésitant pas à sacrifier dimanches et jours fériés. Je tiens à le remercier pour sa gentillesse, pour son amitié et pour avoir fait de nos séances de travail les moments les plus agréables de ma thèse.

Je remercie M. Jin Son Wu avec qui j'ai eu la joie de collaborer lors de son séjour au laboratoire. Il m'a appris à indexer les phases approximantes et m'a initié à la ″vraie″ cuisine chinoise.

Je remercie Mlle Valérie Brien qui m'a appris la microscopie et m'a beaucoup aidée pendant la difficile période de la rédaction ainsi que pour tous les bons moments passés ensemble.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont collaboré à cette étude :

MM. Michel Vergnat et François Mouginet du Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Université Henri Poincaré qui m'ont aidée en acceptant avec une grande gentillesse d'élaborer quelques couches minces en ″urgence″ alors qu'ils étaient eux-mêmes surchargés de travail.
M. le professeur Gérard Jeandel du LEMTA de l'Université Henri Poincaré pour avoir mis à ma disposition les spectromètres de son laboratoire, M. Bernard Monod pour son aide technique et M. Arnaud Milandri pour son aide indispensable sur le programme Kramers-Krönig.
M. Luc Johann qui a réalisé toute l'étude des couches minces par ellipsométrie avec une grande rigueur et un grand sérieux.
François Triozon pour nos discussions sur mes résultats et son amitié.
Mme Anne Dauscher pour avoir accepté d'élaborer des échantillons par ablation laser.
Mme Marie-Cécile de Weerd, M. Patrick Weisbecker et M. Pierre Brunet pour leur aide technique tout au long de ces trois années.
Mme Sylvie Migot qui m'a appris à réaliser des lames minces, M. Sébastien Joulié, et M. Poirson pour leur aide sur les microscopes électroniques.
Aux Etats-Unis, M. James Anderegg, Mme Patricia Thiel, MM. Daniel Sordelet et Matt Besser pour l'étude sur l'oxydation.
MM. Jean-Bernard Ledeuil et Jean-Pierre Haeussler pour les analyses à la microsonde de Castaing.
M. Bernard Dussoubs pour tous les petits et gros dépannages informatiques.
M. Sylvain Weber pour l'analyse SIMS.
Mmes Martine Petit, Josette Omé, Liliane Machepy, Anne-Marie Airault, Françoise Humbert, Melles Géraldine Georges et Laurence Strohmeier pour tout le travail administratif.
L'ensemble du personnel du laboratoire.

Gaétan et Sandra, mes colocs de bureau pour leur amitié.

Sans oublier M. le professeur Jean-Marie Schissler sans qui je n'aurais jamais fait de thèse.

Morti et Lucie, mes rayons de soleil (!)

Pascal et Philippe, pour les dépannages, la relecture et le reste…

Et tous mes proches pour leur soutien inconditionnel et infaillible.

SOMMAIRE

Introduction générale.....p.9

Chapitre I. Généralités sur les quasicristaux et les approximants p.11

Introduction p.13
I.A. Propriétés structurales p.13
I.A.1 Alliages quasicristallins.....p.13
I.A.2 Approximants p.19
I.B. Propriétés électroniques des quasicristaux et des approximants.....p.26
I.B.1. Résistivité électrique p.26
I.B.2. Densité d'états réduite au niveau de Fermi p.29
I.B.3. Structure de bandes des approximants p.29
I.C. Autres propriétés p.30
Références du chapitre I p.31

Chapitre II. Sélection, élaboration et caractérisation structurale d'alliages Al-Cr-Fe p.33

Introduction p.35
II.A. Le système Al-Cr-Fe.....p.35
II.A.1. Le système Al-Cr p.35
II.A.1.a. Diagramme de phases.....p.35
II.A.1.b. Les phases quasicristallines et leurs phases parentes p.38
II.A.1.c. Les phases γ-laiton.....p.39
II.A.2. Le système Al-Cr-Fe.....p.46
II.A.2.a. Diagramme de phases.....p.46
II.A.2.b. Les phases quasicristallines et leurs phases parentes p.48
II.B. Sélection d'alliages Al-Cr-Fe.....p.51
II.B.1. Techniques d'élaboration p.51
II.B.1.a. Sole froide.....p.51
II.B.1.b. Frittage de poudre.....p.53
II.B.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) p.55
II.B.3. Caractérisation par analyse thermique différentielle (ATD).....p.60
II.B.4. Caractérisation par microscopie électronique à transmission conventionnelle (MET) p.63
II.B.5. Caractérisation par analyse X (EDX) couplée à la MET p.71
II.B.6. Caractérisation à la microsonde de Castaing p.72
II.B.7. Modèles structuraux p.74
II.B.7.a. Phase O-Al-Cr-Fe p.74
II.B.7.b. Phases O_1-Al-Cr-Fe, O_2-Al-Cr-Fe et $C_{3,I}$-Al-Cr-Fe.....p.76
II.B.7.c. Phases γ-laiton γ_2-Al-Cr-Fe et γ_4-Al-Cr-Fe.....p.80

Conclusion **p.82**
Références du chapitre II **p.83**

Chapitre III. Propriétés des alliages Al-Cr-Fe massifs **p.87**

Introduction **p.89**
III.A. Etude de l'oxydation par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) **p.89**
III.A.1. Oxydation à basse température p.89
III.A.1.a. Procédure expérimentale p.89
III.A.1.a.i. Préparation des échantillons p.89
III.A.1.a.ii. Conditions d'oxydation p.90
III.A.1.b. Résultats expérimentaux p.91
III.A.1.b.i. Formes et positions des pics de photoémission p.91
III.A.1.b.ii. Epaisseurs d'oxyde p.94
III.A.1.b.iii. Composition de surface p.98
III.A.2. Oxydation à haute température p.100
III.A.2.a. Conditions d'oxydation p.100
III.A.2.b. Résultats expérimentaux p.101
III.A.3. Discussion p.103
III.B. Etude des propriétés optiques **p.106**
III.B.1. Définitions p.106
III.B.1.a. Facteur de réflexion p.106
III.B.1.b. Indice optique complexe p.106
III.B.1.c. Analyse de Kramers-Krönig p.109
III.B.2. Propriétés optiques des métaux p.109
III.B.3. Résultats expérimentaux p.114
III.B.3.a. Procédure expérimentale p.114
III.B.3.b. Réflectivité des échantillons p.116
III.B.3.c. Validité de l'analyse de Kramers-Krönig : étude de l'or p.118
III.B.3.d. Indices optiques p.118
III.B.3.e. Conductivité optique p.124
III.B.4. Interprétation des résultats p.126
III.B.4.a. Hautes fréquences p.126
III.B.4.b. Basses fréquences p.136
III.C. Etude des propriétés de mouillage **p.141**
Conclusion **p.142**
Références du chapitre III **p.144**

Chapitre IV. Elaboration, caractérisation et propriétés de couches minces Al-Cr-Fe **p.147**

Introduction **p.148**
IV. A. Elaboration de couches minces Al-Cr-Fe **p.149**
IV. B. Caractérisation de couches minces Al-Cr-Fe **p.150**
IV.B.1. Caractérisation par MET p.150

IV.B.1.a. Influence des paramètres d'élaboration sur la cristallisation p.150
IV.B.1.b. Caractérisation par EDX couplée à la MET p.151
IV.B.1.c. Chauffage in situ des couches minces amorphes p.152
IV.B.1.d. Couches minces élaborées à haute température p.164
IV.B.2. Caractérisation par spectroscopie électronique de perte d'énergie (EELS) p.166
IV. C. Propriétés des couches minces p.166
IV.C.1. Etude des propriétés optiques p.166
IV.C.1.a. Facteurs de réflexion, de transmission et d'absorption p.166
IV.C.1.b. Ellipsométrie p.170
IV.C.2. Etude des propriétés de mouillage p.175
Conclusion p.175
Références du chapitre IV p.177

Conclusion générale p.179

Annexes p.181

A.I. Techniques de caractérisation p.183
A.I.1. Diffraction des rayons X (DRX) p.183
A.I.2. Analyse thermique différentielle (ATD). p.183
A.I.3. Microscopie électronique à transmission conventionnelle. p.183
A.I.4. Analyse X (EDX) couplée à la MET p.185
A.I.5. Microsonde de Castaing p.185
A.I.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) p.185
A.I.7. Ellipsométrie p.186
A.I.8. Spectroscopie électronique de perte d'énergie (EELS) p.187
A.II. Formulaire p.187
Références……...p.188

INTRODUCTION GENERALE

Un des postulats de la cristallographie est que les seuls axes de rotation compatibles avec la symétrie de translation sont d'ordre 2, 3, 4 et 6 ce qui correspond à des rotations de 180, 120, 90 et 60° respectivement. Il en résulte qu'il est impossible de paver complètement un plan avec des pentagones, des heptagones, des octogones etc. Lorsque D. Shechtman et ses collaborateurs publièrent en 1984 un article révélant pour la première fois l'existence d'une structure présentant simultanément des axes de symétrie 5 et un diagramme de diffraction semblable à celui d'un cristal, les fondements de la cristallographie durent être révisés. Du fait de la découverte de nombreuses structures "interdites", l'"International Union of Crystallography" a redéfini le terme "cristal" comme "tout solide possédant un diagramme de diffraction discret", permettant ainsi la distinction entre cristal périodique et cristal apériodique. On distingue alors cristaux et "quasicristaux". Enfin, des phases cristallines périodiques présentant des caractéristiques structurales proches de celles des quasicristaux ont pu être découvertes. Ces phases sont appelées phases "approximantes".

Après plusieurs années de recherche sur ces différents nouveaux matériaux, les applications potentielles industrielles apparaissent de plus en plus nombreuses. En effet, déjà surprenantes de par leur structure, ces phases présentent également des propriétés inattendues comparées à celles des métaux qui les constituent. La société Saint-Gobain a cofinancé cette étude avec la Région Lorraine et le Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques. Nous avons également bénéficié de la contribution du PICS 545 qui nous a permis de séjourner deux mois au Ameslaboratory (Iowa, Etats-Unis)

Nous avons choisi le système Al-Cr-Fe pour former des couches minces déposées en phase vapeur en raison de la présence de phases quasicristallines et approximantes répertoriées dans quelques alliages du système. En outre, le système Al-Cr-Fe pouvait a priori présenter des propriétés de résistance à l'oxydation supérieures à celle des alliages du système Al-Cu-Fe-Cr. La première étape de ce travail a donc été d'étudier structurellement le système Al-Cr-Fe, plus particulièrement la zone riche en aluminium du diagramme de phase, et d'établir ainsi le domaine de composition où existent des phases quasicristallines et/ou approximantes. Dans un deuxième temps, nous nous sommes penchés sur l'étude de trois propriétés (résistance à l'oxydation, propriétés optiques et propriété de mouillage) des alliages massifs Al-Cr-Fe constitués d'approximants. Enfin, nous avons cherché à élaborer des couches minces de structure approximante. Les propriétés optiques et les propriétés de mouillage des revêtements ainsi obtenus ont été finalement caractérisées.

Nous nous intéresserons tout d'abord aux propriétés des quasicristaux et des approximants (chapitre I). Le deuxième chapitre est consacré à la sélection, à l'élaboration et à la caractérisation d'alliages Al-Cr-Fe massifs tandis que le troisième chapitre expose les propriétés de résistance à l'oxydation, les propriétés optiques et les propriétés de mouillage de ces alliages. Enfin, l'élaboration, la caractérisation et les propriétés de couches minces Al-Cr-Fe déposées en phase vapeur sont présentés dans le quatrième chapitre.

Chapitre I.

Généralités sur les quasicristaux et les approximants

Chapitre I. Généralités sur les quasicristaux et les approximants

Introduction

Nous nous proposons dans ce chapitre de présenter quelques généralités et définitions sur les quasicristaux et leurs phases parentes. Nous exposons plus particulièrement les formalismes couramment utilisés pour décrire la structure de ces nouveaux matériaux. Nous détaillons ensuite l'exemple de phases approximantes orthorhombiques car nous avons été amenés à les étudier au cours de ce travail, ainsi que d'autres structures qui leur sont structurellement liées. Enfin, nous citons les propriétés physiques les plus marquantes de ces matériaux.

I.A. Propriétés structurales

I.A.1. Alliages quasicristallins

Les alliages quasicristallins de structure icosaédrique ont été découverts il y a près d'une quinzaine d'années par Shechtman *et al*. [She 84]. Ces nouvelles phases possèdent des axes rotationnels de symétrie 5 dans l'espace réciproque, observables sur les diagrammes de diffraction électronique. Plus généralement, la structure des quasicristaux peut être caractérisée par l'existence d'un ordre à longue distance apériodique et de symétries de rotation cristallographiques interdites (5, 8, 10, 12). Les quasicristaux icosaédriques possèdent précisément la symétrie $m\bar{3}\bar{5}$ de l'icosaèdre. Ce groupe ponctuel comporte 6 axes d'ordre 5, 10 axes d'ordre 3 et 15 axes d'ordre 2. Le tableau I donne quelques exemples d'alliages icosaédriques.

Alliage	Références
Al_4Mn	[She 84]
Al-Ni	[Dun 85]
Al-Mn-Si	[Sch 86]
Al-Cr-Mn	[Ban 86]
Al-Cu-V	[Gar 87]
Al-Pd-(Mn, Re)	[Tsa 90]

***Tableau I**. Exemples d'alliages icosaédriques.*

Il a été également observé que les quasicristaux possédaient une symétrie d'inflation. Par exemple, en étudiant sur un diagramme de diffraction électronique la séquence de spots de diffraction le long d'un axe pentagonal (figure 1-a), on s'aperçoit que le rapport des distances à l'origine de deux spots parmi les plus intenses est un nombre irrationnel. Pour une phase icosaédrique, ce nombre est une certaine puissance entière du nombre d'or τ ($\tau = (1+\sqrt{5})/2 = 2\cos 36°$). En effet, en reliant certains spots de diffraction entre eux, des pentagones réguliers apparaissent sur le diagramme de diffraction et une propriété remarquable de ce polygone est la relation qui lie la longueur de son arête A et la longueur de sa diagonale D. En prenant par exemple pour A la valeur 1, D est égale à τ, le nombre d'or défini ci-dessus (figure 1b).

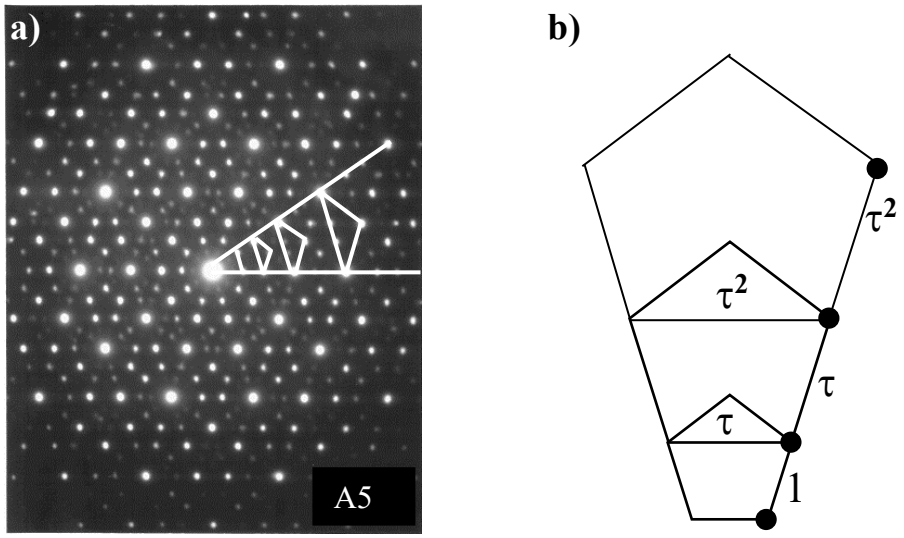


***Figure 1**. a) Diagramme de diffraction électronique d'une phase icosaédrique : certains spots forment des pentagones réguliers; b) Les propriétés géométriques des pentagones réguliers expliquent l'inflation en τ des distances entre spots.*

On construit alors le pentagone suivant par inflation en prenant comme base la diagonale précédente. Ce nouveau pentagone ainsi construit a donc une arête de longueur τ et une diagonale de mesure τ^2. La figure 1-b illustre cette méthode d'obtention des pentagones réguliers successifs par inflation.

Si l'on place maintenant suivant une même direction un spot au sommet de chaque pentagone, comme observé sur le diagramme de diffraction électronique de la figure 1-a, on constate que dans diverses directions et en partant du centre du diagramme, la distance entre deux spots successifs est inflatée de τ par rapport à la distance précédente, ce qui est une conséquence simple des propriétés du pentagone.

En outre, l'ordre orientationnel de symétrie interdite qui caractérise les structures quasicristallines les distingue des structures périodiques et des structures incommensurables traditionnelles. Néanmoins, les structures quasicristallines peuvent

être considérées comme des structures incommensurables dans le sens où elles possèdent un ordre translationnel à grande distance quasipériodique. Cette description permet ainsi d'expliquer pourquoi les diagrammes de diffraction de rayons X des phases icosaédriques présentent des pics de Bragg. En effet, s'il a été longtemps considéré que seuls des arrangements périodiques d'atomes pouvaient produire de tels pics, il faut souligner cependant que l'apparition de la diffraction de Bragg nécessite plutôt un ordre positionnel à longue distance.

Cette incommensurabilité complique la description de la structure à la fois dans l'espace réel et dans l'espace réciproque où pour indexer un diagramme de diffraction, une série de 6 vecteurs de base $\vec{e}_i$* est nécessaire (figure 2). Ces 6 vecteurs joignent deux à deux les 12 sommets d'un icosaèdre centré sur l'origine du réseau réciproque, ils passent par son centre et sont dirigés selon ses 6 axes d'ordre 5 (figure 2). Cela signifie que chaque vecteur du réseau réciproque nécessite 6 indices pour son indexation. Le réseau quasipériodique est la restriction d'un espace périodique de dimension supérieure (comme c'est le cas de façon générale pour toute fonction quasipériodique). Ainsi, les quasiréseaux peuvent être décrit par une cristallographie dans des hyperespaces. De telles descriptions de plus hautes dimensions ont déjà été utilisées par De Wolf pour les structures incommensurables [Wol 74].

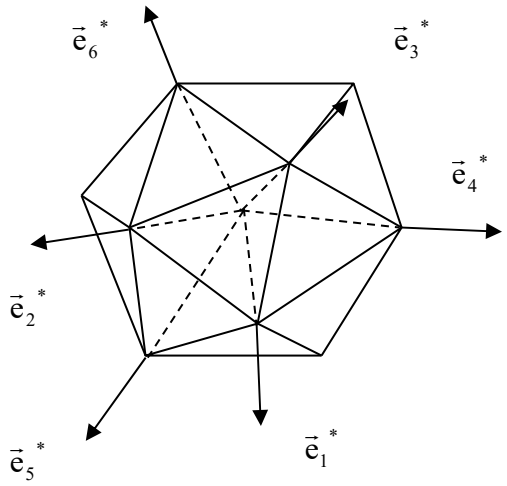


Figure 2*. Vecteurs de base du réseau réciproque pour l'indexation des diagrammes de diffraction des phases icosaédriques.*

Une technique, dite de coupe et projection, permet d'illustrer la description dans l'hyperespace de la structure quasicristalline (on notera qu'une autre méthode similaire existe, appelée méthode de coupe). Ce formalisme permet d'obtenir un objet quasipériodique à 1 dimension à partir d'un objet périodique de dimension supérieure (dimension 2). Considérons un réseau carré de points défini par deux vecteurs de base orthogonaux $(\vec{e}_1,\vec{e}_2)$ (figure 3). Ce réseau constitue l'hyperespace $\vec{E}$ de dimension 2. On introduit ensuite une seconde série d'axes orthogonaux $\vec{E}_{//}$ et $\vec{E}_{\perp}$, tournés d'un

certain angle θ par rapport au premier repère $(\vec{e}_1,\vec{e}_2)$. Le sous-espace $\vec{E}_{//}$ représente l'espace physique, le sous-espace $\vec{E}_{\perp}$ représente la surface atomique. La surface de la maille élémentaire de l'hyperréseau carré translatée parallèlement à l'espace $\vec{E}_{//}$ décrit une bande de largeur Δ qui représente un domaine d'acceptance tel que tous les points à l'intérieur de ce domaine sont projetés le long de l'espace physique $\vec{E}_{//}$. Si le nombre (cotan θ) est égal à un irrationnel, la structure à 1 dimension ainsi obtenue est incommensurable. Si le nombre choisi est τ = cotan θ, la densité atomique le long de $\vec{E}_{//}$ décrit une séquence de segments longs L et courts C. Cette séquence est une suite de Fibonacci qui est un objet apériodique. Partant, par exemple, d'un segment court C puis d'un segment long L et en utilisant les règles de substitution C→ L et L→ LC, on génère une suite telle que la suivante :

L
LC
LCL
LCLLC
LCLLCLCL
LCLLCLCLLCLLC
LCLLCLCLLCLLCLCLLCLCL
…

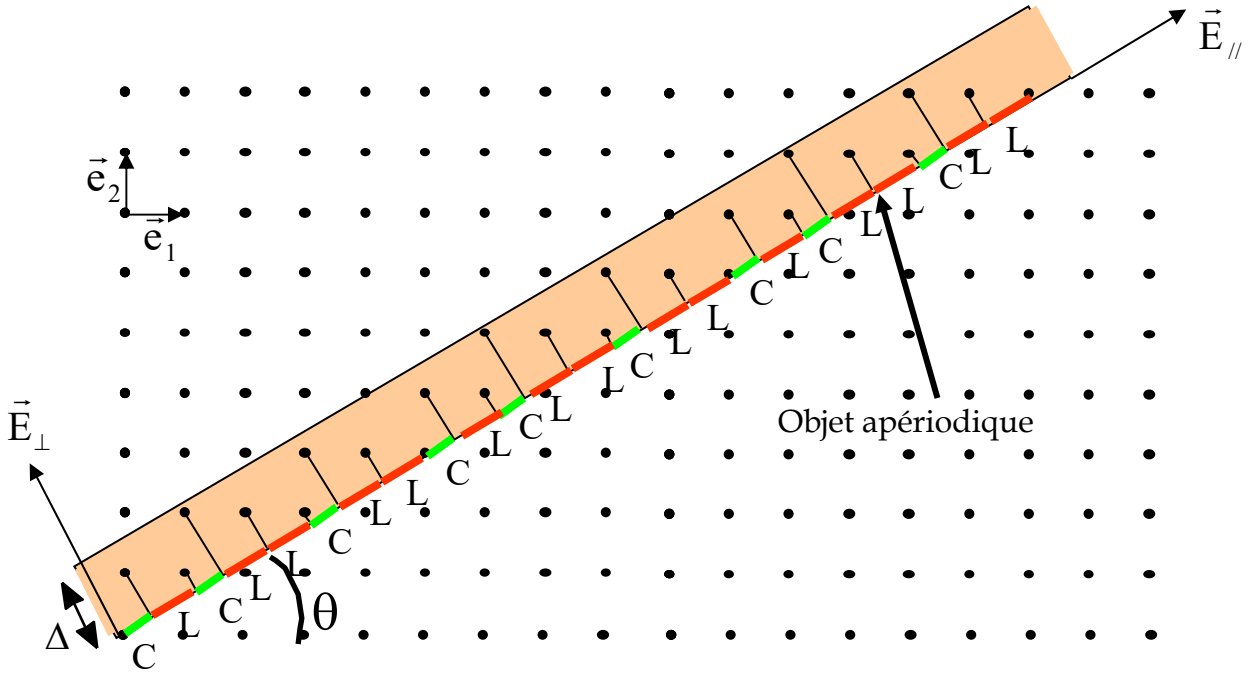


***Figure 3**. Méthode de coupe et projection.*

Le rapport du nombre de segments L sur le nombre de segments C varie comme 1/0, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, 13/8… Cette série est appelée série de Fibonacci. La limite

de ce rapport quand on fait tendre la série à l'infini est précisément le nombre d'or τ. On peut remarquer que les successions CC et LLL sont interdites. On observe alors que si L/C qui est égal à cotan θ est rationnel (fraction de deux entiers p et q par exemple), la droite $\vec{E}_{//}$ apparaît comme une décoration non périodique de points d'un sous-réseau périodique sous-jacent de période L/p (ou C/q). On voit apparaître ici la notion d'approximant. Si L/C=cotan θ est irrationnel comme vu précédemment, il n'y a pas de périodicité et la méthode décrit l'apériodicité. Des exemples de quasicristaux unidimensionnels sont donnés dans le tableau II.

Alliage	Références
Al-Ni-Si	[He 88a]
Al-Pd	[Cha 87]
Al-Cu-Mn	[He 88a]
Al-Cu-Co	[He 88b]

***Tableau II**. Exemples de quasicristaux unidimensionnels.*

Il se déduit de ce formalisme permettant d'obtenir un objet quasipériodique à une dimension que pour obtenir un objet quasipériodique à trois dimensions de l'espace $\vec{E}_{//}$, il faut six vecteurs de base $\vec{e}_i$ (i = 1 à 6) dirigés selon les 6 axes d'ordre 5 d'un icosaèdre régulier. L'hyperespace ainsi généré est cubique et de dimension 6.

Les pavages quasipériodiques dans l'espace réel possèdent en particulier deux propriétés : l'isomorphisme local qui se traduit par la réplique identique de tout environnement local de taille T à une distance inférieure ou égale à 2T, et l'autosimilarité qui permet par inflation ou déflation de redéfinir un même pavage à une autre échelle. Penrose a suggéré en 1974 un pavage quasipériodique à deux dimensions [Pen 74], qui est un assemblage de deux losanges élémentaires décorés sur les cotés (figure 4). Un algorithme de construction, appelé "matching rules" associe les losanges deux à deux avec les décorations des deux côtés associés identiques.

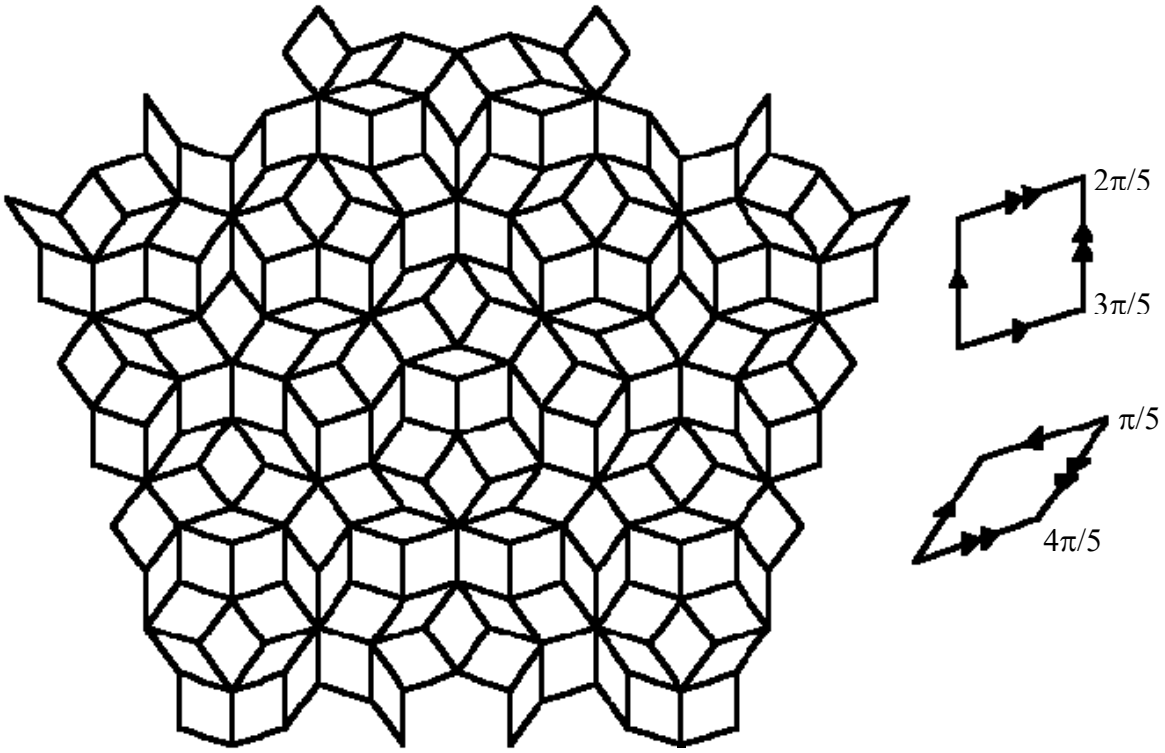


***Figure 4**. Pavage de Penrose.*

Le tableau III donne quelques exemples de quasicristaux bidimensionnels (phases décagonales).

Alliage	Références
Al_4Fe	[Fun 86]
Al_7Co	[Sur 86]
Al-Ni-Si	[He 88a]
Al-Ni-(Cr, Mn)	[Zho 89]
Al-Co-(Ni, Cu)	[Tsa 89a]

***Tableau III**. Exemples de quasicristaux bidimensionnels (phases décagonales).*

La structure des phases décagonales est périodique le long de leur axe 10 (figure 5) alors qu'elle est apériodique dans les plans perpendiculaires à cet axe. Les axes importants de cette structure sont l'axe 10 et deux types d'axes 2 non-équivalents orthogonaux à l'axe 10 et appelés communément 2D et 2P [Fun 86]. La périodicité suivant l'axe 10 peut varier de façon considérable d'une phase décagonale à une autre et pour un même alliage elle peut aussi dépendre du traitement thermique qu'il a subi [Tsa 99]. Citons par exemple, les périodicités 12.4 Å pour d-Al-Mn [Ben 85], 4.1 Å pour la

première phase décagonale stable d-Al-Co-Cu [He 88c, Tsa 89b, He 90] ainsi que 37.2 Å pour d-Al-Cr-Cu [Oka 92].

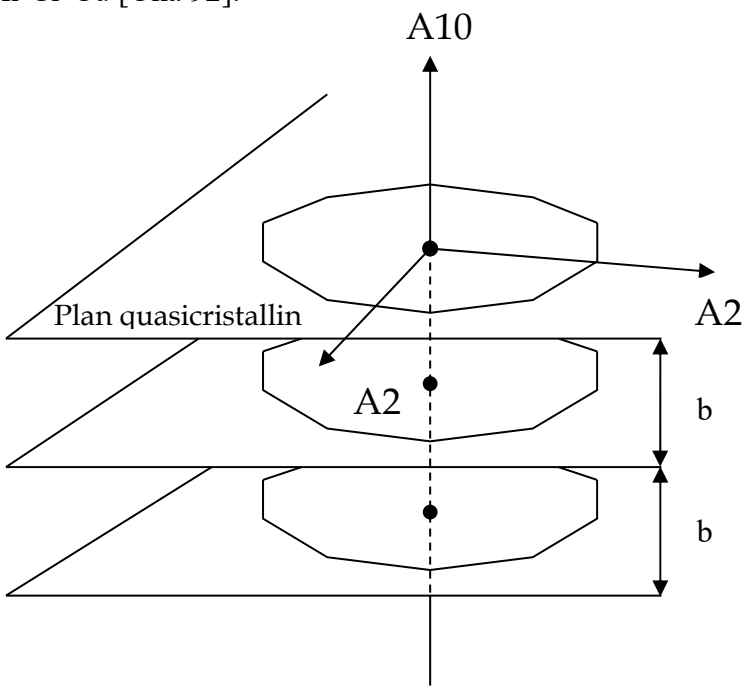


***Figure 5**. Schéma de la structure d'une phase décagonale.*

Il existe plusieurs groupes spatiaux pour les phases décagonales : citons par exemple $P\bar{1}0m2$ et $P10_5/mmc$ [Tsu 98]. Les couches atomiques perpendiculaires à l'axe 10 sont soit « plates » (appelées F pour "flat"), soit « plissées » (P pour "puckered"). Par exemple, la phase décagonale d-Al-Mn possède une périodicité de 12.31 Å le long de l'axe 10 avec une séquence d'empilement FPpfp'P'F où les couches f et p sont reliées respectivement à F et P par une opération de type miroir n situé dans un plan équidistant de P et p, tandis que les couches P' et p' sont reliées à P et p par des miroirs m situés au niveau de F et f respectivement [Ste 91].

Le pavage de Penrose généralisé à 3 dimensions (phase icosaédrique) est un assemblage de 2 rhomboèdres élémentaires, en remplacement des losanges, dont les rapports des volumes est égal à τ.

I.A.2. Approximants

Un approximant est une phase cristalline dont la structure à courte distance est proche de celle du quasicristal correspondant (il existe donc des approximants de phases icosaédriques et des approximants de phases décagonales). En revanche, à longue distance, l'approximant présente une périodicité contrairement aux quasicristaux. Il s'agit donc de composés cristallins à grandes mailles, possédant souvent une relation d'orientation avec les quasicristaux qui peuvent coexister avec eux. La relation entre les deux structures peut être décrite grâce à la méthode de coupe et projection vue précédemment : lorsque le nombre cotan θ est rationnel, c'est-à-dire égal à un rapport

de deux termes de la suite de Fibonacci tels que 1/0, 1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, 13/8, 21/13 etc…, la séquence est périodique. Concernant cette séquence, plus le rapport du nombre de segments L sur le nombre de segments C correspond à un terme élevé de la série de Fibonacci, plus l'approximant est dit de grande qualité.

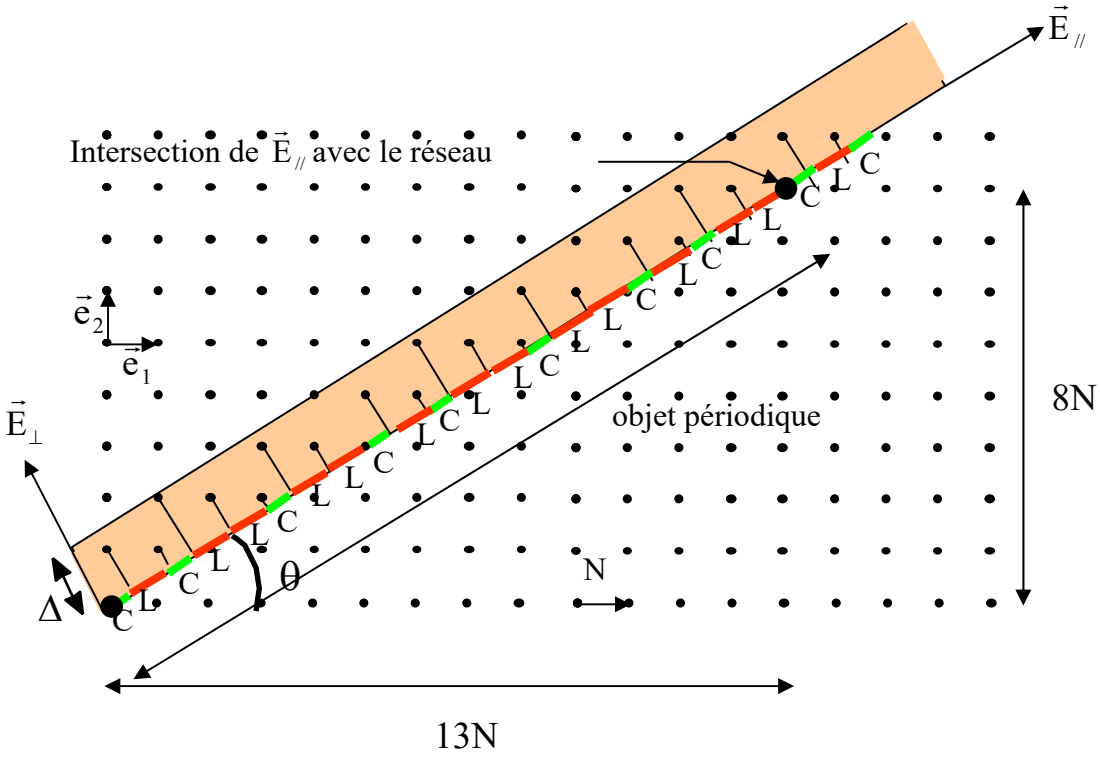


***Figure 6**. Coupe et projection dans le cas où cotan θ = 13/8.*

Prenons l'exemple de la figure 6. La droite sur laquelle est défini l'axe $\vec{E}_{//}$ passe par un nœud précis du réseau et possède une pente cotan θ=13N/8N avec N période du réseau carré. Cette droite, très proche de celle possédant la pente irrationnelle cotan θ = τ, peut donc être considérée comme une succession de grands segments de même longueur représentant une séquence qui se répète périodiquement à chaque nœud-intersection de la droite avec le réseau de points.

Si le paramètre de maille du cristal unidimensionnel ainsi défini est assimilé à la longueur de cette séquence, on constate aisément que ce cristal est une répétition de "blocs de Fibonacci". Cette structure sera appelée dans le cas présent approximant 13/8. Lorsque la pente de la droite suit la série de Fibonacci décrite par F_0=0, F_1=1, …, $F_{n+1}=F_n+F_{n-1}$ avec $F_{n+1}/F_n \rightarrow \tau$ quand $n \rightarrow \infty$, le paramètre de maille des cristaux unidimensionnels correspondants augmente et leur structure approche de plus en plus celle du quasicristal.

À partir de la pente de la coupe, une classification des approximants a été proposée [Zha 90, Kan 92]. Considérons le cas de quasicristaux décagonaux qui peuvent être schématisés par un empilement périodique de pavages de Penrose composé

de deux sortes de tuiles arrangées d'après la série de Fibonacci. Si une erreur de pavage est introduite en un point donné dans une direction et ce de façon périodique, la série de Fibonacci se termine à ce point et recommence ensuite jusqu'à ce que l'erreur suivante se reproduise dans la même direction et à chaque fois à la même distance. Une telle répétition produit une séquence périodique de "blocs de Fibonacci" qui correspond donc bien à la substitution du nombre irrationnel τ par le nombre rationnel F_{n+1}/F_n [Zha 90]. Dans ce cas, on parle d'approximant de Fibonacci. Nous verrons qu'il existe également des approximants non-Fibonacci.

À titre d'illustration, nous présentons ci-dessous (tableau IV) les paramètres de mailles d'une série d'approximants orthorhombiques de deux phases décagonales présentes dans le système Al-Cu-Cr [Jan 98]. La première phase décagonale a une périodicité d'empilement $b_1 = 12.4$ Å, la seconde $b_2 = 37.4$ Å. Les approximants orthorhombiques présentés ci-dessous possèdent pour paramètre b l'une ou l'autre de ces deux valeurs, les deux autres paramètres a_i et c_i s'exprimant pour tous les composés en fonction des paramètres a_1 et c_1 par les relations : $a_i = a_1\tau^{i-1}$ et $c_i = c_1\tau^{i-1}$.

composé	$b=b_1=12.4$ Å		composé	$b=b_2=37.4$ Å	
O_1	$a_1 = 14.2$ Å	$c_1 = b_1 = 12.4$ Å	O_3	$a_4 \cong a_1\tau^3 = 61.4$ Å	$c_2 \cong c_1\tau = 19.7$ Å
O_2	$a_2 \cong a_1\tau = 23.7$ Å	$c_0 \cong c_1\tau^{-1} = 7.8$ Å	O_4	$a_2 \cong a_1\tau = 24.0$ Å	$c_3 \cong c_1\tau^2 = 33.0$ Å
O_6	$a_4 \cong a_1\tau^3 = 61.1$ Å	$c_5 \cong c_1\tau^4 = 84.1$ Å	O_5	$a_5 \cong a_1\tau^4 = 94.2$ Å	$c_2 \cong c_1\tau = 20.4$ Å

***Tableau IV**. Exemples d'approximants orthorhombiques dans le système Al-Cu-Cr [Jan 98].*

Cette inflation en τ des paramètres de mailles peut s'expliquer simplement. Reprenons l'exemple de la figure 6. Le paramètre de maille de l'approximant à une dimension 13/8 se déduit aisément de la géométrie de la figure grâce au théorème de Pythagore comme étant égal à $\sqrt{13^2 + 8^2}\,\mathrm{N} = \sqrt{233}\mathrm{N}$. Il en est de même pour tous les approximants de Fibonacci :

Approximants 1D	Paramètre
1/0	$a_0 = \sqrt{1}\mathrm{N}$
1/1	$a_1 = \sqrt{2}\mathrm{N}$
2/1	$a_2 = \sqrt{5}\mathrm{N}$
3/2	$a_3 = \sqrt{13}\mathrm{N}$
5/3	$a_4 = \sqrt{34}\mathrm{N}$
8/5	$a_5 = \sqrt{89}\mathrm{N}$
…	…

Il se trouve que les rapports $\frac{a_{i+1}}{a_i}$ des paramètres de maille de deux approximants 1D successifs de Fibonacci définissent une nouvelle série qui a aussi pour limite le nombre τ lorsque n tend vers l'infini ($\sqrt{2}, \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{2}}, \frac{\sqrt{13}}{\sqrt{5}}, \frac{\sqrt{34}}{\sqrt{13}}, \frac{\sqrt{89}}{\sqrt{34}}, \frac{\sqrt{233}}{\sqrt{89}}, ..., \tau$).

Si l'on associe maintenant à chaque inflation de τ des paramètres a_i et c_i le rapport de la série de Fibonacci correspondant comme présenté ci-dessous, il est possible de classer les approximants orthorhombiques O_i des phases décagonales.

Inflation		série de Fibonacci	⇒	approximant
$1/\tau$	→	1/0		O_1 (1/1 ; 1/1)
1	→	1/1		O_2 (2/1 ; 1/0)
τ	→	2/1		O_3 (5/3 ; 2/1)
τ^2	→	3/2		O_4 (2/1 ; 3/2)
τ^3	→	5/3		O_5 (8/5 ; 2/1)
τ^4	→	8/5		O_6 (5/3 ; 8/5)
τ^5	→	13/8		…
…		…		

Une autre approche consiste à exprimer les paramètres a et c en fonction de la constante de quasiréseau a_R (a_R= 4.03 Å) définie comme étant la longueur de l'arête des cellules rhomboédriques constituant le réseau de Penrose à 3 dimensions ou la projection des vecteurs de base du réseau hypercubique 6D sur l'espace physique à 3 dimensions [Els 85]. Soit :

$$a_{p/q} = \sqrt{5} a_R \tau^{n-2} = \sqrt{5} a_R (p + \frac{q}{\tau})$$

$$c_{p'/q'} = \frac{\sqrt{5} a_R \tau^{n-1}}{\sqrt{2+\tau}} = \frac{\sqrt{5} a_R (p'\tau + q')}{\sqrt{2+\tau}}$$

Plus directement, le tableau ci-dessous permet d'ordonner simplement les approximants orthorhombiques en fonction de leurs paramètres de maille [Sui 95].

F_{n+1}/F_n	a (Å)	c (Å)
1/0	a_0=8.9	c_0=7.6
1/1	a_1=14.3	c_1=12.3
2/1	a_2=23.4	c_2=19.9
3/2	a_3=37.9	c_3=32.3
5/3	a_4=61.3	c_4=52.2

***Tableau V**. Classement des approximants orthorhombiques en fonction de leurs paramètres de maille [Sui 95].*

Cet exemple portait sur des approximants orthorhombiques mais les approximants des quasicristaux se rencontrent dans tous les groupes de symétrie. Quelques exemples sont cités dans le tableau VI.

Phase	Système cristallin	Paramètres de mailles	Références
$Al_{13}Fe_4$	monoclinique	a=15.49 Å b=8.08 Å c=12.47 Å β=107.7 °	[Fun 86]
$Al_{45}Cr_7$	monoclinique	a=25.19 Å b=7.57 Å c=10.94 Å β=128.43 °	[Zha 88]
Al_3Pd	orthorhombique	a=23.4 Å b=16.7 Å c=12.3 Å	[Ma 88]
Ti_2Ni	cubique	a=11.27 Å	[Zha 88]
R-Al-Cu-Fe	rhomboédrique	a=37.7 Å α=36 °	[Aud 93]
$Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$	orthorhombique	a=37.7 Å b=4.1 Å c=51.1 Å	[Eda 91]
λ-Al_4Mn	hexagonale	a=28.41 Å a=12.38 Å	[Mur 87]

***Tableau VI**. Exemples de phases approximantes de structures diverses.*

En 1995, C. Dong a souligné le fait que la dénomination d'" approximant " telle que nous venons de la définir ne convient pas à une catégorie de structures cristallines telles les structures de type B2 (type CsCl) et leurs surstructures lacunaires ordonnées (phases τ), ainsi que celles qui caractérisent les phases dites γ-laiton (γ-brass) [Don 95a] qui seront étudiées plus précisément dans le chapitre II. Toutes ces phases coexistent souvent avec des phases quasicristallines (la réciproque n'étant pas vérifiée).

C'est pourquoi pour redéfinir les approximants, C. Dong [Don 95a] a proposé un nouveau critère qui s'appuie sur les compositions des approximants et des quasicristaux

possédant un comportement type Hume-Rothery [Fri 95]. Il a été découvert que partant des diagrammes de phases ternaires Al-Cu-Fe [Don 94] et pseudo-ternaires Al-Cu-(Fe-Cr) [Don 94] ainsi que Al-Cu-Mn [Don 98], Al-Cu-Co [Gru 92], Al-Pd-Mn [Aud 93] et Al-Cu-Ru [Ara 93], lorsque l'on représente la concentration C_i (at.%) d'un élément i en fonction de celle C_j des autres éléments, il est possible de tracer sur ce graphe une droite dont la particularité est de se trouver sur (ou proche) de points qui caractérisent des alliages possédant un rapport e/a constant, e/a étant le nombre d'électrons de valence par atome.

Le cas du système Al-Cu-Fe est illustré figure 7. En se rappelant que la somme des concentrations C_i des élément i est égale à 100 % (soit $\sum_{i=1}^{n} C_i = 1$), en établissant la loi : $\sum_{i=1}^{n} v_i C_i = \frac{e}{a}$, v_i étant la valence de l'élément i, en posant e/a =1.86 e-/at. et avec v_{Fe}=-2, v_{Al}=3, v_{Cu}=1, on obtient comme équation de la droite C_{Fe}=0.23-0.4C_{Cu}. La loi établie ci-dessus découle du comportement type Hume-Rothery des quasicristaux et de leurs approximants. En effet, les phases se trouvant sur cette droite du diagramme $C_i = f(C_j)$ sont toutes de type Hume-Rothery avec des concentrations d'électrons de valence similaires. Les phases de Hume-Rothery sont des composés stables en raison de l'interaction de leur surface de Fermi avec les plans importants de diffraction de Bragg (zone de Brillouin pour les cristaux et pseudozone pour les quasicristaux) [Fri 95]. En d'autres termes, le diamètre de la sphère de Fermi $2k_F$ ($k_F = (3\pi^2 N)^{1/3}$, (N étant le nombre d'électrons par unité de volume) satisfait la condition de diffraction $2k_F = K$, K étant la norme du vecteur réciproque associé aux plans de diffraction considérés.

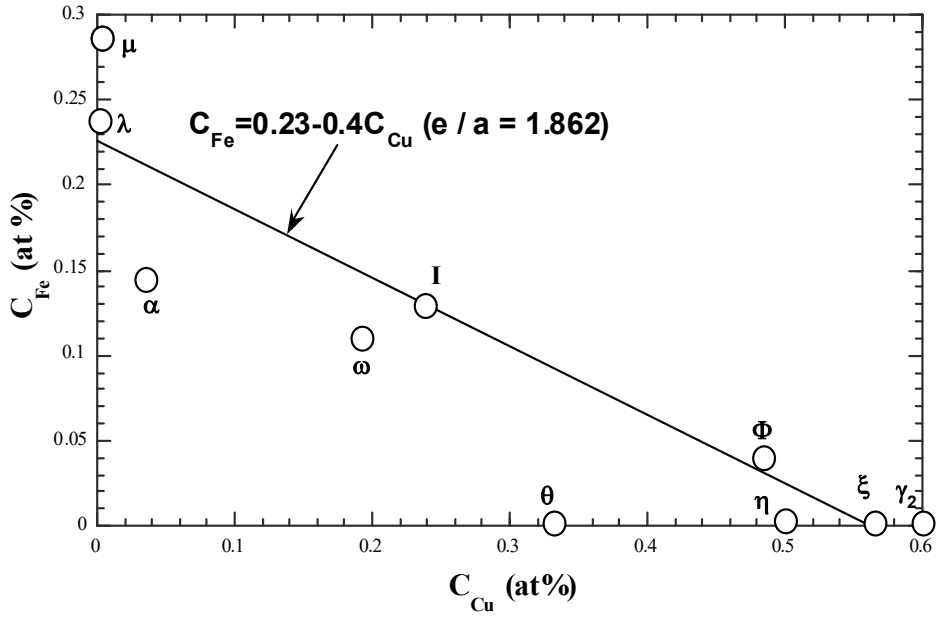


***Figure 7**. Diagramme de concentration du système Al-Cu-Fe. La droite correspondant au rapport e/a constant passe sur ou près de l'un des quatre points correspondants aux phases : λ-$Al_{13}Fe_4$, I-$Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$, ϕ-$Al_{10}Cu_{10}Fe$ et ξ-Al_3Cu_4.*

Ainsi les électrons de valence des quasicristaux qui contribuent à la condition amènent la surface de Fermi à être en contact avec les facettes de la pseudozone de Brillouin. La diffraction des électrons de Fermi ouvre un gap au niveau de Fermi qui stabilise ainsi la structure. La pseudozone de Brillouin définie en considérant les maxima les plus intenses de l'espace réciproque possède la symétrie icosaédrique. Cette théorie qui a été illustrée par les quasicristaux Al-Li-Cu, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co, Al-Pd-Mn est devenue une règle générale et la stabilité des quasicristaux est directement reliée à leurs structures électroniques particulières. C. Dong [Don 95a, Don 96] a remarqué que la droite e/a = constante passe non seulement au voisinage d'approximants connus tels que λ-$Al_{13}Fe_4$ ou de type Al_3Mn mais également près d'alliages de structure B2 ou de surstructures correspondantes. Pour définir les approximants, C. Dong [Don 95a] proposa alors un nouveau critère basé sur la structure électronique :

"Les approximants sont les phases cristallines de Hume-Rothery qui possèdent approximativement la même concentration d'électrons de valence que celle du quasicristal correspondant."

Il en résulte que les approximants sont des phases de Hume-Rothery, que leurs structures électroniques sont similaires et que leurs valeurs e/a sont proches de celles des quasicristaux correspondants en dépit de leurs structures cristallines différentes. Cela conduit en ce qui concerne le diagramme Al-Cu-Fe à classer les approximants en deux groupes :

(i) le premier groupe, représenté par λ-$Al_{13}Fe_4$, correspond sur la figure 7 aux phases se trouvant à gauche de la phase icosaédrique i-Al-Cu-Fe. Ces phases possèdent plusieurs caractéristiques structurales des quasicristaux et suivent les critères suivants : elles sont composées de deux sortes de couches atomiques successives, les unes sont « plissées », les autres sont « plates » [Li 95] ; elles présentent des chaînes d'icosaèdres normales aux couches atomiques mentionnées ci-dessus [Li 94]. Les positions des spots de diffraction intenses sont proches de celles observées sur les diagrammes de diffraction des quasicristaux et par conséquent les zones de Brillouin des approximants de ce premier groupe et les pseudozones de Brillouin des quasicristaux sont similaires.

(ii) le deuxième groupe correspond aux phases se trouvant à droite du quasicristal i-Al-Cu-Fe (phases telles que ϕ-Al-Cu-Fe et ξ-Al_3Cu_4). Ce sont soit des phases de structure B2 (ou possédant une des surstructures de la phase B2), soit des phases lacunaires ordonnées issues de la structure B2 comme les phases τ, soit des phases γ-laiton. Le tableau VII présente quelques exemples d'alliages où des phases τ et γ-laiton ont été observées.

	Alliage	Références
Phases τ	Al_3Ni_2	[Cha 87, Don 95b]
	$Al_{13}Co_4$	[Ma 95]
	Al-Cu-Ni	[Zha 89]
Phases γ-laiton	δ-Al_4Cu_9	[Don 96]
	Al-Cu-Cr	[Kha 95]
	Ga-Fe-Cu-Si	[Ge 99]

***Tableau VII**. Exemples d'alliages dans lesquels des phases τ ou γ-laitons ont été découvertes.*

I.B. Propriétés électroniques des quasicristaux et des approximants

I.B.1. Résistivité électrique

Bien que constitués d'éléments métalliques, les alliages quasicristallins et approximants possèdent des propriétés très différentes de celles des métaux. Le fait le plus surprenant est la très faible conductivité (forte résistivité) de ces alliages [Kle 91, Ber 94, Poo 95]. La figure 9 présente la résistivité ρ de quelques quasicristaux comparée à celle d'autres types de matériaux dont de bons conducteurs comme l'aluminium.

Cependant ces matériaux ne sont pas des isolants car leur conductivité ne s'annule pas à $T = 0$ K [Tri 00]. Toutefois, les alliages quasicristallins Al-Pd-Re possèdent des résistivités situées au delà de la transition métal-isolant de Mott [Del 98]. Il faut remarquer aussi que les valeurs de résistivité de ces alliages dépendent fortement de leur composition et de leur qualité structurale.

De plus, on observe que leur résistivité diminue avec la température (inversion de la loi de Matthiessen) (figure 10) et avec la densité de défauts (figure 11), ce qui est l'inverse d'un comportement métallique.

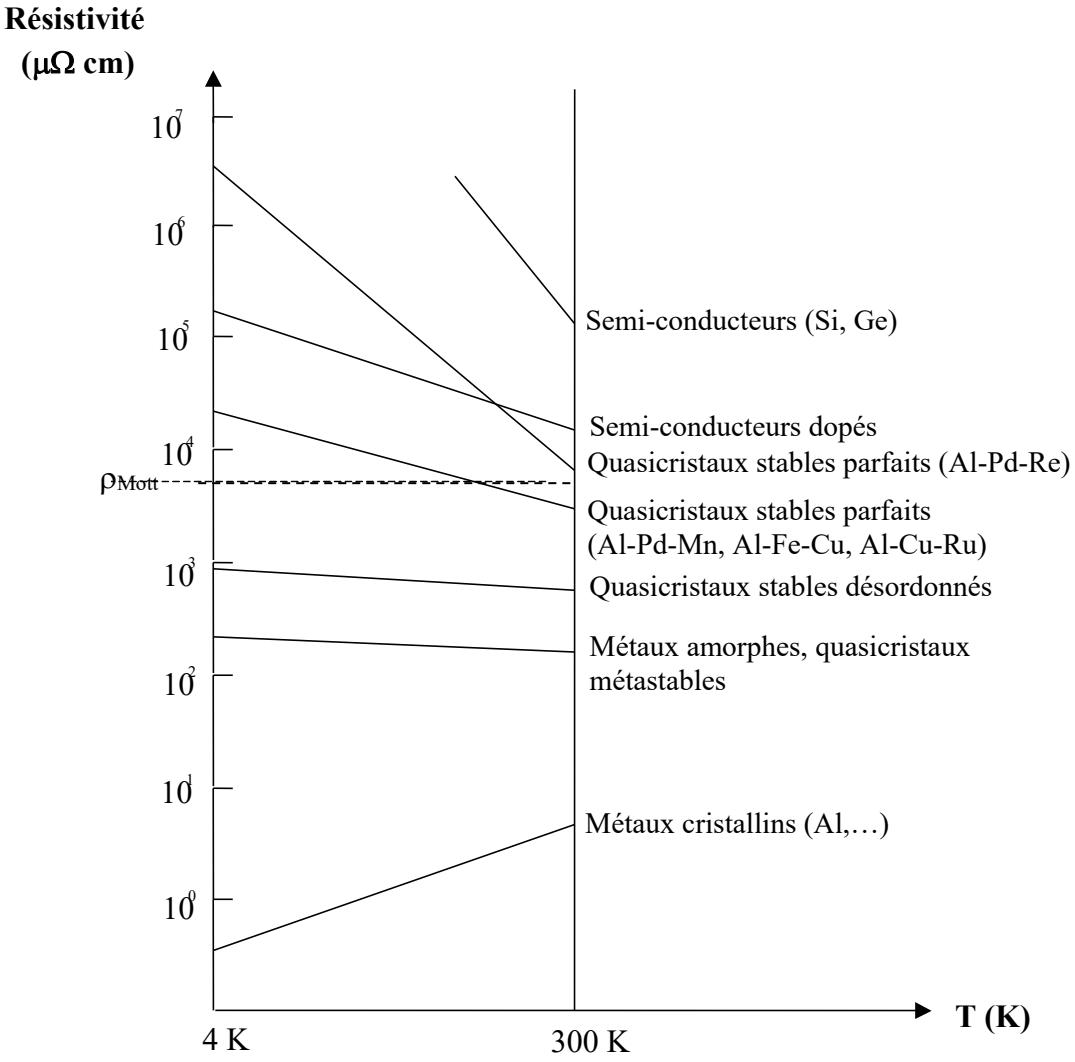


***Figure 9**. Résistivités comparées de divers types de matériaux [Jan 98].*

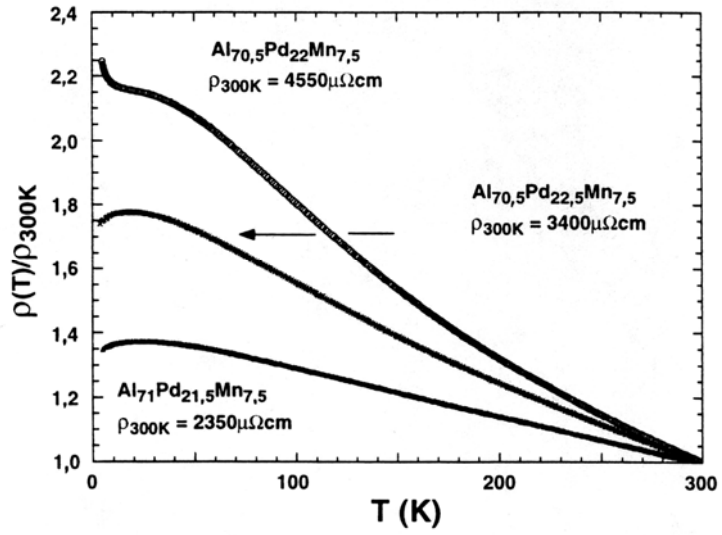


Figure 10. *Résistivité électrique normalisée par rapport à sa valeur à 300 K en fonction de la température pour des quasicristaux Al-Pd-Mn de différentes compositions (C. Berger dans [Jan 98]).*

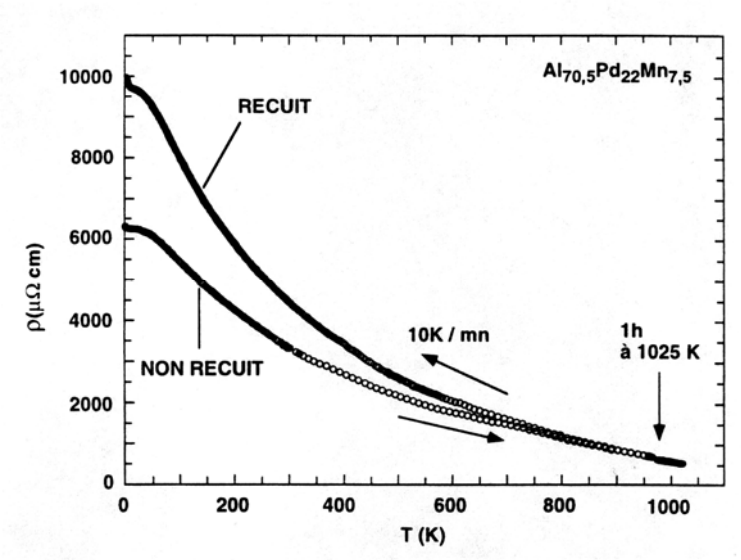


Figure 11. *Variation de la résistivité électrique en fonction de la température pour des quasicristaux Al-Pd-Mn de composition optimisée, dans des états recuits ou non (C. Berger dans [Jan 98]).*

I.B.2. Densité d'états réduite au niveau de Fermi

La densité d'états des quasicristaux et des approximants est fortement réduite au niveau de Fermi. Pour autant cette densité n'est pas nulle et on parle alors d'un pseudogap au niveau de Fermi (figure 12) [May 00].

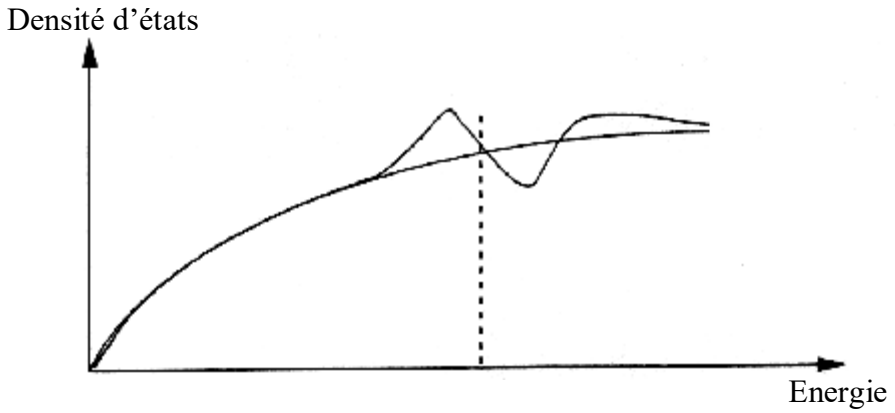


***Figure 12**. Représentation schématique du pseudogap dû à la diffraction des plans de Bragg [May 00].*

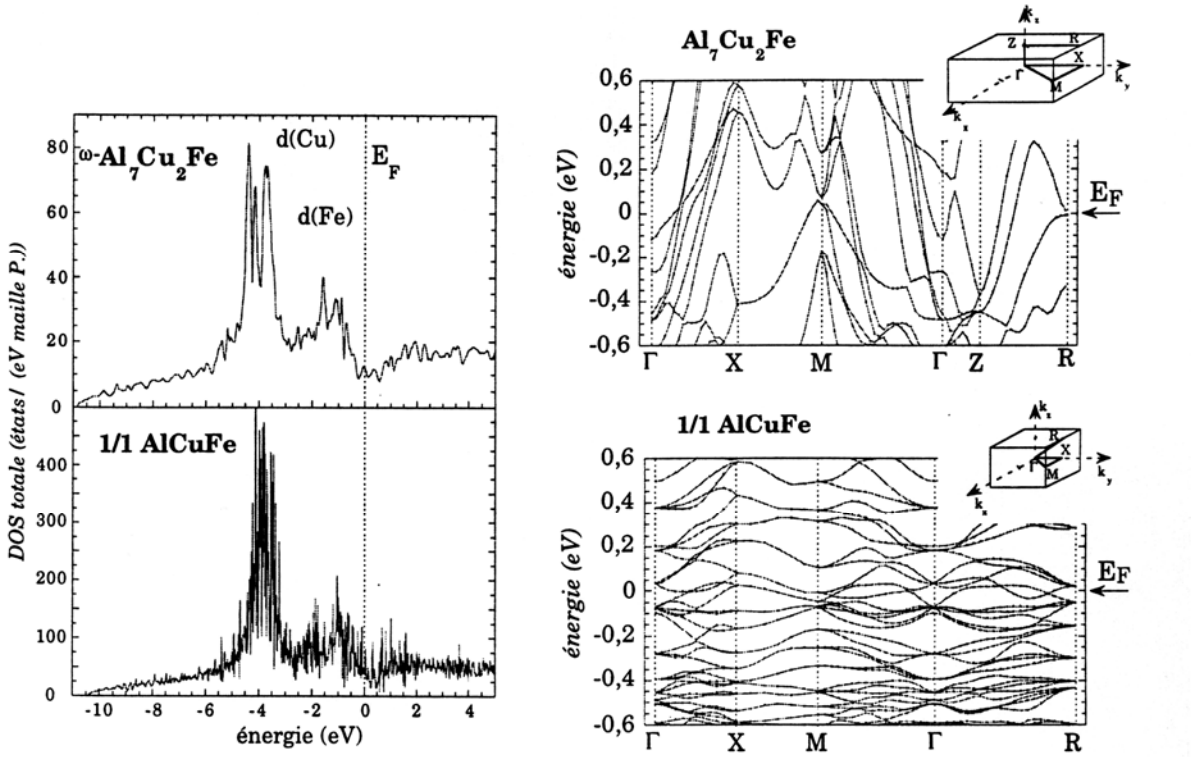
Comme nous l'avons déjà vu, le nombre d'électrons de valence par atome amène la surface de Fermi à interagir fortement avec la pseudozone de Brillouin et est ainsi à l'origine du pseudogap. Celui-ci a été observé par des mesures de spectroscopie d'émission X [Bel 92].

Cependant, l'existence de ce pseudogap ne suffit pas à elle seule à expliquer les faibles valeurs de la conductivité des quasicristaux et approximants : on retiendra notamment que la largeur du pseudogap mesurée par effet tunnel est beaucoup trop étroite pour justifier totalement les propriétés électroniques de ces alliages [Sim 97].

I.B.3. Structure de bandes des approximants

Les calculs ab-initio de structure de bandes d'approximants (seuls les cristaux à petite maille peuvent être traités) montrent que la densité d'états électroniques présente des structures fines [Fuj 93]. Une comparaison entre deux alliages Al_7Cu_2Fe et 1/1-AlCuFe de compositions proches, tous deux alliages de Hume-Rothery, mais dont seul le second est un approximant, est illustrée figure 13a. La densité des pics est beaucoup plus forte pour la phase approximante que pour l'alliage métallique non approximant. Cela se traduit par des bandes électroniques plates (figure 13b), c'est-à-dire par une faible dispersion de l'indice d'échelle ε_n de la largeur de bande, lui-même relié à la vitesse de groupe des électrons par une relation de proportionnalité. Cette très faible vitesse des électrons est cohérente avec de faibles valeurs de conductivité [May 00].

Les calculs ab-initio confirment également le schéma de Hume-Rothery (pseudogap à l'énergie de Fermi) et sont en bon accord avec les mesures de spectroscopie.



(a) (b)

Figure 13*. Densité d'états (a) et bandes d'énergies (b) de Al_7Cu_2Fe (non-approximant) et 1/1-Al-Cu-Fe (approximant) [Fuj 93].*

C. Autres propriétés

Du point de vue des propriétés mécaniques, les quasicristaux et approximants sont des matériaux très durs (≅ 800 Hv) à température ambiante, donc très fragiles. Ils conservent leur résistance mécanique jusqu'à environ 75% de leur température de fusion puis deviennent plastiques au delà de cette température [Yok 93, Bre 93]. Ils possèdent également des propriétés de surface intéressantes: il se forme en surface des alliages à base d'aluminium une couche d'oxyde d'aluminium passivante de faible épaisseur (environ 30 Å) qui les protège de l'oxydation et de la corrosion [Cha 96, Jen 97, Gav 98]. Leur énergie de surface est très faible (un peu plus élevée que celle du Téflon : énergie réversible d'adhésion de l'eau pour une surface quasicristalline $\gamma_{i\text{-Al-Cu-Fe}} = 53$ mJ/m^2, pour une surface de Téflon $\gamma_{PTFE} = 44$ mJ/m^2) ce qui leur confère de grandes propriétés d'anti-adhérence [Dub 98]. Enfin, concernant les propriétés tribologiques, les quasicristaux possèdent un très faible coefficient de friction ($\mu = 0.05$ pour le couple diamant sur i-Al-Cu-Fe) [Kan 93].

Références du chapitre I.

[Ara 93] Araki K., Waseda A., Kimura K. et Ino H. *Phil. Mag. Lett*. **67**, (1993), 351.
[Aud 93] Audier M., Durand-Charre M. et De Boissieu M. *Phil. Mag. B*. **68**, (1993), 607.
[Ban 86] Bancel P. et Heiney P.A. *Phys. Rev. B*. **33**, (1986), 7917.
[Bel 92] Belin E., Dankhazi Z., Sadoc A. et Dubois J.M. *Europhys. Lett*. **26**, (1992), 677.
[Ben 85] Bendersky L. *Phys. Rev. Lett*. **55**, (1985), 1461.
[Ber 94] Berger C. dans "Lectures on Quasicrystals (1994)". Eds. Hippert F. et Gratias D. Les Editions de Physique, Les Ulis. (1994).
[Bre 93] Bresson L. et Gratias D. *J. of Non-Cryst. Solids*. **153-154**, (1993), 468.
[Cha 95] Chang S.L., Chin W.B., Zhang C.M., Jenks C.J. et Thiel P.A. *Surf. Sci*. **337**, (1995), 135.
[Cha 87] Chattopadhyay K., Lele S., Thangaraj N. et Ranganathan S. *Acta Metall*. **35**, (1987), 727.
[Del 98] Delahaye J., Berger C. et Brison J.P. *Phys. Rev. Lett*. **81**, (1998), 4204.
[Don 94] Dong C., Perrot A., Dubois J.M. et Belin E. *Mater. Sci. Forum*. **150-151**, (1994), 403.
[Don 95a] Dong C. *Scripta Metall. Mater*. **33**, (1995), 239.
[Don 95b] Dong C. *J. Phys. I France*. **5**, (1995), 1625.
[Don 96] Dong C. *Phil. Mag. A*. **73**, (1996), 1519.
[Don 98] Dong C., Wang D.H., Wang Y.M., Ge F., He F.Z., Zhang Q.H., Chattopadhyay K. et Ranganathan S. dans "Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals (1997)". Eds. Takeuchi S. and Fujiwara T. World Scientific, Singapore, (1998), 223.
[Dub 98] Dubois J.M., Plaindoux P., Belin-Ferré E., Tamura N. et Sordelet D.J. dans "Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals (1997)". Eds. Takeuchi S. and Fujiwara T., World Scientific, Singapore, (1998), 733.
[Dun 85] Dunlap R.A. et Dini K. *Can. J. Phys*. **63**, (1985), 1267.
[Eda 91] Edagawa K., Suzuki K., Ichihara M., Takuchi S. et Shibuya T. *Phil. Mag. B*. **64**, (1991), 629.
[Els 85] Elser V. et Henley C.L. *Phys. Rev. Lett*. **55**, (1985), 2283.
[Fri 95] Friedel J. dans "Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals (1995)". Eds. Janot C. and Mosseri R., World Scientific, Singapore, (1995), 5.
[Fuj 93] Fujiwara T., Yakamoto S. et de Laissardière G.T. *Phys. Rev. Lett*. **71**, (1993), 4166.
[Fun 86] Fung K.K., Yang C.Y., Zhou Y.D., Zhao J.G., Zhang W.S. et Shen B.G. *Phys. Rev. Lett*. **56**, (1986), 191.
[Gar 87] Garçon S., Sainfort P., Regazzoni G. et Dubois J.M. *Scripta Metall*. **21**, (1987), 1493.
[Gav 98] Gavatz M., Rouxel D., Claudel D., Pigeat P., Weber B. et Dubois J.M. dans "Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals (1997)". Eds. Takeuchi S. and Fujiwara T., World Scientific, Singapore, (1998), 765.
[Ge 99] Ge S.P. et Kuo K.H. *J. Mater. Res*. **14**, (1999), 2799.
[Gru 92] Grushko B. et Freiburg C. *J. Mater. Res*. **7**, (1992), 1100.
[He 88a] He L.X., Li X.Z., Zhang Z.Z. et Kuo K.H. *Phys. Rev. Lett*. **61**, (1988), 1116.
[He 88b] He L.X., Wu Y.K. et Kuo K.H. *J. Mater. Sci. Lett*. **7**, (1988), 1284.
[He 88c] He L.X., Zhang Z., Wu Y.K. et Kuo K.H. EUREM 88. *Inst. Phys. Conf. Ser*. **93**, (1988), 501.
[He 90] He L.X., Wu Y.K., Meng X.M. et Kuo K.H. *Phil. Mag. Lett*. **61**, (1990), 15.
[Jan 98] Janot C. et Dubois J.M. "Les quasicristaux, matière à paradoxes". EDP Sciences. (1998).

[Jen 98] Jenks C.J., Pinhero P.J., Chang S.L., Anderegg J.W., Besser M., Sordelet D.J. et Thiel P.A. dans "Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals (1997)". Eds. Takeuchi S. and Fujiwara T., World Scientific, Singapore, (1998), 765.
[Kan 92] Kang S.S. et Dubois J.M. *Europhysics Lett*. **18**, (1992), 45.
[Kan 93] Kang S.S., Dubois J.M et von Stebut J. *J. Mater. Res*. **18**, (1992), 45.
[Kha 95] Khare V., Lalla N.P., Tiwari R.S. et Srivastava O.N. *J. Mater. Res*. **10**, (1995), 1905.
[Kle 91] Klein T., Berger C., Mayou D. et Cyrot-Lackmann F. *Phys. Rev. Lett*. **66**, (1991), 2907.
[Li 94] Li X.Z., Dubois J.M. et Kuo K.H. *Phil. Mag. Lett*. **69**, (1994), 93.
[Li 95] Li X.Z., Dong C. et Dubois J.M. *J. Appl. Cryst*. **28**, (1995), 96.
[Ma 88] Ma L., Wang R. et Kuo K.H. *Scripta Metall*. **22,** (1988), 1791.
[Ma 95] Ma X.L., Li X.Z. et Kuo K.H. *Acta Cryst*. **B51**, (1995), 36.
[May 00] Mayou D. dans "Quasicrystals, current topics (1999)". Eds. Belin-Ferré E., Berger C., Quiquandon M. et Sadoc A. World Scientific, Singapore, (2000), 412.
[Mur 87] Murray J.L., McAlister A.J., Schaefer R.J., Bendersky L.A., Biancaniello F.S. et Moffat D.L. *Met. Trans. A*. **18**, (1987), 385.
[Oka 92] Okabe T., Furihata J.I., Morishita K. et Fujimori H. *Phil. Mag. Lett*. **66**, (1992), 259.
[Pen 74] Penrose R. *Bull. Inst. Math. Appl*. **10**, (1974), 266.
[Poo 95] Poon S.J., Pierce F.S., Guo Q. et Volkov P. dans "Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals (1995)". Eds. Janot C. and Mosseri R., World Scientific, Singapore, (1995), 408.
[Sch 86] Schaefer R.J. *Scripta Metall*. **20**, (1986), 1187.
[She 84] Shechtman D., Blech I., Gratias D. et Cahn J.W. *Phys. Rev. Lett*. **53**, (1984), 1951.
[Sim 97] Simonet V., Hippert F., Grignoux C., Berger C. et Calvayrav Y. dans "Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals (1997)". Eds. Takeuchi S. and Fujiwara T., World Scientific, Singapore, (1998), 696.
[Ste 91] Steurer W. *J. Phys. Condens. Mater*. **3**, (1991), 3397.
[Sui 95] Sui H.X., Liao X.Z. et Kuo K.H. *Phil. Mag. Lett*. **71**, (1995), 139.
[Sur 86] Suryanarayan C. et Messon J. *Scripta Metall*. **21**, (1986), 549.
[Tri 00] Triozon F. et Mayou D. *Mat. Sci. Eng*. **294-296**, (2000), 496.
[Tsa 87] Tsai A.P., Inoue A. et Masumoto T. *Jpn. J. Appl. Phys*. **26**, (1987), L1505.
[Tsa 89a] Tsai A.P., Inoue A. et Masumoto T. *Mater. Trans. JIM*. **30**, (1989), 1284.
[Tsa 89b] Tsai A.P., Inoue A. et Masumoto T. *Mater. Trans. JIM*. **30**, (1989), 463.
[Tsa 90] Tsai A.P., Inoue A., Yokoyama Y. et Masumoto T. *Mater. Trans. JIM*. **31**, (1990), 98.
[Tsa 99] Tsai A.P. dans Physical Properties of Quasicrystals, Ed. Stadnik Z. Springer Series, dans "Solid-State Science", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1999), 126.
[Tsu 98] Tsuda K., Sailoh K., Terauchi M., Tanaka M., Tsai A.P., Inoue A., et Masumoto T. dans "Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals (1997)". Eds. Takeuchi S. and Fujiwara T., World Scientific, Singapore, (1998), 11.
[Wol 74] De Wolf P.M. *Acta Cryst*. **A30**, (1974), 777.
[Yok 93] Yokoyama Y., Tsai A.P., Inoue A. et Masamoto T. *Mater. Trans. JIM*. **34**, (1993), 135.
[Zha 88] Zhang H., Wang D.H. et Kuo K.H. *Phys. Rev. B*. **37**, (1988), 6220.
[Zha 89] Zhang H. et Kuo K.H. *Scripta Metall*. **23**, (1989), 355.
[Zha 90] Zhang H. et Kuo K.H. *Phys. Rev. B*. **42**, (1990), 8907.
[Zho 89] Zhou W.L., Li X.L. et Kuo K.H. *Scripta Metall*. **23**, (1989), 1571.

Chapitre II.

Sélection, élaboration et caractérisation structurale d'alliages Al-Cr-Fe

Chapitre II. Sélection, élaboration et caractérisation structurale d'alliages Al-Cr-Fe

Introduction

Nous avons choisi d'étudier le système Al-Cr-Fe dans lequel une phase icosaédrique et trois approximants d'une phase décagonale ont été découverts dans des alliages de composition précise par différents auteurs. Nous avons dans un premier temps réalisé une étude bibliographique de ce système ainsi que du système binaire Al-Cr, car beaucoup d'intermétalliques Al-Cr présentent une large solubilité pour l'élément Fe et apparaissent donc sur le diagramme de phase ternaire.

Nous présentons ensuite dans ce chapitre les techniques d'élaboration qui nous ont permis d'obtenir les alliages de notre étude. Enfin, les résultats de différentes caractérisations structurales d'échantillons sélectionnés sont présentées. Le bilan de l'ensemble de cette étude en termes de comparaison avec des travaux antérieurs, de définition de zone d'existence de phases approximantes et de caractérisation de nouvelles phases conclue ce chapitre.

II.A. Le système Al-Cr-Fe

II.A.1. Le système Al-Cr

II.A.1.a. Diagramme de phases

Le diagramme de phases binaire Al-Cr a été établi pour la première fois en 1937 par Bradley et Lu [Bra 37a] et a été l'objet depuis de nombreuses révisions. La figure 1a montre un diagramme de phase récent [Mas 90, Mur 98] obtenu à partir des travaux de plusieurs auteurs [Kos 63, Ere 80, Den 81, Van 81]. Plusieurs réactions péritectiques sont observables. La position de la fusion péritectique de β-Al_8Cr_5 est obtenue par des extrapolations des limites de phases (en pointillés sur le diagramme) et n'a jamais été déterminée expérimentalement. La phase stable X a été découverte tardivement mais sa structure reste indéterminée [Den 81, Van 81].

Récemment Mahdouk et Gachon [Mah 00] ont publié des travaux qui contredisent une partie de ce diagramme. En effet, ces auteurs montrent (figure 1b) qu'il existe une décomposition eutectoïde de la phase η-$Al_{11}Cr_2$ en (θ-Al_7Cr + ε-Al_4Cr). (L'interrogation sur le diagramme correspond à une zone non étudiée par ces auteurs).
Le tableau I donne la structure et les paramètres de mailles des phases intermétalliques stables présentes dans le système Al-Cr.

Les phases β-Al_9Cr_4, α-Al_8Cr_5, β-Al_8Cr_5 et α-Al_9Cr_4 (par ailleurs appelées respectivement γ_1 à γ_4 dans [Bra 37b]) appartiennent à la catégorie des phases γ-laiton (γ-brass) que nous présenterons plus en détail dans la section II.A.1.c. La phase γ-Al_9Cr_4 est une troisième variante haute température dont la structure reste inconnue [Kos 63, Mah 00].

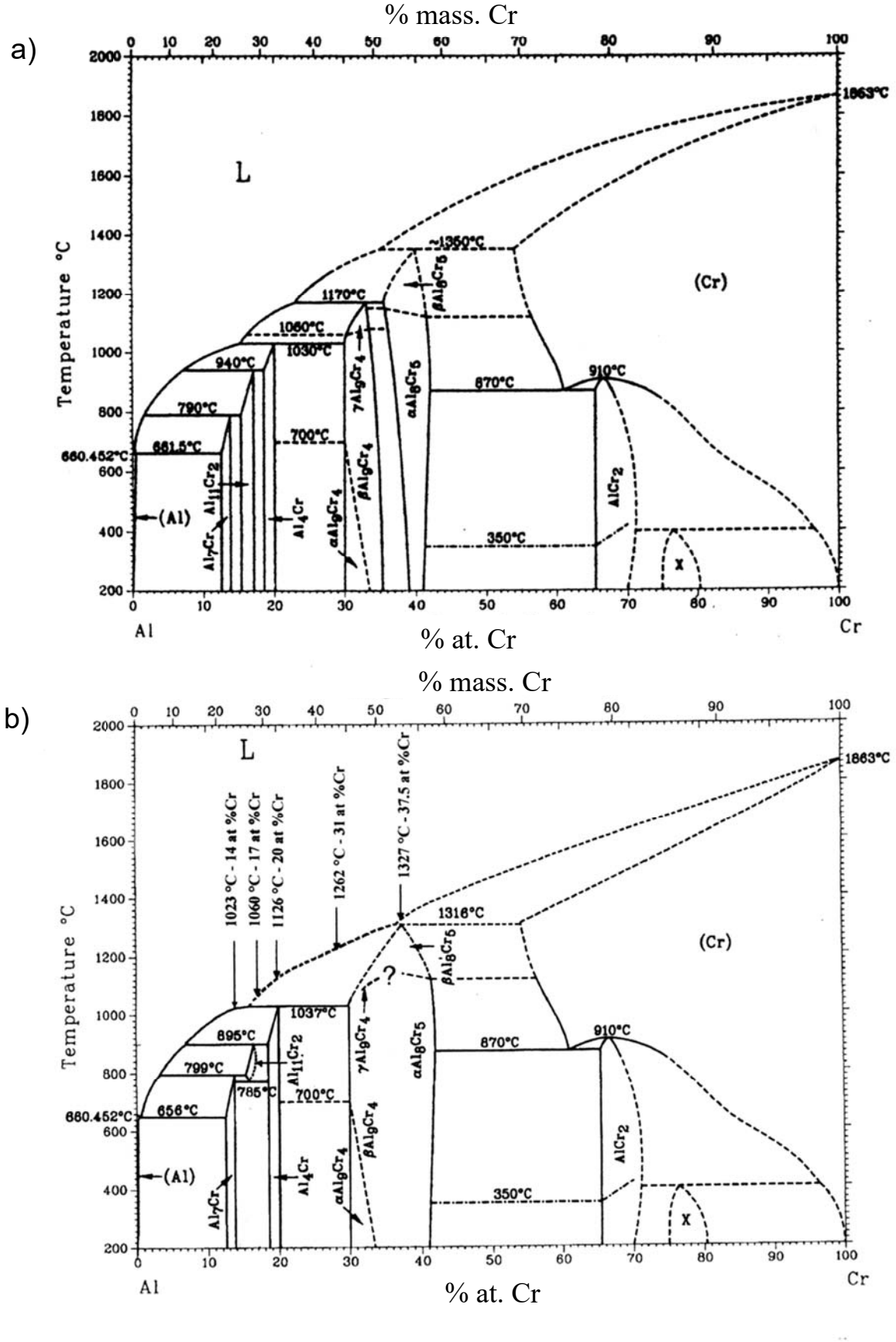


***Figure 1**. Diagramme de phases du système Al-Cr a) d'après [Mas 90, Mur 98], b) d'après [Mah 00].*

Phase	Groupe spatial	Réseau de Bravais	Paramètres cristallographiques				Références
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	
θ-Al_7Cr	$C\frac{2}{m}$	Monoclinique	25.256	7.582	10.955	128.41	[Ohn 75]
η-$Al_{11}Cr_2$	Cmcm	Orthorhombique	12.4	34.6	20.2	-	[Wen 92]
ε-Al_4Cr	$P\frac{6_3}{m}mc$	Hexagonal	19.98	-	24.67	119.33	[Wen 92]
α-Al_9Cr_4 (γ_4)	$I\bar{4}3m$	Cubique	9.123	-	-	-	[Ell 89]
β-Al_9Cr_4 (γ_1)	R3m	Rhomboédrique	12.91*	-	15.677*	-	[Lin 68]
γ-Al_9Cr_4	?	?	?	?	?	?	[Kos 63]
α-Al_8Cr_5 (γ_2)	R3m	Rhomboédrique	7.805	-	-	109.7	[Ell 89]
β-Al_8Cr_5 (γ_3)	$I\bar{4}3m$	Cubique	9.065	-	-	-	[Ell 89]
$AlCr_2$	$I\frac{4}{m}mm$	Quadratique	30.05	-	8.646	-	[Ell 89]

***Tableau I**. Structure et paramètres des phases intermétalliques appartenant au système Al-Cr. (* : notation hexagonale).*

Les phases θ-Al_7Cr, ε-Al_4Cr et η-$Al_{11}Cr_2$ ont des caractéristiques structurales proches de celles d'une phase icosaédrique i-Al-Cr métastable observée dans le système Al-Cr.

Récemment, Helander et Tolochko ont entrepris une recherche expérimentale sur la possible présence d'une phase cubique centrée de structure B2 [Hel 98]. La zone d'existence de cette phase est schématisée figure 2.

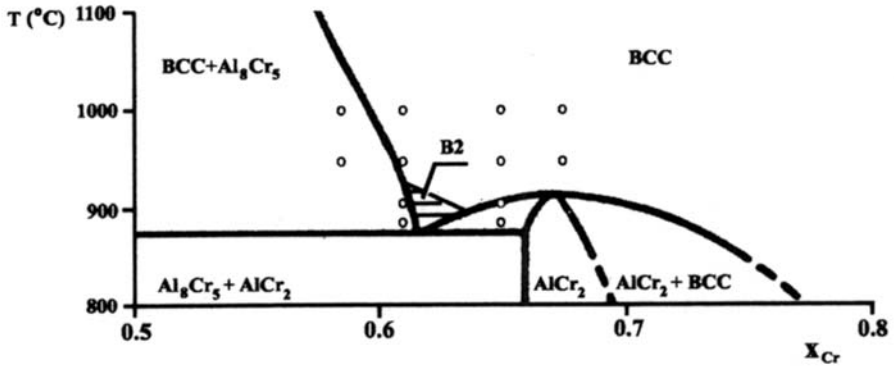


***Figure 2**. Zone d'existence possible d'une structure B2 dans le système Al-Cr d'après [Hel 98].*

II.A.1.b. Les phases quasicristallines et leurs phases parentes

Une phase icosaédrique i-Al-Cr a été observée dans des alliages contenant 8 à 13 % at. de Cr par plusieurs auteurs par diffraction des rayons X, d'électrons et de neutrons [Dun 85, Ban 86, Bel 86, Ben 86, Lil 86, Ino 87]. Cette phase quasicristalline, obtenue par solidification rapide, est métastable comme la plupart des alliages icosaédriques binaires. Le degré de l'ordre icosaédrique de cette phase dont la composition est proche de $Al_{86}Cr_{14}$ semble dépendre de la proportion relative des éléments dans l'alliage ainsi que de la vitesse de solidification [Man 89]. De plus, elle coexiste toujours avec de l'aluminium non allié. Après un recuit au-dessus de 350 °C, la phase icosaédrique disparaît au profit de θ-Al_7Cr selon [Ben 86, Zha 88] ou η-$Al_{11}Cr_2$ d'après [Dun 85].

Une phase décagonale coexistant avec la phase icosaédrique a été également caractérisée par diffraction des rayons X par [Man 89]. La proportion dans l'alliage des deux phases quasicristallines augmente légèrement avec la vitesse de refroidissement lors de la solidification. Par ailleurs, Wen *et al*. rapportent pour la première fois dans des alliages contenant 18 à 22 % at. de chrome l'identification d'une phase décagonale d-Al-Cr et qui a pour périodicité 12.4 Å [Wen 92].

La phase θ-Al_7Cr peut générer par maclage de ses plans $(11\bar{1})$ et $(\bar{1}11)$ un pseudo axe 5 qui autorise la définition de relations d'orientation entre cette structure et le quasicristal i-Al-Cr [Zha 88]. Audier *et al*. montrent que les atomes de chrome de θ-Al_7Cr s'arrangent pour former des icosaèdres distordus [Aud 95].

La phase ε-Al_4Cr qui coexiste avec les phases quasicristallines i-Al-Cr et d-Al-Cr est isostructurale à la phase hexagonale μ-Al_4Mn [Wen 92, Aud 95]. La structure de μ-Al_4Mn est bien connue : 108 des 110 atomes de la maille possèdent une coordination icosaédrique et forment par conséquent des chaînes d'icosaèdres de 12 atomes le long des directions [100], [110] et [010] [Sho 89]. Les diagrammes de diffraction électronique de ε-Al_4Cr obtenus par microscopie électronique à transmission montrent de grandes similitudes avec ceux des deux phases quasicristallines et des relations d'orientation existent entre la structure hexagonale et les quasicristaux [Wen 92].

Wen *et al*. observent en 1992 deux "variantes" de Al_4Cr qui sont toutes deux orthorhombiques : l'une a pour groupe spatial Pmcn, et est une phase métastable de haute température, par conséquent non indiquée sur le diagramme de phases ni dans le tableau I, l'autre appellée par ailleurs η-$Al_{11}Cr_2$ cristallise dans le groupe Cmcm. Leurs réseaux rectangulaires semblent dérivés du réseau hexagonal de ε-Al_4Cr [Wen 92]. Les paramètres de maille de ces deux structures sont identiques (a = 34.6 Å, b = 12.4 Å et c = 20.0 Å). La structure métastable, appelée ε'-Al-Cr, a également été observée par [Sel 94] tandis que la phase orthorhombique stable, appelée ε''-Al-Cr, a été étudiée par [Aud 95, Li 98].

Les caractéristiques structurales de toutes ces phases cristallines suggèrent que ce sont des phases approximantes de i-Al-Cr et d-Al-Cr [Aud 95].

Notons enfin que la phase orthorhombique η-$Al_{11}Cr_2$ n'apparaît que dans des alliages trempés et jamais dans des échantillons refroidis lentement ce qui est en accord avec les résultats de [Mah 00] à savoir que cette phase n'apparaît pas sur le diagramme de phase à température ambiante.

II.A.1.c. Les phases γ-laiton

Les phases γ-laiton ont été observées dans plusieurs alliages binaires et ternaires (tableau II). La caractéristique structurale qui distingue les phases γ-laiton d'autres intermétalliques est l'arrangement atomique sous forme de clusters de 26 atomes. Chaque cluster est constitué d'un tétraèdre central de 4 atomes entouré d'un second tétraèdre de 4 atomes puis d'un octaèdre de 8 atomes et enfin d'un cuboctaèdre de 12 atomes (figure 3) [Bra 33].

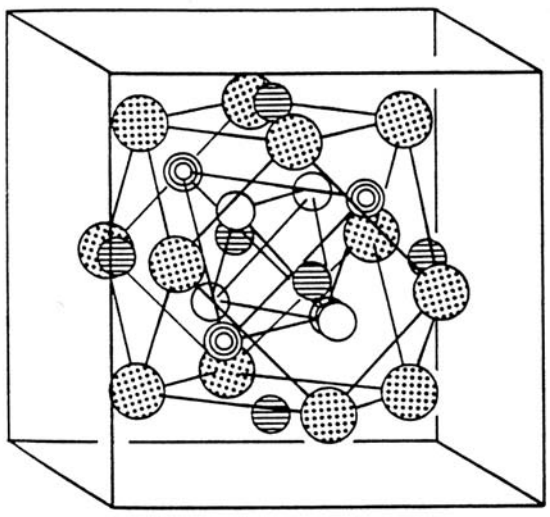


Figure 3. *Schéma du cluster de 26 atomes caractérisant les structures γ-laiton. Le cluster est formé de deux tétraèdres, d'un octaèdre et d'un cuboctaèdre [Bra 74].*

Alliage	Groupe spatial	Références
$InMn_3$	$P\bar{4}3m$	[Bra 79]
Al_4Cu_9	$P\bar{4}3m$	[Kis 91]
Cu_5Zn_8	$I\bar{4}3m$	[Bra 74]
Cu_5Cd_8	$I\bar{4}3m$	[Bra 74]
Fe_3Zn_{10}	$I\bar{4}3m$	[Bra 74]
Al_8Mn_5	$I\bar{4}3m$	[Van 79]
$Ni_{39.6}Mn_{47.5}Ti_{12.9}$	$I\bar{4}3m$	[Seo 99]
Sn_3Cu_9Ni	$F\bar{4}3m$	[Boo 77]
$(Fe,Ni)Zn_{6.5}$	$F\bar{4}3m$	[Lid 94]
$Cu_{41}Sn_{11}$	$F\bar{4}3m$	[Arn 76]
$RhMg_6$	$F\bar{4}3m$	[Wes 71]
Pt_3Zn_{10}	$F\bar{4}3m$	[Joh 70]
Al_8Cr_5	R3m	[Bra 77a]
Cu-Hg	R3m	[Lin 68]
$Ga_{46}Fe_{23}Cu_{23}Si_8$	hexagonal	[Ge 99]
Mn_3Ga_5	$P\frac{4_2}{m}mc$	[Bos 00]

***Tableau II**. Exemples de phases γ-laiton.*

Les phases γ-laiton cristallisent dans plusieurs systèmes :

- cubique primitif, de type CsCl, dont la maille de paramètre a ≈ 9 Å contient deux clusters de composition atomique différente [Bra 77b] ;

- cubique centré, dont la maille de paramètre a ≈ 9 Å contient deux clusters identiques [Bra 77b] ;

- cubique faces centrées, dont la maille de paramètre a ≈ 18 Å contient des clusters de quatres compositions atomiques différentes. Il s'agit dans ce cas d'une surstructure de la structure cubique [Boo 77] ;

- rhomboédrique, dont la maille est la déformation de la maille cubique centrée et contient deux clusters identiques [Bra 77a] ;

- hexagonal, dont la maille de paramètres a = 21.8 Å et c = 7.7 Å est une surstructure de la phase cubique centrée [Ge 99] ;

- quadratique, dont la maille a pour paramètres a = 12.65 Å et b = 24.61 Å [Bos 00] ;

Les phases cubiques peuvent être également décrites comme des surstructures de phase de petite maille (a ≈ 3 Å) de type CsCl. Les structures γ-laiton cubiques primitive et centrée sont en effet formées de 27 pseudocellules CsCl déformées laissant le centre et le sommet de la grande maille cubique vacant [Don 96]. Sur un diagramme de diffraction électronique, le spot ($\bar{3},\bar{3},0$) d'une phase γ-laiton cubique centré se superpose au spot ($\bar{1},\bar{1},0$) d'une phase type CsCl de petit paramètre de maille [Ge 99].

En 1975, une 3ème description de ces structures est proposée par Brandon *et al.* [Bra 75]. Les phases γ-laiton ont une caractéristique commune à d'autres structures qui sont des approximations de l'empilement tétraédrique. Celles-ci sont constituées de polyèdres interpénétrés de nombre de coordinations 12, 14, 15 et/ou 16. L'atome qui se trouve au centre de chacun de ces polyèdres est le sommet commun respectivement à 20, 24, 26 et/ou 28 tétraèdres distordus. L'empilement tétraédrique idéal impossible à atteindre devrait nécessiter que chaque atome soit le sommet d'environ 21.5 tétraèdres [Pea 72]. L'approximation la plus proche de l'hypothétique empilement tétraédrique idéal est une structure construite entièrement d'icosaèdres interpénétrés et dans laquelle 20 tétraèdres se rejoignent en un point avec la possibilité qu'un mélange d'icosaèdres et de polyèdres de plus grand nombre de coordination donne un nombre total de 21.5 tétraèdres [Bra 75]. Frank et Kasper ont remarqué qu'une structure utilisant seulement des icosaèdres complètement interpénétrés est impossible si les icosaèdres sont réguliers [Fra 58]. Cependant, Pearson *et al*. ont montré que les structures γ-laiton peuvent être décrites en terme d'icosaèdres distordus qui ne sont pas complètement interpénétrés [Pea 72]. Brandon *et al*. décrivent chaque atome de la phase γ-laiton comme étant entouré par 12 autres atomes formant un icosaèdre distordu. Cet icosaèdre est convexe, sans atome interne excepté l'atome central, il comporte 20 faces triangulaires et chaque atome de surface possède un nombre de coordination 5 tel que chaque atome soit le sommet commun de 20 tétraèdres [Bra 75] (figure 4). Les phases γ-laiton sont ainsi considérées comme des empilements tétraédriques.

Les icosaèdres distordus entourant les atomes du tétraèdre externe (atomes OT sur la figure 4) sont associés par quatre en un arrangement tétraédrique par un partage mutuel d'une de leurs faces triangulaires [Arn 75]. Cet arrangement d'icosaèdres forme un cluster de 38 atomes de symétrie icosaédrique de plus grande dimension [Ge 99]. Ces clusters s'arrangent à leur tour par cinq pour former de nouveau un tétraèdre, chacun des 4 clusters externes partageant 3 atomes avec celui situé au centre du tétraèdre [Bos 00]. La figure 5 (cas de la surstructure quadratique Mn_3Ga_5 [Bos 00]) schématise cet arrangement atomique.

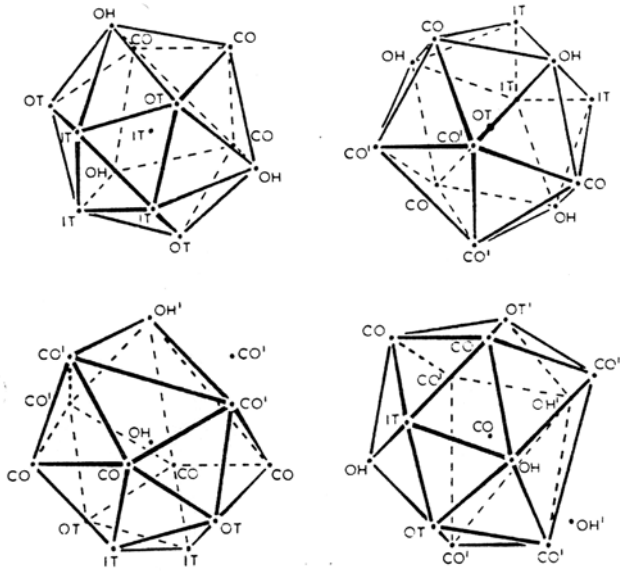


***Figure 4**. Icosaèdres distordus décrivant la structure des phases γ-laiton. Ces polyèdres entourent chaque type d'atome IT, OT, OH et CO de la structure (IT, OT, OH et CO étant des atomes appartenant respectivement au tétraèdre interne, au tétraèdre externe, à l'octaèdre et au cuboctaèdre qui constituent le cluster de 26 atomes) [Bra 75].*

Les phases γ-laiton appartenant au système Al-Cr (γ_1-Al_9Cr_4, γ_2-Al_8Cr_5, γ_3-Al_8Cr_5, γ_4-Al_9Cr_4 et γ-Al_9Cr_4) sont structurellement liées. La phase rhomboédrique γ_2-Al_8Cr_5 peut être décrite avec une maille primitive de paramètres a = 7.805 Å et β = 109.7 ° contenant 26 atomes ou bien avec une maille centrée de paramètres a = 9.051 Å et β = 89.16 ° contenant 52 atomes [Bra 37b, Bra 77a]. Cette dernière description est à comparer à la maille cubique centrée de la phase parente haute température γ_3-Al_8Cr_5. En effet, cette phase contient également 52 atomes (deux clusters) dans sa maille et possède un paramètre de maille a = 9.065 Å proche de celui de la phase rhomboédrique obtenue donc par déformation de la phase cubique par élongation le long de la direction [111] [Bra 37b, Bra 77a]. Il en est de même avec les deux phases γ-laiton γ_1 et γ_4 de composition Al_9Cr_4.

La structure de γ_2-Al_8Cr_5 a été particulièrement étudiée dès 1937 par Bradley et Lu [Bra 37b]. La distorsion de la maille rhomboédrique dans la direction [111] entraîne une asymétrie des clusters situés au centre et aux sommets de la maille élémentaire. Dans les phases γ-laiton cubiques, les clusters de 26 atomes sont approximativement sphériques alors que dans les structures rhomboédriques les clusters sont distordus de façon conique. Les atomes d'aluminium sont prédominants dans les sites atomiques de la première moitié du cluster tandis que les atomes de chrome occupent majoritairement les sites de l'autre moitié [Bra 77a].

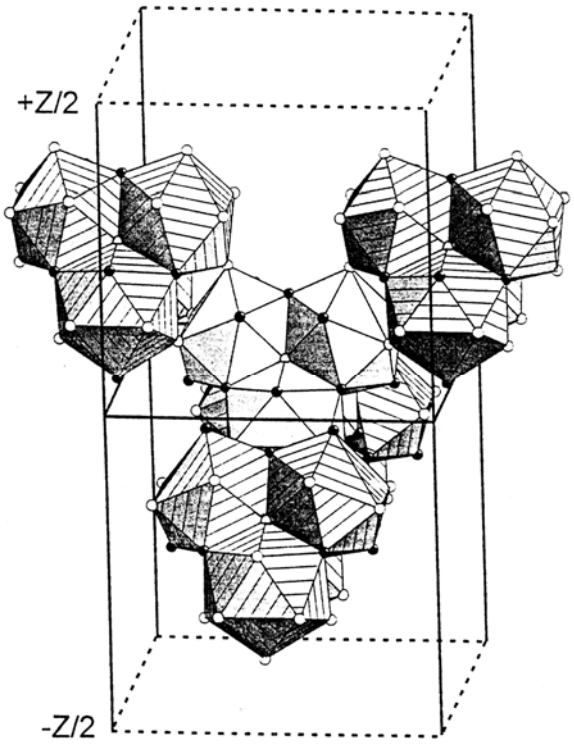


***Figure 5**. Arrangement atomique dans la phase γ-laiton Mn_3Ga_5. Les petits icosaèdres associés par quatre en tétraèdre forment des clusters de 38 atomes. Cinq de ces clusters de 38 atomes forment eux-même un arrangement tétraédrique [Bos 00].*

Il s'avère que les phases γ-laiton ont été rencontrées lors d'études portant sur les quasicristaux et les approximants, notamment dans les systèmes suivants :

- Al-Cu-Cr (observation de phases cubique centrée et cubique faces centrées) [Eba 91, Sel 92, Liu 92, Kha 95, Qi 99].

- Al-Cu (observation d'une phase cubique simple) [Don 96].

- Al-Cu-Cr-Fe (observation d'une phase cubique simple) [Don 96].

- Ga-Fe-Cu-Si (observation de phases cubique faces centrées et hexagonale) [Ge 99].

- Mn-Ga (observation de phase quadratique) [Bos 00].

- Al-Cr (coexistence de la phase cubique Al_9Cr_4 avec η-$Al_{11}Cr_2$, ε-Al_4Cr et θ-Al_7Cr) [Aud 95].

En se basant sur la structure atomique et sur la structure électronique de l'alliage cubique simple Al_9Cu_4, C. Dong [Don 96] a suggéré que cette phase γ-laiton était une phase approximante. En effet, cette structure présente un empilement FPpfp'P'F de plans plats et de plans plissés comme les quasicristaux (cf. chapitre I) (figure 6) et peut également être décrite par des chaînes d'antiprismes pentagonaux déformés, ce qui souligne sa parenté avec la symétrie icosaédrique (figure 7). Notons que l'arrangement atomique sous forme de pentagones déformés dans les structures γ-laiton a été observé dès 1974 par Brandon *et al*. [Bra 74] (figure 8).

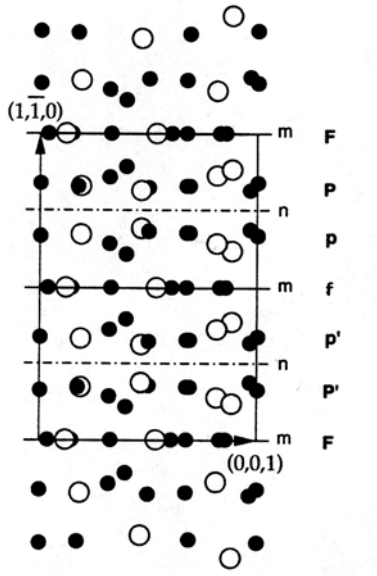


***Figure 6**. Empilement de plans plats et plissés dans la phase γ-laiton Al_4Cu_9 [Don 96]. Les miroirs m et n de la structure sont indiqués sur la figure. (Cercles pleins : atomes d'aluminium, cercles blancs : atomes de métaux de transition).*

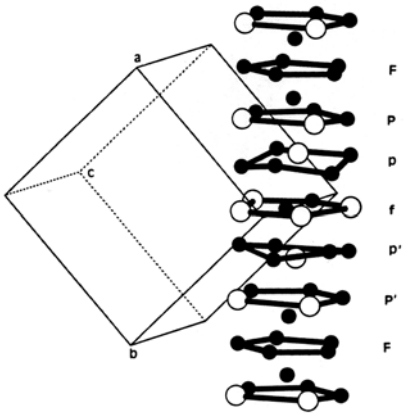


***Figure 7**. Chaîne d'antiprismes pentagonaux le long de la direction $[1\bar{1}0]$ de la phase cubique Al_4Cu_9 [Don 96].*

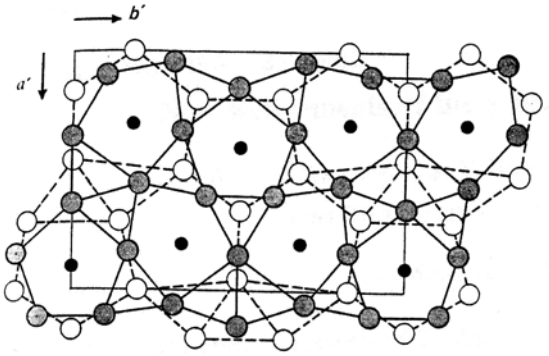
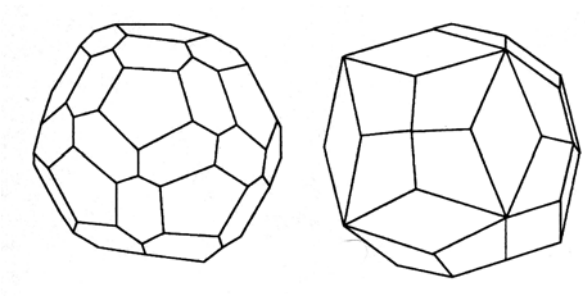


***Figure 8**. Couches atomiques parallèles au plan* $(1\bar{1}0)$ *de la phase γ-laiton cubique* Fe_3Zn_{10} *(grands cercles : atomes de Zn ; petits cercles : atomes de Fe). La couche dessinée en trait plein correspond à la cote z = 0, tandis que la couche en pointillés correspond à la cote* $z \approx \pm 0.18$*. Les atomes situés au centre des pentagones sont à* $z \approx \pm 0.12$ *[Bra 74].*

Par ailleurs, les phases γ-laiton se comportent également comme des structures de type Hume-Rothery (au sens où les réflexions de Bragg les plus intenses correspondent à des vecteurs réciproques K proches de la condition $K=2k_F$). Leur zone de Brillouin approche la forme sphérique et est presque entièrement remplie par les électrons de valence (figure 9).



(a) (b)

***Figure 9**. Pseudozone de Brillouin d'une phase icosaédrique (a) et zone de Brillouin d'une phase γ-laiton (b) [Don 96].*

Le nombre d'électrons de valence par unité de volume de ces phases est proche de celui des quasicristaux conformément au critère utilisé par C. Dong pour redéfinir le concept d'approximant [Don 95] (voir chapitre I.A.2). Enfin, les structures γ-laiton non seulement coexistent avec les phases quasicristallines mais présentent également des relations d'orientation avec celles-ci [Don 96]. Une des six directions $[1\bar{1}0]$ de la phase cubique γ-laiton est parallèle à l'axe 10 de la phase décagonale (ou un axe 5 de la phase icosaédrique) tandis que dans le plan normal à cette direction, deux directions perpendiculaires [001] et [110] sont respectivement parallèles à deux axes 2. La figure 10

représente le cas de relations d'orientation entre une phase cubique et la phase décagonale [Don 96].

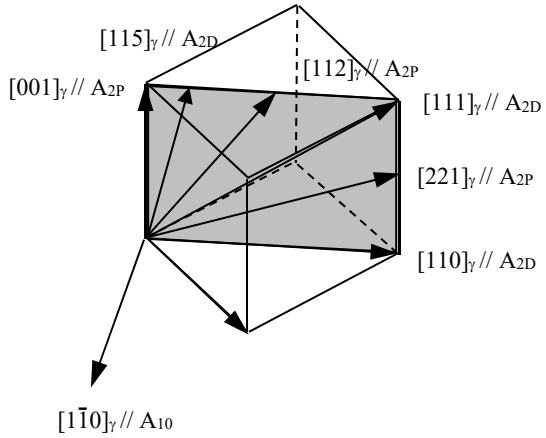


***Figure 10**. Relations d'orientation entre la phase γ-laiton cubique Al_4Cu_9 et la phase décagonale [Don 96].*

Les diagrammes de diffraction électronique des surstructures γ-laiton (cristaux à grandes mailles) ressemblent à ceux d'une phase décagonale, notamment par la présence de 10 spots intenses autour du spot central lorsque le cristal est en axe de zone $[1\bar{1}0]$ comme observé pour les approximants traditionnels [Ge 99, Qi 99].

II.A.2. Le système Al-Cr-Fe

II.A.2.a. Diagramme de phases

Très peu d'études ont été menées dans la partie riche en aluminium du diagramme de phases du système Al-Cr-Fe, les recherches dans ce système ayant surtout été concentrées sur le domaine de composition riche en fer. Des compilations des résultats présents dans la littérature ont été publiées récemment et soulignent le faible intérêt porté à la zone riche en aluminium de ce système ternaire [Ray 88, Gho 91, Vil 95]. De plus, certaines études ne semblent pas satisfaisantes (notons par exemple la violation de la règle des phases sur certains diagrammes précédemment publiés [Chu 58]). Les domaines de solubilité des phases riches en aluminium n'ont été estimés que pour peu d'entre elles : dans la phase Al_2Cr, jusqu'à 25 % at. de chrome peuvent être remplacés par de l'aluminium [Kal 69], dans $Al_{11}Cr_2$, 7.7 % at. d'aluminium ont été observés [Pra 51] tandis que deux valeurs différentes de domaines de solubilité pour l'aluminium sont rapportées pour la phase Al_7Cr : 2.2 % at. [Pra 51] et 1.3 % at. [Zol 60]. En ce qui concerne les phases du système Al-Fe, seule la solubilité du chrome pour Al_3Fe a été étudiée, la valeur correspondante est 2.6 % at. de chrome [Pra 51].

L'étude la plus complète du système a été réalisée en 1997 par Palm [Pal 97]. Cet auteur propose une coupe isotherme à 1000 °C du système ternaire Al-Cr-Fe dans le domaine de composition riche en aluminium. Cette coupe est reproduite figure 11. Aucune phase ternaire n'est répertoriée à 1000°C ce qui est justifié par le fait qu'une quantité considérable de fer et de chrome peut être dissoute dans les phases binaires (notamment le fer dans les intermétalliques Al-Cr). Les phases désignées ci-après par des formules chimiques à deux éléments (Al-Cr et Al-Fe) ne sont donc pas des phases binaires au sens strict du terme mais des phases isostructurales aux phases dont elles portent le nom et contenant des atomes du troisième élément. Les phases inventoriées sont à l'état solide à l'exception de l'aluminium non allié et d'une phase inconnue partiellement fondue dont le domaine d'existence est circonscrit aux lignes en tirets sur le diagramme de la figure 11. Ces limites ne sont pas formelles et ont été ainsi dressées pour être en accord avec les données portant sur les phases binaires. De plus, l'auteur de cette étude n'a pas cherché à délimiter précisément les zones d'existence des deux phases γ-laiton isostructurales respectivement à γ_4-Al_9Cr_4 (cubique) et à γ_2-Al_8Cr_5 (rhomboédrique). Nous avons choisi d'appeler ces deux phases γ_4-Al-Cr-Fe et γ_2-Al-Cr-Fe respectivement afin de respecter leur caractère ternaire. Les phases intermétalliques Al-Fe (Al_2Fe, Al_5Fe_2 et Al_3Fe) montrent une solubilité importante pour le chrome (respectivement 4.5 % at., 6.2 % at. et 6.4 % at.). En ce qui concerne la phase γ-laiton rhomboédrique γ_2-Al-Cr-Fe, le chrome peut être remplacé à 75 % par du fer sans altérer la structure de cette phase. Cependant, les paramètres de maille diminuent fortement (de façon linéaire) avec la proportion de fer substitué au chrome. La solubilité maximum du fer dans la phase cubique γ_4-Al-Cr-Fe est 12.5 % at. Les paramètres de mailles varient également en fonction du pourcentage du troisième élément présent dans la structure. Enfin, la phase isostructurale à Al_4Cr peut contenir jusqu'à 11.9% at. de fer. A noter qu'il est possible que le fer se substitue également à l'aluminium ce qui n'est pas le cas pour les autres intermétalliques Al-Cr. La structure de Al_4Cr est incertaine : en effet le spectre de rayons X qui lui est associé peut être indexé en utilisant une structure orthorhombique (groupe spatiaux Cmcm ou Pmcn) ou hexagonale (groupe spatial $P\frac{6_3}{m}mc$) conformément aux résultats de Wen *et al*. [Wen 92].

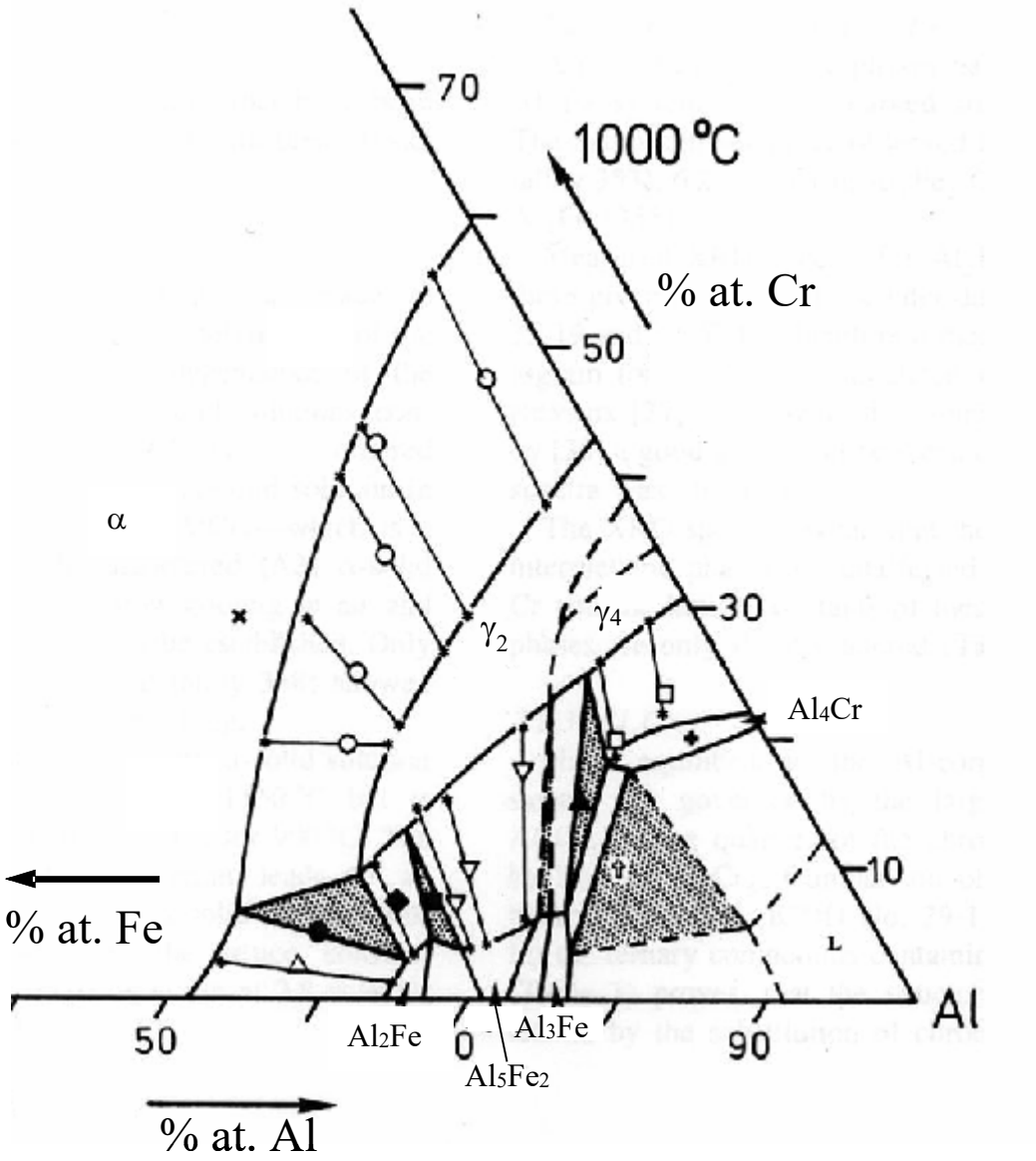


***Figure 11**. Coupe isotherme du système ternaire Al-Cr-Fe à 1000 °C [Pal 97]. Les symboles correspondent aux équilibres de phases suivants : × : solution solide α. + : Al_4Cr. ○ : solution solide α + γ_2-Al-Cr-Fe. Δ : solution solide α + Al_2Fe. ♦ : γ_2-Al-Cr-Fe + Al_2Fe. ∇ : γ_2-Al-Cr-Fe + Al_5Fe_2. □ : γ_4-Al-Cr-Fe + Al_4Cr. ● : solution solide α +γ_2-Al-Cr-Fe + Al_2Fe. ■ : γ_2-Al-Cr-Fe + Al_3Fe + Al_2Fe.▲ : γ_2-Al-Cr-Fe + Al_5Fe_2 + Al_4Cr. ✞ : partiellement fondu [Pal 97].*

II.A.2.b. Les phases quasicristallines et leurs phases parentes

Dans le système ternaire Al-Cr-Fe, une phase icosaédrique a été observée dans des alliages peu riches en fer [Sch 88]. Ces alliages de composition Al-($Cr_{1-x}Fe_x$) avec x=0, 0.3, 0.7 et 1, ont été obtenus par la technique d'élaboration appelée "melt-spinning". Il s'agit d'un procédé de trempe ultra-rapide qui consiste à laisser tomber des gouttes de l'alliage en fusion sur une roue de cuivre en rotation à grande vitesse. Les gouttes d'alliage cèdent leur énergie au contact de la roue et se solidifient très rapidement sous

forme de fins rubans. La phase icosaédrique observée coexiste toujours dans les alliages avec de l'aluminium métallique non allié.

Manaila *et al*. [Man 89] étudient également une série d'alliages de composition $Al\text{-}Cr_x\text{-}Fe_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) préparés par "melt-spinning". Dans cette étude, la phase icosaédrique n'est pas observée dans les alliages binaires (x = 0 et 1) et lorsqu'elle existe, elle est toujours présente avec une matrice d'aluminium cubique faces centrées. Le degré de l'ordre icosaédrique est maximal pour x = 0.55-0.66. Au-delà de cette valeur, un excès d'aluminium semble nécessaire pour former une phase icosaédrique bien ordonnée. Une phase décagonale a également été observée par les mêmes auteurs dans des alliages binaires Al-Cr refroidis encore plus rapidement. De plus, la proportion de phases quasicristallines (icosaédrique et décagonale) augmente légèrement avec la vitesse de refroidissement.

Une autre étude portant sur des alliages de composition $Al_{86}Cr_{14-x}Fe_x$ ($0 \leq x \leq 14$), élaborés par "melt-spinning", montre que la phase icosaédrique cristallise sous forme de précipités au sein d'une matrice d'aluminium qui est en fait une solution solide Al-Fe [Law 89b]. Du point de vue microscopique, les alliages se divisent en deux catégories : dans la première ($x \leq 6$), les cristallites sont de taille supérieure à 1 μm et de structure icosaédrique ; dans la deuxième ($x \geq 6$), ils sont de dimension inférieure mais toujours de structure quasicristalline.

En 1993, se rapportant aux travaux de Manaila *et al*., Stadnik *et al*. [Sta 93] étudient un alliage $Al_{86}Cr_8Fe_6$ (composition pour laquelle l'ordre icosaédrique est maximal) et observent bien une phase icosaédrique qui coexiste avec de l'aluminium cristallisé. En 1995, Ziani *et al*. [Zia 95] caractérisent dans des alliages Al_3Cr_xFe (x = 0.1 ou 3) la composition de la phase icosaédrique comme étant $Al_{75\pm0.5}Cr_{12\pm1}Fe_{12\pm1}$.

Après 1995, les études qui portent sur le système Al-Cr-Fe concernent la découverte d'approximants d'une phase décagonale laquelle, à notre connaissance, n'a pas été observée dans ce système avant les travaux de Reyes-Gasga *et al*. [Rey 99]. Ces derniers caractérisant un film mince Al-Cr-Fe-Co déposé par évaporation, observèrent une phase de structure décagonale mais exempte de cobalt, celui-ci s'alliant avec l'aluminium pour former différents intermétalliques Al-Co. La périodicité de cette phase est b = 14 Å.

La première structure approximante de la phase décagonale observée dans un alliage $Al_{12}CrFe_2$ ($Al_{80}Cr_{6.66}Fe_{13.33}$) est orthorhombique de paramètres de maille a = 12.3 Å, b = 12.4 Å et c = 30.7 Å [Sui 95]. Le paramètre c ne correspond à aucune substitution du nombre d'or τ par un rapport de deux termes consécutifs de la suite de Fibonacci (chapitre I, tableau V). Il s'agit par conséquent d'un approximant non-Fibonacci dans cette direction, désignée comme telle par (1/1 ; ?). Cette phase a été nommée O-Al-Cr-Fe [Sui 95]. Une phase similaire a également été observée dans des alliages Al-Mn-Ni, Al-Mn-Zn [Sin 94] et Al-Cu-Co(-W) [Lia 94]. Sur les diagrammes de diffraction en aire sélectionnée (axe de zone <100>), le réseau rectangulaire orthorhombique est centré et la condition d'extinction observée est h+k+l = impair, ce qui implique une structure corps centré. Le diagramme de diffraction selon l'axe de zone

[010] montre en particulier un arrangement rectangulaire de spots et un arrangement de 10 spots intenses correspondant à un axe pseudo-dix qui indique le caractère approximant de la structure. Le groupe d'espace de O-Al-Cr-Fe a été déterminé par la technique de diffraction électronique en faisceau convergent (CBED) : le groupe de symétrie caractérisé est mmm qui combiné à un réseau orthorhombique corps centré ne peut correspondre qu'au groupe d'espace Immm. En réalité le groupe d'espace sera identifié plus tard comme étant Imm2 [Sui 97a]. Des images obtenues par microscopie électronique haute résolution selon l'axe de zone [010] montrent que la projection de la structure à l'intérieur du rectangle de la maille élémentaire est un arrangement de deux sortes de losanges. Ces losanges ont pour angles obtus respectivement 72 et 36°.

Une phase monoclinique appelée M-Al-Cr-Fe a également été observée dans cet alliage. Elle correspond à un arrangement ordonné de la phase O-Al-Cr-Fe (réduction de la symétrie de l'orthorhombique corps centré à une symétrie monoclinique centrée C). Il existe donc des relations d'orientation entre les deux phases et les paramètres de la phase monoclinique calculés d'après ces relations sont a = 33.1 Å, b = 12.4 Å, c = 24.8 Å et $\beta = 112°$.

Une étude approfondie par microscopie électronique à transmission (MET) et microscopie électronique à haute résolution (HREM) de cette phase monoclinique a été proposée en 1998 par Liao *et al*. [Lia 98] ainsi qu'une tentative de modèle structural de cette phase.

Une autre phase approximante appelée H-Al-Cr-Fe a été découverte dans le système Al-Cr-Fe en 1999 par Sui *et al.* [Sui 99]. Il s'agit d'une phase hexagonale de paramètres de maille a = 40.0 Å et c = 12.5 Å, de composition $Al_{81}Cr_{11}Fe_8$, présente dans des alliages $Al_{12}Cr_2Fe$ et $Al_{12}CrFe_2$. Par ailleurs, cette phase possède une forte relation structurale avec la phase κ-Al-Cr-Ni de paramètres $a_\kappa = 17.67$ Å et $c_\kappa = 12.516$ Å découverte par Li *et al.* [Li 97]. De plus, une phase appelée κ-Al-Cr-Fe isostructurale à κ-Al-Cr-Ni a également été observée par Sui *et al*. dans les alliages $Al_{12}Cr_2Fe$ et $Al_{12}CrFe_2$ [Sui 99]. La structure de la phase hexagonale H-Al-Cr-Fe a été par la suite affinée par l'utilisation combinée de la MET et de la diffraction des rayons X (DRX). La phase rebaptisée ν-$Al_{80.61}Cr_{10.71}Fe_{8.68}$ a pour paramètres de maille a = 40.68 Å et c = 12.546 Å et a pour groupe spatial $P\frac{6_3}{m}$ [Mo 00a]. Cette phase appartient à une famille d'approximants hexagonaux de phase décagonale appelés κ, λ et ν qui possèdent à peu près le même paramètre $c \cong 12.4\text{-}12.6$ Å mais différentes valeurs de a (pour la phase κ, a = 17.67 Å, pour la phase λ, a = 28.382 Å et pour la phase ν, a = 40.68 Å). Les structures des phases de type κ et λ étant déjà connues, l'arrangement structural de ν-Al-Cr-Fe construit à partir de clusters icosaédriques similaires a pu être déterminé par diffraction des rayons X [Mo 00b].

Nous avons représenté figure 12 un pseudo-diagramme ternaire du système Al-Cr-Fe dans la zone riche en aluminium. Les alliages binaires et ternaires dans lesquels ont été découvertes des phases quasicristallines ou approximantes présentées ci-dessus sont symbolisés sur ce diagramme.

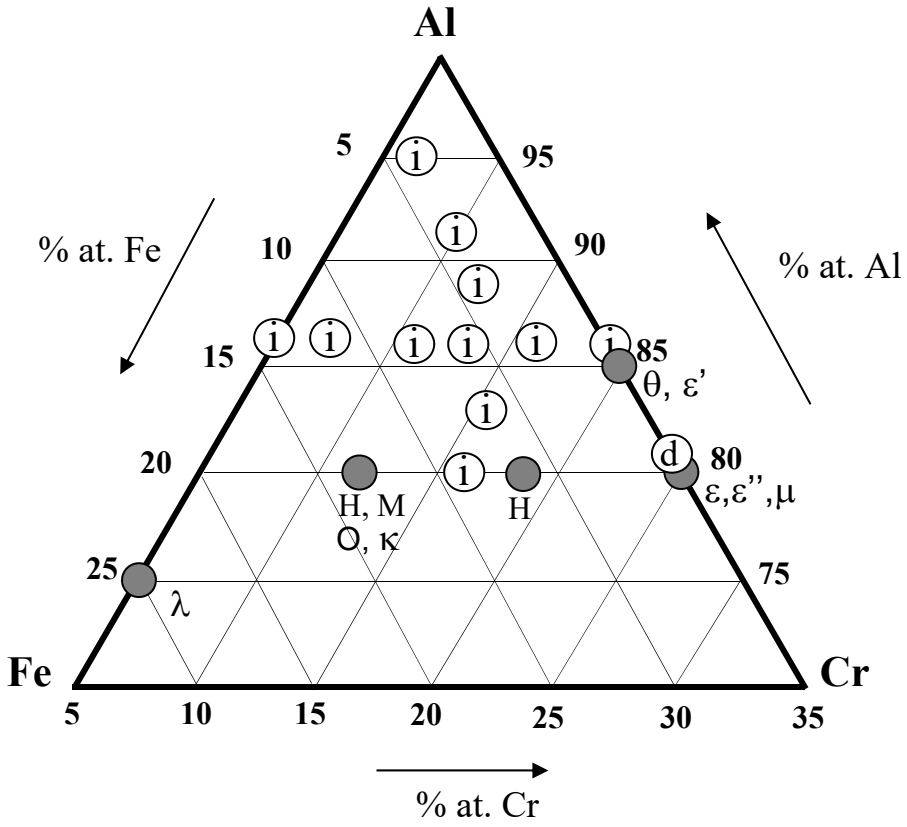


***Figure 12**. Pseudo-diagramme de phase du système Al-Cr-Fe (zone riche en aluminium). i : phase icosaédrique ; d : phase décagonale ; cercles pleins : approximants.*

II.B. Sélection d'alliages Al-Cr-Fe

II.B.1. Techniques d'élaboration

II.B.1.a. Sole froide

Nous avons élaboré une cinquantaine d'alliages Al-Cr-Fe dans la gamme de composition $Al_{65-85}Cr_{0-29}Fe_{0-27}$ en utilisant la technique de fusion à la sole froide. Les métaux de grande pureté sont coupés à la scie, limés pour éliminer un maximum de contamination due à la découpe et pesés avec précision pour avoir la composition nominale choisie. Ils sont ensuite placés dans un creuset en cuivre refroidi par circulation d'eau autour duquel est placé un tube en verre. Une des extrémités du tube est reliée à un groupe de pompage primaire et l'autre est connectée à une arrivée d'hélium. Autour du tube, au niveau du creuset, est installé un inducteur hélicoïdal en cuivre refroidi à l'eau. Un générateur de hautes fréquences alimente l'inducteur (figure 13).

Avant l'élaboration, l'enceinte est balayée deux fois à l'hélium, puis est placée sous pression partielle d'hélium (environ 500 mbar). L'effet Joule instauré par le système provoque la fusion des métaux tandis que les lignes de champs électromagnétiques dues à l'inducteur assurent conjointement leur lévitation dans le creuset. La combinaison des

deux effets permet une bonne homogénéisation des alliages obtenus, l'alliage liquide étant soumis à d'importants mouvements de convection lors de la lévitation. Après quelques minutes, l'alliage obtenu est refroidi lentement sous l'effet de la diminution du courant de haute fréquence. Cette vitesse de refroidissement est bien au-dessus des conditions thermodynamiques d'équilibre nécessaire à la formation de phases stables. Il ne s'agit pas pour autant d'une trempe (arrêt brusque de l'alimentation). Une photo de l'expérience au cours de la lévitation est présentée figure 14.

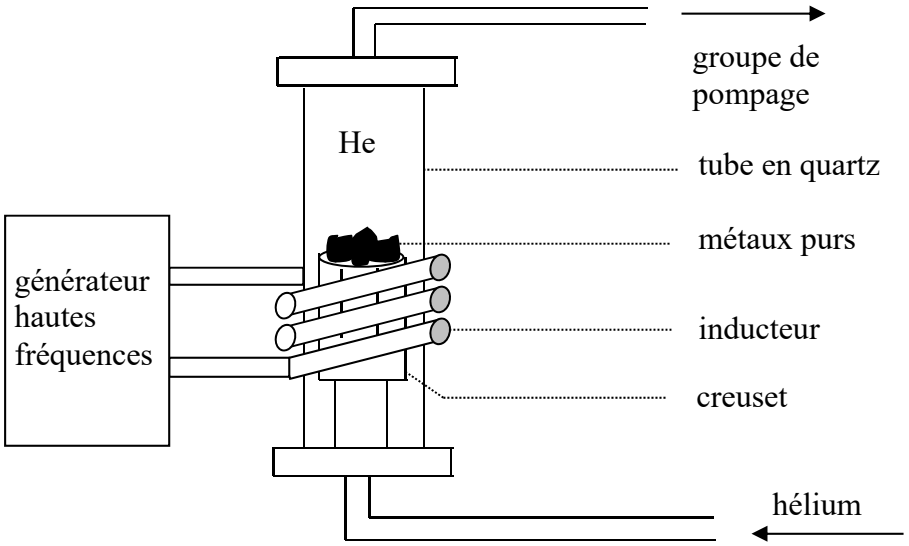


***Figure 13**. Schéma du dispositif de fusion à la sole froide.*

Les alliages obtenus par cette technique sont pour certains très fragiles, les échantillons se fracturant en plusieurs morceaux sitôt après le retour à la température ambiante ne sont pas caractérisables en l'état du point de vue des propriétés optiques et d'énergie de surface. Il a donc été nécessaire d'élaborer des échantillons de grand volume et de grande compacité frittage de poudres.



***Figure 14**. Fusion d'un alliage à la sole froide.*

II.B.1.b. Frittage de poudre

Après élaboration à la sole froide les alliages retenus pour être frittés sont d'abord fractionnés au pilon en morceaux de quelques mm^3, puis broyés mécaniquement dans un broyeur planétaire. Les morceaux fractionnés sont enfermés dans deux jarres cylindriques avec des billes de broyage en acier. Les jarres tournent sur elles-mêmes dans le même sens alors que le plateau sur lequel elles sont maintenues est animé d'un mouvement de rotation en sens inverse. La poudre ainsi obtenue a une granulométrie inférieure ou égale à 50 µm. 15 à 30 grammes de cette poudre sont ensuite placés au sein d'une matrice cylindrique de carbone de 30 mm de diamètre fermée par deux pistons également en carbone. Des feuilles de graphites isolent la poudre de ces éléments. Un inducteur en cuivre refroidi à l'eau est placé autour de la matrice pour effectuer le frittage en température. Avant toute montée en température, l'enceinte de frittage est mise sous vide primaire dynamique ($6\ 10^{-3}$ mbar). Au delà de 300°C, un balayage d'hélium (730 mbar) est effectué dans l'enceinte. Une baguette de verre coulissante reliée à un capteur de déplacement en contact avec le piston supérieur permet de suivre les variations de volume de la poudre au cours du frittage et de s'assurer de manière indirecte du bon déroulement de l'élaboration (par exemple, si une fusion se produit, le piston supérieur descend brusquement). Enfin, un thermocouple placé au sein de la matrice à proximité de la poudre permet de suivre le cycle thermique. Un schéma du dispositif et une photographie de l'enceinte sont présentés figures 15 et 16.

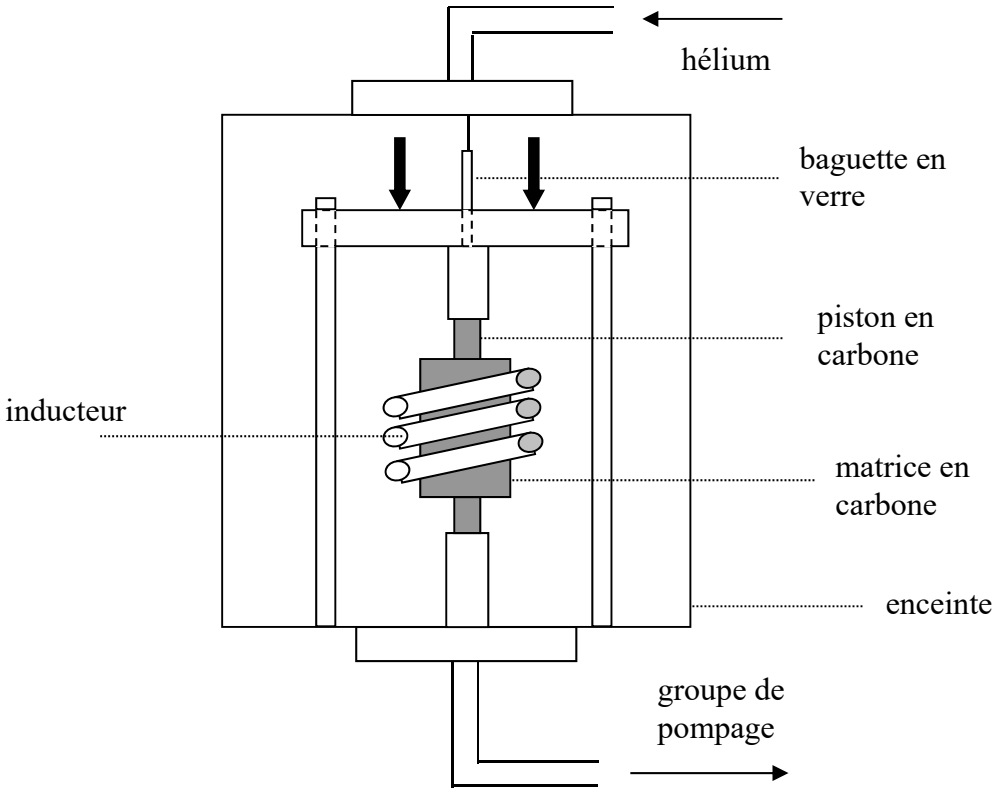


***Figure 15**. Schéma du dispositif de frittage.*



***Figure 16**. Photographie du dispositif de frittage.*

Le cycle thermique, dont un exemple est illustré figure 17, consiste dans un premier temps en une montée de la température jusqu'à 300°C, à la suite de laquelle une pression de 14 MPa est exercée sur le piston supérieur. Après un palier à 300°C, la cellule de frittage est chauffée jusqu'à une température inférieure d'une vingtaine de degrés à la température de fusion T_f de l'alliage, déterminée précédemment par analyse thermique différentielle. Après un autre palier à cette température, l'ensemble est refroidi jusqu'à un troisième palier vingt degrés plus bas, dans le but d'homogénéiser la ou les phases contenues dans l'alliage, ces phases qui se forment par fusion péritectique ayant leur zone d'existence en terme de composition plus large à cette température. La dernière phase du cycle thermique correspond au refroidissement de l'alliage fritté. Les vitesses de chauffage et refroidissement ainsi que la durée des paliers de température sont indiquées sur le schéma.

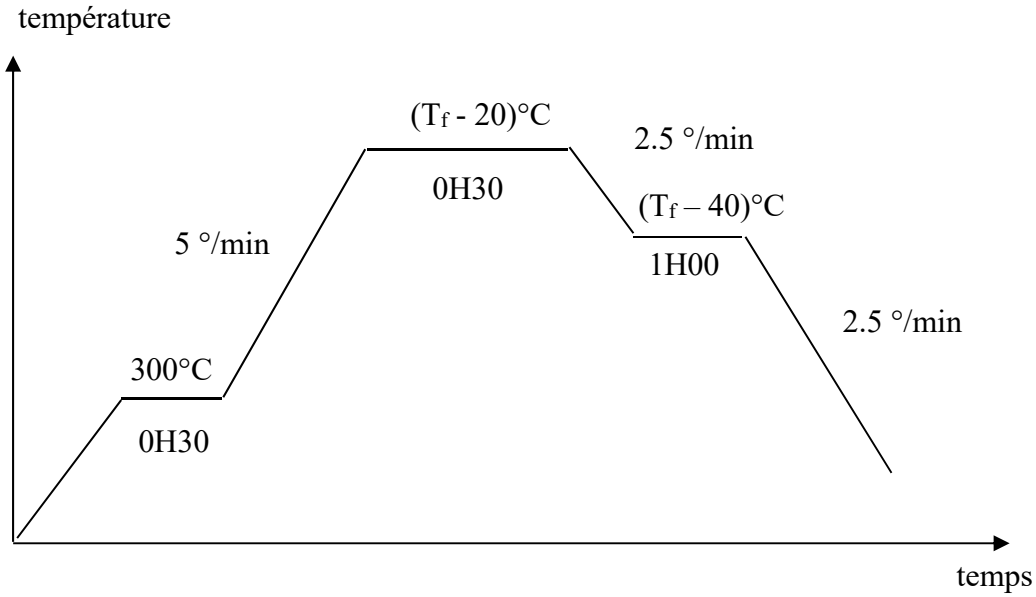


***Figure 17**. Exemple de cycle thermique au cours du frittage.*

De façon générale, le frittage commence un peu avant ou lorsque la température atteint la valeur maximale imposée par le cycle thermique.

Les échantillons obtenus par sole froide et frittage sont ensuite polis pour éliminer toute trace de graphite provenant des feuilles de protection et caractérisés par plusieurs techniques afin de déterminer la nature des phases en présence. Ces différentes techniques sont décrites en annexe I.

II.B.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Chaque alliage élaboré par fusion à la sole froide est caractérisé à l'état de poudre par DRX sur un diffractomètre D500 de marque Siemens avec la longueur d'onde $\lambda_{CoK\alpha 1}$ 1.788965 Å. Le domaine angulaire exploré s'étale de 7 à 60° et le temps d'acquisition de chaque diagramme est d'environ 1H30. Le traitement des données expérimentales consiste à soustraire un bruit de fond et à lisser la courbe finale. L'identification des

phases en présence est réalisée par comparaison du diagramme X expérimental avec la base de données EVA. Les diagrammes expérimentaux sont d'une part très complexes et d'autre part les données théoriques disponibles dans la base de données ne sont pas toutes fiables. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à identifier dans nos alliages la présence ou non d'éléments métalliques purs (ou leur solution solide) et de leurs oxydes. Aucun échantillon ne contient de fer, de chrome ou d'oxydes de l'un ou l'autre de ces deux éléments. Par contre, les alliages les plus riches en aluminium contiennent de l'aluminium α c.f.c. en accord avec les résultats de la littérature. Les résultats de caractérisation par DRX sont résumés figure 18. Tous les alliages situés au-dessus de la ligne noire contiennent de l'aluminium c.f.c. non-allié. Par ailleurs, nous avons signalé la présence dans les alliages de différents intermétalliques par différents symboles. Ces phases identifiées sont isostructurales aux phases binaires qui sont listées dans le tableau III.

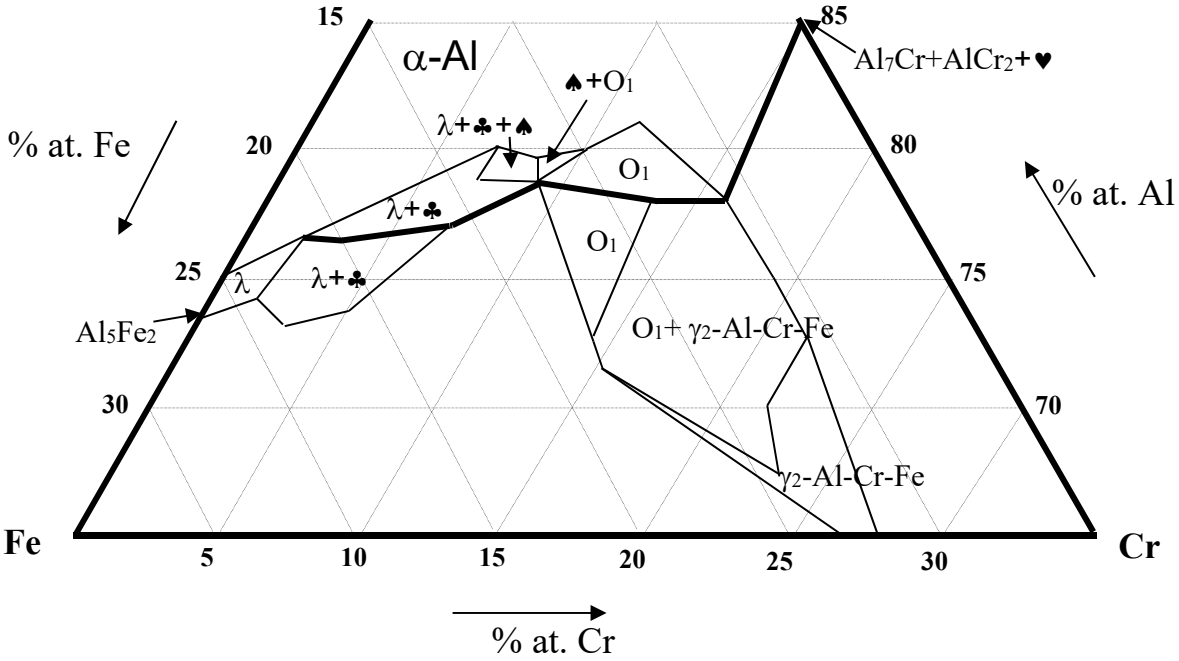


***Figure 18**. Pseudo-diagramme de phase du système Al-Cr-Fe. Zone de présence des intermétalliques : λ : isostructural à λ-$Al_{13}Fe_4$, ♣ : isostructural à i-$Al_{86}Fe_{14}$, ♠ : i-$Al_{80}Cr_{13.5}Fe_{6.5}$, ♥ : isostructural à i-$Al_{86}Cr_{14}$, O_1 : isostructural à O_1-Al-Cr-Cu-Fe.*

Phase	Système cristallin	Groupe spatial	Paramètres de maille	Références	Commentaires
λ-$Al_{13}Fe_4$	monoclinique	$C\frac{2}{m}$	a = 15.5 Å b = 8.07 Å c = 12.47 Å β = 107.73°	[Gri 86]	
Al_5Fe_2	orthorhombique	Cmcm	a = 7.64 Å b = 6.41 Å c = 4.21 Å	[Ell 92]	
i-$Al_{86}Fe_{14}$	icosaédrique	-	-	[Dun 85]	métastable
i-$Al_{80}Cr_{13.5}Fe_{6.5}$	icosaédrique	-	-	[Law 89a]	métastable
O_1-$Al_{65}Cr_5Cu_{20}Fe_{10}$	orthorhombique	Bmm2	a = 32.5 Å b = 12.5 Å c = 23.6 Å	[Don 91]	
γ_2-Al-Cr-Fe	rhomboédrique	R3m	a = 7.805 Å α = 109.7°	[Ell 89]	
i-$Al_{86}Cr_{14}$	icosaédrique	-	-	[Dun 85]	métastable
θ-Al_7Cr	monoclinique	$C\frac{2}{m}$	a = 25.25 Å b = 7.58 Å c = 10.95 Å β = 128.41°	[Ohn 75]	
$AlCr_2$	quadratique	$I\frac{4}{m}mm$	a = 30.05 Å c = 8.646 Å	[Ell 89]	

Tableau III. *Caractéristiques des phases intermétalliques isostructurales aux phases identifiées par diffraction des rayons X dans des alliages Al-Cr-Fe élaborés à la sole froide.*

La phase orthorhombique $Al_{65}Cr_5Cu_{20}Fe_{10}$ appelée également O_1 a été découverte précédemment dans un autre système que le nôtre [Don 91]. Nous avons identifié cette phase dans un large domaine de composition ($Al_{67.7\text{-}81}Cr_{7\text{-}23.3}Fe_{7\text{-}14}$). Sa présence est également confirmée par MET (cf. section II.B.4.).

La diffraction des rayons X ne permet pas de différencier les phases γ-laiton basse température γ_4-Al-Cr-Fe (isostructurale à la phase cubique α-Al_9Cr_4) et γ_2-Al-Cr-Fe (isostructurale à la phase rhomboédrique α-Al_8Cr_5) en raison de leurs structures respectives très similaires.

A titre d'illustration, nous présentons figure 19, les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur quatre échantillons de compositions respectives $Al_{75}Fe_{25}$, $Al_{77}Cr_7Fe_{16}$, $Al_{77.5}Cr_{16.5}Fe_6$ et $Al_{65}Cr_{28}Fe_7$. Les phases identifiées dans chaque échantillon sont isostructurales respectivement à λ-$Al_{13}Fe_4$, λ-$Al_{13}Fe_4$ + i-$Al_{86}Fe_{14}$ + α-Al, α-Al + O_1 + γ_2-Al-Cr-Fe et γ_2-Al-Cr-Fe.

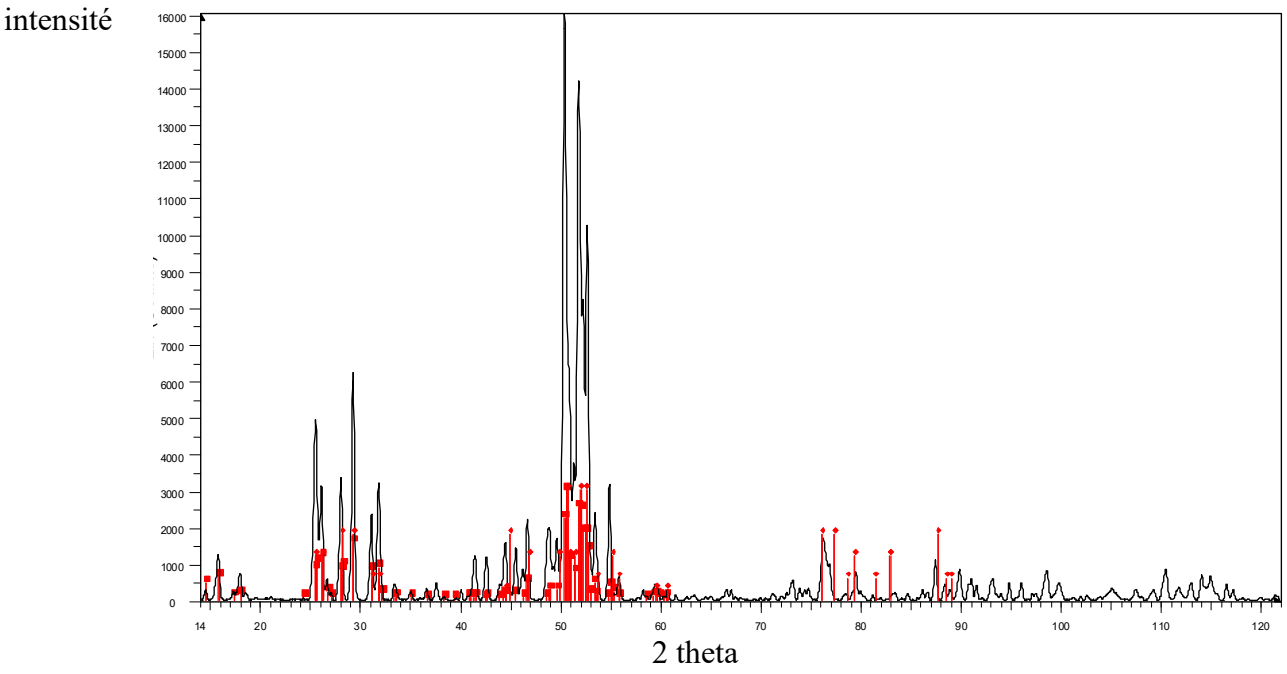


***Figure 19a**. Diagramme de diffraction des rayons X d'un alliage de composition nominale $Al_{75}Fe_{25}$ contenant une phase isostructurale à λ-$Al_{13}Fe_4$ (rouge) [Gri 86].*

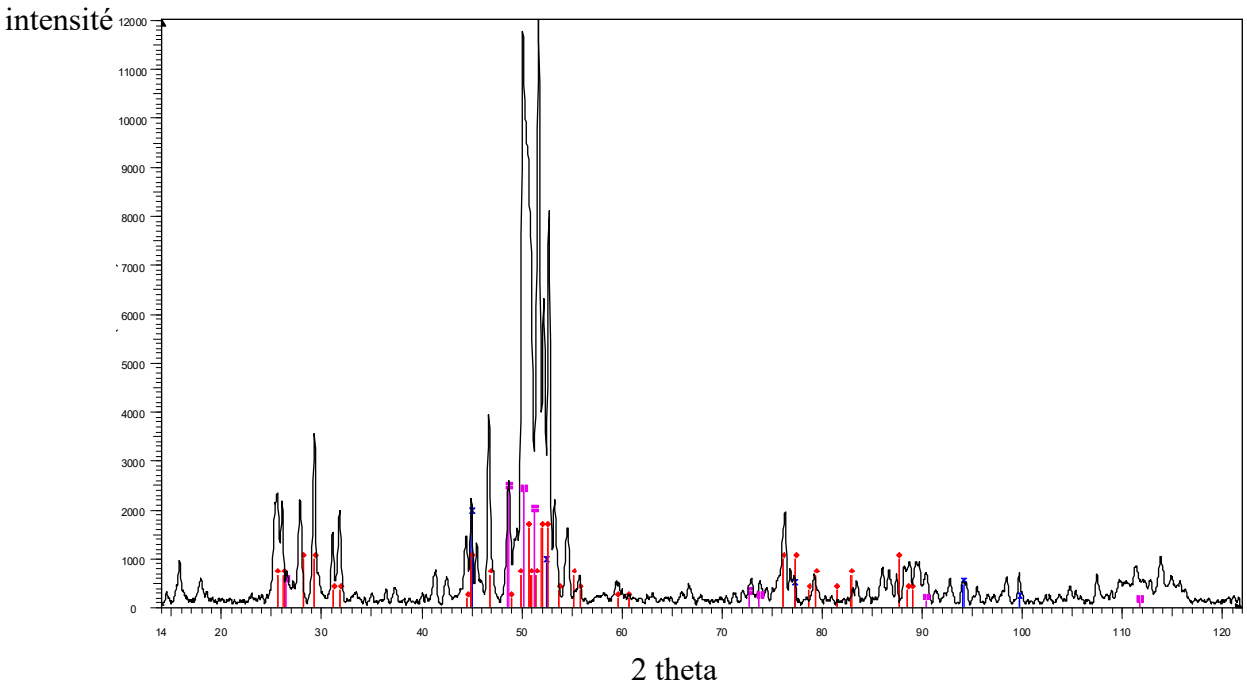


***Figure 19b**. Diagramme de diffraction des rayons X d'un alliage de composition nominale $Al_{77}Cr_7Fe_{16}$ contenant des phases isostructurales à (λ-$Al_{13}Fe_4$ (rouge) + α-Al (bleu) + i-$Al_{86}Fe_{14}$ (violet) [Dun 85].*

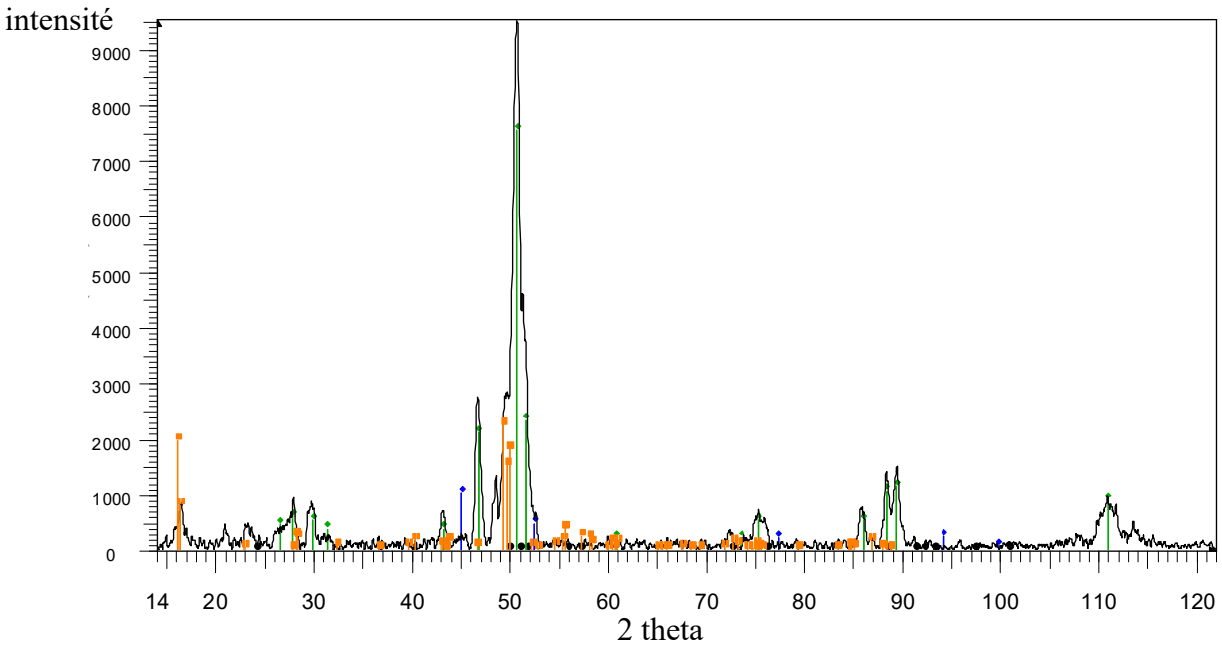


***Figure 19c**. Diagramme de diffraction des rayons X d'un alliage de composition nominale $Al_{77.5}Cr_{16.5}Fe_6$ contenant la phase O_1 (vert) [Don 91]+ α-Al (bleu) + γ_2-Al-Cr-Fe (orange) [Ell 89].*

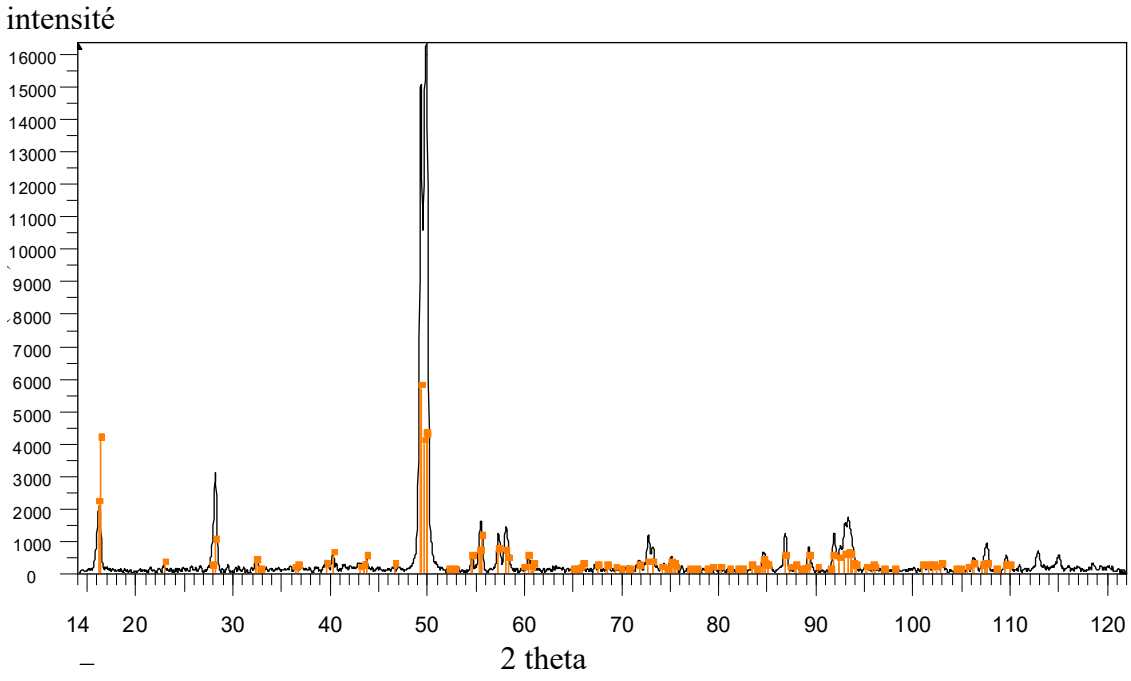


***Figure 19d**. Diagramme de diffraction des rayons X d'un alliage de composition nominale $Al_{65}Cr_{28}Fe_7$ contenant la phase γ_2-Al-Cr-Fe (orange) [Ell 89].*

II.B.3. Caractérisation par analyse thermique différentielle (ATD)

Chaque alliage élaboré à la sole froide a fait l'objet d'une analyse thermique différentielle (ATD) sur un appareillage Setsys 16/18 de marque Sétaram. L'échantillon en poudre à étudier est contenu dans un creuset en alumine et placé dans une enceinte sous balayage d'hélium à coté d'un témoin en alumine. Lors du cycle thermique (il s'agit typiquement d'une montée en température jusqu'à 1300°C suivi d'un refroidissement à température ambiante, les vitesses de chauffage et de refroidissement choisies étant de 2.5°C/min), l'appareillage enregistre la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence en alumine lorsque se produit une transition de phase. Ces changements de phase se manifestent sur un diagramme d'ATD par la présence de pics endothermiques (absorption de chaleur comme lors de la transformation α-Al en Al liquide) ou de pics exothermiques (dégagement de chaleur). La figure 20 donne trois exemples de diagrammes d'ATD obtenus sur les alliages suivants : $Al_{81}Cr_{11}Fe_8$, $Al_{77.5}Cr_{16.5}Fe_6$ et $Al_{70}Cr_{22}Fe_8$. Nous avons utilisé les données rassemblées dans le tableau IV extraites de la littérature pour identifier les transformations de phases mises en jeu lors de nos cycles thermiques d'ATD.

Réaction	Température (°C)	Références
i-Al-Cr $\leftrightarrow$ η-$Al_{11}Cr_2$	350	[Dun 85]
i-Al-Cr $\leftrightarrow$ θ-Al_7Cr	350	[Ben 86]
i-Al-Cr-Fe $\leftrightarrow$ λ-$Al_{13}Fe_4$+ θ-Al_7Cr	612	[Sta 93]
λ-$Al_{13}Fe_4$ $\leftrightarrow$ liq	1145	[Sau 87]
Al_5Fe_2 $\leftrightarrow$ liq	1171	[Sau 87]
Al $\leftrightarrow$ liq	660	[Mur 98]
(Al) $\leftrightarrow$ θ-Al_7Cr	710	[Mah 00]
θ-Al_7Cr $\leftrightarrow$ η-$Al_{11}Cr_2$ + liq	790-843	[Mur 98], [Mah 00]
η-$Al_{11}Cr_2$ $\leftrightarrow$ ε-Al_4Cr +liq	940-921	[Mur 98], [Mah 00]
ε-Al_4Cr $\leftrightarrow$ γ_1-Al_9Cr_4 +liq	1030-1010	[Mur 98], [Mah 00]
γ_1-Al_9Cr_4 $\leftrightarrow$ γ_3-Al_8Cr_5 +liq	1170	[Mur 98]
γ_3-Al_8Cr_5 $\leftrightarrow$ liq	1203	[Mah 00]

***Tableau IV**. Températures de transformations de phase pour les intermétalliques Al-Cr, Al-Fe et Al-Cr-Fe (les températures indiquées varient d'une référence à l'autre).*

Quatre types de transformation de phase n'ont pu être identifiés à l'aide du tableau IV, nous avons donc désigné les phases concernées par X_1, X_2, X_3 et X_4. Le tableau V précise les températures de transformation endothermique (chauffage) et exothermique (refroidissement) correspondantes. Le fait que sur un diagramme d'ATD, la position d'un pic endothermique coïncide avec un pic exothermique montre que la transformation observée concerne une phase thermodynamiquement stable (réciproquement, la non-coïncidence des températures de transformations au chauffage et au refroidissement caractérise la présence d'une phase métastable, qui résulte d'une solidification à la sole froide trop rapide).

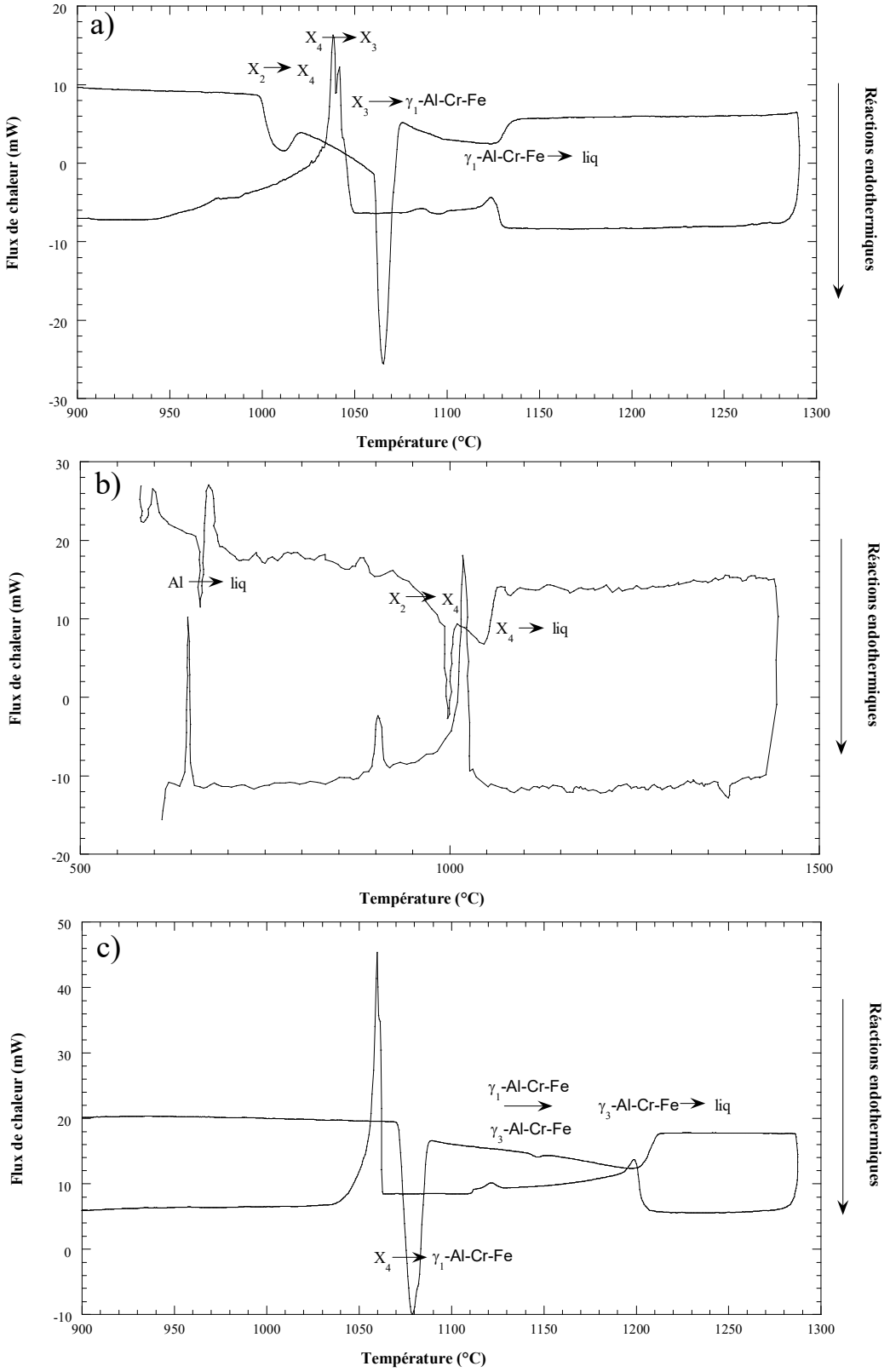


***Figure 20**. Diagrammes d'ATD. a) alliage $Al_{81}Cr_{11}Fe_8$, b) alliage $Al_{77.5}Cr_{16.5}Fe_6$, c) alliage $Al_{70}Cr_{22}Fe_8$.*

Sur la figure 20a, le pic qui apparaît au refroidissement vers 800°C peut correspondre à la réaction η-$Al_{11}Cr_2 \leftrightarrow \theta$-$Al_7Cr$.

Phase	Température de réaction endothermique (°C) (chauffage)	Température de réaction exothermique (°C) (refroidissement)	Commentaire
X_1	1090	1100	stable
X_2	1000	-	métastable
X_3	1090	-	métastable
X_4	1030	1040	stable

***Tableau V**. Températures de réactions pour les phases X_i (i=1 à 4).*

La figure 21 représente le pseudo-diagramme de phase du système Al-Cr-Fe obtenu à partir de nos expériences d'ATD. Les alliages contenant α-Al sont situés au dessus de la ligne noire.

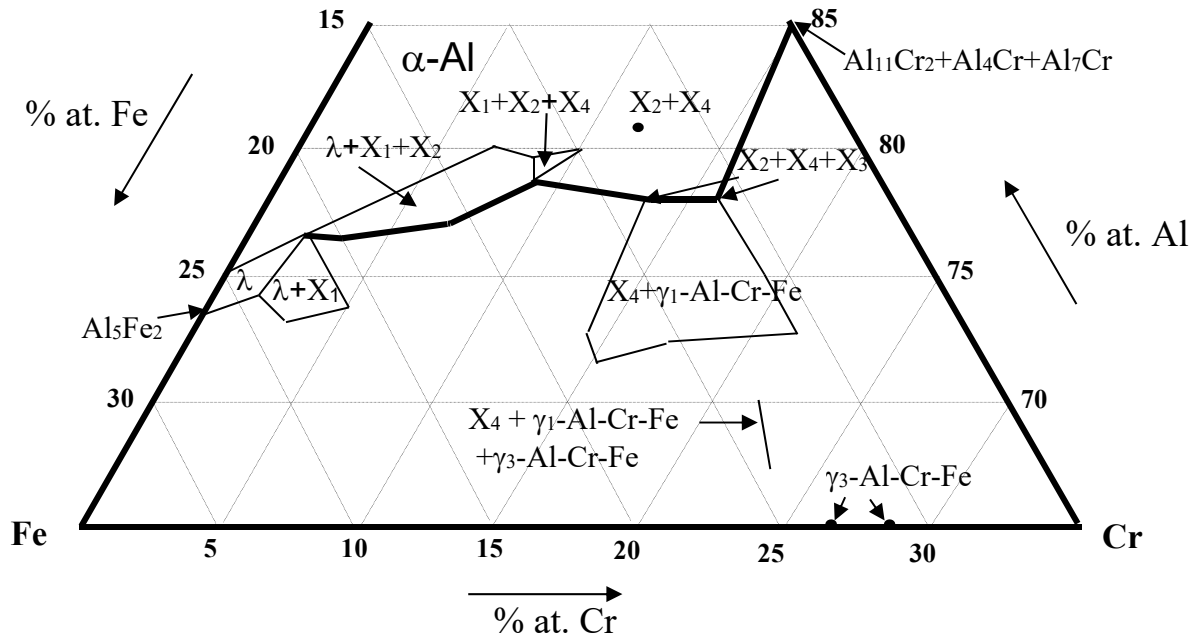


***Figure 21**. Pseudo-diagramme de phase du système Al-Cr-Fe. (λ=λ-$Al_{13}Fe_4$).*

La phase X_2 métastable pourrait correspondre à la phase icosaédrique i-Al-Cr-Fe déterminée par diffraction des rayons X. Cependant, la phase icosaédrique disparaît à 350°C au profit de η-$A_{11}Cr_2$ ou θ-Al_7Cr selon [Dun 85] et [Ben 86] respectivement. (Signalons que notre appareillage ne permet pas d'observer de transformation en dessous de 600°C). Ce domaine de composition est également en accord avec la zone d'existence de la phase inconnue partiellement fondue observée par Palm (cf. la coupe isotherme à 1000°C proposée par cet auteur en figure 11). La phase X_2 est probablement une phase approximante que nous avons caractérisé par microscopie électronique à transmission

(MET) (cf. section suivante). La phase X_4 est prédominante dans la zone riche en chrome. La caractérisation des alliages par MET dans ce domaine de composition permettra de montrer qu'il s'agit d'une ou de plusieurs phases approximantes comme par exemple la phase O_1. La température de transformation de la phase X_4 est du même ordre de grandeur que la température de réaction ε-$Al_4Cr \leftrightarrow \gamma_1$-$Al_9Cr_4$ + liq donnée par [Mur 98, Mah 00] ce qui peut indiquer une similitude entre ces deux phases. Enfin, la zone d'existence de la phase ε-Al_4Cr mentionnée sur la figure 11 est comparable au domaine de composition où nous observons la phase X_4 sur la figure 21.

Les transformations impliquant des phases γ-laiton (γ_1-Al-Cr-Fe isostructurale à γ_1-Al_9Cr_4 et γ_3-Al-Cr-Fe isostructurale à γ_3-Al_8Cr_5) sont également en accord avec les températures de réactions données dans le tableau IV. Cependant les réactions impliquant les phases γ-laiton basse température n'apparaissent pas sur le diagramme, indiquant que les transformations de phases haute température en phases basse température ne nécessitent pas de fortes variations d'énergie.

II.B.4. Caractérisation par microscopie électronique à transmission conventionnelle (MET)

Les échantillons caractérisés par MET ont été broyés sous forme de poudre dans un mortier en agate. Les particules de poudres obtenues ont été placées directement sur une grille carbonée en nickel. Les observations ont été réalisées sur trois microscopes (Philips CM 12 (120 kV), CM 20 (200 kV) et CM 200 (200 kV)).

Contrairement aux caractérisations précédentes, seul un petit nombre d'échantillons a pu être analysé (il s'agit pour la plupart d'alliages frittés). Néanmoins, de nouvelles phases approximantes ont pu être observées par cette technique. Les caractéristiques de ces phases sont indiquées dans le tableau VI. Les figures 22 à 29 montrent leurs diagrammes de diffraction électronique selon différents axes de zone.

Phase	Système cristallin	Paramètres cristallographiques				Type d'approximant	Réferences
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)		
O-Al-Cr-Fe	orthorhombique	12.3	12.4	30.7	-	(1/1 ; ?)	[Sui 95]
$C_{3,I}$-Al-Cr-Fe	orthorhombique	32.7	12.5	23.8	-	(3/2 ; 2/1)	[Van 88, Zha 95, Dem 00]
O_1-Al-Cr-Fe	orthorhombique	32.5	12.2	23.6	-	(3/2 ; 2/1)	[Don 92, Dem 00]
O_2-Al-Cr-Fe	orthorhombique	19.9	12.4	23.2	-	(2/1 ; 2/1)	[Don 92, Dem 01]
M_1-Al-Cr-Fe	monoclinique	21.2	?	27.8	98		
M_2-Al-Cr-Fe	monoclinique	23.5	12.4	14.3	108		
M_3-Al-Cr-Fe	monoclinique	34.3	12.4	14.3	108		
γ_2-Al-Cr-Fe	rhomboédrique	7.8	-	-	109		[Palm 97, Dem 01]

***Tableau VI**. Caractéristiques des phases approximantes observée par MET dans des alliages Al-Cr-Fe.*

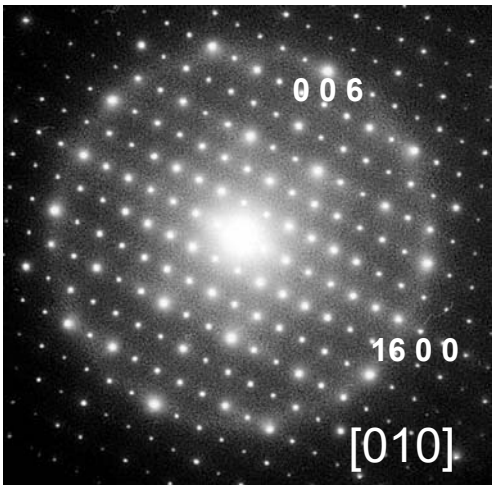


Figure 22. *Diagramme de diffraction électronique de la phase O-Al-Cr-Fe selon l'axe de zone* [010].

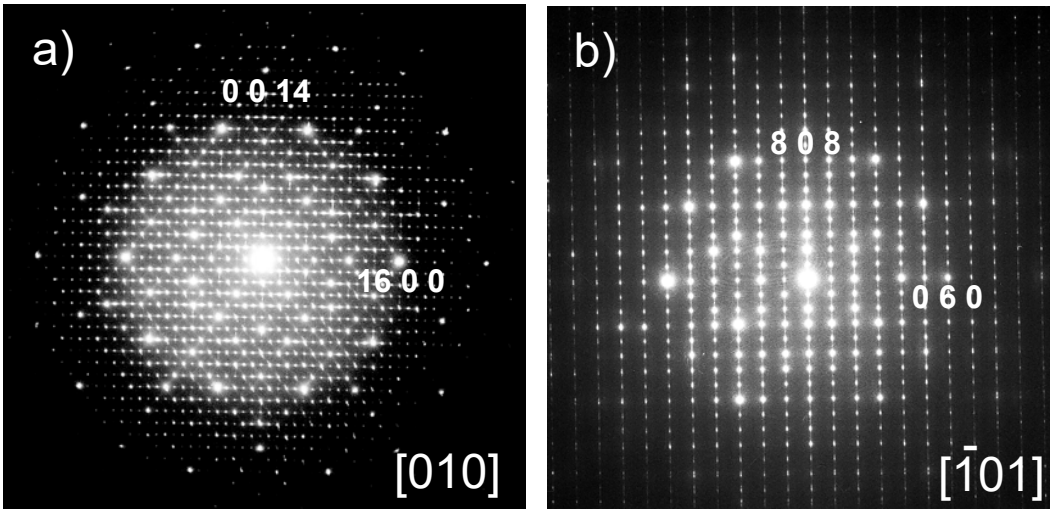


Figure 23. *Diagrammes de diffraction électronique de la phase $C_{3,l}$-Al-Cr-Fe selon les axes de zone a*) [010], *b)* [$\bar{1}$01].

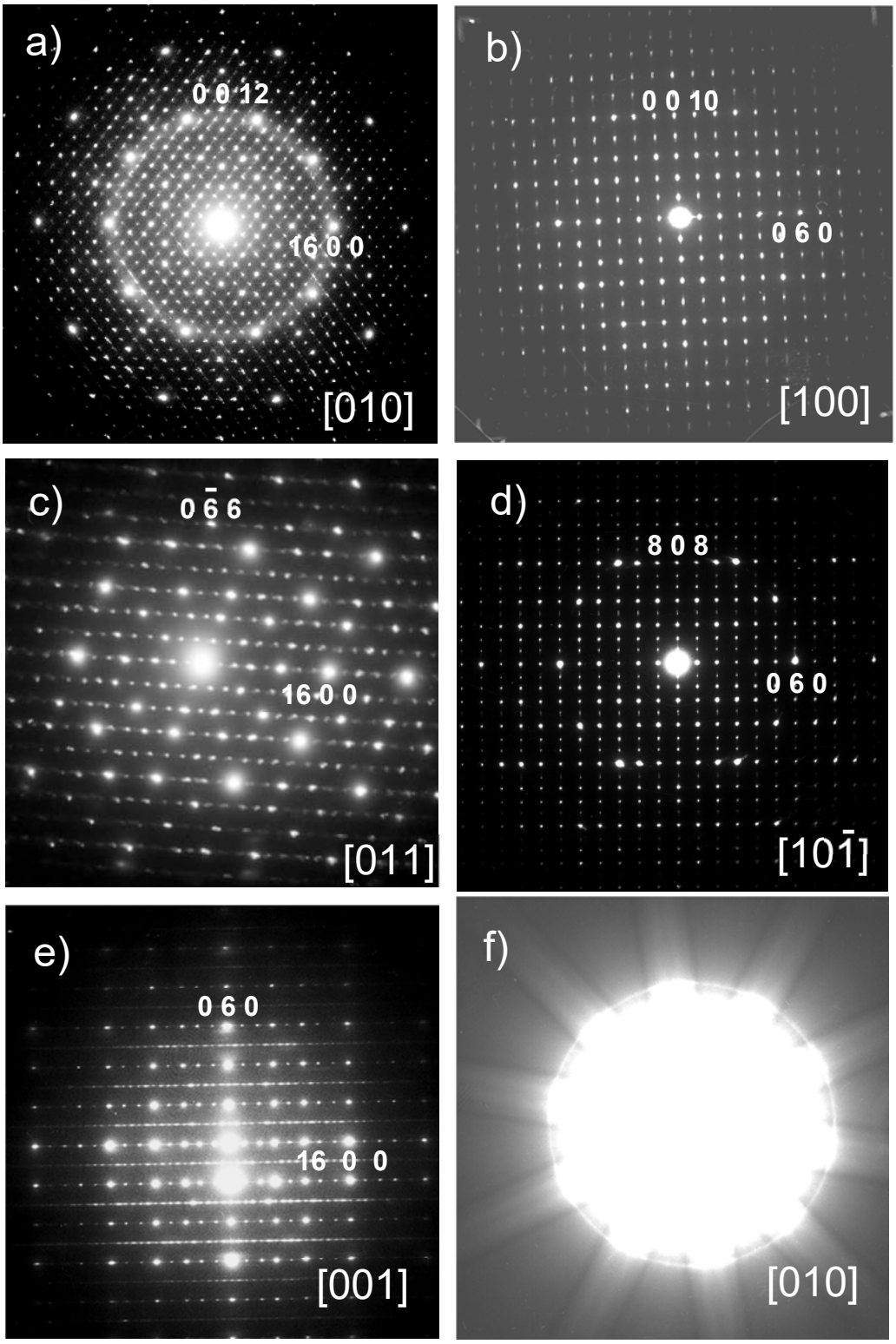


***Figure 24**. Diagrammes de diffraction électronique de la phase O_1-Al-Cr-Fe selon les axes de zone a)* [010], *b)* [100], *c)* [011], *d)* [10 $\bar{1}$], *e)* [001], *f) lignes de Kikuchi selon l'axe de zone* [010].

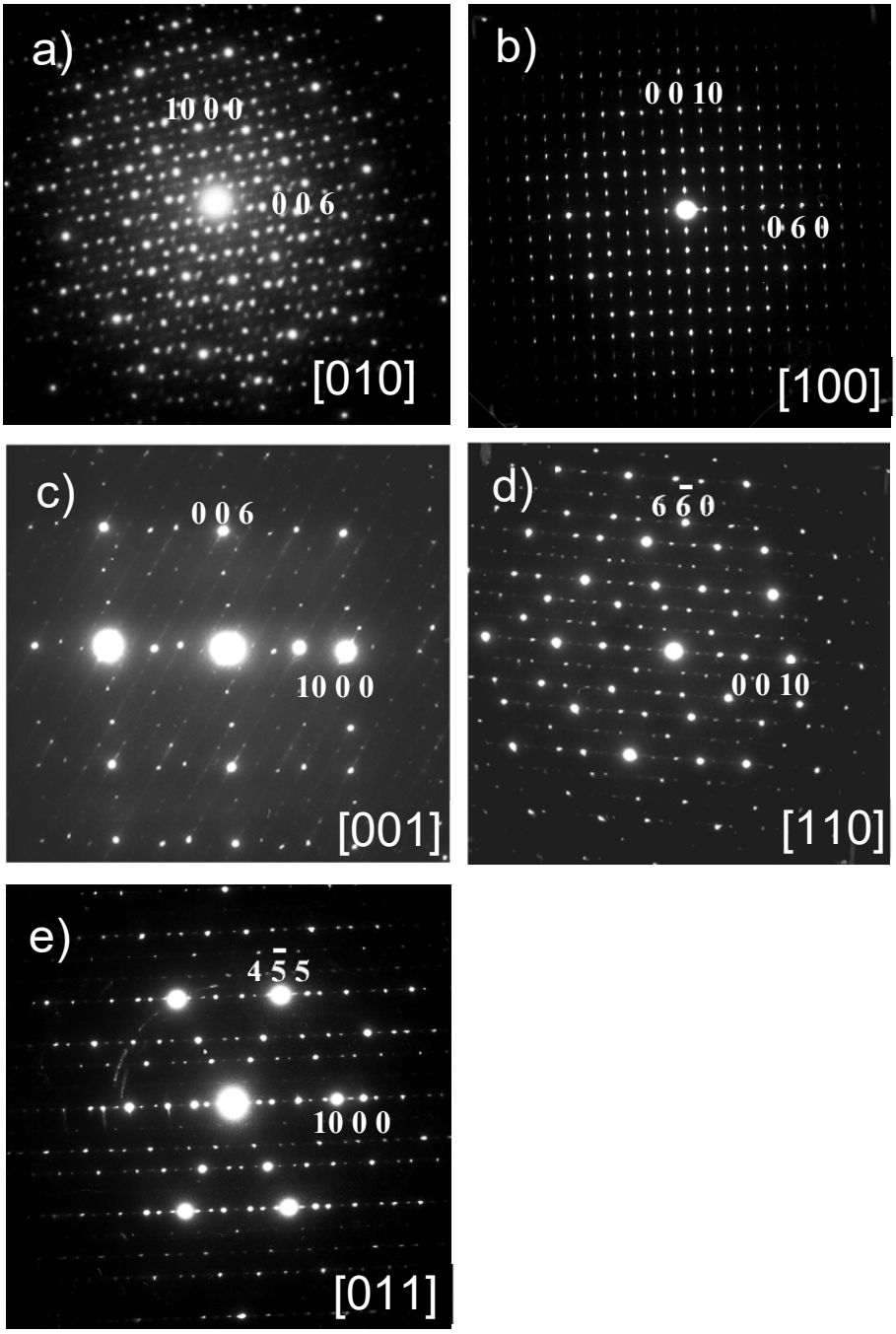


Figure 25. *Diagrammes de diffraction électronique de la phase O_2-Al-Cr-Fe selon les axes de zone a)* [010], *b)* [100], *c)* [001], *d)* [110], *e)* [011].

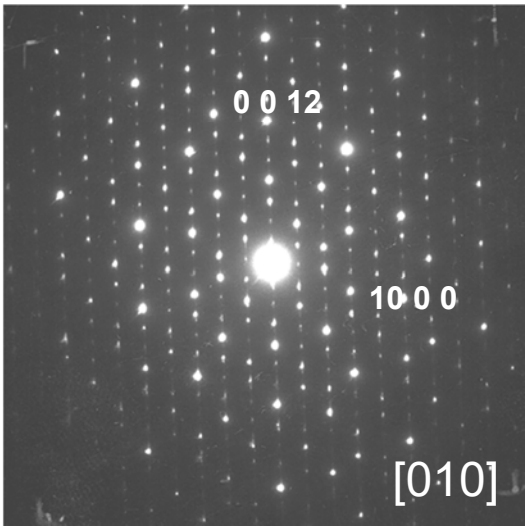


***Figure 26**. Diagramme de diffraction électronique de la phase M_1-Al-Cr-Fe selon l'axe de zone* [010].

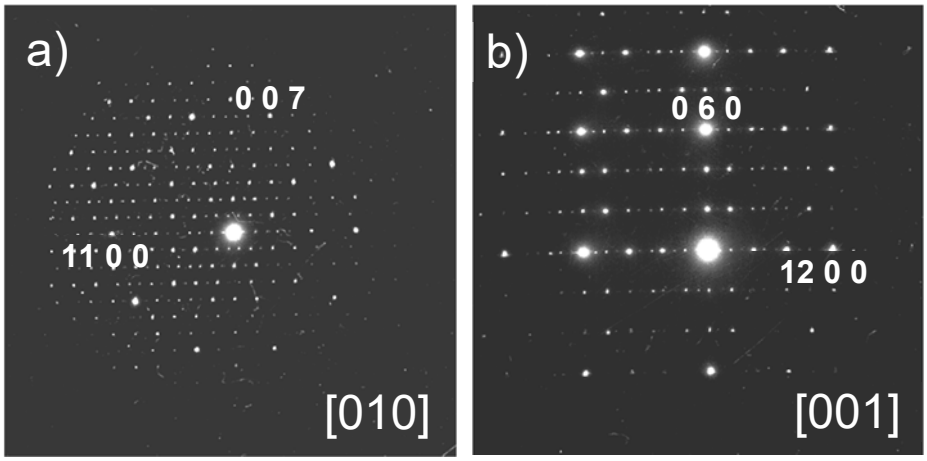


***Figure 27**. Diagrammes de diffraction électronique de la phase M_2-Al-Cr-Fe selon les axes de zone a)* [010]*, b)* [001].

La phase orthorhombique O-Al-Cr-Fe (figure 22) est la phase non-Fibonacci découverte par Sui *et al*. [Sui 95] (cf. section II.A.b). La phase orthorhombique $C_{3,1}$ (groupe spatial Pmmn) a été précédemment observée dans les systèmes Al-Mn-Ni [Van 88] et Al-Pd-Ru [Zha 95] (figure 23). Cette phase a été observée dans un seul de nos alliages de composition $Al_{81}Cr_{11}Fe_8$, dont le diagramme d'ATD est présenté figure 20a. Il est donc possible que la phase X_2 contenue dans cet alliage soit cette phase approximante. Les phases orthorhombiques O_1 (groupe spatial Bmm2) (figure 24) et O_2 (groupe spatial

P2mm) (figure 25) sont des phases structurellement liées simultanément observées par Dong *et al*. dans le système Al-Cu-Cr-Fe [Don 92].

Le diagramme de diffraction électronique présenté figure 26 correspond à un axe de zone pseudo-dix d'une phase approximante. L'arrangement des spots est monoclinique (angle de 98°), il est similaire au diagramme de diffraction de la phase monoclinique M_1-Al-Cu-Cr-Fe (a = 20.1 Å, b = 12.2 Å, c = 43.2 Å et α = 98°) observée par Li *et al*. [Li 95] mais le paramètre de maille c des deux phases n'est pas comparable. Le diagramme de diffraction de la figure 26 est malheureusement le seul que nous possédons sur la phase M_1-Al-Cr-Fe, et il ne peut toutefois être attribué à aucun axe de zone des autres phases en présence. Par conséquent, nous ne connaissons pas la valeur de b pour cette phase.

A notre connaissance, les phases M_2 et M_3 sont les premiers approximants de ce type observés dans un système intermétallique. La disposition des spots de diffraction sur les diagrammes représentée figures 27a et 28a est rectangulaire centrée : ceci peut correspondre à une maille orthorhombique base centrée, mais dans ce cas, en raison des extinctions induites par le groupe spatial, les paramètres de la phase M_2 sont a = 44.6 Å, b = 12.4 Å et c = 14.4 Å, et ceux de la phase M_3 sont a = 69.2 Å, b = 12.4 Å et c = 14.4 Å. Il faut remarquer d'une part que le paramètre a ne correspond pas à une substitution du nombre d'or par un terme de la série de Fibonacci et d'autre part que si l'indexation est faite en considérant des mailles monocliniques, le paramètre a est égal à environ la moitié des valeurs précédentes, soient 23.5 Å et 34.3 Å respectivement, valeurs proches de celles fréquemment rencontrées dans les phases approximantes. Nous avons donc choisi d'indexer ces deux phases dans le système monoclinique (cf. tableau VI). Par ailleurs, Dong et Dubois proposent une série de pavages possibles pour construire des approximants de phase décagonale à partir des unités structurales qui construisent les quasicristaux [Don 93]. Parmi les configurations possibles existent deux phases monocliniques dont l'angle commun est $\beta = 108°$ et les paramètres de maille a et c sont respectivement :

$$\begin{cases} a = d_0 \\ c = \tau d_0 \end{cases}$$

et

$$\begin{cases} a = d_0 \\ c = (2\tau - 1) d_0 \end{cases}$$

Les auteurs prennent pour d_0 la valeur 12.4 Å, c'est-à-dire la valeur du paramètre a qui correspond à la substitution 1/1 dans le cas d'approximants orthorhombiques. Cela permet de décrire notamment les approximants O_1 et O_2 (nous renvoyons à la référence [Don 93] pour plus de détails). En prenant pour valeur de d_0, le paramètre c qui correspond à la substitution 1/1, soit :

$d_0 = 2\cos 18 * 12.4 = 14.5$ Å

et en utilisant les équations présentées ci-dessus (en inversant a et c), deux phases monocliniques peuvent être décrites. Il s'agit précisément des phases M_2 et M_3 que nous

observons. Les relations qui lient les paramètres de maille de ces deux phases sont les suivantes :

$$\begin{cases} c_{M_3} = d_0 = 14.5 = c_{M_2} \\ b_{M_3} = b_{M_2} \\ a_{M_3} = (2\tau - 1)d_0 = \dfrac{2\tau - 1}{\tau} a_{M_2} \end{cases}$$

Par conséquent, le diagramme de diffraction électronique de M_3 selon l'axe de zone [010] (figure 28a) est très similaire à celui de la phase M_2 (figure 27a). On peut noter que le nombre de spots de diffraction est doublé d'un diagramme à l'autre, cependant aucun spot supplémentaire ne se superpose au diagramme de M_2 (comme peuvent l'introduire des défauts par exemple), il s'agit plutôt d'une duplication des spots de faible intensité correspondant à une modification du paramètre a de la maille de M_2, les paramètres b et c restant inchangés.

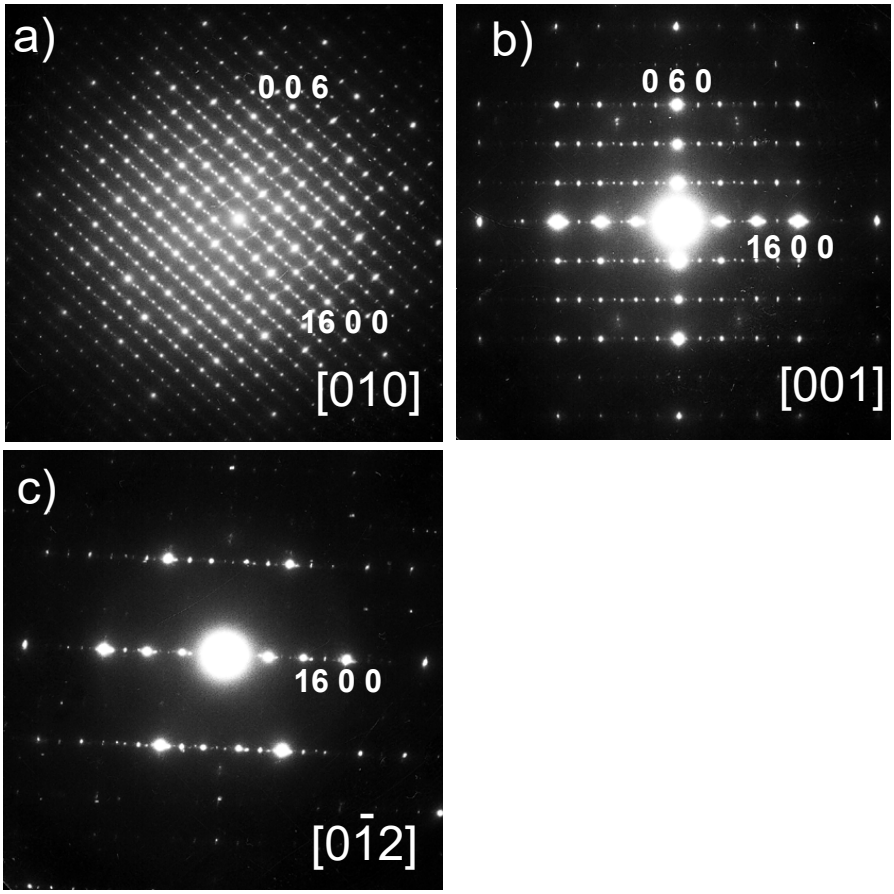


***Figure 28**. Diagrammes de diffraction électronique de la phase M_3-Al-Cr-Fe selon les axes de zone a)* [010], *b)* [001], *c)* [$0\bar{1}2$].

Notons enfin qu'il existe dans le système Al-Cu-Cr-Fe une phase monoclinique dont les paramètres (a = 12.4 Å, b = 12.2 Å, c = 20.1 Å, β = 108°) sont proches de ceux de la phase M_2 mais pour laquelle le diagramme de diffraction selon [010] est différent [Li 95]. Cette phase peut être décrite en prenant d_0 = 12.4 Å et est donc liée à la phase M_2-Al-Cr-Fe que nous observons par les mêmes relations qui associent a et c. Aucune phase monoclinique possédant un angle de 98° n'est décrite par Dong et Dubois. Cependant, la phase M_1-Al-Cr-Cu-Fe (cf. ci-dessus) a pour paramètres de maille $a = \tau d_0$ et $c = \tau(2\tau-1)d_0$ avec d_0=12.4 Å tandis que M_1-Al-Cr-Fe est décrite par $a \approx \tau d_0$ et $c = (2\tau-1)d_0$.

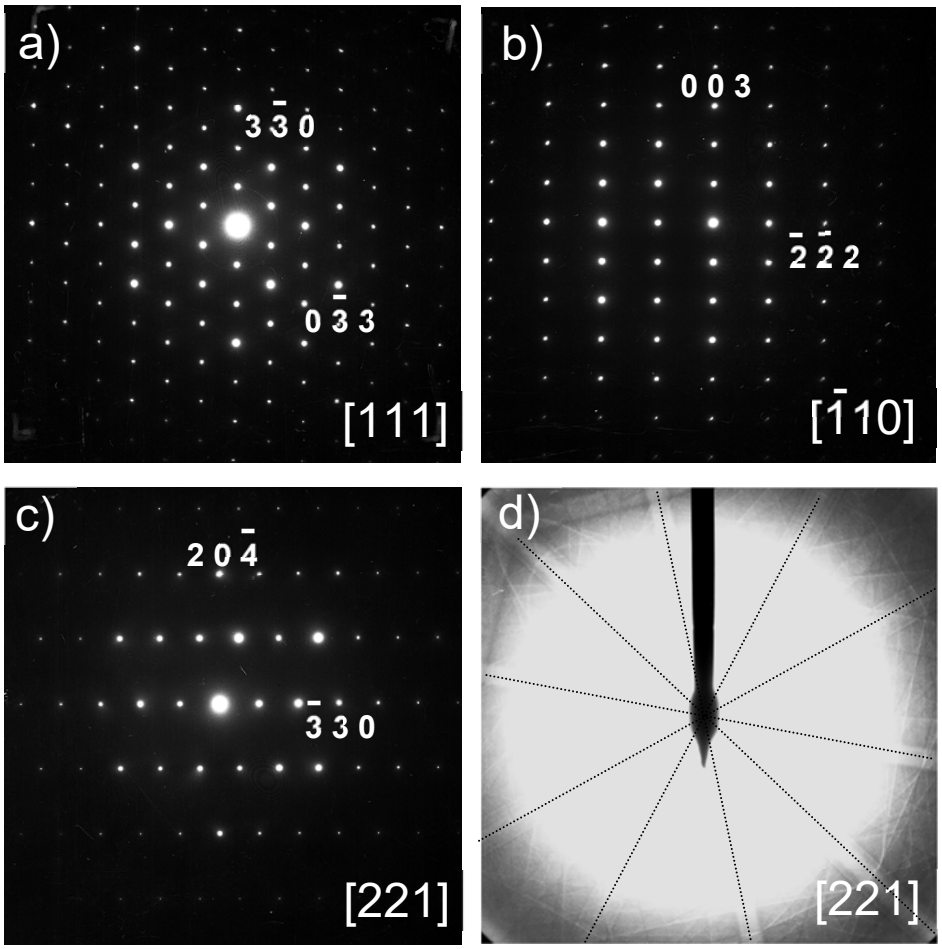


***Figure 29**. Diagrammes de diffraction électronique de la phase γ_2-Al-Cr-Fe selon les axes de zone a)* [111], *b)* [$\bar{1}$ 10], *c)* [221], *d) lignes de Kikuchi selon l'axe de zone* [221].

La phase γ-laiton que nous observons (figure 29) a été indexée en utilisant les paramètres de maille rhomboédrique de la phase binaire γ_2-Al_8Cr_5. A ce stade, nous ne pouvons distinguer la phase rhomboédrique γ_2-Al-Cr-Fe (isostructurale à γ_2-Al_8Cr_5) de la phase cubique γ_4-Al-Cr-Fe (isostructurale à γ_4-Al_9Cr_4). Nous présentons figure 29d un diagramme de diffraction électronique obtenu en faisceau convergent montrant l'arrangement pseudo-dix des lignes de Kikuchi selon l'axe de zone [221] de la phase γ-laiton et qui est révélateur d'une relation d'orientation entre cette phase et une phase

approximante. Notons également que les angles entre les taches de diffraction observables selon cet axe de zone sur la figure 29c sont 72 et 36°.

La figure 30 représente le pseudo-diagramme Al-Cr-Fe où sont indiquées les phases identifiées dans les alliages caractérisés par MET.

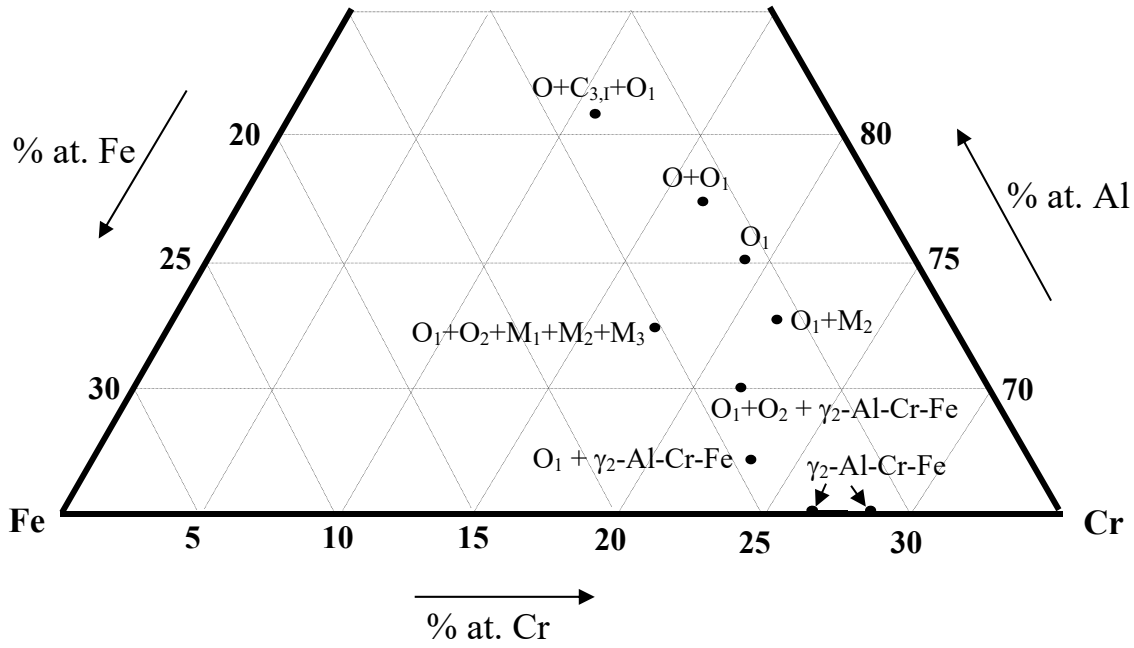


***Figure 30**. Pseudo-diagramme du système Al-Cr-Fe après caractérisation par MET (cf. tableau VII pour la composition atomique des différentes phases).*

II.B.5. Caractérisation par analyse X (EDX) couplée à la MET

Simultanément à la caractérisation des alliages par MET, les phases observées sont analysées par EDX. Un échantillon standard de la composition $Al_{72.12}Cr_{20.92}Fe_{6.96}$ déterminée préalablement par analyse à la microsonde de Castaing a permis de définir les facteurs de correction à appliquer à l'analyse par EDX (Al : 1 ; Cr : 1.59 et Fe : 1.59), facteurs que nous avons utilisés pour toutes les analyses effectuées. Concernant la teneur en oxygène, elle n'a pu être estimée par cette technique faute d'échantillon témoin. Le tableau VII donne les domaines de composition atomique déduits de plusieurs analyses des phases caractérisées par MET et par EDX.

D'après ces résultats, il apparaît que les phases O et O_1 sont des phases riches en aluminium tandis que les phases O_2, M_2 et M_3 sont sensiblement de même composition. Le large domaine de composition observé pour les phases γ-laiton est certainement dû à la présence de plusieurs phases basse température de structures proches. Ces compositions sont par ailleurs cohérentes avec les résultats de caractérisation par MET rassemblés figure 30. La composition de i-Al-Cr-Fe donnée par [Zia 95] est proche de celle de O_1-Al-Cr-Fe.

Phase	Composition atomique
O-Al-Cr-Fe	$Al_{75\text{-}79}Cr_{5\text{-}16.2}Fe_{4.8\text{-}20}$
$C_{3,I}$-Al-Cr-Fe	?
O_1-Al-Cr-Fe	$Al_{73\text{-}76.9}Cr_{16.1\text{-}20.7}Fe_{7.1}$
O_2-Al-Cr-Fe	$Al_{71.7}Cr_{20.6}Fe_{7.7}$
M_2-Al-Cr-Fe	$Al_{71.4}Cr_{20.7}Fe_{8.0}$
M_3-Al-Cr-Fe	$Al_{70.3}Cr_{20.7}Fe_{6.4}$
M_1-Al-Cr-Fe	$Al_{68.3}Cr_{23.1}Fe_{8.6}$
γ_2-Al-Cr-Fe	$Al_{59.9\text{-}68.1}Cr_{24.3\text{-}27.7}Fe_{7.0\text{-}13.7}$

***Tableau VII**. Domaines de composition atomique des phases approximantes déduits par analyse EDX.*

II.B.6. Caractérisation à la microsonde de Castaing

Les alliages frittés ont été caractérisés par analyse à la microsonde de Castaing. L'analyse consiste d'une part en l'acquisition d'images en électrons absorbés et en rayons X de zones de quelques dizaines de microns de large et d'autre part en l'obtention de la composition locale par positionnement de la sonde en des points précis de la zone à analyser. La figure 31 représente les images obtenues sur un échantillon de composition nominale $Al_{77.5}Cr_{16.5}Fe_6$. La microstructure de l'échantillon qui apparaît sur la figure 31a est constituée de domaines nettement séparés de plusieurs microns de large. Le contraste observé est dû à la composition chimique de chaque domaine. En effet, les éléments lourds absorbent plus que les éléments légers et ainsi apparaissent clairs (réciproquement, les éléments légers apparaissent sombres). Les zones riches en aluminium correspondent donc aux zones les plus sombres.

La figure 32 représente les images en électrons absorbés de deux autres échantillons moins riches en aluminium que le précédent et pour lesquels les phases les moins riches en aluminium deviennent prédominantes ce qui semble logique puisque la composition nominale des échantillons est appauvrie en aluminium.

Les figures 31b-e sont des images en rayons X de la même zone que la figure 31a précisant les domaines riches en Al, Cr, Fe et O respectivement (les zones claires sont plus riches en l'élément analysé que les zones sombres). Les zones ponctuées noires et dispersées qui apparaissent sur l'image en électrons absorbés sont très riches en oxygène, elles peuvent correspondre soit à des porosités, soit à de petits précipités d'oxyde.

Les compositions déterminées à la microsonde sont résumées dans le tableau VII, ainsi que la composition nominale de chaque échantillon, et sont en accord avec celles présentées précédemment (section II.B.5). La moyenne des compositions dans le cas d'alliages où les phases sont en proportions à peu près équivalentes montre qu'il y a systématiquement un léger déficit en aluminium par rapport à la composition nominale. Cet écart provient de l'oxydation préférentielle de l'aluminium en surface

Les échantillons contenant de l'aluminium c.f.c en excès présentent des inclusions d'Al dans une matrice constituée d'un mélange de phases approximantes.

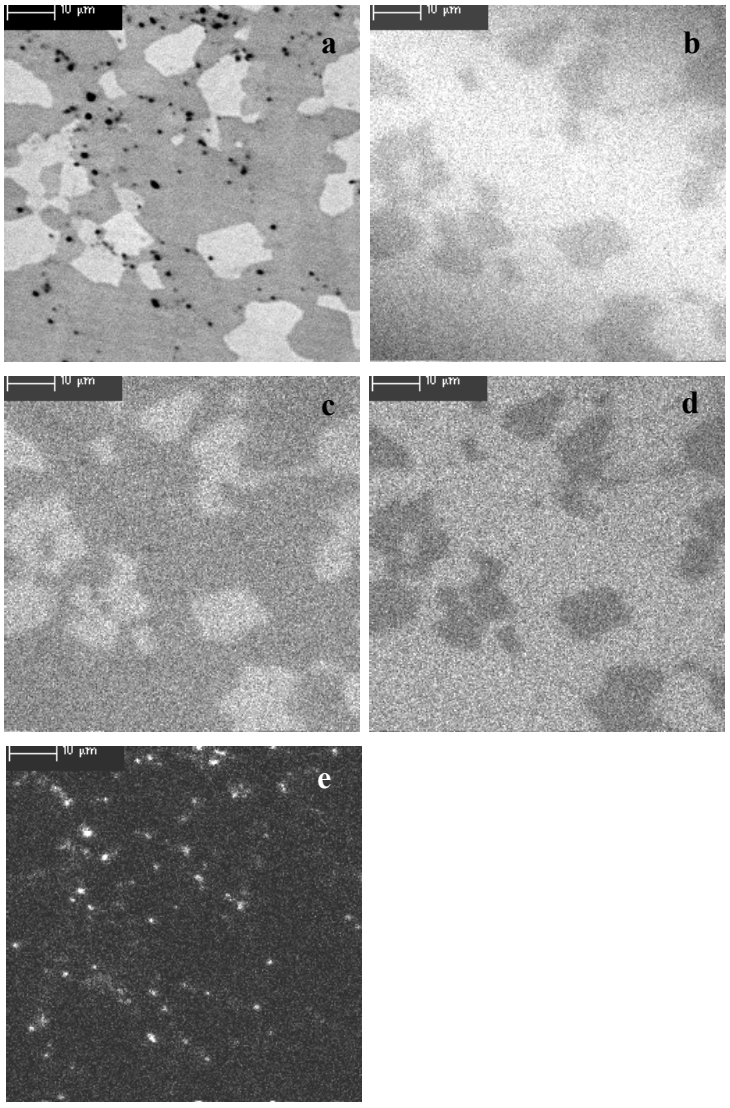


***Figure 31**. Images à la microsonde d'un échantillon de composition nominale $Al_{77.5}Cr_{16.5}Fe_6$: a) électrons absorbés, b) rayons X de l'élément Al, c) rayons X de l'élément Cr, d) rayons X de l'élément Fe, e) rayons X de l'élément O.*

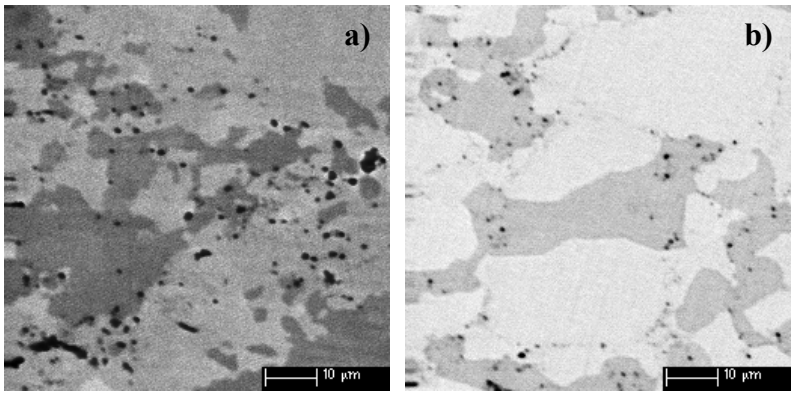


***Figure 32**. Images à la microsonde en électrons absorbés des échantillons de composition nominale a) $Al_{70}Cr_{22}Fe_8$, et b) $Al_{67.6}Cr_{23.3}Fe_{9.1}$.*

Composition nominale de l'échantillon	Composition obtenue par analyse à la microsonde	Composition nominale de l'échantillon	Composition obtenue par analyse à la microsonde
$Al_{77.5}Cr_{16.5}Fe_6$	$Al_{77.3}Cr_{17.3}Fe_{5.3}O_{0.1}$ $Al_{75.9}Cr_{17}Fe_{6.8}O_{0.3}$	$Al_{67.6}Cr_{23.3}Fe_{9.1}$	$Al_{69.7}Cr_{18.9}Fe_{11.2}O_{0.2}$ $Al_{64.9}Cr_{26}Fe_{8.8}O_{0.3}$
		$Al_{65}Cr_{28}Fe_7$	$Al_{64}Cr_{28.5}Fe_{7.2}O_{0.3}$
$Al_{75}Cr_{18}Fe_7$	$Al_{74.3}Cr_{17.8}Fe_{7.5}O_{0.4}$ $Al_{73.6}Cr_{18.5}Fe_{7.4}O_{0.5}$ $Al_{72.2}Cr_{19.4}Fe_{8.2}O_{0.2}$	$Al_{70}Cr_{22}Fe_8$	$Al_{70.4}Cr_{20.3}Fe_{9.1}O_{0.2}$ $Al_{66.2}Cr_{27.9}Fe_{5.7}O_{0.2}$
$Al_{72.5}Cr_{19.5}Fe_8$	$Al_{72.4}Cr_{19.4}Fe_{7.7}O_{0.5}$ $Al_{71.35}Cr_{19.8}Fe_{8.5}O_{0.35}$ $Al_{70.6}Cr_{20.7}Fe_{8.4}O_{0.3}$ $Al_{68.3}Cr_{26.9}Fe_{4.6}O_{0.2}$ $Al_{66}Cr_{28.7}Fe_5O_{0.3}$	$Al_{72.5}Cr_{21.5}Fe_6$	$Al_{72}Cr_{21.1}Fe_{6.6}O_{0.3}$ $Al_{70.4}Cr_{22.3}Fe_7O_{0.3}$ $Al_{67.7}Cr_{28.5}Fe_{3.6}O_{0.2}$ $Al_{65.7}Cr_{30.1}Fe_4O_{0.2}$

***Tableau VII**. Compositions des phases dans les échantillons obtenues par analyse à la microsonde de Castaing.*

L'échantillon de composition nominale $Al_{65}Cr_{28}Fe_7$ ne contient que la phase γ_2-Al-Cr-Fe d'après les caractérisations en MET et DRX. La solubilité du fer dans cette phase obtenue par analyse est en accord avec les résultats de Palm (cf. section II.A.2.a) [Pal 97].

II.B.7. Modèles structuraux

Des modèles structuraux des phases approximantes O, O_1, O_2 et $C_{3,I}$ ont été proposés par différents auteurs [Sui 97a, Li 95, Van 88]. Nous avons utilisé le logiciel Carine ainsi que ces références pour représenter ces modèles ainsi que ceux des phases γ-laiton γ_2-Al-Cr-Fe et γ_4-Al-Cr-Fe.

II.B.7.a. Phase O-Al-Cr-Fe

Un modèle structural de O-Al-Cr-Fe (cf. tableau VI) a été proposé [Sui 97a] à partir d'images haute résolution de la phase et de la structure de la phase hexagonale μ-Al-Mn déterminée par Shoemaker *et al.* [Sho 89] (cf. Chapitre II.A.1.a). Treize des quatorze positions uniques des atomes de métaux de transition sont coordonnées de façon icosaédrique. Cinq de ces icosaèdres forment des chaînes icosaédriques le long de l'axe [010] et les huit autres ont leur axe de symétrie d'ordre 2 parallèle à cet axe [010]. Les couches atomiques perpendiculaires à l'axe [010] (figure 33) sont empilées selon une séquence FPpfp'P'F de plans plats (F et f) et plissés (P, p, P' et p') (cf. Chapitre I.1.).

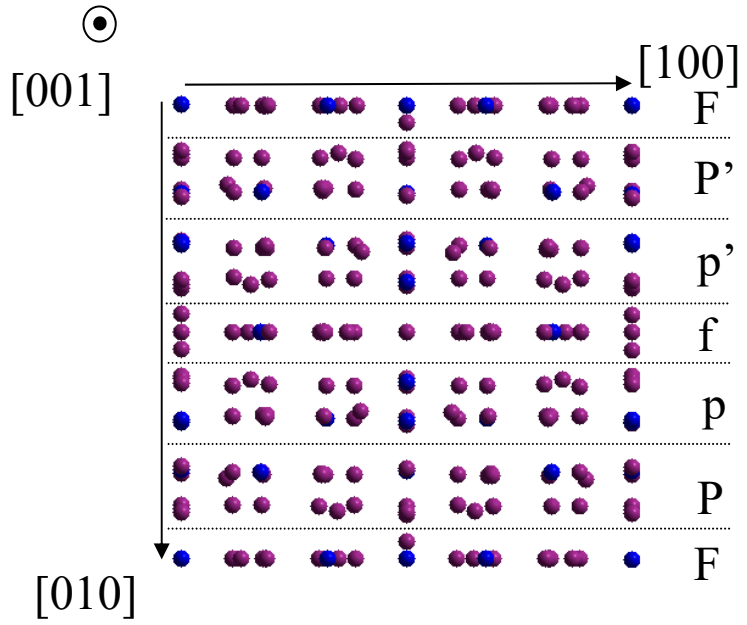


***Figure 33**. Empilement de plans plats et plissés le long de l'axe* [010] *de la phase O-Al-Cr-Fe. Atome d'aluminium : rose ; atome de métal de transition : bleu.*

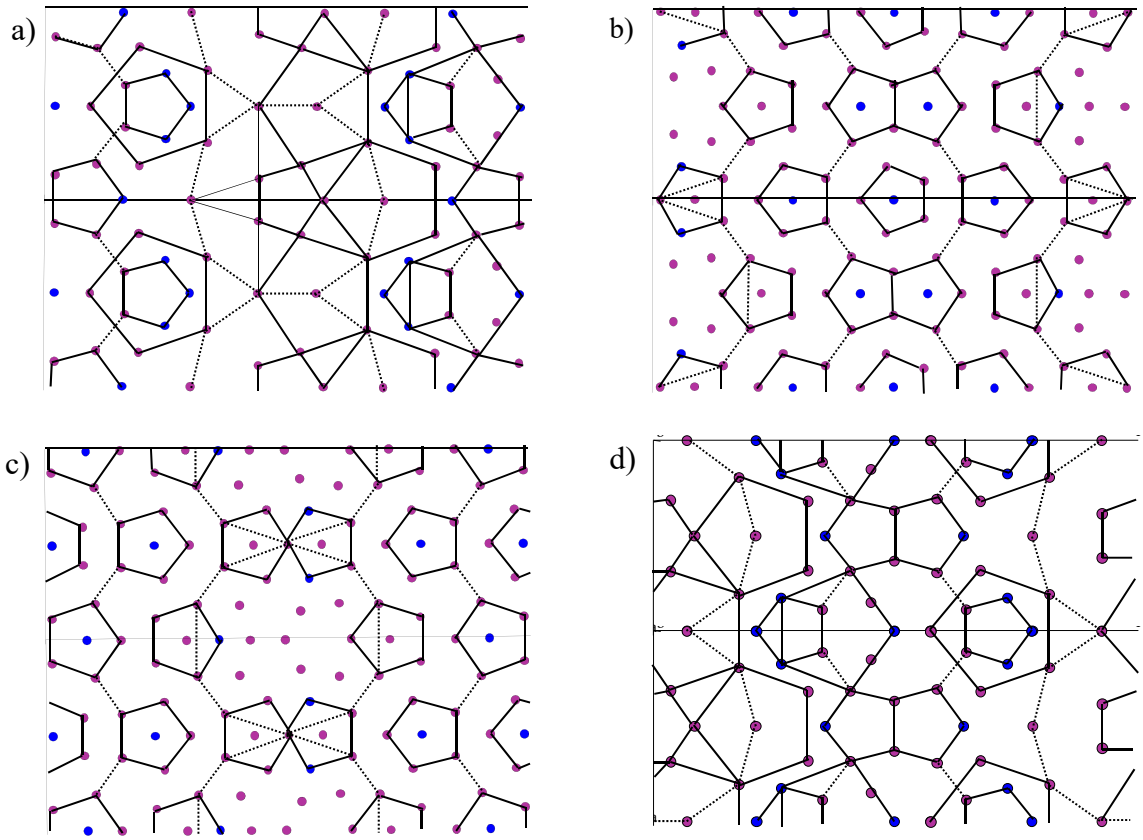


***Figure 34**. Couches atomiques perpendiculaires à l'axe* [010] *de la phase O-Al-Cr-Fe. a) couche F à y = 0, b) couche P à y = 0.11-0.19, c) couche p à y = 0.31-0.39,*

d) couche f à y = 0.5.

Les couches atomiques F, P, p et f perpendiculaires à l'axe de zone [010] sont présentées figure 34, les autres couches se déduisant des précédentes par le plan miroir situé au niveau de la couche f. La cote de chaque couche est indiquée par la valeur relative de y. (F est à y = 0 et f à y = 0.5). Les atomes sont disposés de telle façon qu'ils forment des figures géométriques c'est-à-dire des pentagones et des décagones de différentes tailles. Les plus petits pentagones sont situés approximativement aux mêmes positions d'une couche à l'autre dans la séquence Ppfp'P' formant ainsi des chaînes pentagonales.

II.B.7.b. Phases O_1-Al-Cr-Fe, O_2-Al-Cr-Fe et $C_{3,I}$-Al-Cr-Fe

Li *et al*. ont proposé un modèle structural pour les phases O_1 et O_2 découvertes dans le système Al-Cr-Cu-Fe [Li 95]. La figure 35 représente un empilement des couches atomiques de O_1 semblable à celui de la phase O (succession de plans plats et plissés).

Pour paver les couches atomiques perpendiculaires à l'axe [010], Li *et al.* utilisent deux unités structurales A et B qui sont présentées figure 36a. L'arrangement de ces unités dans le plan forme soit des hexagones allongés, soit des étoiles régulières à cinq branches (figure 36b). Ces deux dernières tuiles sont assemblées différemment pour décrire soit la phase O_1 (figure 37) soit la phase O_2 (figure 38).

Sui *et al*. ont également proposé un modèle pour la phase $C_{3,I}$ qui s'appuie sur les mêmes tuiles ainsi que sur un autre type d'étoile renversée (figure 39) [Sui 97b]. Bien que l'arrangement des atomes soit différent d'une couche à l'autre, il apparaît que le pavage (hexagones allongés et étoiles régulières) est identique pour chaque couche. Sur le pavage de Penrose utilisé pour décrire les phases décagonales, il est également possible de dessiner des hexagones allongés, des étoiles régulières ainsi qu'une troisième tuile qui s'apparente à un bateau (figure 40). Les deux premières tuiles sont identiques à celles des pavages des phases approximantes O_1, O_2 et $C_{3,I}$.

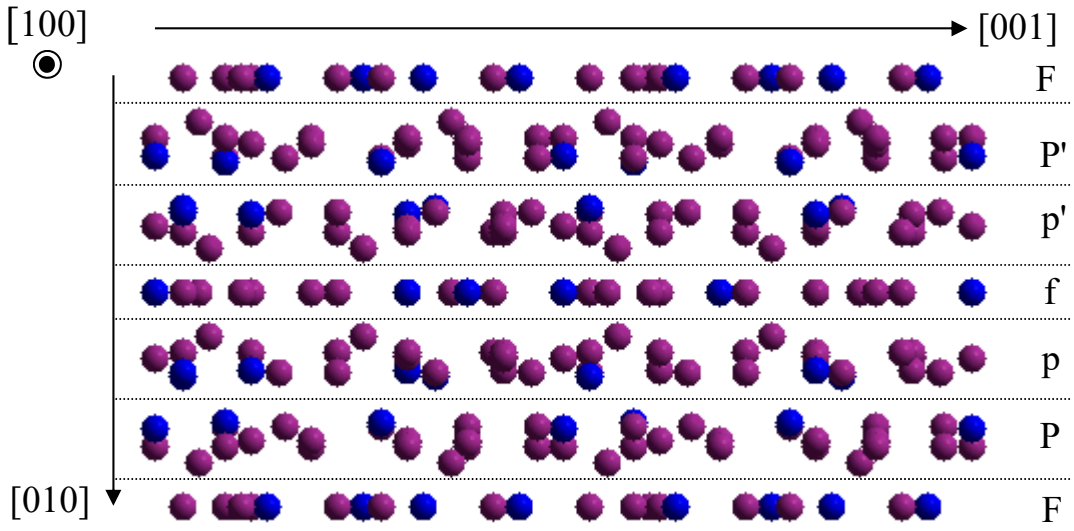


***Figure 35**. Empilement de plans plats et plissés le long de l'axe* [010] *de la phase O_1-Al-Cr-Fe. Atome d'aluminium : rose; atome de métal de transition : bleu.*

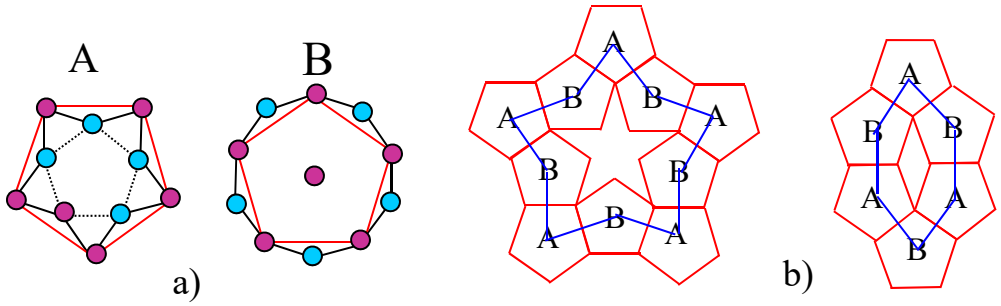


Figure 36. *a) Unités structurales dans le plan F des phases O_1 et O_2. b) Arrangement des unités structurales formant une étoile régulière à cinq branches et un hexagone allongé. Atome d'aluminium : rose; atome de métal de transition : bleu.*

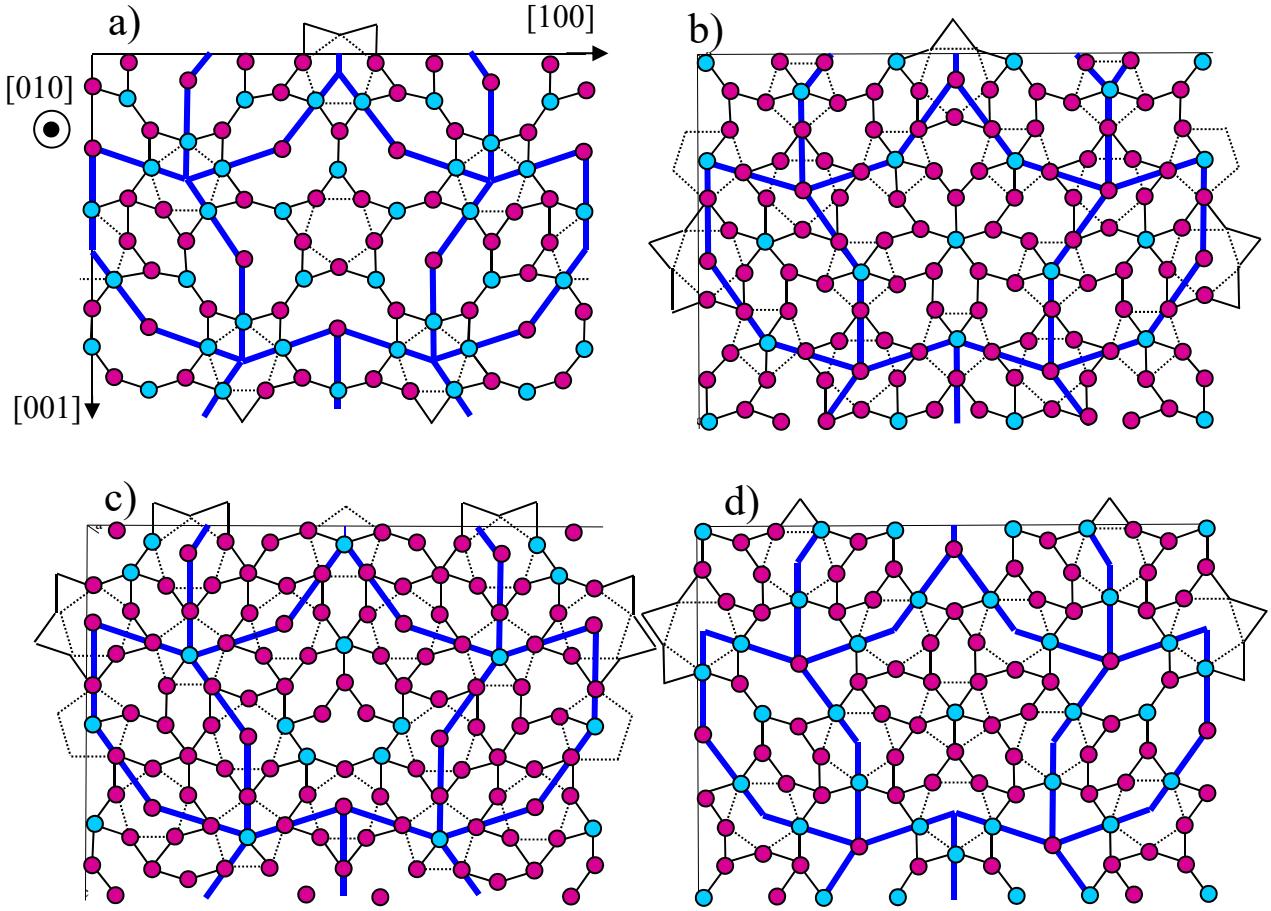


Figure 37. *Couches atomiques perpendiculaires à l'axe* [010] *de la phase O_1-Al-Cr-Fe. a) couche F à y=0, b) couche P à y=0.103-0.195, c) couche p à y=0.305-0.397, d) couche f à y=0.5. Le pavage utilisant des hexagones et des étoiles apparaît en bleu.*

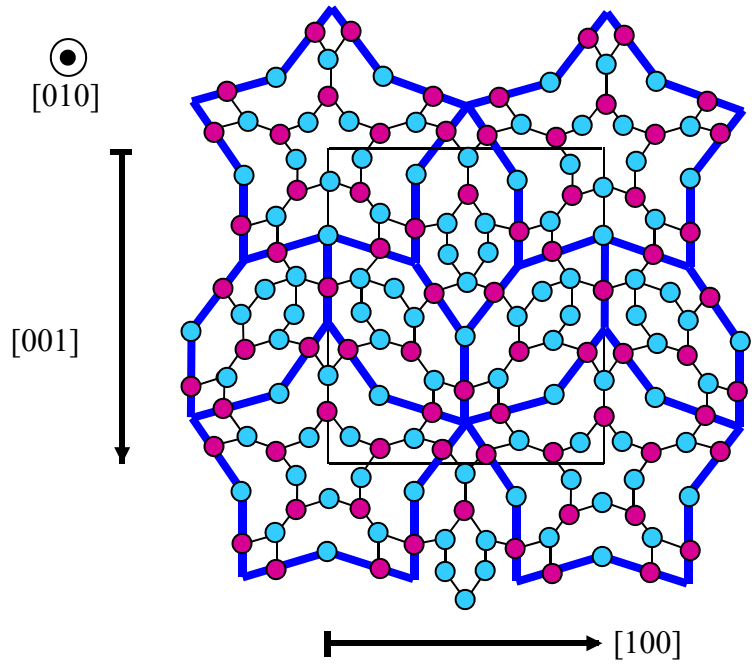


***Figure 38**. Couche atomique F (y=0) perpendiculaire à l'axe* [010] *de la phase O_2-Al-Cr-Fe. Le pavage utilisant des hexagones et des étoiles apparaît en bleu.*

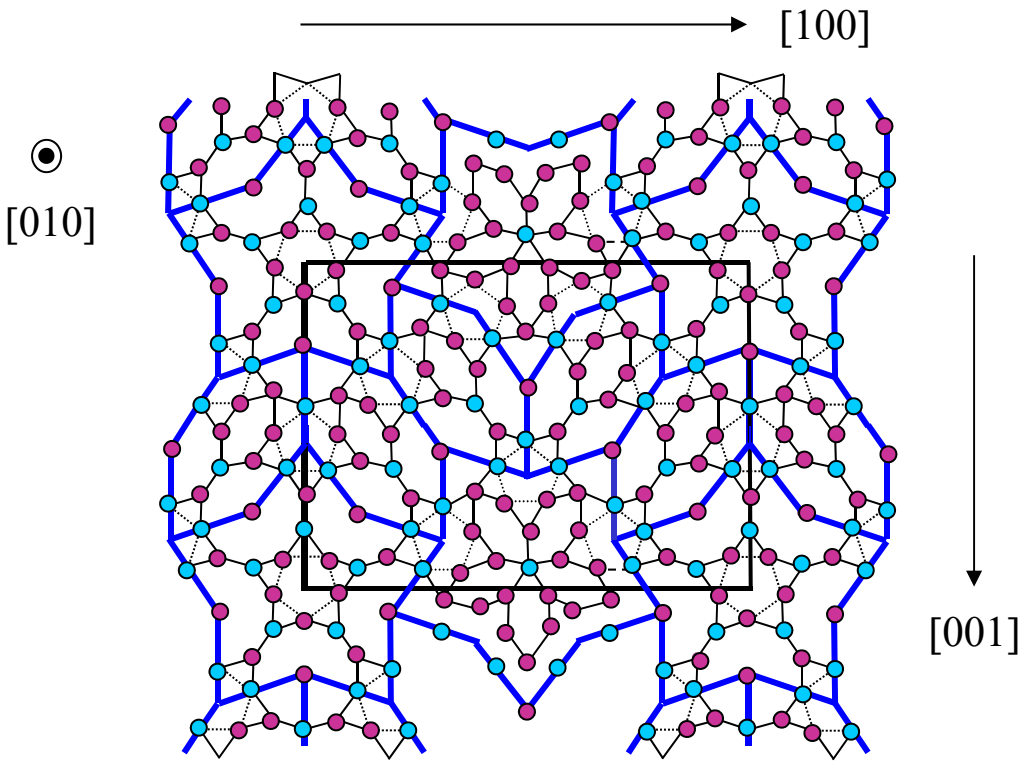


***Figure 39**. Couche atomique F (y=0) perpendiculaire à l'axe* [010] *de la phase $C_{3,1}$-Al-Cr-Fe. Le pavage utilisant des hexagones et des étoiles apparaît en bleu.*

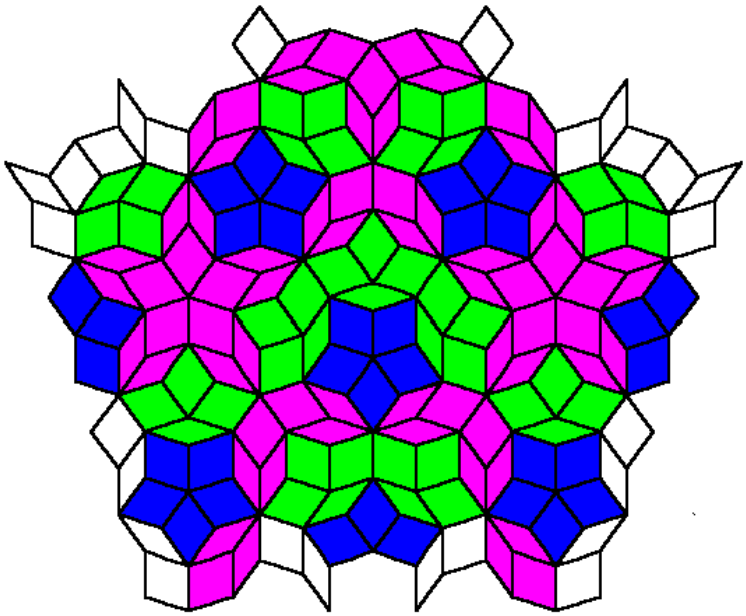


***Figure 40**. Pavage de Penrose où sont dessinées les tuiles utilisées dans le pavage de O_1 et O_2 (étoiles bleues, hexagones roses, bateaux verts).*

II.B.7.c. Phases γ-laiton γ_2-Al-Cr-Fe et γ_4-Al-Cr-Fe

Les structures des phases γ-laiton γ_2-Al_8Cr_5 et γ_4-Al_9Cr_4 ont été publiées dans [Bra 77a]. A partir des travaux de Dong *et al.* ([Don 91]) et de nos résultats de MET, il est apparu que les plans ($\bar{1}$10) et (221) de la phase rhomboédrique γ_2-Al-Cr-Fe isostructurale à γ_2-Al_8Cr_5 (respectivement plans ($\bar{1}$10) et (113) de la phase cubique γ_4-Al-Cr-Fe, isostructurale à γ_4-Al_9Cr_4) présentaient des caractéristiques structurales proches de celles des approximants. La figure 41 est une projection des plans (221) (γ_2-Al-Cr-Fe) et (113) (γ_4-Al-Cr-Fe) des phases γ-laiton. Perpendiculairement à ceux-ci sont empilés les plans ($\bar{1}$10). La séquence d'empilement est tout à fait semblable à la séquence d'empilement FPpfp'P'F caractéristique des phases décagonales et de leurs approximants.

La figure 42 représente les couches atomiques de la séquence FPpf pour la phase γ_2-Al-Cr-Fe (la disposition des atomes est similaire pour la phase γ_4-Al-Cr-Fe). Les atomes sont disposés de façon à former des pentagones et des triangles déformés. En reliant entre elles ces diverses figures géométriques, le plan se trouve pavés d'étoiles à cinq branches et d'hexagones également déformés. L'arrangement de ces tuiles (étoiles et hexagones déformés) est identique à celui de la phase O_1 (figure 43). A noter également que les dimensions de la maille rectangulaire (presque rectangulaire dans le cas de la phase rhomboédrique) à laquelle est circonscrit cet arrangement (à savoir disposition d'étoiles au sommet et au centre du rectangle) sont proportionnelles à celles de la maille de la phase O_1.

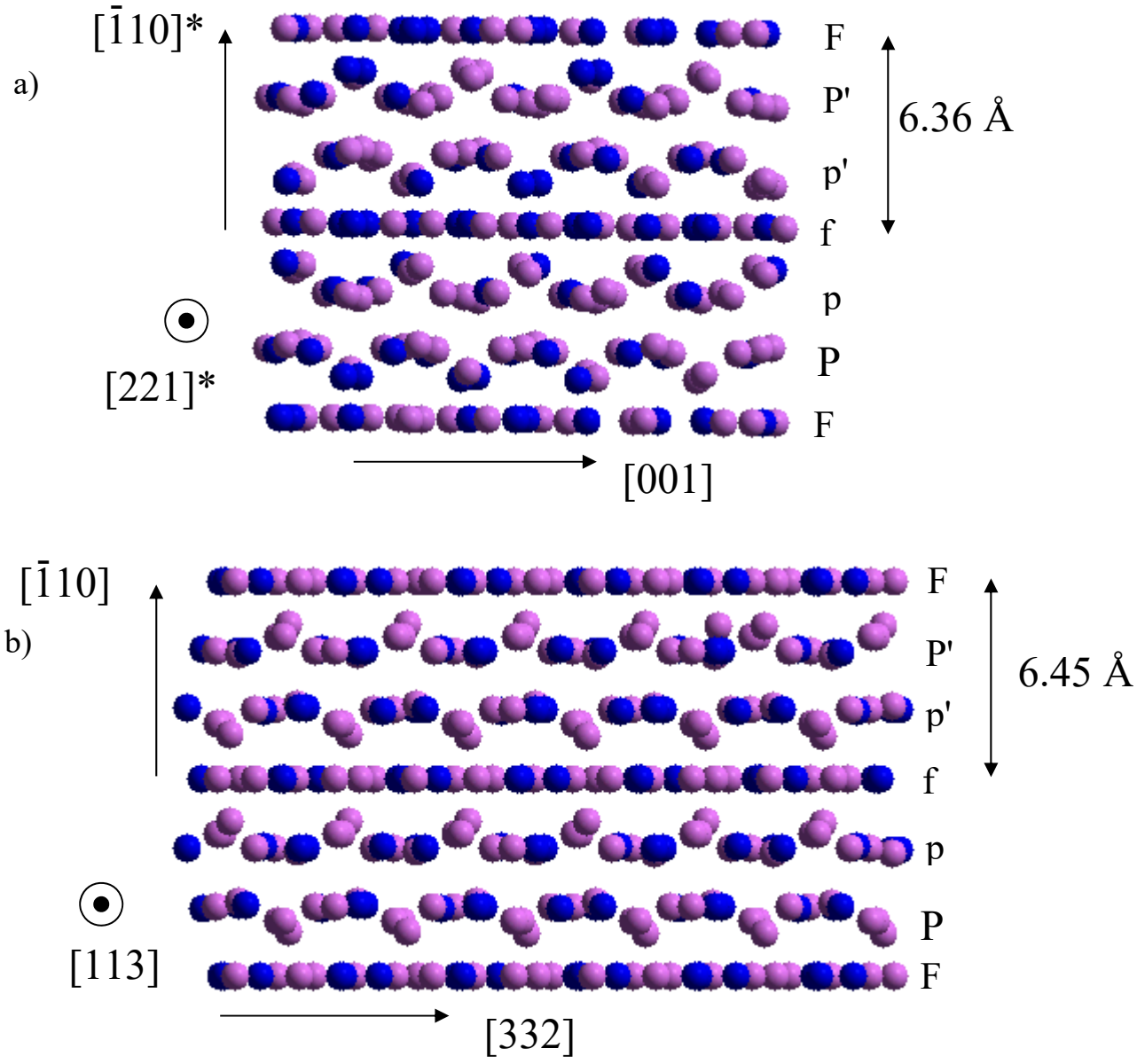


Figure 41. *Empilement de plans* ($\bar{1}$10) *selon la séquence FPpfp'P'F dans les phases* γ_2*-Al-Cr-Fe (a) et* γ_4*-Al-Cr-Fe (b) (atomes d'Al : violet ; atomes de métaux de transition : bleu).*

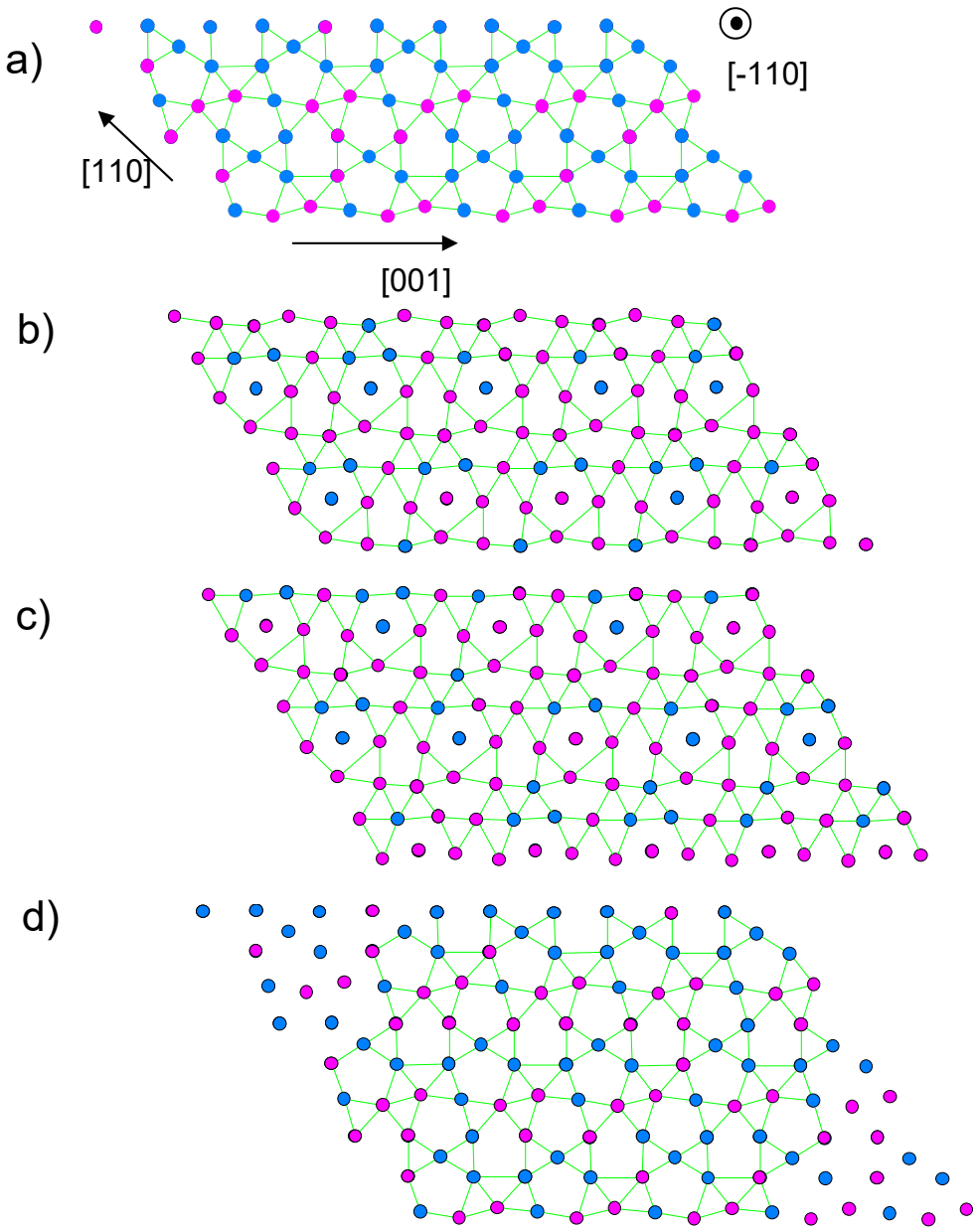


***Figure 42**. Couches atomiques parallèles aux plans* $(\bar{1}10)$ *de la phase* γ_2*-Al-Cr-Fe. a) couche F à y = 0, b) couche P à y = 0.122-0.191, c) couche p à y = 0.308-0.392, d) couche f à y = 0.5. (atomes d'Al : violet ; atomes de métaux de transition : bleu).*

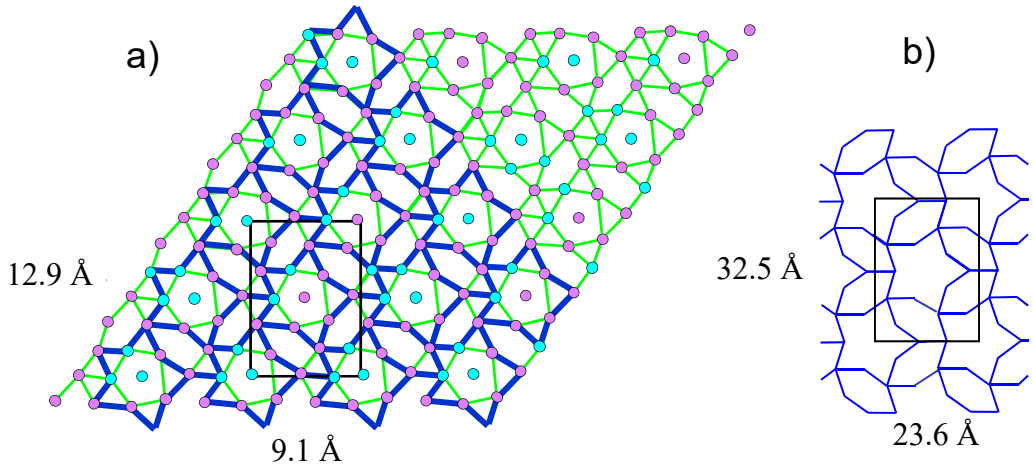


***Figure 43**. a) Pavage formé d'hexagones et d'étoiles déformés dans la couche F de la phase γ-Al-Cr-Fe, b) Pavage formé d'hexagones et d'étoiles réguliers dans la couche F de la phase O_1-Al-Cr-Fe (atomes d'Al : violet; atomes de métaux de transition : bleu).*

Conclusion

Au cours de cette étude d'alliages du système Al-Cr-Fe riches en aluminium, nous avons établi des zones d'existence de phases qui sont en accord avec les résultats de la littérature (phases binaires Al-Cr et Al-Fe avec une large solubilité pour le troisième élément). Certaines régions du diagramme de phases n'ont pas été complètement explorées en raison de la présence inopportune d'aluminium c.f.c. non-allié, mais présentent un intérêt de par la présence de structures icosaédriques et/ou de structures approximantes. L'ambiguïté sur la nature de ces phases provient de la complexité des diagrammes de rayons X combinée à une faible qualité des informations de la base de données pour ce type de structures. Une étude par MET semble à ce stade indispensable pour caractériser définitivement ces phases.

Une région du diagramme a été en revanche caractérisée avec attention, car elle est exempte d'aluminium c.f.c. et correspond à la zone d'existence de plusieurs phases approximantes, dont six sont observées pour la première fois dans ce système (de plus trois de ces phases sont à notre connaissance des structures qui n'ont pas été caractérisées dans d'autres systèmes). Nous avons établi des relations mathématiques simples qui décrivent les paramètres de maille de ces phases qui sont orthorhombiques (O_1-Al-Cr-Fe, O_2-Al-Cr-Fe et $C_{3,I}$-Al-Cr-Fe) et monocliniques (M_1-Al-Cr-Fe, M_2-Al-Cr-Fe, M_3-Al-Cr-Fe). Une structure cristalline bien connue, la structure γ-laiton, nous a également particulièrement intéressé de par ses liens structuraux avec les phases approximantes orthorhombiques. Ces liens ont été mis en évidence par l'établissement de modèles structuraux et nous pensons par conséquent que cette structure peut être considérée également comme une phase approximante. Un certain nombre d'alliages appartenant à

cette région ont été élaboré afin de déterminer leurs propriétés ce qui fait l'objet du chapitre III de ce manuscrit.

Références du chapitre II

[Arn 75] Arnberg L., Jonsson A. et Westman S. *Acta Cryst. A*. **31**, (1975), S98.
[Arn 76] Arnberg L., Jonsson A. et Westman S. *Acta Chem. Scand*. *A*. **30**, (1976), 187.
[Aud 95] Audier M., Durand-Chare M., Laclau E. et Klein H. *J. Alloys Compounds*. **220**, (1995), 225.
[Ban 86] Bancel P.A. et Heiney P.A. *Phys. Rev. B*. **33**, (1986), 7917.
[Bel 86] Bellissent R., Bourrée-Vigneron F. et Sainfort P. *J. Phys. Paris*. **47**, (1986), C-361.
[Ben 86] Bendersky L. *J. Phys. Paris*. **47**, (1986), C3-457.
[Boo 77] Booth M.H., Brandon J.K., Brizard R.Y., Chieh C. et Pearson W.B. *Acta Cryst. B*. **33**, (1977), 30.
[Bos 00] Boström M. et Hovmöller S. *J. Solid State Chem*. **153**, (2000), 398.
[Bra 33] Bradley A.J. et Jones P. *J. Inst. Met*. **51**, (1933), 131.
[Bra 37a] Bradley A.J. et Lu S.S. *J. Inst. Met.* 60, (1937), 319.
[Bra 37b] Bradley A.J. et Lu S.S. *Z. Krist*. **96**, (1937), 20.
[Bra 74] Brandon J.K., Brizard R.Y., Chieh P.C., McMillan R.K. et Pearson W.B. *Acta Cryst. B*. **30**, (1974), 1412.
[Bra 75] Brandon J.K., Chieh P.C., Pearson W.B. et Riley P.W. *Acta Cryst. A*. **31**, (1975), 236.
[Bra 77a] Brandon J.K., Pearson W.B., Riley P.W., Chieh P.C. et Stokhuyzen R. *Acta Cryst. B*. **33**, (1977), 1088.
[Bra 77b] Brandon J.K., Brizard R.Y., Pearson W.B. et Tozer D.J.N. *Acta Cryst. B*. **33**, (1977), 527.
[Bra 79] Brandon J.K., Kim H.S. et Pearson W.B. *Acta Cryst. B*. **35**, (1979), 1937.
[Chu 58] Chubb W., Alfant S., Bauer A.A., Jablonowski E.J., Shober F. R. et Dickerson R.F. dans "Battelle Memorial Inst. Rep.", N°. BMI-1298, (1958), 103.
[Dem 00] Demange V., Wu J.S., Brien V., Machizaud F. et Dubois J.M. *Mat. Sci. Eng*. **294-296**, (2000), 79.
[Dem 01] Demange V., Anderegg J.W., Ghanbaja J., Machizaud F., Sordelet D.J., Besser M., Thiel P.A. et Dubois J.M. *Appl. Surf. Sci*. **173**, (2001), 327.
[Den 81] Den Broeder F.J.A., Van Tendeloo G., Amelinckx S., Hornstra J., DeRidder R., Van Landuyt J. et Van Daal J.J. *Phys. Stat. Solidi a*. **67**, (1981), 233.
[Don 91] Dong C. et Dubois J.M. *J. Mater. Sci*. **26**, (1991), 1647.
[Don 92] Dong C., Dubois J.M., Kang S.S. et Audier M. *Phil. Mag. B*. **65**, (1992), 107.
[Don 93] Dong C. et Dubois J.M. *J. Non-Cryst. Solids*. **159**, (1993), 107.
[Don 95] Dong C. *Scripta Metall. Mater*. **33**, (1995), 239.
[Don 96] Dong C. *Phil. Mag. A*. **73**, (1996), 1519.
[Dun 85] Dunlap R.A. et Dini K. *Can. J. Phys*. **63**, (1985), 1267.
[Eba 91] Ebalard S. et Spaepen F. *J. Mater. Res*. **6**, (1991), 1641.
[Ell 89] Ellner M., Braun J. et Predel B. *Z. Metallkd*. **80**, (1989), 374.
[Ell 92] Ellner M. et Mayer J. *Scripta Metall. Mater*. **26**, (1992), 501.
[Ere 80] Eremenko V.N., Natanzon Y.V. et Titov V.P. *Russ. Metall*. **6**, (1980), 193.
[Fra 58] Frank F.C. et Kasper J.S. *Acta Cryst*. **11**, (1958), 184.
[Ge 99] Ge S.P. et Kuo K.H. *J. Mater. Res*. **14**, (1999), 2799.
[Gho 91] Ghosh G. dans "Ternary Alloys", Vol. 4. Eds. Petzow G. et Effenberg G. Verlag Chemie, Weinheim, (1991), 324.

[Gri 86] Griger A., Stefaniay V. et Turmazuz T. *Z. Metallkd*. **77**, (1986), 30.
[Hel 98] Helander T. et Tolochko O. *J. Phase Equil*. **20**, (1999), 57.
[Ino 87] Inoue A., Kimura H. et Masumoto T. *J. Mater. Sci*. **22**, (1987), 1758.
[Joh 70] Johansson A. et Westman S. *Acta Chem. Scand*. **24**, (1970), 3471.
[Kal 69] Kallel A. *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*. **268B**, (1969), 455
[Kha 95] Khare V., Lalla N.P., Tiwari R.S. et Srivastava O.N. *J. Mater. Res*. **10**, (1995), 1905.
[Kis 91] Kisi E.H. et Browne J.D. *Acta Cryst. B*. **47**, (1991), 835.
[Kos 63] Koster W., Wachtel E. et Grube K. *Z. Metallkd*. **54**, (1963), 393.
[Law 89a] Lawther D.W., Dunlap R.A. et Srinivas V. *Can. J. Phys*. **67**, (1989), 463.
[Law 89b] Lawther D.W., Dunlap R.A., Lloyd D.J. et McHenry M.E. *J. Mat. Sci*. **24**, (1989), 3076.
[Li 95] Li X.Z., Dong C. et Dubois J.M. *J. Appl. Cryst*. **28**, (1995), 96.
[Li 97] Li X.Z., Huraga K et Yamamoto A. *Phil. Mag. A*. **76**, (1997), 657.
[Li 98] Li X.Z., Sui H.X., Kuo K.H., Sugiyama K. et Hiraga K. *J. Alloys Compounds*. **264**, (1998), L9.
[Lia 94] Liao X.Z. Travaux non-publiés, (1994).
[Lia 98] Liao X.Z., Sui H.X. et Kuo K.H. *Phil. Mag. A*. **78**, (1998), 143.
[Lid 94] Lidin S., Jacob M. et Larsson A.K. *Acta Cryst. C*. **50**, (1994), 340.
[Lil 86] Lilienfeld D.A., Nastasi M., Johnson H.H., Ast D.G. et Mayer J.W. *J. Mater. Res*. **1**, (1986), 237.
[Lin 68] Lindahl T., Pilotti A. et Westman S. *Acta Chem. Scand*. **22**, (1968), 748.
[Liu 92] Liu W. et Köster W. *Mater. Sci. Eng. A*. **54**, (1992), 193.
[Mah 00] Mahdouk K. et Gachon J.C. *J. Phase Equil*. **21**, (2000), 157.
[Man 89] Manaila R., Florescu V., Jianu A. et Radulescu O. *Phil. Mag. B*. **60**, (1989), 589.
[Mas 90] Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R. et Kacprzak L. dans "Binary Alloys Phase Diagrams". 2nd Ed. ASM Intal, Materials Park, OH, (1990).
[Mo 00a] Mo Z.M., Zhou H.Y. et Kuo K.H. *Acta Cryst. B*. **56**, (2000), 392.
[Mo 00b] Mo Z.M. et Kuo K.H. *Mat. Sci. Eng. A*. **294-296**, (2000), 242.
[Mur 98] Murray J.L. *J. Phase Equil*. **19**, (1998), 368.
[Pal 97] Palm M. *J. Alloys Compounds*. **252**, (1997), 192
[Pea 72] Pearson W.B., Brandon J.K., McMillan R.K. et Brizard R.Y. *Acta Cryst. A*. **28**, (1972), S596.
[Pra 51] Pratt J.N. et Raynor G.V. *J. Inst. Metals*. **80**, (1951), 449.
[Ohn 75] Ohnishi T., Nakatani Y. et Okabayashi K. *Bull. Univ. Osaka Prefect*. **24**, (1975), 183.
[Qi 99] Qi Y.H., Zhang Z.P., Hei Z.K. et Dong C. *J. Alloys Compounds*. **285**, (1999), 221.
[Ray 88] Raynor G.V. et Rivlin V.G. dans "Phase Equilibria dans Iron Ternary Alloys (Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 4)", Institute of Metals, London, (1988), 81.
[Rey 99] Reyes-Gasga J., Pita-Larranaga A., Valles-Gonzalez M.P. et Sanchez-Pascual A. *Thin Solid Films*. **355-356**, (1999), 506.
[Sau 87] Saunders N. et Rivlin V.G. *Z. Metallkd*. **78**, (1987), 795.
[Sch 88] Schurer P.J., Koopmans B. et Van Der Woude F. *Phys. Rev. B*. **37**, (1988), 507.
[Sel 92] Selke H., Vogg U. et Ryder P.L. *Phil. Mag. B*. **65**, (1992), 421.
[Sel 94] Selke H., Vogg U. et Ryder P.L. *Phys. Stat. Solidi a*. **141**, (1994), 31.

[Seo 99] Seo J.W., Schryvers D., Vermeulen W., Richard O. et Potapov P. *Phil. Mag. A*. **79**, (1999), 1279.
[Sho 89] Shoemaker C.B., Keszler D.A. et Shoemaker D.P. *Acta Cryst. B*. **45**, (1989), 13.
[Sin 94] Singh A. et Ranganathan S. *Mater. Sci. Eng. A*. **181-182**, (1994), 754.
[Sui 95] Sui H.X., Liao X.Z. et Kuo K.H. *Phil. Mag. Lett*. **71**, (1995), 139.
[Sui 97a] Sui H.X., Liao X.Z., Kuo K.H., Zou X et Hovmöller S. *Acta Cryst. B*. **53**, (1997), 587.
[Sui 97b] Sui H.X., Sun K. et Kuo K.H. *Phil. Mag. A*. **75**, (1997), 379.
[Sui 99] Sui H.X., Li X.Z. et Kuo K.H. *Phil. Mag. Lett*. **79**, (1999), 181.
[Sta 93] Stadnik Z.M., Müller F., Goldberg F., Rosenberg M. et Stroink G. *J. Non-Cryst. Solids*, **156-158**, (1993), 909
[Van 79] Van Sande M., Van Landuyt J. et Amelinckx S. *Phys. Stat. Solidi a*. **55**, (1979), 41.
[Van 81] Van Tendeloo G., Den Broeder F.J.A., Amelinckx A., DeRidder R., Van Landuyt J. et Van Daal J. *Phys. Stat. Solidi a*. **67**, (1981), 217.
[Van 88] Van Tendeloo G., Van Landuyt J., Amelinckx S. et Ranganathan S. *J. Microsc*. **149**, (1988), 1.
[Vil 95] Villars P., Prince A. et Okamoto H. "Handbook of Ternary alloy Phase Diagrams", Vol. 3, ASM International, (1995), 3105.
[Wen 92] Wen K.Y., Chen Y.L. et Kuo K.H. *Metall. Trans. A*. **23**, (1992), 2437.
[Wes 71] Westin L. et Edshammar L.E. *Acta Chem. Scand*. **25**, (1971), 1480.
[Zha 88] Zhang H., Wang D.H. et Kuo K.H. *Phys. Rev. B*. **37**, (1988), 6220.
[Zha 94] Zhang X.D. et Loretto M.H. *Phil. Mag. Lett*. **69**, (1994), 205.
[Zha 95] Zhang B., Li X.Z., Steurer W., Schneider J. et Frey F. *Phil. Mag. Lett*. **72**, (1995), 239.
[Zia 95] Ziani A., Michot G., Pianelli A., Redjiamia A., Zahra C.Y. et Zahra A.M. *J. Mat. Sci*. **30**, (1995), 2921.
[Zol 60] Zoller H. *Arch. Angew. Wiss. u. Techn*. **26**, (1960), 478.

Chapitre III.

Propriétés des alliages Al-Cr-Fe massifs

Chapitre III. Propriétés des alliages Al-Cr-Fe massifs

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons trois études indépendantes portant sur les propriétés des alliages Al-Cr-Fe massifs. La présence de chrome dans des composés intermétalliques est bien connue pour augmenter les propriétés de résistance à l'oxydation du matériau. Nous nous sommes donc intéressés au comportement des alliages Al-Cr-Fe face à divers traitements d'oxydation en caractérisant la surface des échantillons oxydés par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (section A). Par ailleurs, les propriétés optiques des alliages quasicristallins et approximants sont connues pour être différentes de celles des métaux qui les constituent. Nous avons étudié les propriétés optiques d'alliages Al-Cr-Fe par la mesure du facteur de réflexion optique et par l'analyse de Kramers-Krönig de celui-ci. C'est l'objet de la deuxième partie de ce chapitre (section B).

Enfin, les propriétés de mouillage (angle de contact de l'eau sur la surface) de nos alliages sont exposées dans la section C.

III.A. Etude de l'oxydation par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'étude de l'oxydation d'alliages massifs du système Al-Cr-Fe a été réalisée entièrement au Ames Laboratory (Iowa, Etats-Unis) au sein de l'équipe dirigée par Patricia A. Thiel dans le cadre du PICS N° 545.

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est présentée en annexe I.

III.A.1. Oxydation à basses températures

III.A.1.a. Procédure expérimentale

III.A.1.a.i. Préparation des échantillons

Nous avons étudié quatre échantillons du système Al-Cr-Fe élaborés à la sole froide, nommés A, B, C et D (tableau I). Chacun de ces alliages a été placé dans une ampoule de quartz, dans un support en alumine pour empêcher la diffusion du silicium du quartz dans l'échantillon. Chaque ampoule reliée à un groupe de pompage secondaire a été scellée au chalumeau, puis placée dans un four pendant plusieurs heures à haute température. La température du four est ensuite progressivement atténuée jusqu'à température ambiante. Après ce traitement thermique, les images en électrons absorbés de chacun des échantillons caractérisé à la microsonde de Castaing ne présentent pas de contraste et les compositions obtenues par positionnement de la sonde sont uniformes sur l'ensemble de chaque surface étudiée. Ainsi, le traitement thermique homogénéise l'alliage à une échelle égale ou inférieure au micromètre. La

caractérisation de chaque échantillon par MET montre cependant que plusieurs phases approximantes y sont présentes.

Le tableau I donne la composition et le traitement thermique de chaque alliage ainsi que les diverses phases présentes.

Alliage	Composition nominale	Phases contenues dans l'échantillon	Température de recuit	Durée du recuit
A	$Al_{77.5}Cr_{16.5}Fe_6$	O_1-Al-Cr-Fe O-Al-Cr-Fe γ_2-Al-Cr-Fe	1000°C	28H
B	$Al_{72.5}Cr_{19.5}Fe_8$	O_1-Al-Cr-Fe O_2-Al-Cr-Fe γ_2-Al-Cr-Fe	1000°C	20H
C	$Al_{72.5}Cr_{21.5}Fe_6$	O_1-Al-Cr-Fe O_2-Al-Cr-Fe	1000°C	28H
D	$Al_{67.6}Cr_{23.3}Fe_{9.1}$	γ_2-Al-Cr-Fe	1050°C	24H

Tableau I. *Composition et traitements thermiques des quatre alliages étudiés par XPS.*

Afin de comparer le comportement de l'aluminium allié à celui de l'aluminium métallique pur, un échantillon d'Al pur a également été caractérisé après avoir subi les mêmes traitements d'oxydation que les alliages Al-Cr-Fe.

Les surfaces des échantillons ont été polies jusqu'à la pâte diamant de granulométrie 0.5 µm puis rincées à l'éthanol avant l'analyse XPS.

III.A.1.a.ii. Conditions d'oxydation

La marque commerciale de l'instrument d'XPS est un Physical Electronics 5500 couplé à un système de lentille Omni Focus III et à un logiciel PHI-Access. L'échelle d'énergie XPS a été calibrée sur les pics Au $4f_{7/2}$ (à 84.0 eV) et Cu $2p_{3/2}$ (à 932.6 eV). L'échantillon est maintenu mécaniquement sur un support en molybdène et placé dans la chambre d'analyse XPS. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple de type K. La pression à l'intérieur de la chambre est de l'ordre de $3\ 10^{-10}$ Torr ($\approx 4\ 10^{-10}$ mbar). La source de rayon X provient d'une radiation monochromatique Al K_α et l'angle de collection des électrons est fixé à 45°. La largeur à mi-hauteur de la Gaussienne instrumentale (GFWHM), qui caractérise la résolution, est égale à 0.65 eV pour une source Al.

La première étape de l'analyse consiste à nettoyer la surface de l'échantillon par un bombardement d'ions Ar+ pendant 15 à 20 minutes, suivi d'un recuit à 600°C pour régénérer la surface. L'oxygène qui apparaît en surface après chaque cycle provient probablement de l'oxygène en volume dans l'échantillon. Il a donc été nécessaire d'éliminer cet oxygène pour obtenir une mesure significative de l'effet de l'oxydation sur la surface. Plusieurs cycles de bombardement/recuit ont été effectués pour ne plus avoir d'oxygène à la surface et celle-ci a été considérée dénuée d'oxygène dès lors que

le signal de ce dernier était très faible. Ce traitement de bombardement/recuit a précédé chaque expérience d'oxydation.

Chaque échantillon est exposé à quatre conditions d'oxydation. La première consiste en l'envoi d'oxygène gazeux dans la chambre d'analyse, via un doseur directionnel, à température ambiante. Durant l'exposition à l'oxygène, la pression monte à environ 3 10^{-8} Torr (≈ 4 10^{-8} mbar). L'exposition est maintenue jusqu'à ce que le pic XPS d'oxyde d'aluminium se stabilise, signifiant une saturation en oxygène de la surface dans ces conditions. Ceci se produit typiquement après une quarantaine de minutes. Le deuxième type d'environnement oxydant est identique au précédent mais la température à l'intérieur de la chambre est de 450°C (dans ce cas, le temps d'exposition à l'oxygène est typiquement de 30 minutes). La troisième condition d'oxydation est une exposition de l'échantillon à l'air hors de la chambre, en présence d'un dessiccateur contenant des cristaux de $CaSO_4$ dans le but de s'affranchir des différences de taux d'humidité de l'air ambiant d'une analyse à l'autre. Le temps d'exposition est de 24 heures pour un taux d'humidité relative d'environ 6 %. La dernière condition d'oxydation est une immersion de l'échantillon étudié dans de l'eau pure pendant 15 heures. Ces quatre environnements sont résumés dans le tableau II.

1	Oxygène gazeux dans la chambre d'analyse	Température ambiante	40 min
2	Oxygène gazeux dans la chambre d'analyse	450°C	30 min
3	Air (taux d'humidité 6%)	Température ambiante	24 H
4	Eau pure	Température ambiante	15 H

***Tableau II**. Conditions d'oxydation.*

Après chaque traitement d'oxydation, nous avons enregistré les pics XPS (forme, position et intensité) pour les trois éléments de l'alliage et pour l'oxygène. Cette même procédure a été répétée deux fois pour certains échantillons dans le but de vérifier la reproductibilité des résultats.

III.A.1.b. Résultats expérimentaux

III.A.1.b.i. Forme et position des pics de photoémission

Le comportement des alliages A, B et C vis-à-vis de l'oxydation étant similaire, nous ne montrons par conséquent que les résultats concernant l'alliage A (figure 1). Les figures 2 et 3 rassemblent les résultats concernant l'alliage D et l'aluminium pur respectivement. Dans chaque figure, les spectres de photoémission de la première ligne sont relatifs à l'échantillon bombardé ioniquement et recuit (état non-oxydé). Les deux lignes suivantes représentent les pics XPS après saturation de l'échantillon en oxygène dans la chambre d'analyse à température ambiante et à 450°C respectivement. La ligne suivante montre les spectres de photoémission après exposition à l'air pendant 24

heures tandis que la dernière ligne présente les spectres après immersion dans l'eau pendant 15 heures.

Le pic de Al 2p (les contributions $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ ne sont pas résolues) du métal pur apparaît à 73.0 eV (figure 3a), il en est de même pour tous les alliages non-oxydés (figures 1a et 2a). Les effets des différents environnements d'oxydation peuvent être observés sur les figures 1, 2 et 3. Un deuxième pic apparaît aux environs de 75 eV (figures 1b, 2b et 3b) qui devient de plus en plus important lorsque le degré d'oxydation augmente (figures 1b-e, 2b-e, 3b-e). Ce pic correspond à l'oxyde d'aluminium attendu à 73.7-74.1 eV pour diverses formes de Al_2O_3 et à 74.2-74.3 eV pour les hydroxydes [Mou 92].

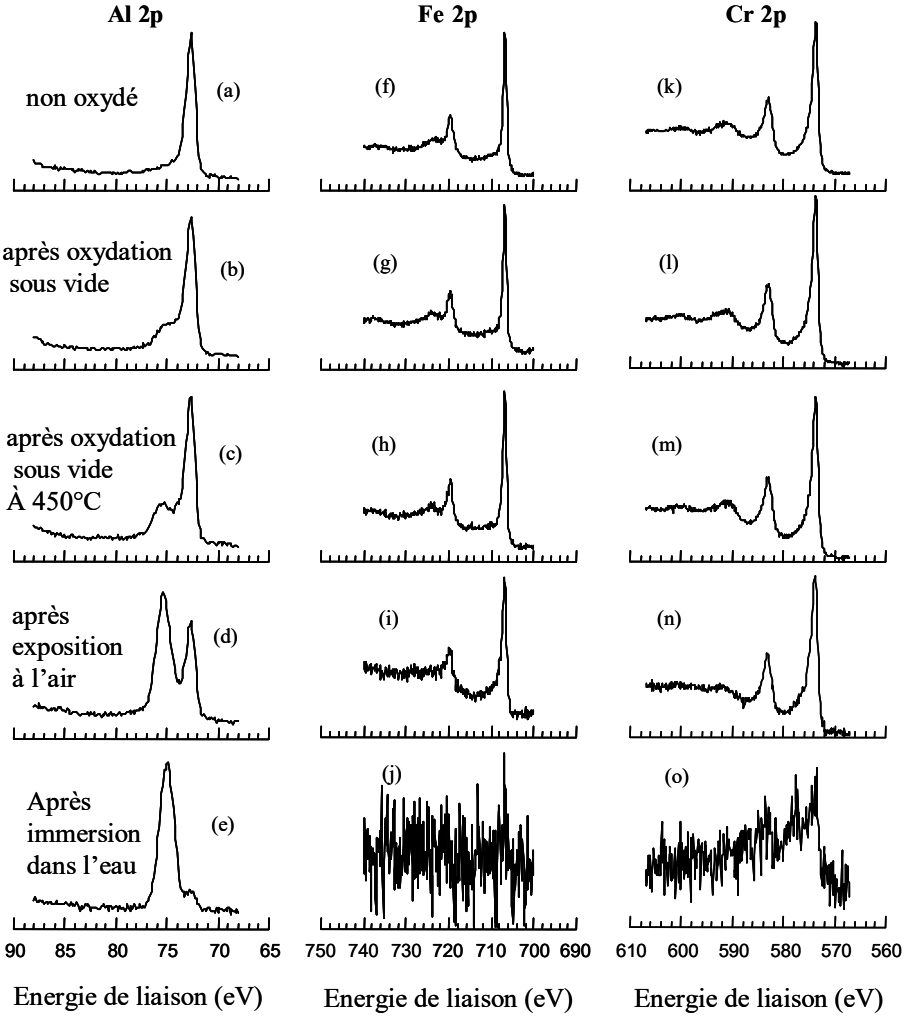


***Figure 1**. Spectres de photoémission des éléments Al, Fe et Cr dans l'alliage A après différentes conditions d'oxydation.*

Les positions des deux pics Fe 2p métallique sont données dans la littérature comme étant à 707 et 720 eV pour les contributions $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ respectivement [Bri]. Pour Fe_2O_3, ces pics sont donnés à 710.9 et 724.5 eV [Bri]. Pour tous nos échantillons, les énergies relevées correspondantes sont inférieures de 0.5 à 0.7 eV à celles de la littérature. L'intensité relative des deux pics reste presque inchangée entre l'état non-

oxydé (figures 1f et 2f) et les états oxydés après saturation en oxygène dans la chambre XPS (figures 1g-h et 2g-h). Les figures 1i et 2i montrent une atténuation de l'épaulement du 1er pic dû aux plasmons à 724 eV. Entre les figures i et j, un changement important apparaît : les pics Fe 2p disparaissent après immersion de l'échantillon dans l'eau pure.

Les positions des deux pics Cr 2p (contributions $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$) sont données à 586.7 et 574.4 eV respectivement [Bri]. Pour l'oxyde de chrome, les pics se trouvent à 576.9 et 586.7 eV. Pour tous nos échantillons, les pics enregistrés sont déplacés vers les basses énergies de 0.7-0.9 eV par rapport aux valeurs de la littérature. Comme pour le fer, les intensités relatives des deux pics de Cr 2p restent presque inchangées dans le cas des trois premiers environnements (figures 1k-m et 2k-m). Sur les figures 1n et 2n, on observe également une atténuation de l'épaulement à 592 eV dû aux plasmons. Sur les figures 1o et 2o, les pics de chrome métallique sont très atténués et les contributions du chrome oxydé sont également visibles à 579 et 589 eV.

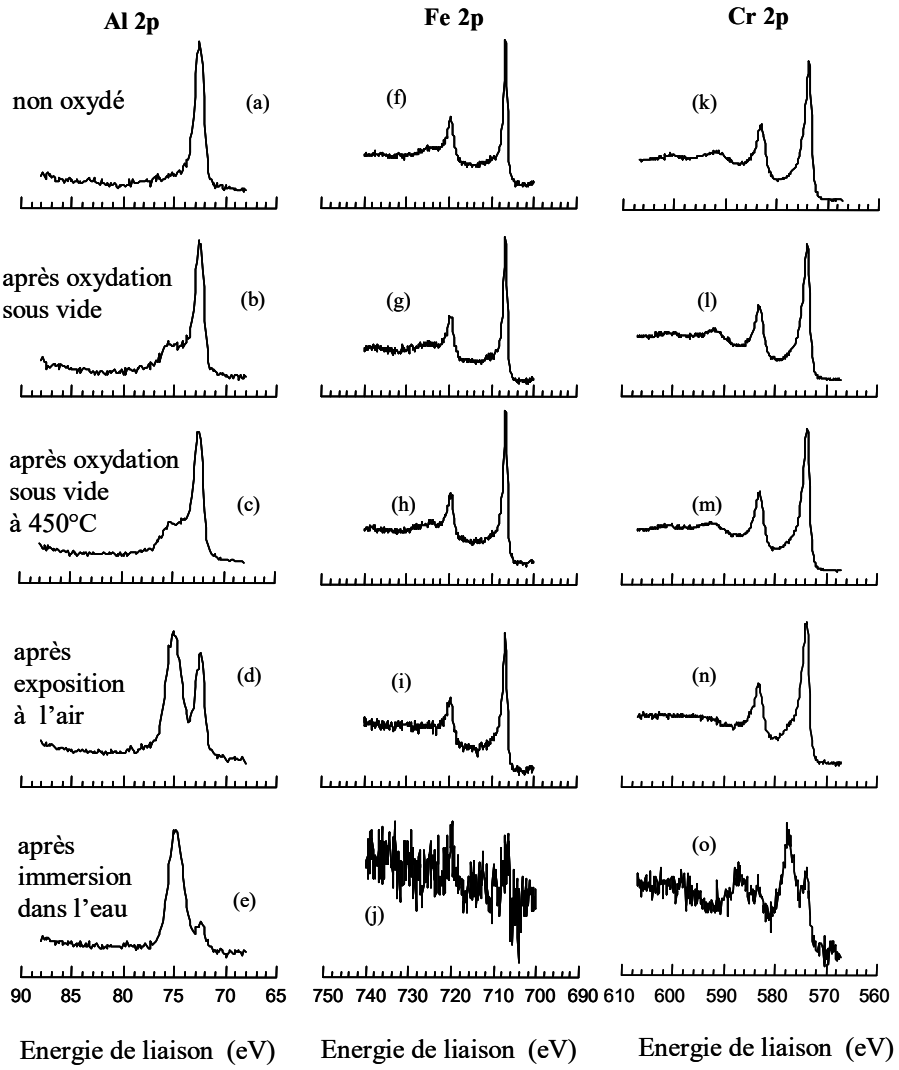


Figure 2*. Spectres de photoémission des éléments Al, Fe et Cr dans l'alliage D après différentes conditions d'oxydation.*

Pour l'alliage D, le pic de l'aluminium oxydé apparaît plus faible que pour les trois autres alliages et l'aluminium pur tandis que le pic de l'aluminium métallique est légèrement plus visible que pour les alliages A, B et C. Cela indique que la couche d'oxyde d'aluminium surfacique est plus épaisse pour les alliages A, B et C que pour l'alliage D et donc qu'elle masque de plus en plus la contribution du volume au fur et à mesure que les conditions d'oxydation deviennent sévères pour ces trois alliages. A noter que pour l'alliage D, l'intensité des pics d'oxyde de chrome après immersion dans l'eau est plus importante que pour les autres alliages.

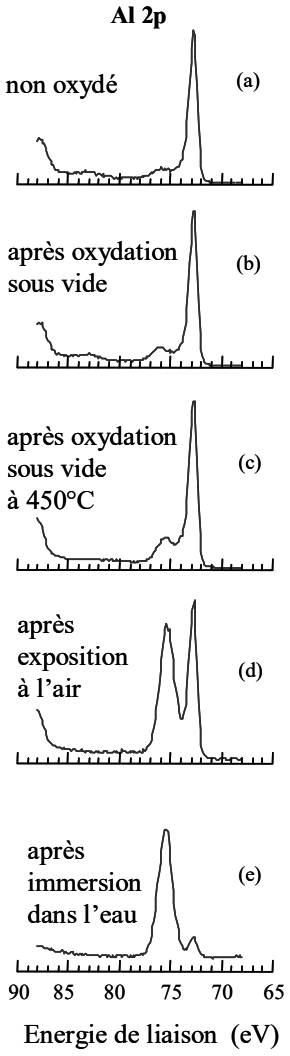


***Figure 3**. Spectres de photoémission de l'élément Al dans l'aluminium pur après différentes conditions d'oxydation.*

III.A.1.b.ii. Epaisseur de la couche d'oxyde

Strohmeier a proposé une relation qui permet de calculer l'épaisseur de la couche d'oxyde sur de l'aluminium pur ou sur un alliage d'aluminium en utilisant l'aire

des pics de photoémission [Str 90]. Pour cela, il est nécessaire de supposer que la couche d'oxyde d'aluminium est uniforme bien qu'elle soit en réalité composée d'oxydes et d'hydroxydes divers et habituellement recouverte d'une fine couche de contamination carbonée qui peut atténuer les signaux photoémis de l'oxyde et du volume de l'échantillon de manière incontrôlable.

Enfin, dans le cas de l'oxydation par immersion dans l'eau, les données montrent que l'aluminium n'est pas le seul élément oxydé puisque le chrome l'est aussi. Dans ce cas, les valeurs d'épaisseurs d'oxyde ne sont donc pas rigoureusement exactes, mais donnent seulement une indication des comportements.

La relation de Strohmeier est la suivante :

$$d = \lambda_o \sin\theta \ln\left(\frac{N_m}{N_o}\frac{\lambda_m}{\lambda_o}\frac{I_o}{I_m} + 1\right) \qquad (1)$$

où d est l'épaisseur en Å de la couche d'oxyde, θ l'angle de collection des électrons, I_m et I_o les aires des pics de photoémission du métal et de l'oxyde respectivement, N_m et N_o les densités atomiques de l'aluminium dans l'alliage et dans l'oxyde, λ_m et λ_o les libres parcours moyens en Å des photoélectrons Al 2p métalliques et oxydés. Ces deux dernières valeurs ont été estimées à 25.8 et 28.1 Å respectivement par Tanuma *et al.* [Tan 88].

La valeur N_o pour l'oxyde est celle de γ-Al_2O_3, c'est-à-dire 0.043 $at_{Al}./Å^3$ [Str 90]. La valeur N_m est calculée à partir de la composition de l'alliage étudié. Les densités atomiques des phases i-Al-Cu-Fe, ω-Al-Cu-Fe, λ-Al-Cu-Fe et O_1-Al-Cu-Cr-Fe sont respectivement 0.064, 0.0694, 0.0677 et 0.0699 at./$Å^3$ [Don 94]. Nous avons choisi pour nos alliages Al-Cr-Fe la valeur ρ = 0.068 at./$Å^3$. Nous avons par ailleurs estimé l'erreur sur la valeur de l'épaisseur d introduite par l'utilisation de différentes valeurs de ρ. Cette erreur est inférieure à ± 1 Å. La valeur de N_m est obtenue en utilisant la relation suivante :

$$N_m = \frac{\rho P_{Al}}{100} = \frac{0.068 P_{Al}}{100} \qquad (2)$$

où P_{Al} est le pourcentage atomique d'aluminium de l'alliage. Finalement, les valeurs de N_m pour les alliages A, B, C et D sont respectivement égales à 0.0527, 0.0493, 0.0493 et 0.0459 $at_{Al}./Å^3$.

Pour obtenir les aires I_m et I_0 des pics de photoémission, nous avons utilisé le logiciel "fit XPS" qui utilise la relation de Doniach et Sunjic présentée ci-dessous. Lorsqu'un électron de cœur est soudainement éliminé d'un atome dans un solide métallique, plusieurs processus d'excitation prennent place. L'un d'eux est la réponse d'écrantage des électrons de valence à la création d'un trou de cœur. Ceux-ci perdent de l'énergie pour masquer la charge positive, et ce phénomène qui se manifeste par une

asymétrie du pic de photoémission du coté des basses énergies se décrit en utilisant une loi en puissance du type :

$$f(E) = \frac{1}{E^{1-\alpha}} \qquad (3)$$

où E est l'énergie de liaison et α le paramètre d'asymétrie ou indice de singularité [Wer 85]. La méthode proposée par Doniach et Sunjic pour simuler les pics de photoémission [Don 70] s'appuie sur la combinaison de la relation (3) et d'une formulation qui rend compte des effets du temps de vie d'un état trou. Le résultat est la convolution de l'équation (3) avec une Lorentzienne :

$$Y(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha)}{((E-E_0)^2+\gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \cos\left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha)\arctan\left(\frac{E-E_0}{\gamma}\right)\right] \qquad (4)$$

où Y(E) est l'intensité du pic, E_0 l'énergie de liaison de l'élément analysé, $\Gamma(x)$ la fonction mathématique gamma et γ la mi-largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne (LHWHM) appelée également largeur de temps de vie du phototrou. La convolution de l'enveloppe de Doniach-Sunjic avec la réponse instrumentale de type Gaussien de l'appareillage permet de simuler tous les pics de photoémission et de déterminer leurs paramètres respectifs, lesquels sont la position, la hauteur, l'aire ainsi que les paramètres α et γ.

Le bruit de fond du spectre dû aux électrons secondaires est simulé par une loi polynomiale du troisième ordre en même temps que le spectre.

Le paramètre α est déterminé à partir du pic de photoémission de l'aluminium de l'échantillon à l'état non-oxydé. Ce paramètre est ensuite fixé à cette valeur pour chaque signal Al 2p métallique quel que soit l'état d'oxydation de l'échantillon considéré. L'effet d'écrantage est d'autant plus important que le nombre d'électrons de valence de l'échantillon est grand. Une faible valeur de α indique par conséquent une densité d'états au niveau de Fermi E_F peu élevée.

Dans le cas d'alliages quasicristallins ou approximants, ce paramètre α peut être considéré comme un indicateur de la profondeur du pseudo-gap au niveau de Fermi [Jen 96] si les états considérés se trouvent au niveau de Fermi. D'autre part, la valeur de α en ce qui concerne le pic Al 2p de l'oxyde d'aluminium est systématiquement fixé à 0 puisque ce composé n'est pas conducteur.

La figure 4 donne un exemple de simulation des pics de photoémission Al $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ à l'aide du logiciel "fit XPS".

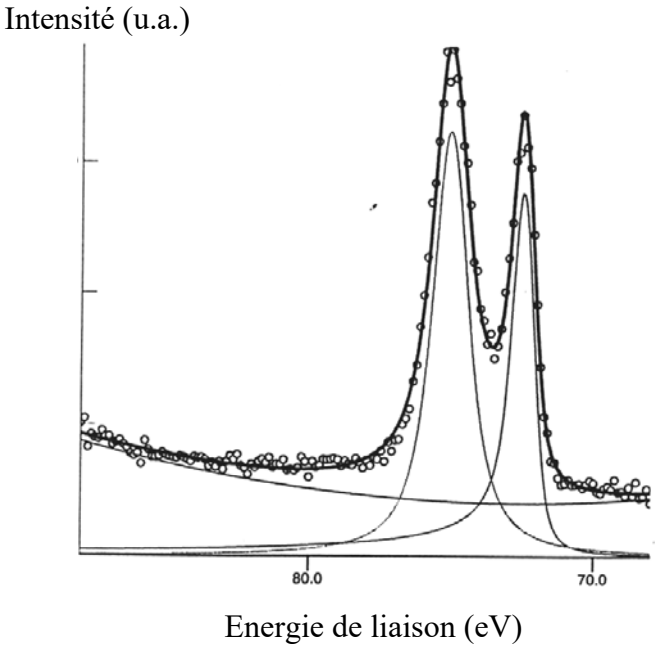


***Figure 4**. Exemple de simulation des pics de photoémission Al $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ à l'aide du logiciel "fit XPS". (cercles : points expérimentaux, traits pleins : simulation).*

Les épaisseurs de la couche d'oxyde d'aluminium calculées par la méthode de Strohmeier sont présentées dans le tableau III pour les divers types d'environnement oxydant.

Les épaisseurs de la couche d'oxyde augmentent avec le degré de sévérité de l'oxydation comme cela est attendu. Peu de différences entre les échantillons sont observables concernant les deux premières conditions d'oxydation. En revanche, l'alliage A présente une couche d'oxyde plus importante que les autres alliages après exposition à l'air.

Les différences deviennent plus prononcées après immersion dans l'eau. L'alliage A possède à nouveau la couche d'oxyde la plus épaisse (78 Å) tandis que l'alliage D est caractérisé par la couche d'oxyde la plus fine (49 Å). Cette épaisseur de 49 Å est très faible au regard de la sévérité de l'oxydation et très inférieure à la valeur estimée pour l'aluminium pur dans les mêmes conditions.

Les valeurs de α sont similaires (environ 0.17) pour chaque échantillon et ne permettent pas de différencier leurs structures électroniques via ce paramètre comme cela est possible à partir des pics Mn 2p de la phase icosaédrique i-Al-Pd-Mn [Fou 00].

Echantillon	Epaisseur de la couche d'oxyde d'aluminium (Å)
Alliage A	
Après oxydation sous vide	6 ± 0.5
Après oxydation sous vide à 450°C	8.9
Après exposition à l'air	29
Après immersion dans l'eau	78 ± 6
Alliage B	
Après oxydation sous vide	6.5 ± 0.1
Après oxydation sous vide à 450°C	8.2
Après exposition à l'air	22
Après immersion dans l'eau	61 ± 4
Alliage C	
Après oxydation sous vide	4.4 ± 2
Après oxydation sous vide à 450°C	7.3
Après exposition à l'air	19
Après immersion dans l'eau	69 ± 1
Alliage D	
Après oxydation sous vide	4.1 ± 3
Après oxydation sous vide à 450°C	7.6
Après exposition à l'air	23
Après immersion dans l'eau	49 ± 2
Al pur	
Après oxydation sous vide	4.4
Après exposition à l'air	20.8
Après immersion dans l'eau	70.1

***Tableau III**. Epaisseurs de la couche d'oxyde d'aluminium calculées en utilisant la relation (1).*

III.A.1.b.iii. Composition de surface

Le logiciel PHI-Access utilisé permet d'estimer la composition de surface des 100 premiers angströms de l'échantillon analysé d'après la forme des pics de photoémission. Le tableau IV présente les pourcentages atomiques de chaque élément,

en prenant en compte uniquement les éléments métalliques Al, Cr et Fe et en ignorant donc les éléments carbonés et/ou l'oxygène.

	Composition (at. %)		
Echantillon	Al	Cr	Fe
Alliage A ($Al_{77.5}Cr_{16.5}Fe_6$)			
Etat non-oxydé	74 ± 0.5	16 ± 0.8	10.35 ± 0.05
Après oxydation sous vide	76.9	13.8	9.3
Après oxydation sous vide à 450°C	79.8	11.8	8.4
Après exposition à l'air	87.3	9.2	3.5
Après immersion dans l'eau	94.6	4.8	0.6
Alliage B ($Al_{72.5}Cr_{19.5}Fe_8$)			
Etat non-oxydé	72.35 ± 0.15	15.35 ± 0.15	12.05 ± 0.05
Après oxydation sous vide	75.5 ± 0.5	13.8 ± 0.2	10.75 ± 0.75
Après oxydation sous vide à 450°C	78.6	11.9	9.6
Après exposition à l'air	88	7.4	4.6
Après immersion dans l'eau	93.5	6.4	0.1 ± 0.1
Alliage C ($Al_{72.5}Cr_{21.5}Fe_6$)			
Etat non-oxydé	73.16 ± 0.84	16.43 ± 0.43	10.5 ± 0.5
Après oxydation sous vide	78.4 ± 0.6	13.24 ± 0.26	8.4 ± 0.2
Après oxydation sous vide à 450°C	78.9	12.1	9.9
Après exposition à l'air	87.4	7.6	5
Après immersion dans l'eau	92.5 ± 2.5	9.8 ± 5.2	0.75 ± 0.75
Alliage D ($Al_{67.6}Cr_{23.3}Fe_{9.1}$)			
Etat non-oxydé	66.05 ± 1.05	19.9 ± 1.5	12
Après oxydation sous vide	70.46 ± 2.46	19.6 ± 1.4	9.5 ± 1
Après oxydation sous vide à 450°C	71.4	18.5	10.1
Après exposition à l'air	82.9	11.6	5.5
Après immersion dans l'eau	88 ± 2	10	1 ± 1

***Tableau IV**. Composition en surface des échantillons, l'épaisseur concernée est de l'ordre de 100 Å.*

La composition de surface des échantillons à l'état non-oxydé apparaît systématiquement enrichie en fer par rapport à la composition nominale donnée dans le tableau I mais la quantité d'aluminium est en revanche en accord avec la valeur attendue

pour cet élément (les concentrations XPS ont été obtenues sans calibration spécifique des facteurs de sensibilité pour cette classe d'alliages, et par conséquent l'accord ou le désaccord entre les valeurs concernant le volume et celles concernant la surface peut-être fortuit. Ces données doivent être considérées uniquement comme des indications de variations de la concentration).

Lorsque la sévérité des conditions d'oxydation s'accroît, les surfaces deviennent plus riches en aluminium tandis qu'elles s'appauvrissent parallèlement en chrome et en fer. Plus particulièrement, après immersion dans l'eau, la quantité de fer devient presque nulle.

L'alliage le moins enrichi en aluminium est l'alliage D qui est précisément celui qui possède la couche d'oxyde la moins épaisse (tableau III). Cet enrichissement plus ou moins important en aluminium renseigne sur la tendance plus ou moins grande des alliages à former une couche d'oxyde en surface.

III.A.2. Oxydation à haute température

III.A.2.a. Conditions d'oxydation

Une deuxième étude a également été menée afin d'observer le comportement des alliages sous des conditions sévères d'oxydation à hautes températures.

Les échantillons A, B et D ont été soumis à un flux d'oxygène dans un four à 1040°C pendant 119 heures lors de la première expérience et à 1080°C durant 143 heures pour la seconde. (La température de fusion des alliages, déterminée par ATD est d'environ 1085°C excepté pour l'alliage D pour lequel cette température est de 1235°C).

Les alliages ayant été placés dans le four ensembles, nous avons donc été limité par le point de fusion des alliages A et B. Au cours de l'expérience, les alliages ont été fréquemment sortis du four pour les peser afin de suivre l'évolution de leurs masses au cours de l'oxydation puis replacés pour poursuivre le traitement à haute température sous oxygène.

Les figures 5a et 5b représentent le gain de masse relatif $\Delta m/m$ de chaque échantillon en fonction du temps d'exposition à l'oxygène à 1040°C et à 1080°C respectivement. Les temps d'exposition finaux choisis l'ont été parce que l'oxydation, en terme de gain de masse, semblait achevée après 119 H à 1040°C et 143 H à 1080°C. Pour l'échantillon D, après 90 heures à 1080°C, la courbe décroît fortement et les valeurs de $\Delta m/m$ deviennent même négatives, indiquant que l'échantillon perd vraisemblablement une partie de sa couche d'oxyde. L'oxyde de chrome Cr_2O_3 est volatil au dessus de 1000°C, particulièrement sous des vitesses de flux gazeux particulièrement élevées [Hag 63, Wal 76]. Ce phénomène est probablement à l'origine de la perte de masse de nos échantillons.

Les échantillons ainsi oxydés sont ensuite placés dans la chambre XPS et analysés en l'état.

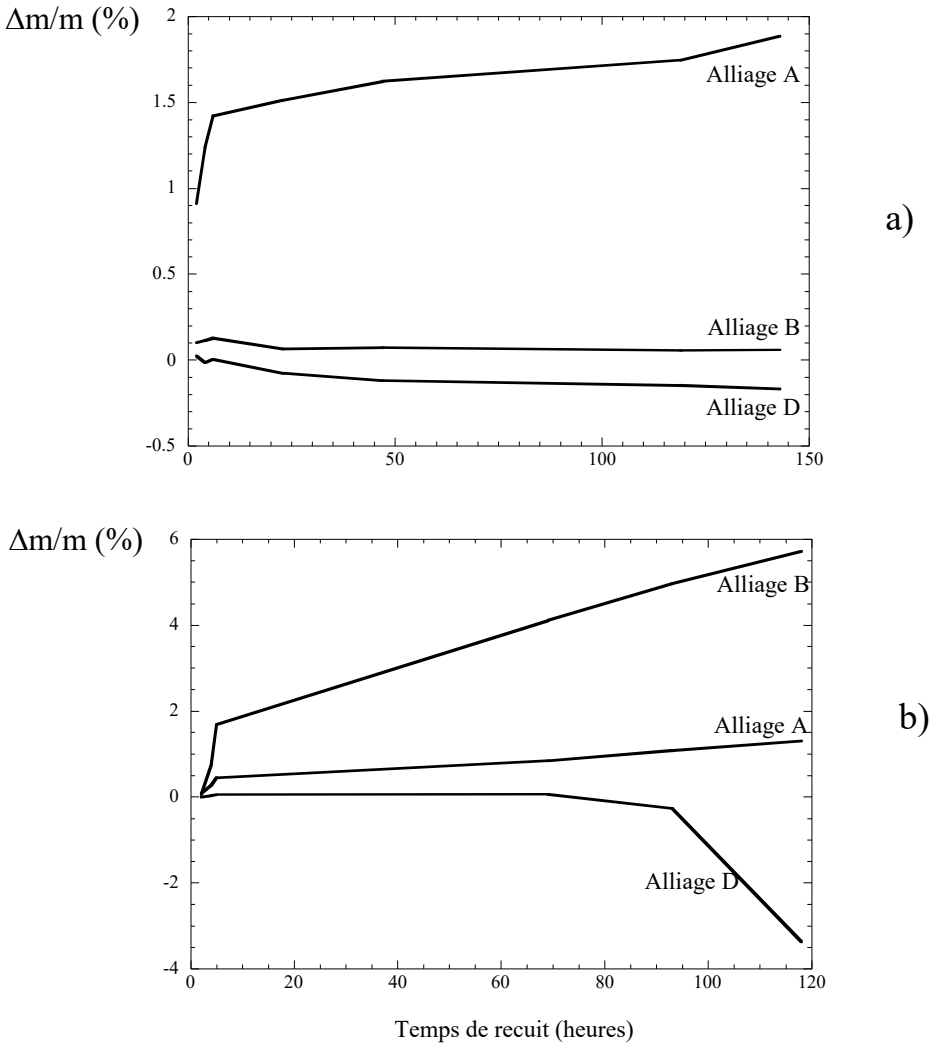


Figure 5*. Gain de masse relatif des alliages A, B et D en fonction du temps d'exposition à l'oxygène à 1040°C (a) et à 1080°C (b).*

III.A.2.b. Résultats expérimentaux

La figure 6 montre les spectres de photoémission des alliages A, B et D dans le cas de l'oxydation à 1040°C.

Ce traitement d'oxydation conduit à une transformation quasi-totale de l'aluminium de la surface en oxyde d'aluminium comme le montre la forme du signal des électrons Al 2p, à l'exception de l'alliage D pour lequel subsiste un petit pic d'aluminium métallique.

Le spectre du fer de l'alliage A est très bruité (car l'échelle en ordonnées est très agrandie) et il est impossible de discerner les pics de photoémission de cet élément.

Pour l'alliage B, il est possible d'observer grossièrement le signal de Fe $2p_{3/2}$ à environ 707 eV. Par contre, pour l'alliage D, les pics du fer sont clairement visibles et bien différenciés.

Concernant le spectre du chrome, le signal de l'alliage A n'est que bruit de fond. Nous pouvons observer assez clairement les pics du chrome dans le spectre de l'alliage B et encore plus nettement pour l'alliage D. Il est également possible de déceler les pics d'oxyde de chrome particulièrement pour l'alliage B à 579 et 589 eV.

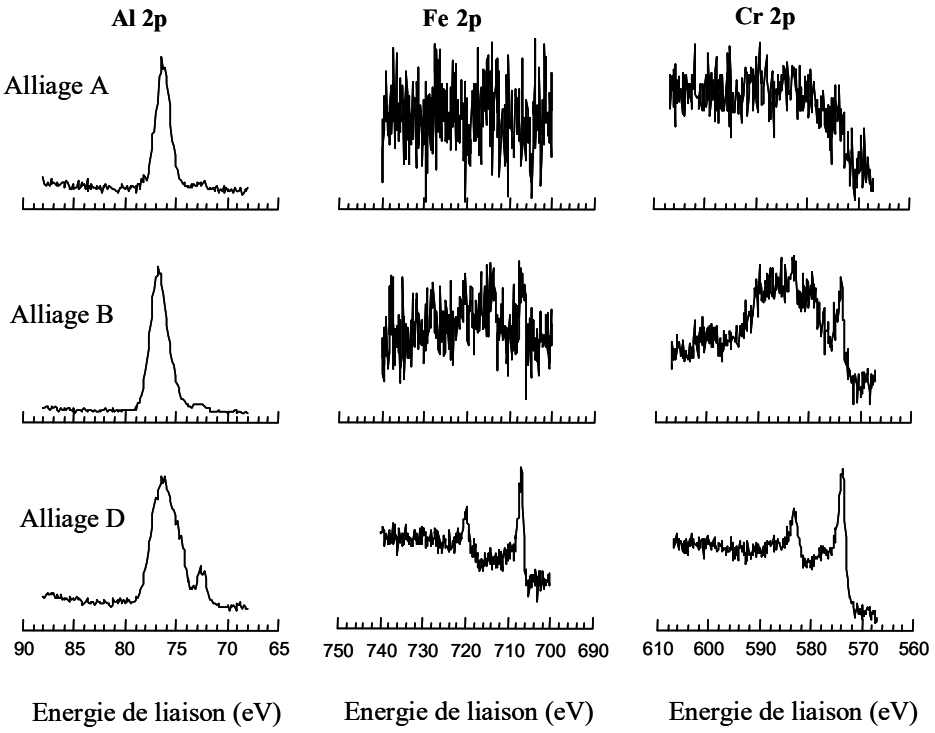


***Figure 6**. Spectres de photoémission pour les alliages A, B et D chauffés sous un flux d'oxygène à 1040°C.*

Dans le cas de l'oxydation conduite à 1080°C (figure 7), les spectres de photoémission Al 2p des deux premiers échantillons présentent uniquement le pic de l'oxyde dans le spectre de l'aluminium. Les pics de fer sont encore visibles tandis que les spectres du chrome sont très bruités.

Pour l'alliage D, le pic d'aluminium métallique est toujours détectable, les pics de fer métallique et de chrome métallique sont également discernables ainsi que ceux du chrome oxydé. Nous observons donc à nouveau ici que l'alliage D est moins oxydé que les autres échantillons.

Le décalage en position des pics de photoémission des alliages A et B (figure 7) est dû à la forte épaisseur d'oxyde isolante : le substrat isolé électriquement entraîne une non-stabilisation du monochromateur qui a pour conséquence un écart (le même pour tous les pics d'un même échantillon) dans les valeurs des énergies de liaison.

L'épaisseur d'oxyde d'aluminium a été estimée à partir de ces expériences en utilisant la relation de Strohmeier (tableau V). Dans le cas des expériences à 1080°C, seul l'alliage D présente un spectre approprié pour ce calcul.

	Epaisseurs d'oxyde (Å)		
	Alliage A	Alliage B	Alliage D
Oxydation à 1040°C	69.5	61.6	54.5
Oxydation à 1080°C	X	X	60.4

***Tableau V**. Epaisseurs de la couche d'oxyde d'aluminium après oxydation à 1040°C pendant 119 H et à 1080°C pendant 143 H sous flux d'oxygène.*

Il apparaît que la couche d'oxyde d'aluminium de l'alliage D est plus mince que celle des autres alliages.

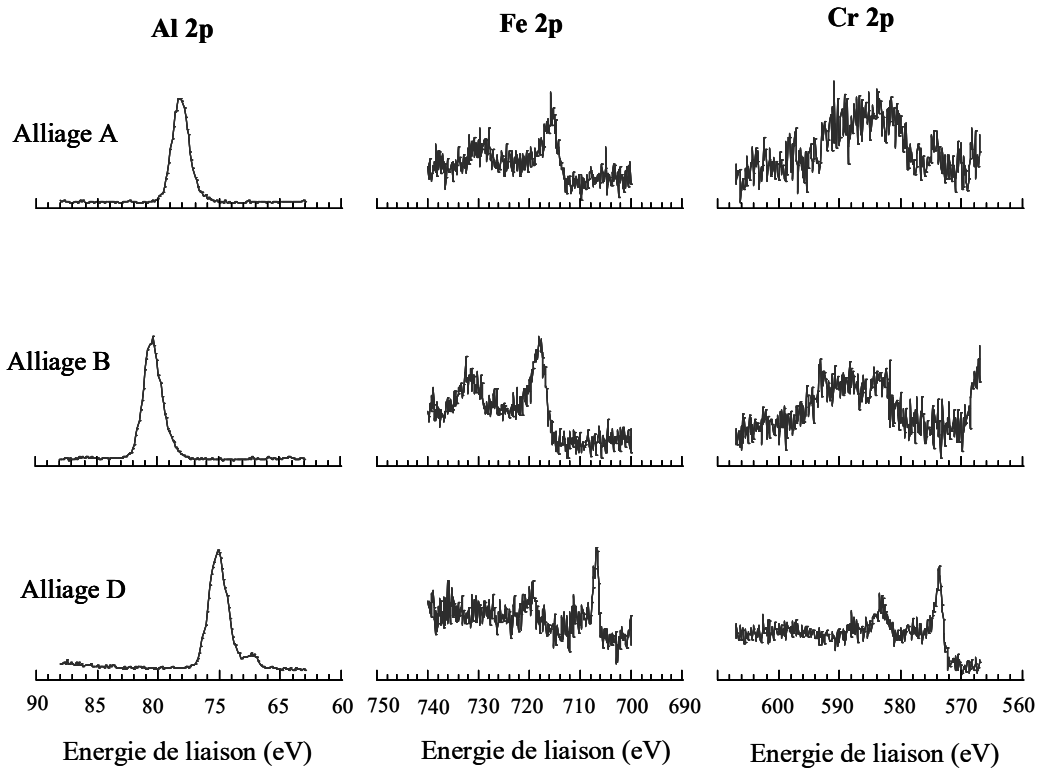


***Figure 7**. Spectres de photoémission pour les alliages A, B et D chauffés sous un flux d'oxygène à 1080°C.*

III.A.3. Discussion

Il semble particulièrement important de commenter le comportement de nos alliages face à une plus ou moins grande sévérité de l'environnement oxydant.

L'immersion dans l'eau à température ambiante semble être le milieu le plus agressif. C'est dans ce milieu que l'oxydation du chrome se produit le plus clairement, que les couches d'oxydes sont les plus épaisses et que la ségrégation d'aluminium en surface est la plus importante. L'oxydation sous flux d'oxygène à hautes températures apparaît également sévère au moins du fait des fortes épaisseurs d'oxyde observées.

Dans un premier temps, cette étude a montré que les alliages Al-Cr-Fe ont un comportement très similaire à celui d'autres quasicristaux et approximants de base aluminium, tels que Al-Cu-Fe, Al-Pd-Mn et Al-Cu-Fe-Cr [Cha 96, Jan 96, Pin 97, Pin 99]. En effet, pour tous ces alliages soumis à oxydation, la surface s'enrichit en aluminium au dépend des autres constituants. L'aluminium apparaît également être le seul constituant qui s'oxyde sous vide et sous air à température ambiante. Ces deux observations résultent de la formation préférentielle d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde d'aluminium en surface.

Lorsque l'agressivité du milieu oxydant augmente, l'enrichissement de la surface en aluminium devient plus prononcé, et simultanément un appauvrissement en surface des éléments Cr et Fe pour les alliages Al-Cr-Fe et des éléments Cu et Fe pour les alliages Al-Cu-Fe est observé. S'il apparaît que dans les alliages Al-Cu-Fe exempts de Cr, les composants autres que l'aluminium restent protégés de l'oxydation, nos échantillons présentent un comportement différent puisque si le fer reste protégé, le chrome n'est pas inerte face à l'oxydation dans l'eau liquide ou sous flux d'oxygène à hautes températures. A noter que le chrome et le fer purs sont deux métaux qui s'oxydent à l'air (le fer s'oxyde même sous vide). Un résultat similaire a été observé pour l'alliage Al-Cu-Cr-Fe où la présence de chrome oxydé a été détectée après immersion dans l'eau [Pin 97].

Nos expériences montrent que lorsqu'il y a oxydation du chrome, d'une part la couche d'oxyde est la plus épaisse et l'on observe d'autre part une disparition du fer de la région de surface analysée par XPS. Le fait que seul l'aluminium est oxydé lorsque les couches d'oxyde sont fines et que le chrome s'oxyde également lorsque les couches d'oxyde sont épaisses indique que les échantillons se comportent différemment face à l'oxydation. Nous proposons l'hypothèse suivante : l'oxydation de l'aluminium se produirait dans un premier temps, la ségrégation de l'aluminium en surface induirait un appauvrissement en cet élément de la région sous-jacente et si le processus d'oxydation se poursuit, dans un deuxième temps l'oxydation du chrome deviendrait possible dans cette région interfaciale. Une couche d'oxyde de chrome se formerait ainsi préférentiellement sous l'oxyde d'aluminium qui entraînerait le fer plus profondément dans le volume de l'échantillon. Ces deux couches d'oxyde formeraient donc une double barrière intéressante contre toute attaque ultérieure. Cependant, la formation de deux couches nettement séparées n'est pas réaliste, il s'agit plus probablement d'une couche mixte constituée d'un mélange des deux types d'oxyde. Cette hypothèse est cohérente avec les enthalpies de formation à température ambiante des oxydes Al_2O_3 (-1675 kJ/mol), Cr_2O_3 (-1139.7 kJ/mol) et Fe_2O_3 (-824.2 kJ/mol) [Lid 97]. Elle est également en accord avec les résultats de Pinhero *et al*. qui indiquent que le chrome oxydé se situe en dessous d'une couche d'oxyde d'aluminium dans le système Al-Cu-Cr-Fe [Pin 99]. Ce phénomène a été observé en utilisant différents angles de collection des électrons lors de l'analyse XPS.

Si cette hypothèse s'avère correcte, les épaisseurs d'oxyde reportées dans les tableaux III et V comportent une erreur considérable tout du moins dans tous les cas où il y a oxydation du chrome. Dans ces conditions, les valeurs des épaisseurs obtenues par

Alliage	Après oxydation sous vide (Å)
i-Al-Pd-Mn[a]	8.5
Alliage B	**6.5 ± 0.1**
Alliage A	**6 ± 0.5**
β-Al-Cu-Fe[b]	5.1 ± 1.5
i-Al-Pd-Mn[c]	5
ψ-Al-Cu-Fe[b]	4.7 ± 1
Al	**4.4**
Alliage C	**4.4 ± 2**
λ-Al-Cu-Fe[b]	4.3 ± 0.4
Alliage D	**4.1 ± 3**
Al[c]	4
	Après exposition à l'air (Å)
Al[c]	30
i-Al-Pd-Mn[c]	29
Alliage A	**29**
β-Al-Cu-Fe	27
Al-Cu-Cr-Fe[b]	27 ± 1.4
β-Al-Cu-Fe[b]	26 ± 0.3
i-Al-Pd-Mn[a]	26
O_1-Al-Cu-Cr-Fe	25
λ-Al-Cu-Fe[c]	24 ± 2.3
Alliage D	**23**
Alliage B	**22**
ψ-Al-Cu-Fe[b]	21 ± 0.5
λ-Al-Cu-Fe[b]	21
Al	**20.8**
Alliage C	**19**
i-Al-Cu-Fe-B	18.1
	Après immersion dans l'eau (Å)
i-Al-Pd-Mn[a]	79-100 ± 10
ψ-Al-Cu-Fe[b]	86 ± 4.3
Alliage A	**78 ± 6**
Al	**70.1**
Al-Cu-Cr-Fe	70 ± 3.6
Alliage C	**69 ± 1**
β-Al-Cu-Fe[b]	67 ± 2.8
Alliage B	**61 ± 4**
λ-Al-Cu-Fe[b]	58 ± 3.6
Alliage D	**49 ± 2**

***Tableau VI**. Epaisseurs d'oxyde pour différents alliages approximants ou quasicristallins et pour l'aluminium pur. Nos échantillons sont indiqués en caractères gras. [a] : [Pin 97]; [b] : [Pin 99]; [c] : [Cha 96].*

la méthode de Strohmeier doivent donc être intermédiaires entre deux valeurs extrêmes, c'est-à-dire plus petites que la couche d'oxyde totale (oxyde d'aluminium + oxyde de chrome), mais plus grande que l'épaisseur de l'oxyde d'aluminium seul.

Nous avons comparé l'épaisseur des oxydes d'aluminium formés sur nos alliages avec celles d'autres quasicristaux et approximants de base aluminium (tableau VI). Après oxydation dans l'air et dans l'eau, nos alliages apparaissent parmi les moins oxydés, plus particulièrement l'alliage D qui présente une très faible épaisseur d'oxyde après immersion dans l'eau. Cette comparaison ne concerne que la couche d'oxyde d'aluminium qui se forme en surface des alliages et non la totalité de la couche d'oxyde. Le fait que d'après le tableau VI nos alliages apparaissent les moins oxydés (en terme d'oxyde d'aluminium) indique que le chrome joue un rôle protecteur supplémentaire, rôle confirmé par le fait que l'alliage D, qui est le plus riche en chrome, est également le moins oxydé. Ainsi, il apparaît qu'une couche mixte formée d'oxyde de chrome et d'aluminium est une barrière plus efficace à l'oxydation qu'une couche d'oxyde d'aluminium seule.

III.B. Etude des propriétés optiques

III.B.1. Définitions

III.B.1.a. Facteur de réflexion

Le facteur de réflexion R d'un matériau est défini par la relation suivante [Woo 72]:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \qquad (5)$$

où I_0 est l'intensité du faisceau lumineux incident envoyé sur l'échantillon étudié et I_R l'intensité du faisceau réfléchi par la surface de cet échantillon. R est donc compris entre 0 et 1 (ou 0 et 100, si exprimé en pourcentage) et varie en fonction de la longueur d'onde du rayonnement. Les domaines de longueurs d'onde (μm) où R est couramment mesuré sont présentés sur la figure 8. D'autres unités (énergie (eV) et nombre d'onde (cm^{-1})) sont également indiquées sur cette figure. Nous renvoyons au formulaire situé en annexe II pour connaître les relations qui permettent de passer d'une unité à l'autre.

III.B.1.b. Indice optique complexe

L'amplitude complexe du champ électrique traduisant la propagation de l'onde dans un matériau s'écrit [Woo 72] :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp i(\vec{k}.\vec{r} - \omega t) \qquad (6)$$

où $\vec{E}_0$ est perpendiculaire au vecteur d'onde $\vec{k}$ complexe et ω la pulsation directement reliée à la longueur d'onde (cf. Annexe II).

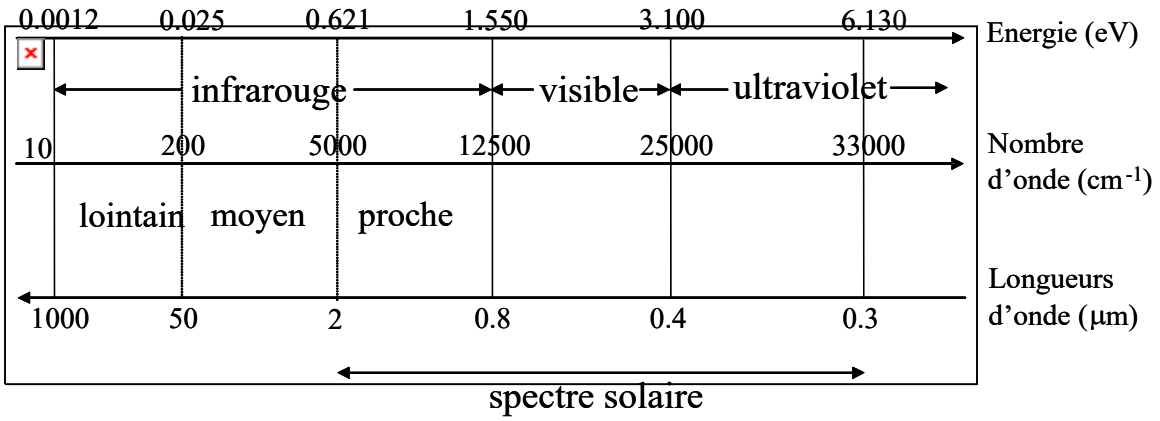


***Figure 8**. Domaines de longueur d'ondes couramment utilisés pour la mesure du facteur de réflexion R.*

L'indice de réfraction complexe $\tilde{n}$ est relié au vecteur d'onde par l'expression :

$$\tilde{k} = \frac{\omega}{c}\tilde{n} \qquad (7)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

L'indice complexe se décompose en ses termes réel et imaginaire selon la relation [Fri 72]:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) \qquad (8)$$

où n(ω) est l'indice de réfraction et κ(ω) le coefficient d'extinction. Compte tenu des relations (7) et (8), la relation (6) devient donc :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \left[\exp -(\frac{\omega}{c}\vec{\kappa}.\vec{r}) \right] \exp i(\frac{\omega}{c}\vec{n}.\vec{r} - \omega t) \qquad (9)$$

ou plus simplement pour une onde plane se propageant suivant une direction ($O\vec{z}$):

$$E = E_0 \exp(-\frac{\omega}{c}\kappa z) \exp\left[i\omega(\frac{n}{c}z - t) \right] \qquad (10)$$

Le premier terme exponentiel dans l'expression (10) traduit l'atténuation de l'amplitude de l'onde avec la distance tandis que le second terme décrit la propagation de l'onde à la vitesse de phase c/n.

Le coefficient d'absorption α qui caractérise la diminution de l'intensité I avec la distance z parcourue est défini par [Woo 72] :

$$\alpha = -\frac{1}{I}\frac{dI}{dz} \qquad (11)$$

L'intensité I étant proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde (I=EE*), on obtient finalement la relation suivante entre le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction κ :

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \tag{12}$$

où λ est la longueur d'onde. L'inverse de ce coefficient :

$$\delta = \frac{1}{\alpha} \tag{13}$$

est la profondeur d'amortissement (ou profondeur de peau).

D'autres propriétés peuvent être définies à partir des indices optiques n et κ. La constante diélectrique complexe du matériau s'écrit :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega) = \tilde{n}^2(\omega) \tag{14}$$

ce qui conduit pour les parties réelles et imaginaires aux expressions :

$$\begin{cases} \varepsilon_r(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) \\ \varepsilon_i(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega) \end{cases} \tag{15}$$

Enfin la conductivité optique complexe est définie par la relation [Per 91]:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = i\omega\varepsilon_0(1 - \tilde{\varepsilon}(\omega)) \tag{16}$$

où ε_0 est la permittivité du vide.

Les termes réel et imaginaire de la conductivité s'exprimant respectivement comme suit en fonction des indices n et κ :

$$\begin{cases} \sigma_r(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon_i(\omega) = 2\omega\varepsilon_0 n(\omega)\kappa(\omega) \\ \sigma_i = \omega\varepsilon_0(1 - \varepsilon_r) = \omega\varepsilon_0(1 - n^2(\omega) + \kappa^2(\omega)) \end{cases} \tag{17}$$

La conductivité optique provient des transitions électroniques résultant de l'absorption de photons et de ce fait n'inclut pas la conductivité électrique conventionnelle. Cependant, à longueurs d'onde suffisamment élevées (très basses fréquences), la conductivité optique approche la conductivité électrique σ_0 appelée encore conductivité dc ou conductivité statique ce qui s'exprime par :

$$\sigma_r(\omega) \xrightarrow[\omega \to 0]{} \sigma_0 \tag{18}$$

III.B.1.c. Analyse de Kramers-Krönig

Les indices n et κ du matériau sont reliés au facteur de réflexion R par l'expression :

$$R(\omega) = \frac{(n(\omega)-1)^2 + \kappa^2(\omega)}{(n(\omega)+1)^2 + \kappa^2(\omega)} \tag{19}$$

On définit également R(ω) par la relation :

$$R(\omega) = \left| r(\omega) \exp(i\theta(\omega)) \right|^2 \tag{20}$$

où $r^2(\omega)$ est l'amplitude et θ(ω) le changement de phase à la réflexion. Ce dernier terme à la pulsation ω_0 se déduit du spectre expérimental de R(ω) par la relation de dispersion dite de Kramers-Krönig [Kra 26, Kro 26]:

$$\theta(\omega_0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \ln \left| \frac{\omega + \omega_0}{\omega - \omega_0} \right| \frac{d \ln R(\omega)}{d\omega} d\omega \tag{21}$$

ou sa forme équivalente après intégration par partie :

$$\theta(\omega_0) = \frac{\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R(\omega) - \ln R(\omega_0)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \tag{22}$$

Les indices optiques n et κ se déduisent alors de R et θ comme étant égaux respectivement à :

$$\begin{cases} n(\omega_0) = \dfrac{1 - r^2(\omega_0)}{1 + r^2(\omega_0) - 2r(\omega_0)\cos\theta(\omega_0)} \\ \kappa(\omega_0) = \dfrac{-2r(\omega_0)\sin\theta(\omega_0)}{1 + r^2(\omega_0) - 2r(\omega_0)\cos\theta(\omega_0)} \end{cases} \tag{23}$$

Il est donc possible d'obtenir les indices optiques (ainsi que la constante diélectrique et la conductivité optique) à partir de la mesure expérimentale du facteur de réflexion moyennant certaines hypothèses sur les bornes d'intégration de la relation de Kramers-Krönig. En effet, le spectre R(ω) ne comprenant pas ces deux limites, il est nécessaire d'extrapoler les données expérimentales.

III.B.2. Propriétés optiques des métaux

La théorie classique de l'absorption et de la dispersion est principalement le fait de Lorentz et Drude. Le modèle de Lorentz s'applique aux isolants tandis que le modèle de Drude concerne les métaux à électrons libres. C'est cette théorie [Dru 59] que nous présentons ci-dessous.

L'équation du mouvement d'un électron libre soumis à un champ électrique $\vec{E}$ est [Woo 72]:

$$m\frac{d^2\vec{z}}{dt^2} + m\Gamma\frac{d\vec{z}}{dt} = \vec{F} = -e\vec{E} \tag{24}$$

où m est la masse de l'électron, e la valeur de la charge électronique et Γ ce que l'on appelle le coefficient d'amortissement. Ce paramètre est l'inverse du temps de relaxation τ :

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \tag{25}$$

τ étant le temps moyen entre deux collisions.

La solution de l'équation différentielle (24) est :

$$\vec{z} = \frac{e\vec{E}}{m(\omega^2 + i\Gamma\omega)} \tag{26}$$

Nous pouvons relier ce résultat à la constante diélectrique complexe grâce aux deux équations suivantes. La polarisation $\vec{P}$, densité des moments dipolaires, est liée à $\vec{E}$ par l'expression [Zim 64]:

$$\vec{P} = -n_e e\vec{z} = \varepsilon_0\tilde{\chi}\vec{E} \tag{27}$$

où $\tilde{\chi}$ est la susceptibilité électrique, reliée à la fonction diélectrique complexe par la relation :

$$\tilde{\chi} = \tilde{\varepsilon}(\omega) - 1 \tag{28}$$

A partir des deux dernières équations, nous obtenons :

$$-n_e e\vec{z} = \varepsilon_0(\tilde{\varepsilon}(\omega) - 1)\vec{E} \tag{29}$$

L'association des relations (26) et (29) permet d'écrire la relation de dispersion :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m(\omega^2 + i\Gamma\omega)} = 1 - \frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m(\omega^2 + \Gamma^2)} + i\frac{n_e e^2\Gamma}{\varepsilon_0 m\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \tag{30}$$

que nous pouvons simplifier en introduisant la fréquence de plasma ω_p définie par :

$$\omega_p = \left(\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m} \right)^{1/2} \tag{31}$$

Finalement, la relation (30) devient :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \tag{32}$$

La constante diélectrique réelle s'écrit donc :

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} = 1 - \frac{\tau^2 \omega_p^2}{\tau^2 \omega^2 + 1} \tag{33}$$

Les autres propriétés optiques du matériau peuvent être définies à l'aide du modèle de Drude. Les indices optiques sont reliés à la constante diélectrique par la relation réciproque de (15) :

$$\begin{cases} n = \dfrac{\varepsilon_i}{2 f(\varepsilon_r, \varepsilon_i)} \\ \kappa = f(\varepsilon_r, \varepsilon_i) \end{cases} \tag{34}$$

avec

$$f(\varepsilon_r, \varepsilon_i) = \left[\frac{1}{2} \left((\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{1/2} - \varepsilon_r \right) \right]^{1/2} \tag{35}$$

Les expressions de n et κ en fonction de la fréquence de plasma ω_p sont trop complexes pour être exprimées ici mais se déduisent aisément des équations (32) et (34).

Enfin, nous pouvons exprimer la conductivité optique selon le modèle de Drude :

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{e^2 \tau n_e}{m(1 - i\omega\tau)} = \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2 \tau}{1 - i\omega\tau} \tag{36}$$

soit encore :

$$\begin{cases} \sigma_r(\omega) = \dfrac{\varepsilon_0 \omega_p^2 \Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} = \dfrac{\varepsilon_0 \omega_p^2 \tau}{\tau^2 \omega^2 + 1} \\ \sigma_i(\omega) = \dfrac{\varepsilon_0 \omega \omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} = \dfrac{\varepsilon_0 \omega \omega_p^2 \tau^2}{\tau^2 \omega^2 + 1} \end{cases} \tag{37}$$

A partir de ces résultats majeurs, le domaine de fréquence peut être divisé schématiquement en trois régions [Abe 72]:

- $0 < \omega\tau < 1$: il s'agit de la région d'absorption dans laquelle les relations de Hagen-Rubens sont valides [Hag 03] :

$$\begin{cases} \tilde{\varepsilon}(\omega) \approx 1 - \omega_p^2\tau^2 + i\dfrac{\omega_p^2\tau}{\omega} \\ \tilde{\sigma}(\omega) \approx \varepsilon_0\omega_p^2\tau + i\varepsilon_0\omega_p^2\omega\tau^2 \\ R(\omega) \approx 1 - 2\left(\dfrac{2\omega}{\omega_p^2\tau}\right)^{1/2} \\ n^2 \approx \dfrac{\omega_p^2\tau}{2\omega} \\ \kappa^2 \approx \dfrac{\omega_p^2\tau}{2\omega} \end{cases} \qquad (38)$$

On s'aperçoit que d'après ces relations les propriétés optiques sont à peu près constantes lorsque la fréquence tend vers 0. Notamment, la conductivité optique tend vers une valeur finie qui est la conductivité statique σ_0 :

$$\sigma_0 = \varepsilon_0\omega_p^2\tau \qquad (39)$$

Dans cette région, les paramètres $n(\omega)$, $\kappa(\omega)$, $\varepsilon_i(\omega)$ et $\sigma_r(\omega)$ présentent un pic prédominant qui est communément appelé pic de Drude.

- $1 < \omega\tau < \omega_p\tau$: ce domaine est appelé région de réflexion où la constante diélectrique réelle est négative et les solutions de l'équation (24) s'amortissent dans le gaz d'électrons libres. Dans ce cas, les métaux sont opaques à la lumière.

- $\omega > \omega_p$: il s'agit de la région de transparence, la constante diélectrique réelle est positive et il y a propagation de l'onde dans le gaz d'électrons libres.

Les représentations schématiques de l'évolution en fonction de l'énergie des indices n et κ, des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique et de la conductivité optique réelle sont présentées respectivement figures 9, 10, et 11.

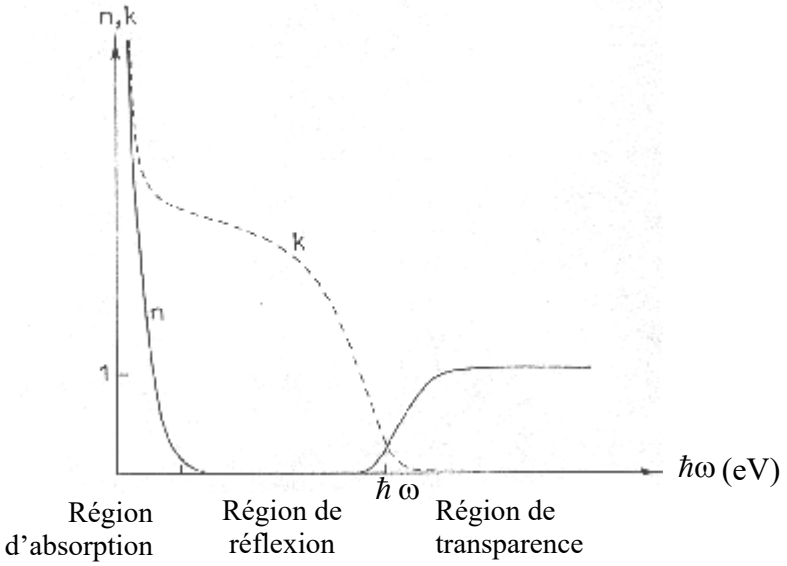


***Figure 9**. Représentation schématique de l'évolution en fonction de l'énergie des indices optiques d'un métal selon le modèle de Drude d'après [Abe 72].*

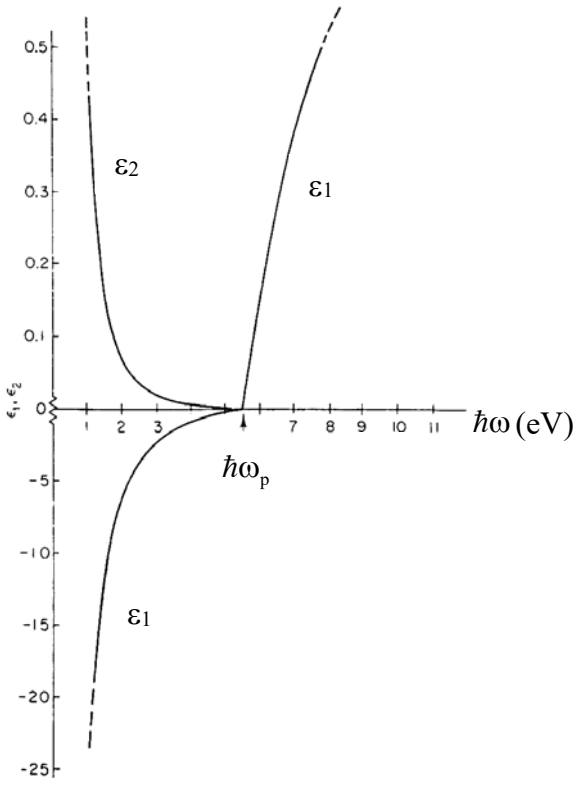


***Figure 10**. Représentation schématique de l'évolution en fonction de l'énergie des parties réelle ε_1 et imaginaire ε_2 de la constante diélectrique d'un métal selon le modèle de Drude d'après [Woo 72].*

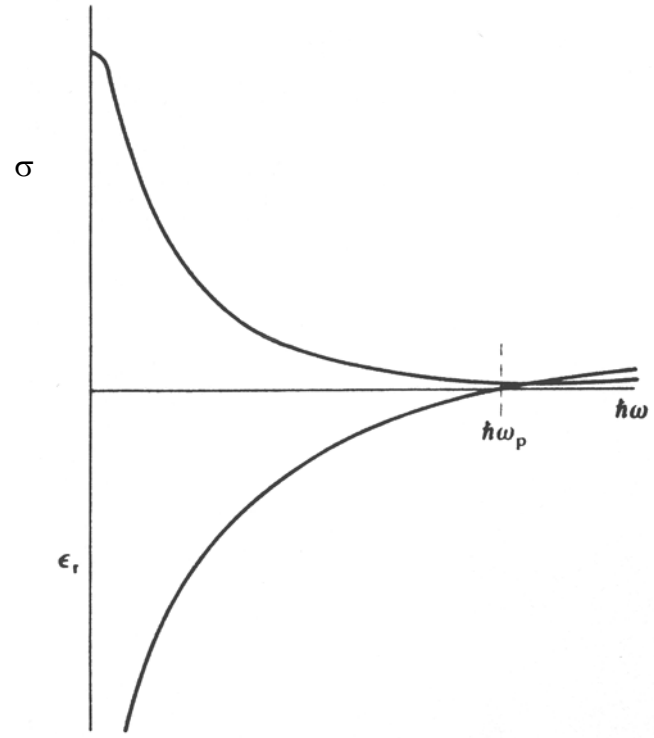


***Figure 11**. Représentation schématique de l'évolution en fonction de l'énergie de la conductivité optique et de la constante diélectrique réelles d'un métal selon le modèle de Drude d'après [Mye 90].*

III.B.3. Résultats expérimentaux

III.B.3.a. Procédure expérimentale

Les échantillons que nous avons étudiés sont des alliages polycristallins élaborés par frittage (cf. Chapitre II) à l'exception d'un revêtement d'or pour lequel nous avons également mesuré le facteur de réflexion et calculé les indices optiques afin de valider nos mesures expérimentales et nos calculs. La surface des alliages frittés a été polie jusqu'à la pâte diamant 1 μm.

Les échantillons se divisent en trois catégories que nous présentons dans le tableau VII.

Les alliages Al-Cr-Fe caractérisés par MET et DRX sont des mélanges de phases approximantes et/ou de phase γ-laiton. Nous indiquons dans le nom de ces échantillons la proportion de phase γ-laiton γ_2-Al-Cr-Fe qu'ils contiennent. Ainsi l'échantillon 0%-Al-Cr-Fe ne contient que des phases approximantes (nous n'avons observé que la présence des phases O_1 et O_2 dans cet alliage) tandis que l'échantillon 100%-Al-Cr-Fe ne contient que la phase γ-laiton. La proportion de phase γ-laiton a été estimée à partir de l'intensité des pics correspondant à cette structure sur les diagrammes de diffraction des rayons X des divers alliages.

Catégorie	Alliage	Composition
Phases icosaédriques	i-Al-Cu-Fe-B	$Al_{59}Cu_{25.5}Fe_{12.5}B_3$
	i-Al-Pd-Mn	$Al_{70.4}Pd_{21.2}Mn_{8.4}$
Alliages du système Al-Cr-Fe	0%-Al-Cr-Fe	$Al_{77.5}Cr_{16.5}Fe_6$
	50%-Al-Cr-Fe	$Al_{70}Cr_{22}Fe_8$
	80%-Al-Cr-Fe	$Al_{67.6}Cr_{23.3}Fe_{9.1}$
	100%-Al-Cr-Fe	$Al_{65}Cr_{28}Fe_7$
Métal	Revêtement d'or	

***Tableau VII**. Caractéristiques des échantillons étudiés.*

Les mesures de réflectivité ont été réalisées sur deux spectromètres à incidence normale qui couvrent les domaines de nombre d'onde 100 à 8000 cm^{-1} (Bruker IFS 66v/S) et 3800 à 5 10^4 cm^{-1} (Perkin-Elmer Hitachi 340). Le faisceau incident I_0 est réfléchi par un miroir d'aluminium dans le cas du deuxième spectromètre. Un miroir identique sert de référence, c'est-à-dire que le faisceau réfléchi par ce deuxième miroir comparé à I_0 permet de tracer une ligne de base qui définit un facteur de réflexion que nous considérons égal à 100 % sur l'ensemble du spectre (dans la limite des erreurs instrumentales). Toutefois, le spectre de réflexion de l'aluminium présente une forte dépression localisée aux environs de 12000 cm^{-1} ce qui a pour conséquence de fausser localement la ligne de base. Il en résulte que les spectres $R(\omega)$ de tous nos échantillons présentent une bosse dans le même domaine qui compense parfaitement l'absorption du miroir d'aluminium. Nous avons corrigé cet artefact en lissant la courbe dans la région concernée.

Nous avons extrapolé le facteur de réflexion en début de spectre ($\omega \to 0$) en utilisant la relation de Hagen-Rubens (cf. relation (38)), tandis que les données à hautes fréquences sont extrapolées suivant la relation :

$$R(\omega) = \frac{A}{\omega^2} \qquad (40)$$

où A est une constante. Ce type d'extrapolation est souvent utilisé pour simuler les transitions interbandes [Bas 94a, Bia 97, Deg 93, Che 00]. Le domaine ainsi couvert s'étend jusqu'à 1.5 10^6 cm^{-1}, valeur à partir de laquelle R devient quasiment nul.

Nous avons ensuite imposé à nos données un pas constant de 5 cm^{-1} en utilisant le logiciel Matlab. Enfin, un programme de calcul écrit en fortran décrivant l'algorithme de Kramers-Krönig nous a permis d'obtenir pour chaque échantillon les indices optiques, la constante diélectrique, la conductivité optique ainsi que le coefficient d'absorption.

III.B.3.b. Réflectivité des échantillons

Le facteur de réflexion du revêtement d'or que nous avons mesuré est comparé (figure 12) aux données de deux références [Hec 76, Wea 94]. Nos résultats, en bon accord avec ceux de la littérature notamment ceux de [Wea 94], permettent de légitimer nos mesures et calculs expérimentaux.

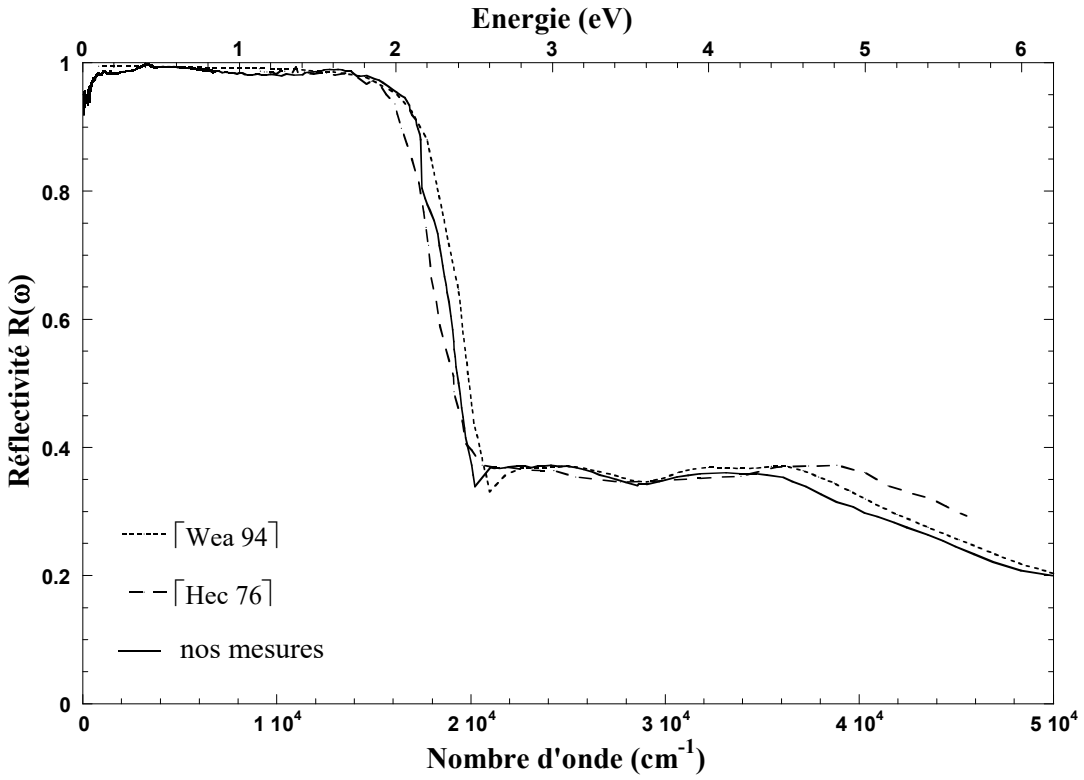


***Figure 12**. Facteur de réflexion expérimental d'un revêtement d'or comparé aux données de [Hec76, Wea 94].*

La figure 13 montre les réflectivités respectives des phases icosaédriques i-Al-Cu-Fe-B et i-Al-Pd-Mn ainsi que celles des alliages 0%-Al-Cr-Fe et 100%-Al-Cr-Fe.

Comme déjà observé par différents auteurs [Deg 93, Hom 91], le facteur de réflexion R de la phase icosaédrique est très élevé à basses fréquences dans l'infrarouge lointain puis décroît ensuite soudainement jusqu'à une valeur d'environ 65 %. Il reste presque constant jusqu'à 3 10^4 cm^{-1} avant de décroître en plusieurs paliers dans l'ultraviolet. Nous devons noter que le comportement des deux phases icosaédriques i-Al-Pd-Mn et i-Al-Cu-Fe-B est très similaire si bien que nous ne nous intéresserons désormais qu'à l'alliage i-Al-Cu-Fe-B.

La réflectivité des échantillons 0%-Al-Cr-Fe et 100%-Al-Cr-Fe apparaît légèrement différente : à basses fréquences, R(ω) décroît plus lentement puis présente également un palier situé dans le domaine 10^4-2.9 10^4 cm^{-1}. Cependant et contrairement aux phases icosaédriques, le facteur de réflexion augmente ensuite légèrement pour

présenter un large maximum de faible intensité à environ 4 10^4 cm^{-1}. Il apparaît ainsi que le facteur de réflexion de la phase γ-laiton, très éloigné de celui d'un métal comme l'aluminium ou l'or, se comporte plutôt comme un approximant.

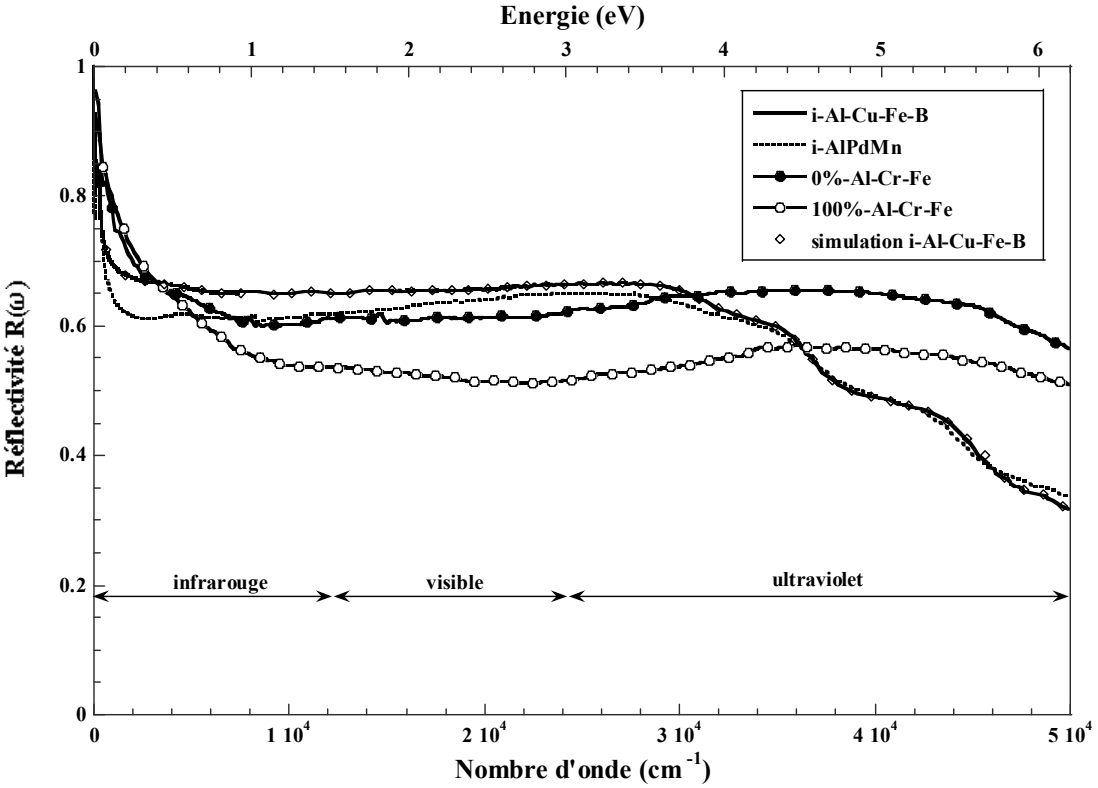


***Figure 13**. Réflectivité des phases icosaédriques i-Al-Cu-Fe-B et i-Al-Pd-Mn et des alliages 0%-Al-Cr-Fe et 100%-Al-Cr-Fe. La simulation de i-Al-Cu-Fe-B a été calculée à partir de la relation (19).*

La figure 14 rassemble les facteurs de réflexion des quatre alliages Al-Cr-Fe contenant respectivement 0, 50, 80 et 100 % de phase γ-laiton. Dans l'ensemble, le comportement des quatre échantillons est très semblable, seule l'intensité du facteur de réflexion change d'un échantillon à l'autre à partir de 9 10^3 cm^{-1} environ. Plus l'échantillon contient de phase γ-laiton, moins il est réfléchissant. La différence observée entre les propriétés optiques des phases icosaédriques et celles des phases approximantes de phase décagonale montre que ces propriétés apparaissent directement liées aux structures cristallographiques et aux propriétés électroniques qui en découlent.

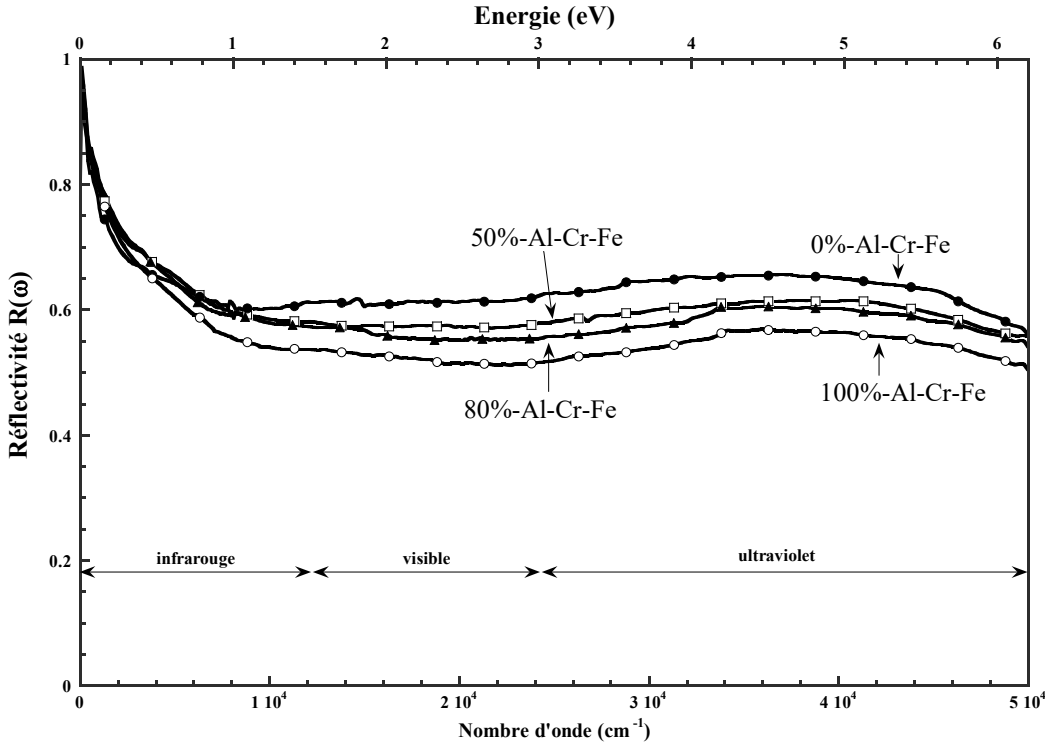


***Figure 14**. Réflectivité des alliages 0%-Al-Cr-Fe, 50%-Al-Cr-Fe, 80%-Al-Cr-Fe et 100%-Al-Cr-Fe.*

III.B.3.c. Validité de l'analyse de Kramers-Krönig : étude de l'or

Les indices optiques de l'or ont été obtenus d'après le spectre R(ω) présenté figure 12 via le calcul de Kramers-Krönig. Les figures 15a et 15b représentent respectivement les indices optiques n et κ calculés comparés aux données de [Lyn 85, Wea 94].

A part une légère différence de l'intensité de n dans l'ultraviolet, nos données sont en accord avec celles de la littérature. Cet accord permet de valider le code de calcul de Kramers-Krönig.

III.B.3.d. Indices optiques

La figure 16 représente les indices n(ω) et κ(ω) de la phase icosaédrique i-Al-Cu-Fe-B et ceux des alliages 0%-Al-Cr-Fe et 100%-Al-Cr-Fe sur l'ensemble du domaine de nombre d'onde analysé.

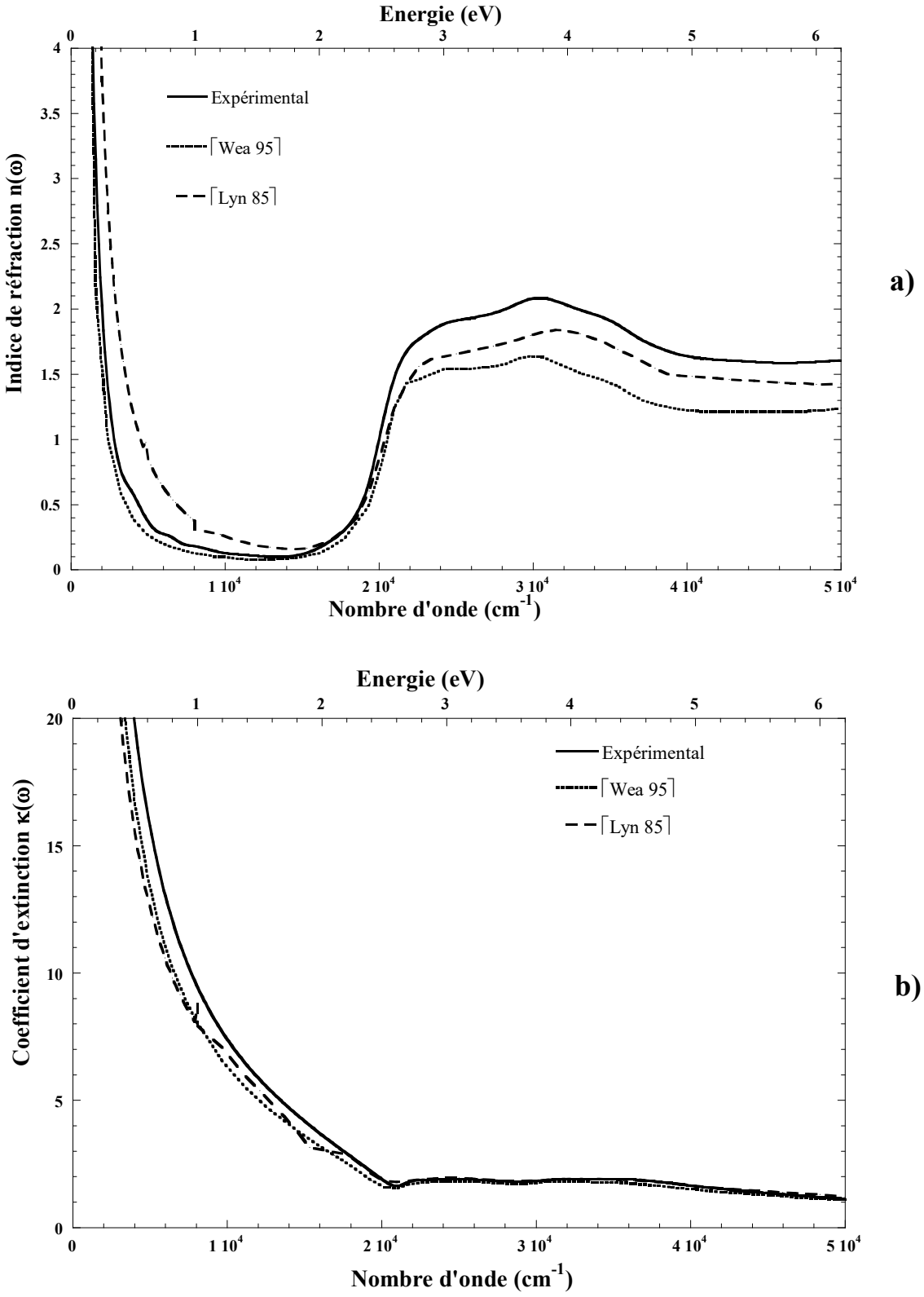


Figure 15*. Indices optiques n a) et κ b) d'un revêtement d'or obtenus par analyse de Kramers-Krönig comparés aux données de [Lyn 85, Wea 94].*

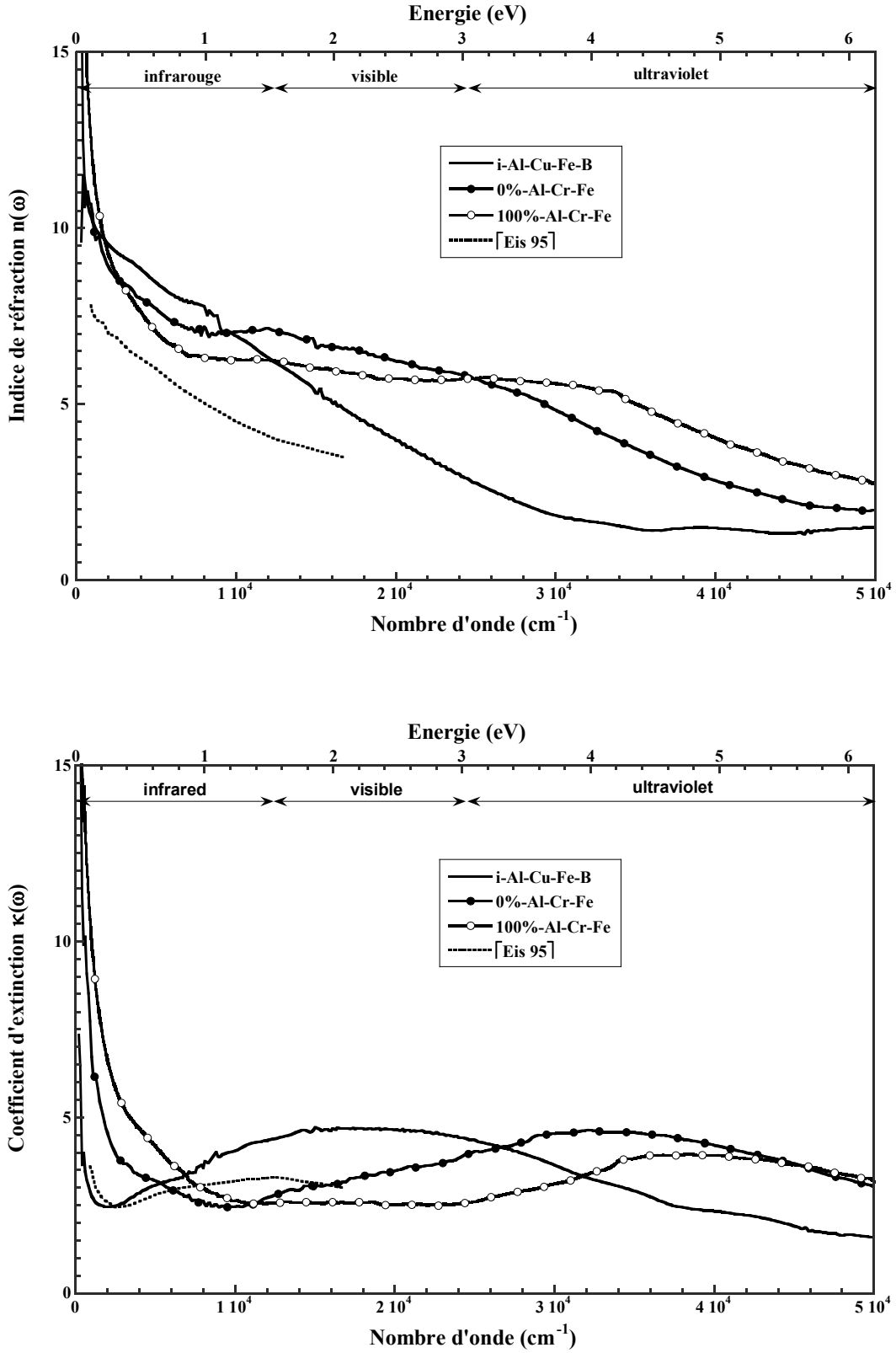


***Figure 16**. Indices optiques n a) et κ b) des alliages i-Al-Cu-Fe-B, 0%-Al-Cr-Fe et 100%-Al-Cr-Fe obtenus par analyse de Kramers-Krönig comparés aux données de Eisenhammer et al. [Eis 95].*

A notre connaissance, les indices optiques d'une phase icosaédrique à l'état massif n'ont jamais été publiés. En revanche, Eisenhammer *et al*. [Eis 95] ont présenté l'évolution de n et κ pour un film mince d'une phase icosaédrique i-Al-Cu-Fe calculés dans un domaine de nombre d'onde beaucoup plus restreint que le nôtre (figure 16). Bien que les indices optiques d'un film mince et d'un alliage massif puissent être très différents, la comparaison de nos résultats avec ceux de Eisenhammer *et al*. est intéressante puisque la variation générale des indices avec l'énergie est très semblable, à l'exception d'une différence en intensité.

L'indice de réfraction n(ω) de i-Al-Cu-Fe-B (figure 16a) est très élevé à basses fréquences et décroît ensuite presque linéairement jusqu'à 3 10^4 cm^{-1} avant de rester sensiblement constant sur la fin du domaine. En revanche, l'indice de réfraction des alliages du système Al-Cr-Fe montre un changement de pente important à 7 10^3 cm^{-1}, qui est suivi par une lente diminution jusqu'à 3 10^4 cm^{-1} avant que se produise une nouvelle et plus forte chute.

Le coefficient d'extinction κ(ω) de i-Al-Cu-Fe-B (figure 16b) présente un pic à très basses fréquences puis un minimum étroit à 2 10^3 cm^{-1} (de même que le film i-Al-Cu-Fe [Eis 95]) suivi d'une progression jusqu'à un large maximum aux environs de 1.8 10^4 cm^{-1}. Enfin, le coefficient chute doucement à hautes fréquences en présentant de faibles oscillations comme dans le spectre de R(ω). Pour les alliages Al-Cr-Fe, le coefficient d'extinction présente également un pic à très basses fréquences plus intense suivi d'un minimum élargi déplacé par rapport à celui de la phase icosaédrique et situé aux environs de 1.2 10^4 cm^{-1}. Le maximum étendu qui apparaît ensuite est aussi déplacé vers les plus hautes fréquences.

Des expériences d'ellipsométrie, dont le principe est présenté en annexe I, ont également été pratiquées sur l'alliage i-Al-Cu-Fe-B par le Dr Luc Johann et ses collaborateurs du Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces de l'Institut de Physique de Metz. La figure 17 présente les indices optiques de cet alliage obtenu par ellipsométrie comparés à nos résultats obtenus par analyse de Kramers-Krönig.

Le domaine de nombre d'onde analysé par ellipsométrie correspond à celui du visible. Les données expérimentales ont été exploitées en utilisant un modèle qui tient compte d'une couche d'alumine de 10 nm en surface. Les indices optiques de l'alumine utilisés proviennent de [Pal 84]. Les résultats concernant n et κ obtenus par l'une ou l'autre technique présentent sensiblement le même comportement.

La figure 18 présente les indices optiques des quatre alliages Al-Cr-Fe. Il apparaît notamment que le pic à basses fréquences pour n(ω) est d'autant plus intense que la quantité de phase γ-laiton dans l'échantillon est importante. Concernant le coefficient d'extinction κ(ω), celui-ci présente un maximum étendu et de faible intensité dans l'ultraviolet qui se déplace vers les hautes énergies lorsque la proportion de phase γ-laiton augmente dans l'alliage.

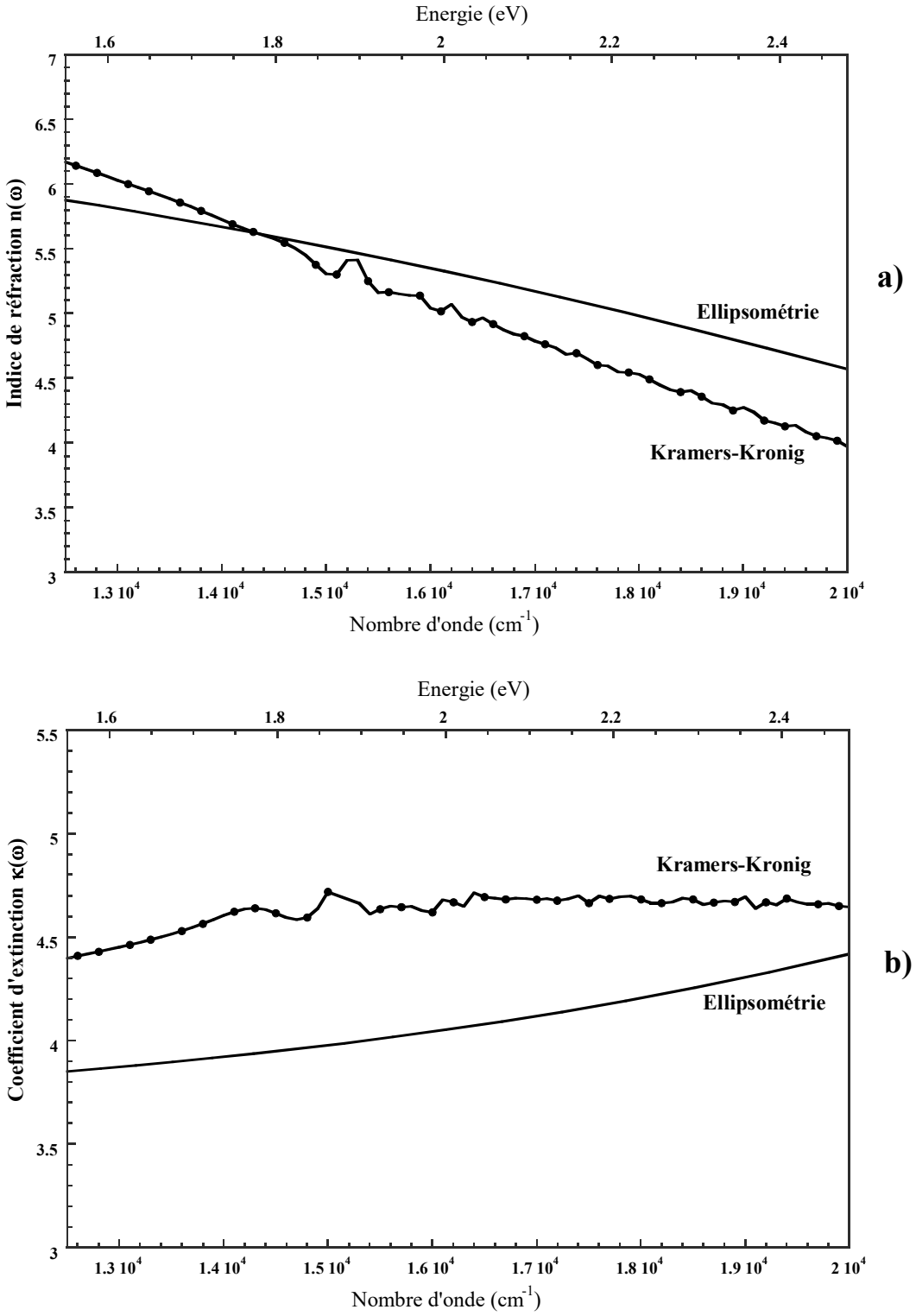


Figure 17*. Indices optiques n a) et κ b) de l'alliage i-Al-Cu-Fe-B déterminés par ellipsométrie et par analyse de Kramers-Krönig.*

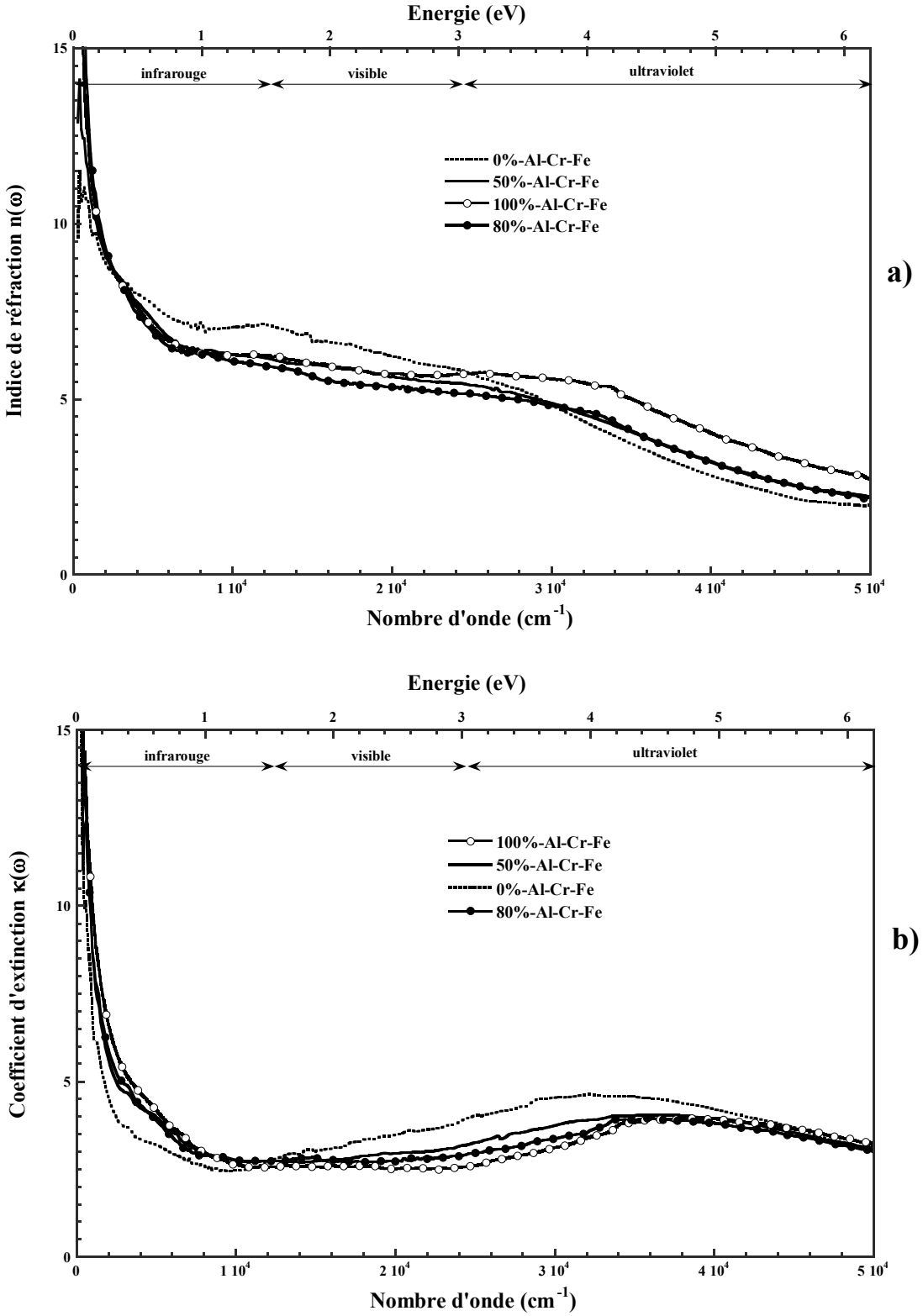


***Figure 18**. Indices optiques n a) et κ b) des alliages 0%-Al-Cr-Fe, 50%-Al-Cr-Fe, 80%-Al-Cr-Fe et 100%-Al-Cr-Fe.*

Nous avons utilisé les valeurs de n(ω) et κ(ω) obtenues par Kramers-Krönig pour recalculer le facteur de réflexion R(ω) en utilisant la relation (19). Le résultat de ce calcul pour l'alliage i-Al-Cu-Fe-B est présenté sur la courbe de réflectivité figure 13. L'excellent accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales confirme la validité du code de calcul de Kramers-Krönig.

III.B.3.e. Conductivité optique

La conductivité optique σ(ω) des échantillons i-Al-Cu-Fe-B, 0%-Al-Cr-Fe, 50%-Al-Cr-Fe, 80%-Al-Cr-Fe et 100%-Al-Cr-Fe est présentée figure 19.

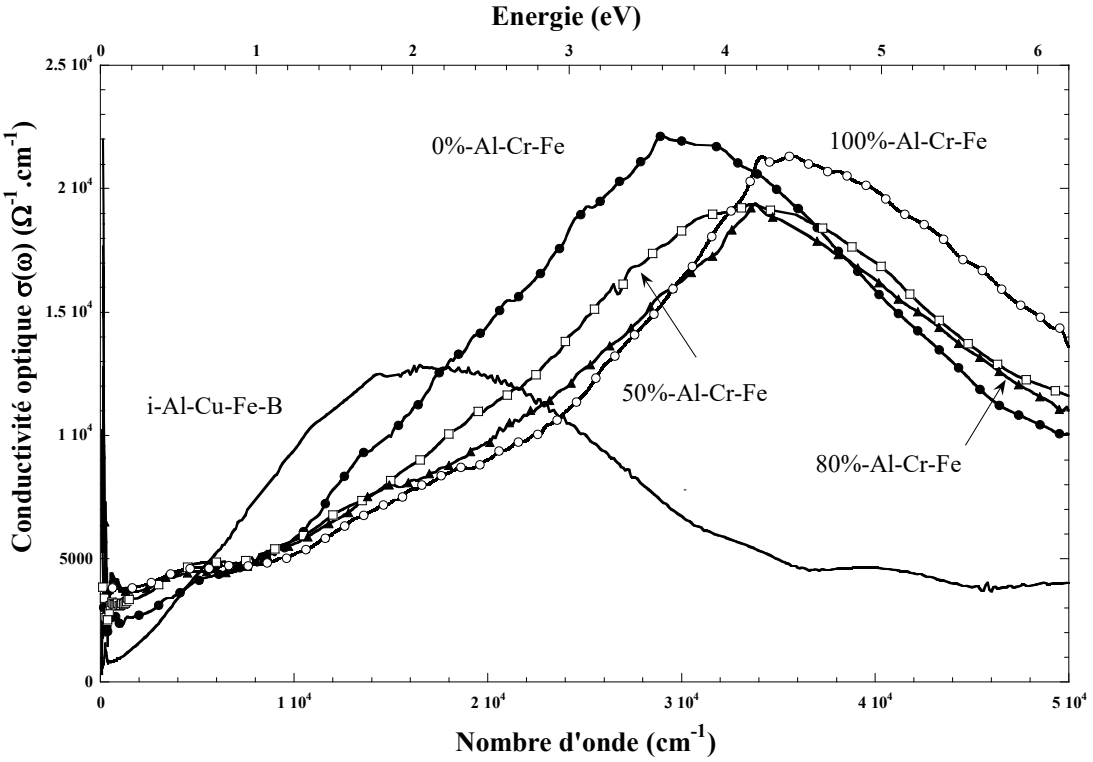


Figure 19*. Conductivité optique des alliages i-Al-Cu-Fe-B, 0%-Al-Cr-Fe, 50%-Al-Cr-Fe, 80%-Al-Cr-Fe et 100%-Al-Cr-Fe.*

La conductivité optique de la phase icosaédrique présente un maximum large et intense aux environs de 1.7 10^4 cm^{-1}. Plusieurs auteurs ont noté la présence d'une résonance similaire aux environs de 1 10^4 cm^{-1} pour divers systèmes icosaédriques [Bas 94a, Deg 93, Hom 91, Che 00]. Pour la phase i-Al-Mn-Si, Wu *et al*. [Wu 93] observent ce maximum à 1.8 10^4 cm^{-1} et Bianchi *et al*. [Bia 97] à 2.1 10^4 cm^{-1} pour la phase i-Al-Pd-Re. La conductivité des alliages Al-Cr-Fe présente également une résonance encore plus importante et localisée à plus hautes fréquences (environ 3 10^4 cm-1) que pour la phase icosaédrique. Enfin, la position de la résonance se déplace vers les plus hautes fréquences lorsque la proportion de phase γ-laiton augmente dans l'alliage.

La figure 20 présente l'évolution de σ(ω) aux basses fréquences pour les cinq échantillons ainsi que pour la phase i-Al-Pd-Mn.

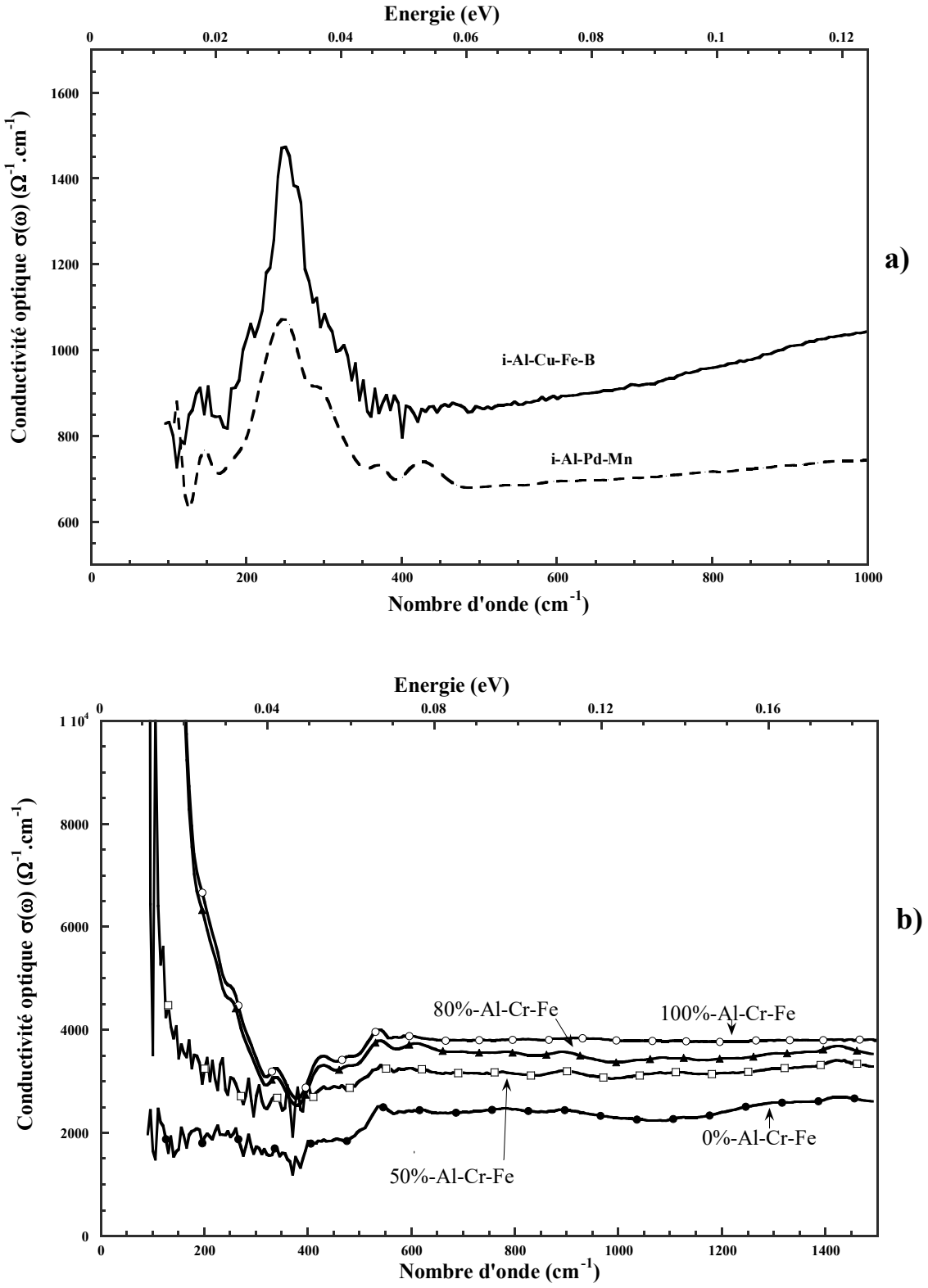


***Figure 20**. Conductivité optique à basses fréquences des alliages i-Al-Cu-Fe-B et i-Al-Pd-Mn a) et 0%-Al-Cr-Fe, 50%-Al-Cr-Fe, 80%-Al-Cr-Fe et 100%-Al-Cr-Fe b).*

La conductivité optique des l'alliages i-Al-Cu-Fe-B et i-Al-Pd-Mn est très faible à basses fréquences où il faut noter l'absence de pic de Drude (contrairement aux métaux), comme observé par différents auteurs [Bas 94a, Bas 94b, Bas 95, Bia 97, Bur 93, Deg 93, Hom 91, Wu 93].

L'extrapolation de la courbe à $\omega = 0$ donne comme valeur de conductivité statique $\sigma_0 = 740\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ pour i-Al-Cu-Fe-B et $\sigma_0 = 615\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ pour i-Al-Pd-Mn valeurs supérieures aux $350\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ trouvés par [Deg 93, Hom 91] mais proche des $500\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ donnés par Basov *et al.* pour i-Al-Pd-Mn [Bas 95]. Un pic de phonons à $270\ cm^{-1}$ est clairement visible sur la figure 20a et apparaît dans le même domaine de fréquences mentionné par [Deg 93, Hom 91]. (La contribution des phonons de l'aluminium se situe à $270\ cm^{-1}$ [Hom 91]).

Dans ce domaine de fréquences, la conductivité optique des alliages Al-Cr-Fe est plus élevée que celle de la phase icosaédrique et d'autant plus important que la proportion de phase γ-laiton dans l'échantillon est élevée. Un pic apparaît à très basses fréquences pour les alliages contenant la phase γ-laiton dont l'intensité augmente en amplitude avec la proportion de cette phase. Il apparaît donc que la phase γ-laiton qui présente un comportement de Drude à basses fréquences, contrairement aux phases icosaédriques et aux approximants O_1 et O_2 du système Al-Cr-Fe, possède un caractère plus métallique. L'amplitude de ce pic de Drude est néanmoins d'ampleur inférieure ($\sigma_0 \cong 3\ 10^4$–$10^5\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) à celui que présente un bon conducteur tel que l'aluminium ($\sigma_0 = 3.65\ 10^5\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$).

III.B.4. Interprétation des résultats

III.B.4.a. Hautes fréquences

Une modélisation simple de l'évolution de la conductivité optique est obtenue en utilisant la théorie de dispersion classique [Deg 93]. La constante diélectrique est exprimée sous forme d'une somme de termes Lorenztiens selon l'expression :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) \approx \sum_j \frac{\omega_j^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \qquad (41)$$

qui peut s'exprimer également comme suit :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) \approx \sum_j \frac{\omega_j^2(\omega_{0j}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2} + i\sum_j \frac{\omega_j^2\omega\gamma_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2} \qquad (42)$$

où ω_{0j}, ω_j et γ_j sont respectivement la pulsation de résonance, la force d'amortissement et le facteur d'amortissement de l'oscillateur harmonique j.

Les relations (42) et (17) permettent d'exprimer la conductivité selon :

$$\sigma_r(\omega) \approx \sum_j \frac{\omega_j^2 \omega^2 \gamma_j}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_j^2} \qquad (43)$$

En d'autres termes, la conductivité optique peut être déconvoluée en plusieurs pics Lorenztiens et exprimée comme la somme des contributions de chaque pic. Nous avons réalisé cette déconvolution pour les alliages i-Al-Cu-Fe-B, 0%-Al-Cr-Fe et 100%-Al-Cr-Fe (figures 21a-c).

La modélisation de σ(ω) à l'aide de la relation (43) donne un bon résultat sur un large domaine de nombre d'onde (5 10^3 à 5 10^4 cm^{-1}). Les paramètres de ce calcul sont listés dans le tableau VIII.

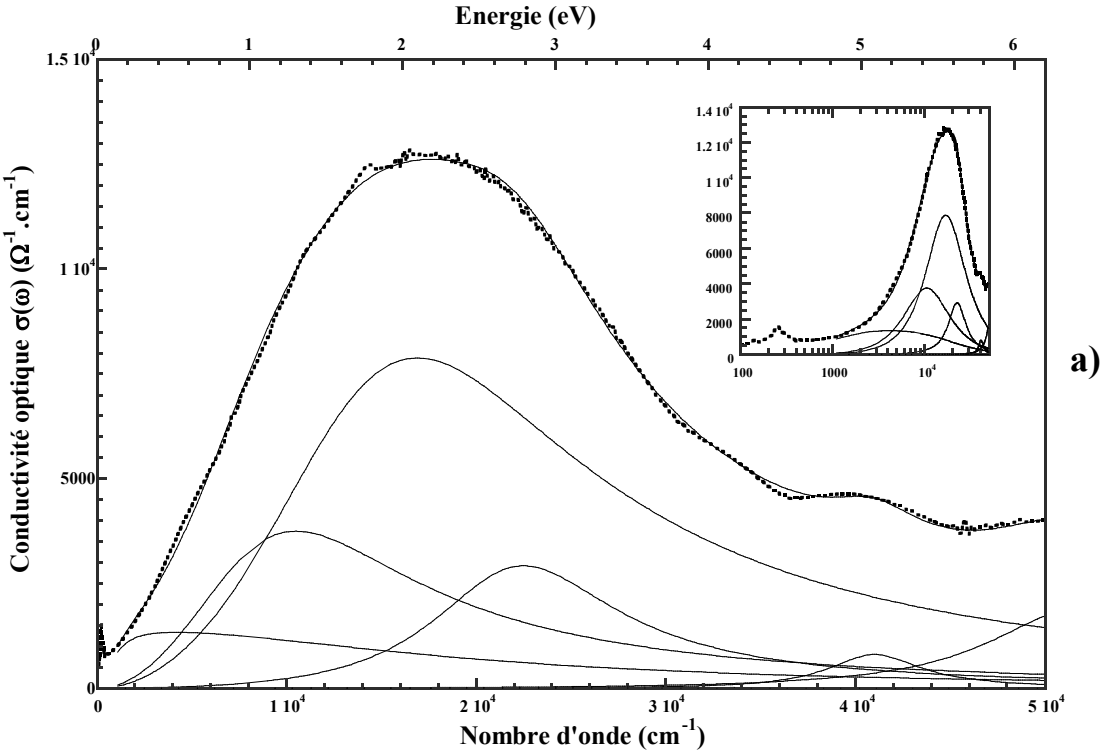


Figure 21a*. Modélisation de la conductivité optique de l'alliage i-Al-Cu-Fe-B par utilisation de la relation (43) (pointillés : courbe expérimentale, traits pleins : modélisation).*

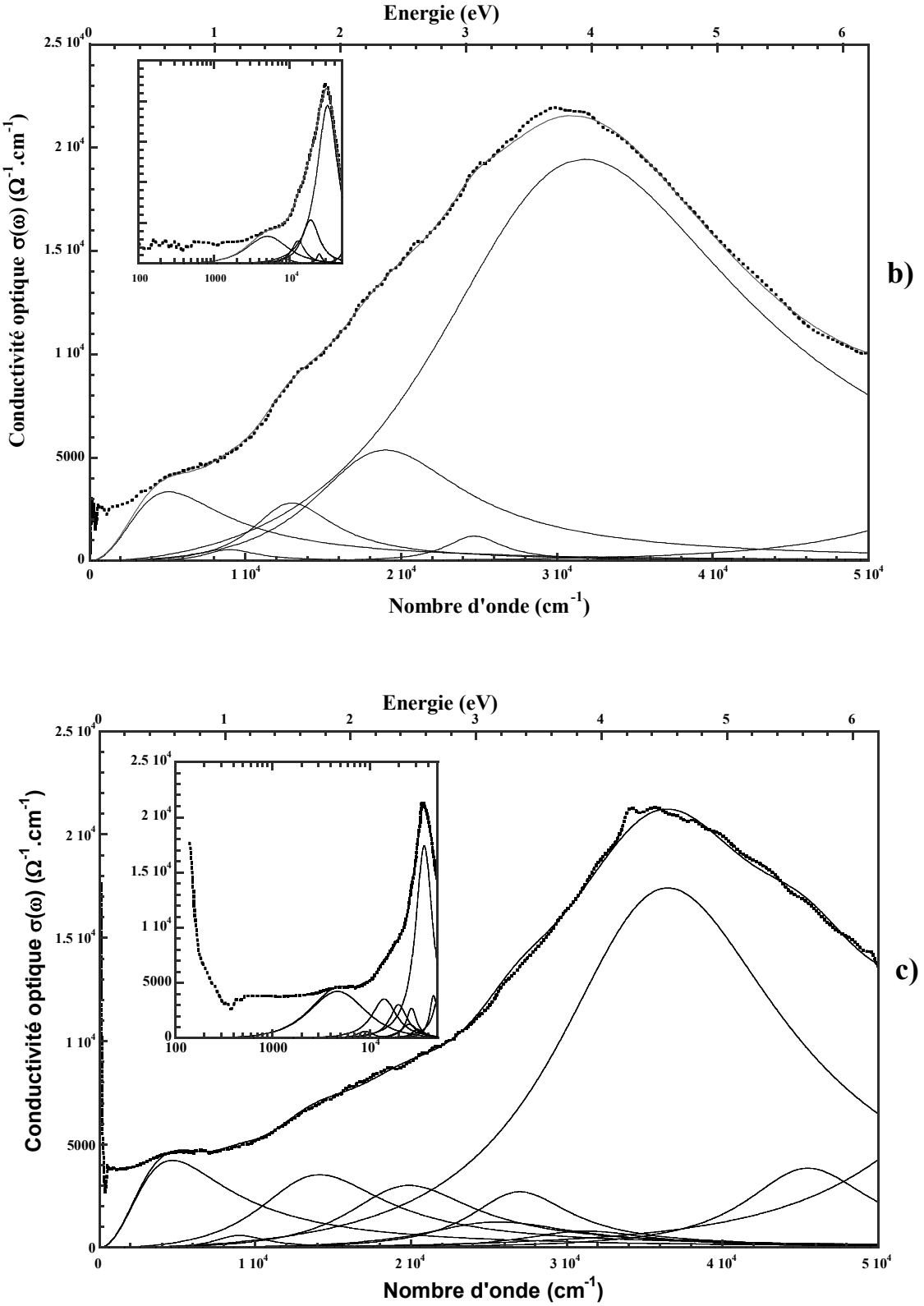


***Figure 21b,c**. Modélisation de la conductivité optique des alliages 0%-Al-Cr-Fe b) et 100%-Al-Cr-Fe c) par utilisation de la relation (43) (pointillés : courbe expérimentale, traits pleins : modélisation).*

		Fréquence de résonance ω_{0j} (cm^{-1})	Force d'amortissement ω_j (cm^{-1})	Coefficient d'amortissement γ_j (cm^{-1})
Alliage i-Al-Cu-Fe-B		$\omega_{01} = 4200$	$\omega_1 = 40000$	$\gamma_1 = 20000$
		$\omega_{02} = 10500$	$\omega_2 = 58000$	$\gamma_2 = 15000$
		$\omega_{03} = 16900$	$\omega_3 = 33500$	$\gamma_3 = 21000$
		$\omega_{04} = 22500$	$\omega_4 = 44000$	$\gamma_4 = 13000$
		$\omega_{05} = 33500$	$\omega_5 = 1000$	$\gamma_5 = 1000$
		$\omega_{06} = 41000$	$\omega_6 = 17000$	$\gamma_6 = 6000$
		$\omega_{07} = 51900$	$\omega_7 = 37000$	$\gamma_7 = 12000$
Alliages Al-Cr-Fe	0%-Al-Cr-Fe	$\omega_{01} = 5100$	$\omega_1 = 40000$	$\gamma_1 = 8000$
		$\omega_{02} = 9000$	$\omega_2 = 11500$	$\gamma_2 = 4000$
		$\omega_{03} = 13000$	$\omega_3 = 33000$	$\gamma_3 = 6500$
		$\omega_{04} = 19000$	$\omega_4 = 68000$	$\gamma_4 = 10000$
		$\omega_{05} = 24700$	$\omega_5 = 18000$	$\gamma_5 = 4500$
		$\omega_{06} = 31800$	$\omega_6 = 170500$	$\gamma_6 = 25000$
		$\omega_{07} = 59000$	$\omega_7 = 59000$	$\gamma_7 = 17000$
	100%-Al-Cr-Fe	$\omega_{01} = 4700$	$\omega_1 = 42500$	$\gamma_1 = 8000$
		$\omega_{02} = 9000$	$\omega_2 = 14500$	$\gamma_2 = 4000$
		$\omega_{03} = 14150$	$\omega_3 = 47300$	$\gamma_3 = 10000$
		$\omega_{04} = 20900$	$\omega_4 = 50000$	$\gamma_4 = 10000$
		$\omega_{05} = 25600$	$\omega_5 = 70000$	$\gamma_5 = 12000$
		$\omega_{06} = 28700$	$\omega_6 = 33500$	$\gamma_6 = 17000$
		$\omega_{07} = 31250$	$\omega_7 = 16500$	$\gamma_7 = 10000$
		$\omega_{08} = 36500$	$\omega_8 = 150000$	$\gamma_8 = 25000$
		$\omega_{09} = 59000$	$\omega_9 = 70000$	$\gamma_9 = 19000$

Tableau VIII*. Paramètres de pics Lorentziens utilisés pour modéliser la conductivité optique de i-Al-Cu-Fe-B, 0%-Al-Cr-Fe et 100%-Al-Cr-Fe selon l'équation (43).*

Les conductivités optiques de la phase icosaédrique et de l'alliage 0%-Al-Cr-Fe sont caractérisées par 7 pics de résonance tandis que 9 pics sont nécessaires pour déconvoluer la conductivité optique de l'alliage 100%-Al-Cr-Fe. Dans les trois cas, la

position du maximum du dernier pic de résonance se situe en dehors du domaine de nombre d'onde étudié.

Il est posible de relier ces résultats aux structures cristallographiques des phases présentes dans les alliages. Janot et De Boissieu ont proposé un modèle de structure quasicristalline basée sur une approche d'organisation hiérarchique de clusters [Jan 94]. L'unité élémentaire de cette structure, ou cluster atomique de base, est appelé pseudo-icosaèdre de Mackay (PIM) et son diamètre est égal à 9.6 Å [Jan 97]. Ce PIM est constitué de 50 ou 51 atomes (figure 22).

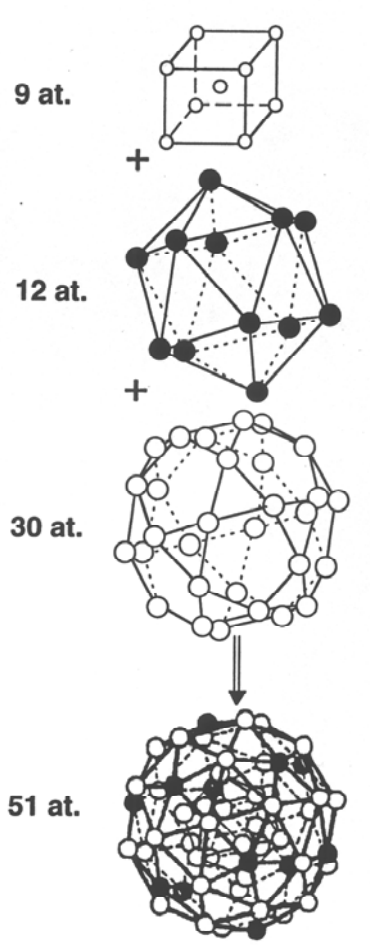


***Figure 22**. Couches atomiques successives constituant un pseudo-icosaèdre de Mackay (PIM) de 51 atomes [Jan 98].*

L'arrangement hiérarchique des PIMs (modèle de Janot) est schématisé sur la figure 23 qui est une coupe de la structure perpendiculaire à un axe 5. Le cluster central est inflaté par un facteur τ_0^3 (où τ_0 est le nombre d'or défini au chapitre I) pour former un grand PIM constitués de PIMs élémentaires, appelé τ_0^3-PIM (grand décagone en pointillés sur la figure). Une enveloppe intermédiaire obtenue par une inflation τ_0^2 (appelé τ_0^2-PIM), également visible sur la figure 23, recouvre la première enveloppe de la hiérarchie. La conductivité d'une telle structure quasicristalline peut être comprise

comme provenant de l'existence de sauts hiérarchiques à distance variable [Jan 96, May 00b]. Ce mécanisme correspond à des électrons qui peuvent sauter d'un PIM élémentaire à un autre voisin. De ce fait, la courbe de $\sigma(\omega)$ présente une large résonance comme observé à 1.7 10^4 cm^{-1} pour notre échantillon i-Al-Cu-Fe-B [Jan 96, Roc 98].

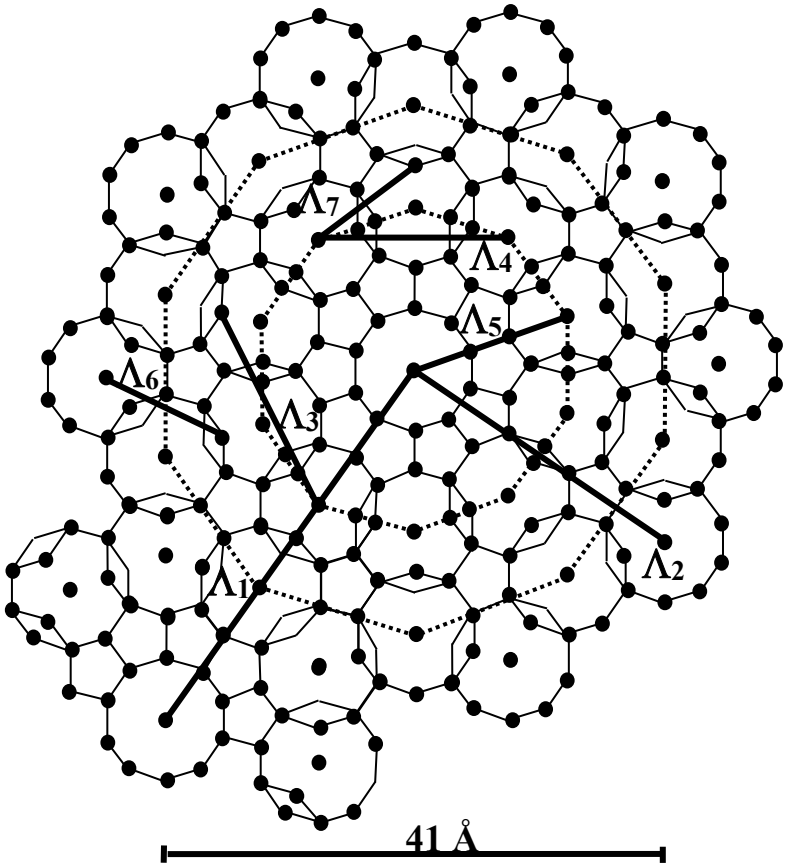


Figure 23*. Modèle de Janot (coupe perpendiculaire à un axe 5) montrant l'arrangement hiérarchique des pseudo-icosaèdres de Mackay (décagones) dans la structure quasicristalline [Jan 94]. Les distances de sauts indiquées sur la figure sont listées dans le tableau IX.*

La connaissance des fréquences de résonance ω_{0j} (tableau VIII) déduites de la déconvolution des courbes $\sigma(\omega)$ nous permet de calculer les distances de sauts électroniques correspondantes Λ_j en utilisant la relation [Jan 96] :

$$\Lambda_j = \left(\frac{2h}{m\omega_{0j}} \right)^{1/2} \qquad (44)$$

où h est la constante de Planck et m est pris comme étant la masse de l'électron libre. Les distances de sauts Λ_j calculées pour toutes les résonances observées et pour les trois échantillons sont présentées dans le tableau IX.

Distances de sauts Λ_j (Å)					
i-Al-Cu-Fe-B		0%-Al-Cr-Fe		100%-Al-Cr-Fe	
calculées	mesurées	calculées	mesurées	calculées	mesurées
$\Lambda_1 = 33.9$	$\Lambda_1 = 33.8$	$\Lambda_1 = 30.8$	$\Lambda_1 = 32.5$	$\Lambda_1 = 32.1$	$\Lambda_1 = 31.5$
$\Lambda_2 = 21.4$	$\Lambda_2 = 20.5$	$\Lambda_2 = 23.2$	$\Lambda_2 = 23.6$	$\Lambda_2 = 23.2$	$\Lambda_2 = 23.6$
$\Lambda_3 = 16.9$	$\Lambda_3 = 17.6$	$\Lambda_3 = 19.3$	$\Lambda_3 = 19.9$	$\Lambda_3 = 18.5$	$\Lambda_3 = 18.1$
$\Lambda_4 = 14.6$	$\Lambda_4 = 14.9$	$\Lambda_4 = 15.9$	$\Lambda_4 = 15.8$	$\Lambda_4 = 15.2$	$\Lambda_4 = 15.8$
$\Lambda_5 = 12$	$\Lambda_5 = 12.8$	$\Lambda_5 = 14.0$	$\Lambda_5 = 14.2$	$\Lambda_5 = 13.7$	$\Lambda_5 = 13.5$
$\Lambda_6 = 10.9$	$\Lambda_6 = 11.4$	$\Lambda_6 = 12.3$	$\Lambda_6 = 12.4$	$\Lambda_6 = 13$	$\Lambda_6 = 12.9$
$\Lambda_7 = 9.6$	$\Lambda_7 = 9.5$	$\Lambda_7 = 9.0$	$\Lambda_7 = 9.0$	$\Lambda_7 = 12.5$	$\Lambda_7 = 12.7$
-	-	-	-	$\Lambda_8 = 11.5$	$\Lambda_8 = 12$
-	-	-	-	$\Lambda_9 = 9.0$	$\Lambda_9 = 9.0$

***Tableau IX**. Distances de sauts dans les alliages i-Al-Cu-Fe-B, 0%-Al-Cr-Fe et 100%-Al-Cr-Fe calculées d'après la relation (44) (première colonne), et mesurées sur les figures 23, 25 et 26 (deuxième colonne).*

Les distances de sauts entre clusters Λ_1, Λ_2, Λ_4, et Λ_5 pour i-Al-Cu-Fe-B sont en bon accord avec les distances de coordination entre les clusters PIM de base de la structure quasicristalline dessinées sur la figure 23. En revanche, les distances Λ_3, Λ_6 et Λ_7 concernent des sauts entre un centre de cluster et un atome localisé sur la périphérie d'un cluster voisin et contigu à un site atomique inoccupé, appartenant à un autre cluster. Un tel atome, partagé par deux clusters interpénétrés, et qui peut ainsi appartenir à la périphérie de l'un ou de l'autre, doit posséder moins d'électrons localisés que l'atome de centre de cluster. Il se trouve précisément que le pic de résonance le plus intense à ω_{03} est relié à l'une de ces distances de saut particulière Λ_3. Une explication plausible de l'intensité de ce pic pourrait être la faible localisation des électrons mis en cause qui favoriserait d'autant la fréquence des sauts.

Shen *et al*. ont observé par microscopie à effet tunnel sur une surface fracturée d'un quasicristal i-Al-Pd-Mn que le diamètre du plus petit cluster est de l'ordre de 10 Å [She 99], donc proche de la valeur donnée par Janot [Jan 97]. Les mêmes auteurs présentent des histogrammes de distances entre maxima dans la fonction d'autocorrélation. Deux modèles sont exploités : le premier est un arrangement de clusters et ne fait pas intervenir les atomes, le deuxième correspond à une structure atomique. L'histogramme donne dans le premier cas des distances interclusters et dans le second les distances interatomiques (figure 24).

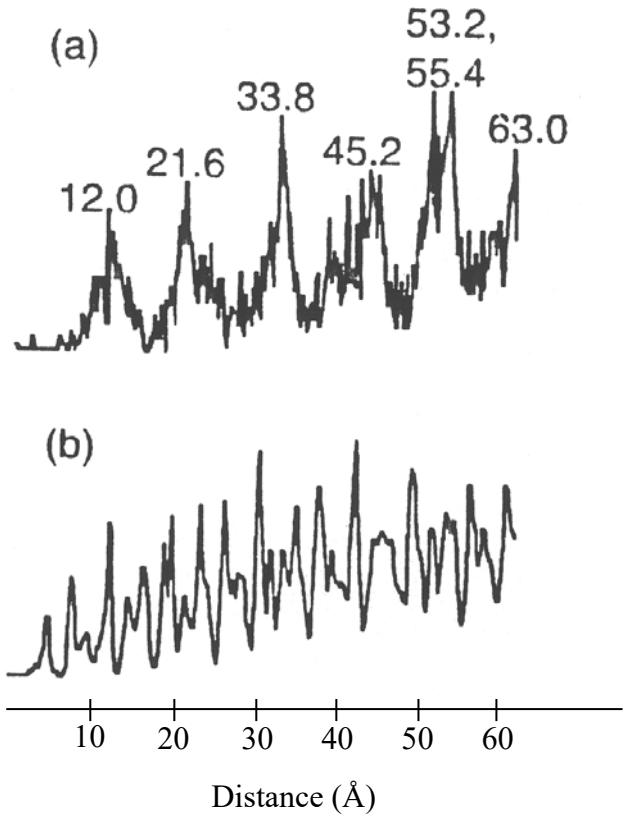


Figure 24*. Histogrammes des distances entre maxima dans la fonction d'autocorrélation correspondant à la structure d'une phase icosaédrique : a) modèle cluster-cluster, b) modèle atome-atome d'après [She 99].*

Les maxima de l'histogramme de la figure 24a ont pour positions respectives : 12.0, 21.6, 33.8, 45.2, 53.2 et 63.0 Å. Les trois premières valeurs correspondent précisément (dans la limite de quelques pourcents d'erreur) à nos distances de sauts entre PIMs de base, soit respectivement aux sauts Λ_5, Λ_2 et Λ_1. Ces valeurs sont également conformes à celles données par Schaub *et al*. [Sch 94]. Il faut noter que dans cette approche où n'interviennent que les clusters de base, Shen *et al*. ne prennent pas en compte le premier niveau de la hiérarchie (inflation en τ^2) dans la structure icosaédrique, c'est pourquoi la distance qui correspond au saut Λ_4=14.6 Å (figure 23) n'apparaît pas sur l'histogramme. Si on regarde en détail l'histogramme déduit du 2ème modèle (arrangement structural où sont différenciés les atomes et non plus les clusters de base) (figure 24b), deux distances supplémentaires apparaissent entre les deux pics les plus importants à 12.4 et 20.1 Å. Ces distances égales à environ 14.7 et 16.7 Å, sont proches de celles relatives aux sauts Λ_4 et Λ_3. Enfin, quatre autres pics (le dernier étant très faible) peuvent être observés sur cet histogramme bien avant le pic situé à 12.4 Å. Les distances qui y sont associées sont égales respectivement à 5.9, 7.9, 9.6 et 10.9 Å. Les deux dernières valeurs peuvent correspondre aux sauts Λ_7 et Λ_6 tandis que la seconde 7.9 Å peut être reliée à la plus petite distance cluster-cluster commune aux quatre structures i-Al-Cu-Fe-B, O_1-Al-Cr-Fe, O_2-Al-Cr-Fe et γ-Al-Cr-Fe.

En ce qui concerne les alliages Al-Cr-Fe, nous observons, comme pour la phase icosaédrique, que toutes les distances de saut Λ_j calculées à partir des fréquences de résonance peuvent être reliées aux distances entre unités atomiques identiques présentes dans les structures approximantes O_1-Al-Cr-Fe et O_2-Al-Cr-Fe (figure 25) ainsi que dans la structure γ-laiton (figure 26).

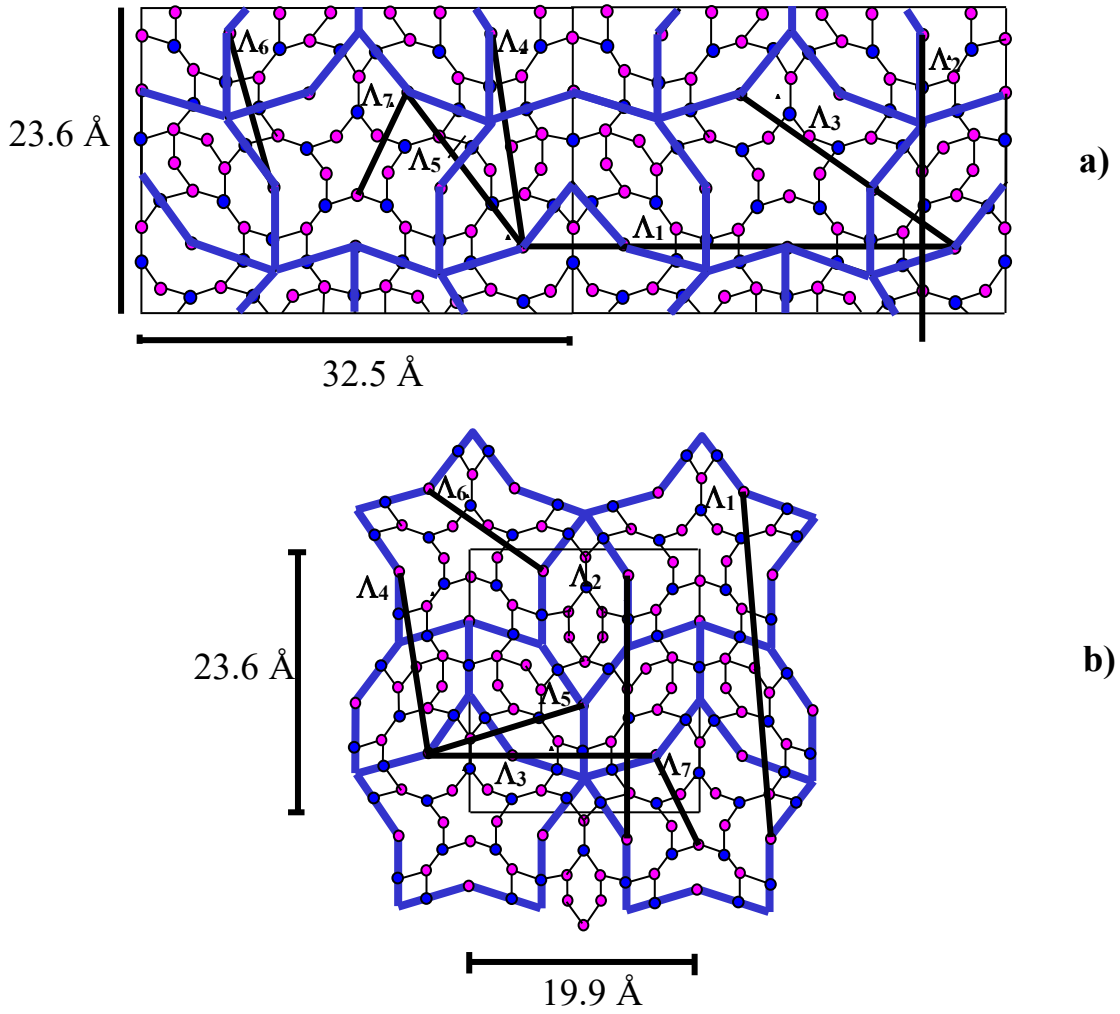


***Figure 25**. Modèle structural des phases approximantes O_1-Al-Cr-Fe a) et O_2-Al-Cr-Fe b) selon l'axe de zone* [010]. *Les distances de sauts indiquées sur la figure sont listées dans le tableau IX (atome d'Al : rose, atome de métaux de transition : bleu).*

La distance Λ_7 pour les structures approximantes correspond également à un saut particulier entre un atome situé au centre d'un cluster et un atome périphérique appartenant à un cluster voisin (figure 25). Il est par ailleurs évident que les rapports entre distances de sauts Λ_1/Λ_3, Λ_2/Λ_5, Λ_3/Λ_6 et Λ_5/Λ_7 sont proches du nombre d'or τ_0 car la géométrie du pavage de ces phases est fortement reliée à la symétrie cinq (cf. Chapitre I).

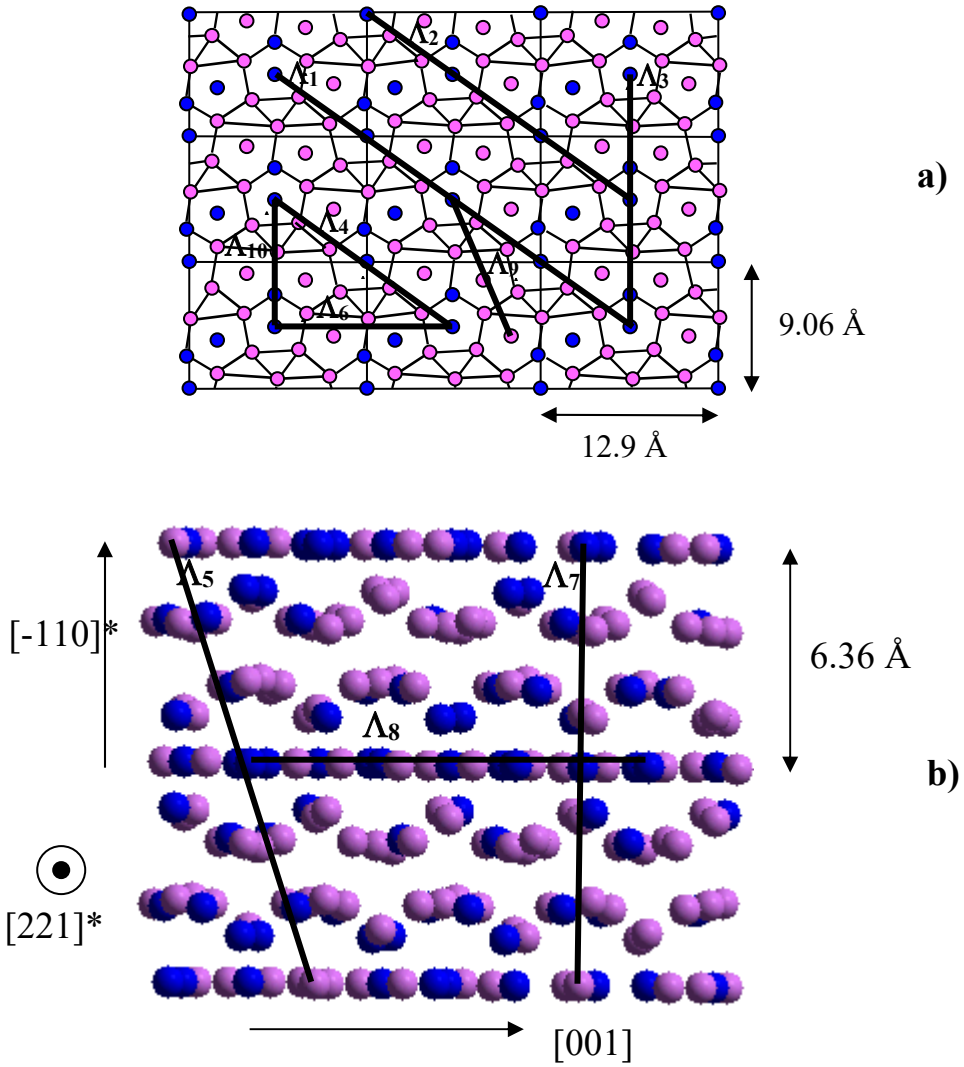


***Figure 26**. Modèle structural de la phase γ-laiton rhomboédrique γ_2-Al-Cr-Fe selon l'axe de zone* $[1\bar{1}0]$ *a) et l'axe de zone* [221] *b). Les distances de sauts indiquées sur la figure sont listées dans le tableau IX (atome d'Al : rose, atome de métaux de transition : bleu)*

Dans la structure γ-laiton, les résonances optiques observées résultent de sauts électroniques entre clusters dans les plans $(1\bar{1}0)$ et (221) (figure 26).

La distance entre deux clusters plus proches voisins, proche de 7.8 Å, nous apparaît importante car elle est commune aux trois structures (phases icosaédrique, approximante et γ-laiton) et souligne à nouveau la forte relation structurale entre toutes ces structures. Cette distance de saut est trop courte pour lui associer une résonance sur

nos spectres de conductivité optique puisque le nombre d'onde associé 7.9 10^4 cm^{-1} est en dehors du domaine de fréquences expérimental exploré.

III.B.4.b. Basses fréquences

Deux considérations différentes ont été proposées pour interpréter l'absence de pic de Drude aux faibles fréquences dans le spectre $\sigma(\omega)$ des phases icosaédriques. La première approche est basée sur la localisation des électrons de valence en des sites particuliers (sites de basse énergie) due à la structure quasipériodique. Ceci est en opposition avec les métaux pour lesquels les fonctions d'onde des porteurs de charge libre s'étendent sur tout le réseau périodique [Bur 93, Wu 93, Jan 96]. Avec cette interprétation, les fonctions d'onde électroniques dans les quasicristaux sont considérées comme étant critiques, c'est-à-dire ni localisées, ni étendues [Bur 93, May 93, May 00a, May 00b], ce qui constitue un obstacle à la conduction étendue des électrons. Les phases approximantes bien que périodiques possèdent généralement des propriétés électroniques très similaires à celle des quasicristaux. Ainsi, l'apériodicité considérée seule ne peut être responsable des propriétés anormales des quasicristaux.

Une seconde approche est de considérer une structure de bande particulière pour les quasicristaux et les approximants [Bur 93, Deg 93, Wu 93]. La faible conductivité qui les caractérise est alors attribuée à une extrêmement faible densité d'états au niveau de Fermi E_F. Selon les calculs de structures de bande, un pseudogap est observable à E_F qui tend à supprimer la conductivité à basses fréquences en raison du faible nombre de porteurs de charge libre. Ce pseudogap est la conséquence d'un mécanisme de stabilisation de Hume-Rothery [Bel 00] et il augmente l'hybridation entre les états Al p et les états d des métaux de transition dans la région de l'énergie de Fermi [May 00b, Bel 00] (cf. chapitre I). De plus, la diffraction des états s-p par le potentiel des atomes de transition est fort, ce qui a pour conséquence d'accroître la profondeur du pseudogap au niveau de Fermi et par conséquent de diminuer d'autant la conductivité [May 00a, May 00b].

Mayou suggère que l'absence de pic de Drude dans le spectre de la conductivité optique des quasicristaux est due à un mécanisme de diffusion anormale [May 00a, May 00b]. Selon la théorie de Bloch-Boltzmann applicable aux métaux, les porteurs de charge libre possèdent une propagation balistique, c'est-à-dire que, entre deux événements de dispersion, leur distance de propagation est proportionnelle au temps. Ce n'est qu'après un nombre suffisant de collisions que leur propagation devient diffusive, c'est-à-dire que la distance de propagation est proportionnelle à la racine carrée du temps. En ce qui concerne les quasicristaux et les approximants, la propagation du paquet d'onde sur une échelle de longueur L est diffusive si L est plus grand que le libre parcours moyen L_0 de l'électron mais est non-balistique (ou non-conventionnelle) quand L est plus petit que L_0. Ce régime est appelé sous-diffusif. Nous pouvons écrire simplement que la longueur de propagation L(t) du paquet d'onde après un temps t suit une loi en puissance du type [May 00a, May 00b] :

$$L(t) \propto t^{\beta} \qquad (45)$$

La valeur de β, appelé exposant de diffusion, décrit le type de régime de la propagation. Quand β est égal à 1, la propagation est balistique comme décrit plus haut. Le cas où $1/2 < \beta < 1$ correspond à un régime sous-balistique tandis que la condition $0 < \beta < 1/2$ correspond à un régime sous-diffusif. Enfin, lorsque β est égal à 0, il y a absence de diffusion ce qui est le cas particulier d'électrons fortement localisés [Bel 00].

Afin de mieux comprendre le comportement de nos alliages à basses fréquences et de modéliser leur conductivité optique, nous avons utilisé la formule de Drude généralisée pour la conductivité optique des quasicristaux proposée par Mayou [May 00a, May 00b] :

$$\tilde{\sigma}(\omega) = e^2 n(E)\Gamma(2\beta+1)A\left(\frac{\tau}{1-i\omega\tau}\right)^{2\beta-1} \qquad (46)$$

où A est une constante, β l'exposant de diffusion qui dépend de l'hamiltonien et de l'énergie du paquet d'onde, n(E) la densité d'états totale et Γ(x) la fonction gamma, fonction mathématique définie par :

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt \qquad (47)$$

Pour un système périodique, β=1 et dans ce cas, la relation (46) est équivalente à la loi de Drude classique (relation (36)). Selon cette équation, la conductivité est proportionnelle à τ qui est lui-même relié au potentiel de désordre V_{des} par :

$$\sigma \propto \tau \propto \frac{1}{V_{des}^{2\alpha}} \qquad (48)$$

où $\alpha = 2\beta-1$. Quand β=1, la conductivité est proportionnelle à $\frac{1}{V_{des}^2}$ ce qui signifie que la conductivité décroît lorsque le désordre augmente comme attendu pour les systèmes métalliques. Si $\beta < 1/2$ (régime sous-diffusif), le paramètre α devient négatif et donc, la conductivité augmente avec le désordre (contrairement aux métaux) comme observé dans les quasicristaux.

La figure 27 présente plusieurs courbes de la conductivité relative $\frac{\sigma_r(\omega)}{\sigma_0}$ obtenue à partir de l'équation (46) en fonction de plusieurs valeurs de β [May 00a, May 00b]. Quand $\alpha > 0$ ($\beta > 1/2$), ces courbes présentent un important pic à basses fréquences (pic de Drude) et ce pic est de plus en plus marqué lorsque α (donc β) augmente. Pour $\alpha < 0$ ($\beta < 1/2$), un changement important apparaît dans la courbe de conductivité puisque le pic est remplacé par un palier. Le comportement de σ(ω) à basses fréquences de la phase décagonale d-Al-Cu-Co dans la direction quasipériodique suggère que β est proche de 0.5, en accord avec une estimation numérique de l'exposant de diffusion ($\beta = 0.4$) basée sur des calculs de structure de bande dans d-Al-Cu-Co

donnée par Roche et Fujiwara [Roc 98]. Par contre, la conductivité de cette phase décagonale selon la direction périodique présente un important pic de Drude [Bas 94a].

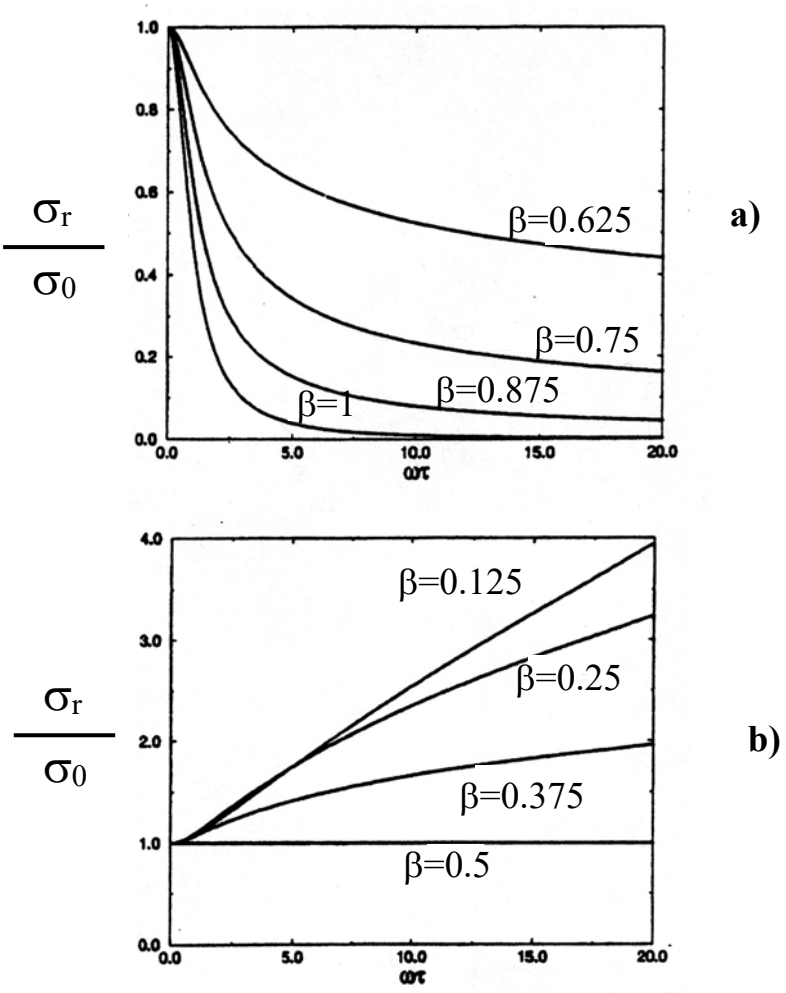


Figure 27*. Courbes de conductivité optique relative obtenue à partir de la relation (46) pour diverses valeurs de β. a) : cas où β > 1/2, b) cas où β < 1/2 d'après [May 00a, May 00b].*

Nous avons utilisé cette approche théorique pour modéliser la conductivité optique σ(ω) de nos alliages à basses fréquences. Les figures 28a-c présentent les résultats de cette modélisation pour les alliages i-Al-Cu-Fe-B, i-Al-Pd-Mn, 0%-Al-Cr-Fe et 100%-Al-Cr-Fe.

Nous supposons que le temps de relaxation τ est le même pour les phases icosaédriques et approximantes O_1 et O_2 considérant que ce paramètre affecte principalement l'intensité de la conductivité et non son comportement.

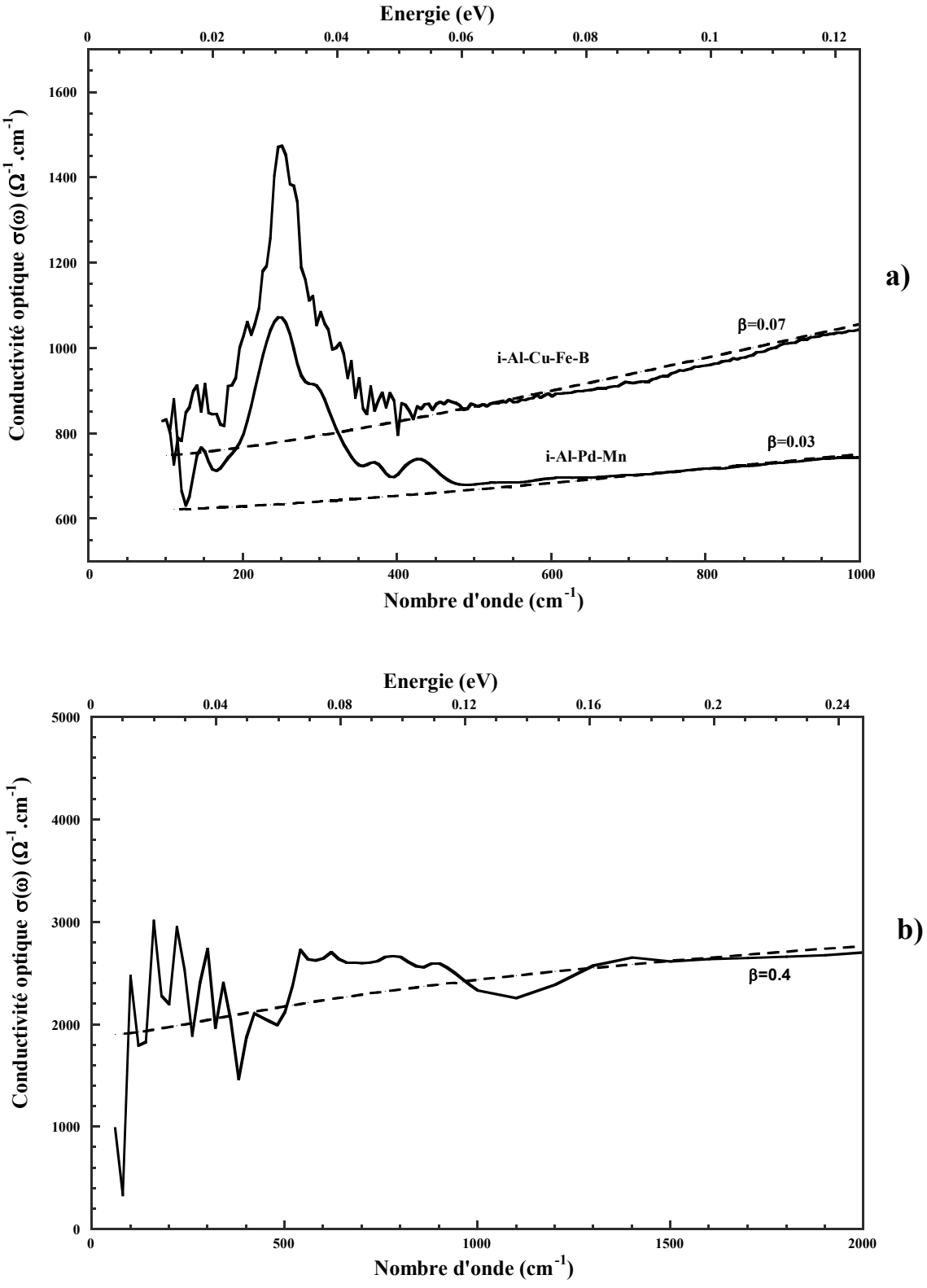
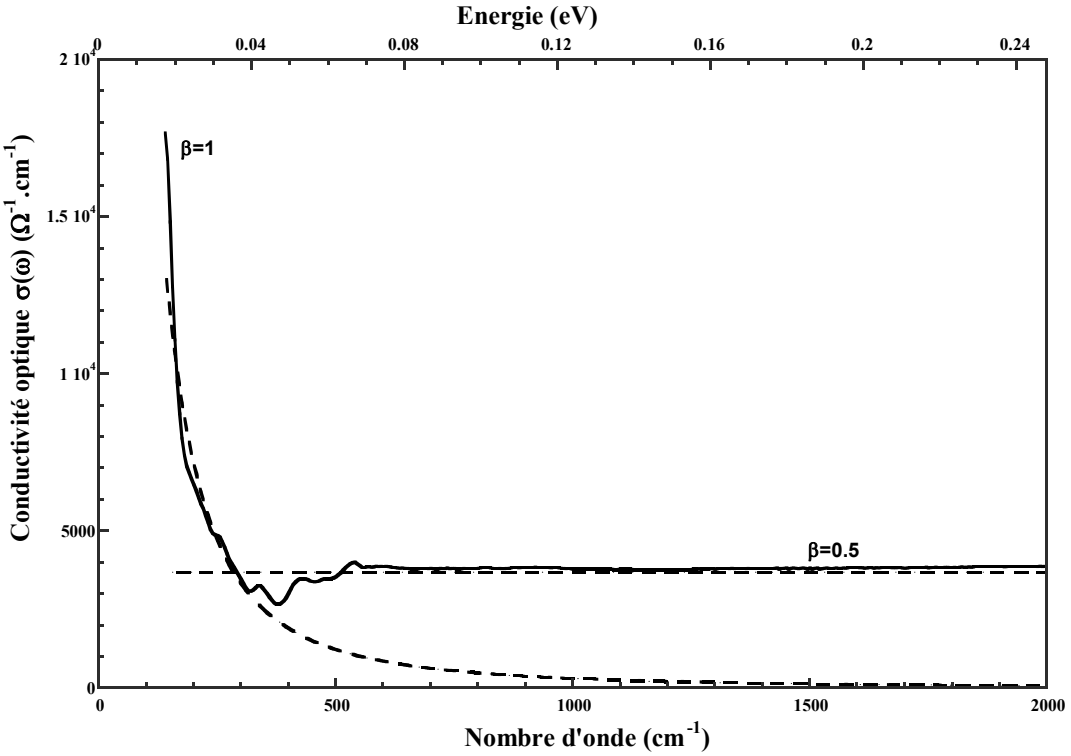


***Figure 28a,b**. Modélisation de la conductivité optique à basses fréquences en utilisant la relation (46) [May 00a, May 00b] pour les alliages a) i-Al-Cu-Fe-B et i-Al-Pd-Mn, b) 0%-Al-Cr-Fe.*



c)

Figure 28c*. Modélisation de la conductivité optique à basses fréquences en utilisant la relation (46) [May 00a, May 00b] pour l'alliage 100%-Al-Cr-Fe.*

Nous avons choisi la valeur $\tau = 2.18\ 10^{-14}$ s donnée par [May 00a]. Toutefois pour l'alliage 100%-Al-Cr-Fe, il a été nécessaire de prendre $\tau = 9\ 10^{-14}$ s afin de modéliser le pic de Drude. Nous trouvons que pour l'échantillon i-Al-Cu-Fe-B, la meilleure simulation correspond à $\beta = 0.07$ tandis que pour i-Al-Pd-Mn, nous obtenons $\beta = 0.03$ (en faisant abstraction de la contribution des phonons). Concernant les alliages 0%-Al-Cr-Fe, la meilleure modélisation est obtenu en prenant $\beta = 0.4$ valeur également trouvée par Roche et Fujiwara pour d-Al-Cu-Co. Pour la phase γ-laiton, le comportement de Drude est modélisé en considérant $\beta = 1$, ce qui souligne bien un comportement métallique. Il faut noter cependant que la phase γ-laiton se comporte à plus hautes fréquences comme les approximants orthorhombiques de grande maille. Cette part de la conductivité (dans la région 500 - 2 10^3 cm^{-1}) peut être modélisée en prenant $\beta = 0.5$. Il apparaît ainsi pour cette phase une anisotropie de la conductivité en accord avec sa structure cristallographique (figure 26) où, selon l'axe de zone $[1\bar{1}0]$, les plans sont très semblables aux plans pseudodix des phases approximantes et où, selon l'axe de zone [221], des tunnels atomiques bien définis apparaissent clairement. La raison pour laquelle deux valeurs de β doivent être utilisées pour la même courbe est que notre échantillon est polycristallin et non pas monocristallin comme la phase décagonale étudiée par [Bas 94a] pour laquelle les deux branches de la conductivité sont distinctes. Par conséquent, nous considérons que cette phase γ-laiton n'est pas un "bon" approximant comme les phases O_1-Al-Cr-Fe et O_2-Al-Cr-Fe puisqu'elle montre aussi un comportement métallique à basses fréquences. Par ailleurs, l'anisotropie de la phase décagonale étudiée par [Bas 94a] pourrait être due à l'espacement périodique particulièrement court de 4.1 Å le long de l'axe 10. Si cette hypothèse etait correcte,

cela justifierait la disparition de l'anisotropie dans le cas des approximants O_1 et O_2 possédant un paramètre b = 12.4 Å trois fois plus élevé.

Il faut noter que la conductivité des quasicristaux et des approximants n'est pas nulle à basses fréquences. Dans un cristal, le nombre d'états est fini et lorsque la fréquence tend vers 0, plus aucune transition interbande ne peut se produire entre un état rempli et un état vide. Dans ce cas, quand le désordre augmente, le temps de relaxation τ diminue et par conséquent la conductivité tend vers 0. En revanche, selon les calculs de structure de bande, le nombre d'états dans les approximants augmente avec la taille de la maille. Si celle-ci est suffisamment grande, les transitions interbandes sont alors possibles même aux plus basses fréquences puisque qu'un grand nombre d'états sont disponibles [May 00b]. C'est ainsi que Roche et Fujiwara [Roc 98] trouvent par le calcul pour les approximants 1/1-Al-Cu-Fe, 1/1-Al-Cu-Fe-Si et 1/1-Al-Mg-Zn et pour $\tau = 10^{-15}$ s une fenêtre d'énergie égale à $\Delta E = 0.675$ eV dans laquelle 10 bandes sont confinées alors qu'il n'y en a aucune pour un métal.

III.C. Etude des propriétés de mouillage

Les quasicristaux sont connus pour posséder une faible énergie de surface contrairement à l'alumine qui les recouvre ou à l'aluminium qui en est souvent un de leur constituants [Dub 98, Riv 97]. Ces alliages se comportent plutôt comme le polymère polytétrafluoroéthylène plus connu sous le nom de Téflon. Cette faible énergie de surface se traduit par un faible mouillage de la surface du quasicristal par un liquide.

Une goutte de liquide posée sur la surface est caractérisée par son angle de contact θ (figure 29). Cet angle dépend à la fois du liquide utilisé et de la surface étudiée.

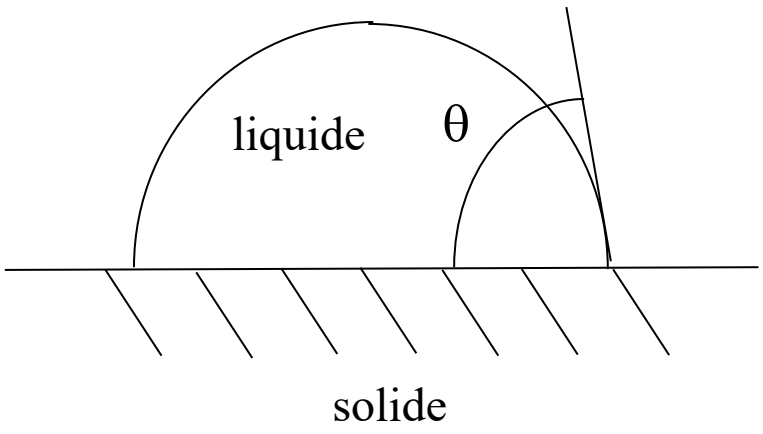


***Figure 29**. Schéma d'une goutte de liquide déposée sur un solide et formant un angle de contact θ.*

Il est possible, connaissant les caractéristiques du liquide et son angle de contact avec le solide, d'obtenir l'énergie de surface du matériau. Cependant, l'angle de contact peut déjà à lui seul donner une indication sur le comportement du matériau. Les échantillons que nous avons étudiés sont des alliages frittés, dont nous avons présenté la caractérisation optique dans la section précédente. La surface des échantillons est polie à l'eau jusqu'au papier de polissage SiC 4000. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau pure, puis placé sous vide primaire pendant au moins 12 heures. Dès le retour de l'échantillon à l'air ambiant, les mesures sont effectuées sur un appareillage de marque Digidrop. Ces mesures consistent à déposer une goutte d'eau pure sur l'échantillon à l'aide d'une seringue, une camera filme la goutte et son image est analysée par un logiciel qui fournit une mesure de θ et son évolution au cours du temps. La surface de l'échantillon permet de déposer au total une dizaine de gouttes de volumes similaires, donc d'effectuer plusieurs mesures successives.

Le résultat de ces mesures ne montre pas de différences importantes entre les différents alliages étudiés. Les échantillons de compositions $Al_{77.5}Cr_{16.5}Fe_6$, $Al_{75}Cr_{18}Fe_7$, $Al_{72.5}Cr_{21.5}Fe_6$, et $Al_{72.5}Cr_{19.5}Fe_8$, possèdent un angle de contact $\theta = 94\text{-}95°$ tandis que les alliages moins riches en aluminium $Al_{70}Cr_{22}Fe_8$, $Al_{67.6}Cr_{23.3}Fe_{9.1}$ et $Al_{65}Cr_{28}Fe_7$ semblent présenter un angle de contact légèrement plus faible, $\theta = 93°$. Ceci est le résultat d'une vingtaine de mesures (deux séries de 10 mesures sur des surfaces repolies) effectuées sur chaque échantillon et peut être l'indication d'une tendance à un mouillage par l'eau plus prononcé pour les alliages contenant une phase γ-laiton. Notons que l'angle de contact de l'eau sur un métal comme l'aluminium est de l'ordre de 70° tandis que pour l'alumine, cet angle n'est que de 20° environ. En revanche, nos alliages Al-Cr-Fe présentent des valeurs d'angles de contact légèrement inférieures à celles des phases icosaédriques.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les propriétés d'alliages Al-Cr-Fe riches en aluminium. Ces alliages possèdent une grande résistance à l'oxydation même sous conditions sévères. Cette protection se manifeste par la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium peu épaisse comparée à celle d'autres alliages quasicristallins ou approximants appartenant à d'autres systèmes. Une proportion croissante de chrome dans la composition nominale de l'alliage accroît cette protection. Lorsque les conditions d'oxydation augmentent en sévérité, le chrome s'oxyde à son tour suggérant qu'une couche superficielle d'oxyde d'aluminium et qu'une sous-couche d'oxyde de chrome forment une barrière à l'oxydation, protégeant ainsi le fer (qui s'oxyde pourtant très facilement) et le reste du volume de l'alliage. Cette hypothèse est confirmée par les épaisseurs d'oxyde que nous avons estimées et qui restent extrêmement faibles en regard de la sévérité de certaines conditions d'oxydation.

Nous avons également étudié les propriétés optiques de ces alliages. Dans notre démarche, nous avons comparé trois types de structures (icosaédrique, approximantes et γ-laiton). Nous avons ainsi mis en évidence l'influence à hautes fréquences de l'arrangement atomique sur les propriétés optiques qui sont la conséquence d'un mécanisme de sauts électroniques entre unités structurales, caractéristiques d'une localisation des électrons sur des sites particuliers. Nous avons relevé les distances de sauts sur des modèles structuraux correspondants à des coupes planaires particulières

des phases. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en prenant également en compte d'autres directions d'observation des structures. A basses fréquences, la conductivité optique des alliages icosaédriques et approximants, qui ne présente pas de pic de Drude, est très faible et peut être modélisée par l'utilisation d'une formule de Drude généralisée aux quasicristaux. En revanche, les phases γ-laiton présentent une anisotropie dans leur conductivité, avec notamment un pic de Drude aux basses fréquences. Cette anisotropie peut être reliée à l'anisotropie structurale de ces phases et est comparable à celle des phases décagonales qui possèdent une faible valeur du paramètre b le long de leur direction périodique.

Enfin, les propriétés de mouillage de ces alliages sont comparables à celles d'alliages icosaédriques et approximants d'autres systèmes.

Références du chapitre III

[Abe 72] Abelès F. dans Optical Properties of Solids. Ed. Abelès F. NHPC. Amsterdam, (1972).
[Bas 94a] Basov D.N., Timusk T., Barakat F., Greedan J. et Grushko B. *Phys. Rev. Lett*. **72**, (1994), 1937.
[Bas 94b] Basov D.N., Pierce F.S., Volkov P., Poon S.J. et Timusk T. *Phys. Rev. Lett*. **73**, (1994), 1865.
[Bas 95] Basov D.N., Timusk T., Pierce F., Volkov P., Guo Q., Poon S.J., Thomas G.A., Rapkine, D. Kortan A.R., Barakat F., Greedan J. et Grushko B. dans "Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals (1995)". Eds Janot C. et Mosseri R. World Scientific, Singapore, (1995), 564.
[Bel 00] Bellissard J. *Mat. Sci. Eng*. **294-296**, (2000), 450.
[Bia 97] Bianchi A.D., Bommeli F., Chernikov M.A., Gubler U., Degiorgi L. et Ott. H.R. *Phys. Rev. B*. **55**, (1997), 5730.
[Bri] Briggs D. et Seah M.P. (Eds). Practical Surface Analysis. Vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy.
[Bur 93] Burkov S.E., Timusk T. et Ashcroft N.W. *J. Non-Cryst. Solids*. **153-154**, (1993), 380.
[Cha 96] Chang S.L., Anderegg J.W. et Thiel P.A. *J. Non-Cryst. Solids*. **195**, (1996), 95.
[Che 00] Chernikov M.A., Paschen S., Felder E., Vorburger P., Ruzicka B., Degiorgi L. et Ott H.R. *Phys. Rev. B*. **62**, (1993), 721.
[Deg 93] Degiorgi L., Chernikov M.A., Beeli C. et Ott H.R. *Solid State Comm*. **87**, (1993), 721.
[Don 70] Doniach S. et Sunjic M. *J. Phys. C*. **3**, (1970), 285.
[Don 94] Dong C., Perrot A., Dubois J.M. et Belin E. *Mat. Sci. Forum*. **150-151**, (1994), 403.
[Dub 98] Dubois J.M., Plaindoux P., Belin-Ferré E., Tamura N. et Sordelet D.J. dans "Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals (1997)". Eds. Takeuchi S. et Fujiwara T. World Scientific, Singapore, (1998), 765.
[Dru 59] Drude P.K.L. Theory of Optics. Dover. New York, (1959).
[Eis 95] Eisenhammer T., Mahr A., Haugeneder A., Reichelt T. et Assmann W. dans "Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals (1995)". Eds. Janot C. et Mosseri R. World Scientific, Singapore, (1995), 758.
[Fou 00] Fournée V., Pinhero P.J., Anderegg J.W., Lograsso T.A., Ross A.R., Canfield P.C., Fisher I.R. and Thiel P.A. *Phys. Rev. B*. **62**, (2000), 14049.
[Fri 72] Friedel J. dans "Optical Properties of Solids". Ed. Abelès F. NHPC. Amsterdam, (1972).
[Hag 03] Hagen E. et Rubens H. *Ann. Physik*. **11**, (1903), 873.
[Hag 63] Hagel W.C. *Trans. ASM*. 56, (1963), 583.
[Hec 76] Hecht E. et Zajnac A. Optics. Addison-Wesley Publishing Company, (1976).
[Hom 91] Homes C.C., Timusk T., Wu X., Altounian Z., Sahnoune A. et Ström-Olsen J.O. *Phys. Rev. Lett.* **67**, (1991), 2694.
[Jan 94] Janot C. et De Boissieu M. *Phys. Rev. Lett*. **72**, (1994), 1674.
[Jan 96] Janot C. *Phys. Rev. B*. **53**, (1996), 181.
[Jan 97] Janot C. *J. Phys.: Cond. Matter*. **9**, (1997), 1493.

[Jan 98] Janot C. et Dubois J.M. Les quasicristaux, matière à paradoxes. Ed. EDP Sciences. Les Ulis, (1998).
[Jen 96] Jenks C. J., Chang S.L., Anderegg J.W., Thiel P.A. et Lynch D.W. *Phys. Rev. B*. **54**, (1996), 6301.
[Kra 26] Kramers H.A. *Nature*. **117**, (1926), 775.
[Kro 26] Krönig R.d.L. *J. Opt. Soc. Am*. **12**, (1926), 547.
[Lid 97] Lide D.R. (Ed). Handbook of Chemistry and Physics, 78th Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, (1997).
[Lyn 85] Lynch D.W. et Hunter W.R. dans "Handbook of Optical Constants of Solids". Ed. Palik E.D. Academic Press, Orlando, (1984).
[May 93] Mayou D., Berger C., Cyrot-Lackman F., Klein T. et Lanco P. *Phys. Rev. Lett*. **70**, (1993), 3915.
[May 00a] Mayou D. *Phys. Rev. Lett*. **85**, (2000), 1290.
[May 00b] Mayou D. dans "Quasicrystals, Current Topics". Eds. Belin-Ferré E., Berger C., Quiquandon M. et Sadoc A. World Scientific, Singapore, (2000), 412.
[Mou 92] Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E. et Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, (1992).
[Mye 90] Myers H.P. Introductory Solid State Physics. Taylor et Francis. London, (1990).
[Per 91] Perez J.P., Carles R. et Fleckinger R. Electromagnétisme. Vide et milieux matériels. Ed. Masson. (1991).
[Pin 97] Pinhero P.J., Chang S.L., Anderegg J.W. et Thiel P.A. *Phil. Mag. B*. **75**, (1997), 271.
[Pin 99] Pinhero P.J., Sordelet D.J., Anderegg J.W., Brunet P., Dubois J.M. et Thiel P.A. *Mater. Res. Soc. Symp*. **583**, (1999), 263.
[Que 88] Quéré Y. Physique des Matériaux. Ed. Ellipse. (1988), 38.
[Riv 97] Rivier N. dans "New Horizons in Quasicrystals, Reserch and Applications". Eds. Goldman A.I., Sordelet D.J., Thiel P.A. et Dubois J.M. World Scientific. Singapore, (1997), 188.
[Roc 98] Roche S. et Fujiwara T. *Phys. Rev. B*. **58**, (1998), 11338.
[Sch 94] Schaub T.M., Bürgler D.E., Güntherodt et Suck J.B. *Phys. Rev. Lett*. **73**, (1994), 1255.
[She 99] Shen Z., Stoldt C.R., Jenks C.J., Lograsso T.A. et Thiel P.A. *Phys. Rev. B*. **60**, (1999), 14688.
[Str 90] Strohmeier B.R. *Surf. Interf. Anal*. **15**, (1990), 51.
[Tan 88] Tanuma S., Powell C.J. et Penn D.R. *Surf. Interf. Anal*. **11**, (1988), 577.
[Wal 76] Wallwork G.R. *Rep. Prog. Phys*. **39**, (1976), 401.
[Wea 95] Weaver J.H. et Frederikse H.P.R. dans "Handbook of Chemistry and Physics 1913-1995, 75th Edition". Ed. Lide D.R. CRC Press, (1994).
[Wer 85] Wertheim G.K. et Dicenzo S.B. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom*. **37**, (1985), 57.
[Wu 93] Wu X., Homes C.C., Burkov S.E., Timusk T. Pierce F.S., Poon S.J., Cooper S.L. et Karlow M.A. *J. Phys. Cond. Matter*. **5**, (1993), 5975.
[Woo] Wooten F. Optical Properties of Solids. Academic Press. (1972).
[Zim 64] Ziman J.M. Principles of the Theory of Solids. Cambridge University Press. (1964).

Chapitre IV.

Elaboration, caractérisation et propriétés de couches minces Al-Cr-Fe

Chapitre IV. Elaboration, caractérisation et propriétés de couches minces Al-Cr-Fe

Introduction

Nous avons cherché au cours de cette étude à élaborer et caractériser des couches minces approximantes du système Al-Cr-Fe pour des applications optiques dans le domaine visible et proche infrarouge. L'élaboration de tels échantillons relève d'une grande difficulté compte tenu de tous les paramètres qui interviennent : la composition de l'alliage déposé sous forme de couche mince doit correspondre à la zone d'existence des approximants que nous avons caractérisés et sélectionnés précédemment, la couche mince doit être cristallisée et l'épaisseur du film doit être suffisamment faible pour que celui-ci soit transparent à la lumière du visible. De plus, ces couches doivent posséder les propriétés souhaitées d'adhérence. La caractérisation de ces échantillons est de surcroît délicate en raison du substrat non conducteur (verre) et de la faible épaisseur des films. Nous présentons dans la première section de ce chapitre les techniques d'élaboration de couches minces que nous avons utilisées ainsi que les résultats de la caractérisation structurale des échantillons par microscopie électronique à transmission. Dans une deuxième section sont énoncées les propriétés optiques et les propriétés de mouillage de telles couches minces déposées sur substrat. Nous exposerons également en conclusion les perspectives qui pourraient être envisagées pour poursuivre cette étude.

IV.A. Elaboration de couches minces Al-Cr-Fe

Nous avons utilisé une technique d'évaporation sous vide pour obtenir des couches minces Al-Cr-Fe. Deux enceintes ont été nécessaires pour obtenir ces films. La première est un évaporateur de marque commerciale Edwards Auto 306. Cet appareil est équipé d'une résistance chauffante qui permet de porter le substrat à une température de 325°C. Le vide secondaire atteint avant évaporation est environ 10^{-7} mbar à température ambiante et de l'ordre de 7-8 10^{-6} mbar lorsqu'est utilisé le dispositif de chauffage du substrat. Après une série d'évaporations réalisées dans cette enceinte, nous avons constaté qu'une température de dépôt plus élevée était nécessaire car les films étaient insuffisamment cristallisés. Une deuxième série de dépôts a donc été réalisée au Laboratoire de Physique des Matériaux de l'Université de Nancy I par le Pr Michel Vergnat et Mr François Mouginet. L'enceinte utilisée est un prototype qui permet de chauffer le substrat jusqu'aux environs de 600°C. De plus, une balance à quartz située au niveau du substrat permet de suivre indirectement l'évolution de l'épaisseur du film en cours d'élaboration. Le vide secondaire atteint dans ces conditions est de l'ordre de 6 10^{-8} mbar.

Le principe de cette technique d'élaboration qui utilise l'une ou l'autre enceinte est le suivant (figure 1) : un morceau d'alliage élaboré à la sole froide est placé sur un filament de tungstène alimenté électriquement. Le substrat est maintenu mécaniquement horizontalement et à la verticale du filament. Une grille de microscopie en nickel est placée à coté du substrat (l'utilisation de grille en cuivre s'est avérée inadéquate, le cuivre pouvant diffuser lors d'un dépôt réalisé à haute température). Le filament de tungstène chauffé par effet Joule entraîne la

fusion, puis l'évaporation de l'alliage qui se condense sur le substrat et les parois de l'enceinte.

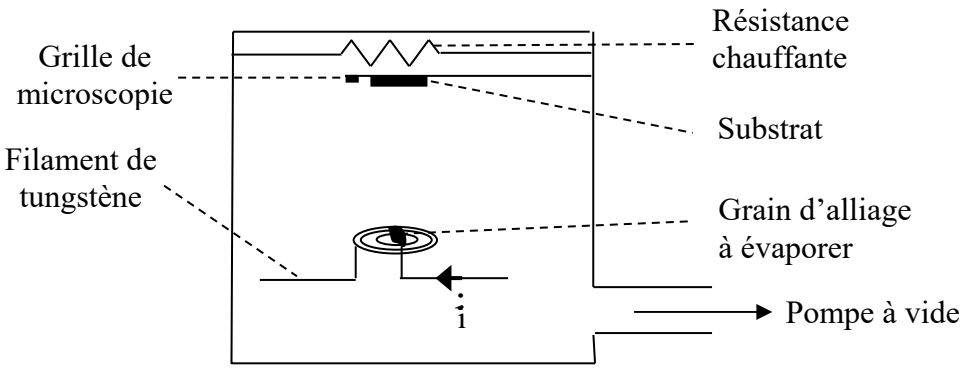


***Figure 1**. Schéma simplifié de l'enceinte d'évaporation sous vide.*

IV.B. Caractérisation de couches minces Al-Cr-Fe

IV.B.1. Caractérisation par MET

IV.B.1.a. Influence des paramètres d'élaboration sur la cristallisation

Nous avons élaboré un grand nombre de couches minces sur substrat en faisant varier essentiellement trois paramètres d'élaboration : la composition de l'alliage source, la quantité d'alliage évaporé (donc l'épaisseur des films) et la température du substrat lors du dépôt. Ces deux derniers paramètres (épaisseur et température) jouent un rôle majeur dans la cristallisation des couches minces. Les couches déposées simultanément sur grilles de microscopie ont été caractérisées par MET. Le tableau I précise la structure de plusieurs échantillons en fonction de ces deux paramètres. Les épaisseurs indiquées n'ont pas été mesurées pour tous les échantillons, il s'agit pour la plupart d'une estimation basée sur la transparence ou l'opacité des couches en lumière visible comparées à celles de deux échantillons dont les épaisseurs ont été réellement mesurées.

Echantillon	Epaisseur (estimation)	Température d'élaboration	Structure
C1	50 Å	20°C	amorphe
C2	200 Å	20°C	amorphe + cristaux
C3	100 Å	200°C	amorphe + cristaux
C4	300 ± 10 Å *	325°C	cristallisé
C5	100 Å	400°C	amorphe + cristaux
C6	100 Å	325°C	amorphe + cristaux
C7	110 ± 10 Å *	584°C	cristallisé

***Tableau I**. Structure des couches minces obtenues par MET en fonction de l'épaisseur et de la température de substrat (* : épaisseurs qui ont été réellement mesurées).*

Le processus de cristallisation semble simple : à température ambiante, la couche est partiellement cristallisée si l'épaisseur est suffisamment importante. Dans le cas contraire, le

dépôt est amorphe. La cristallisation est par ailleurs favorisée par chauffage du substrat. Finalement il apparaît qu'un dépôt épais (300 Å) est obtenu totalement cristallisé pour une température de substrat de 325°C tandis qu'un dépôt mince (100 Å) cristallisé nécessite une température de dépôt de 584°C. Le dépôt C1 dont nous avons estimé l'épaisseur à environ 50 Å n'est pas un film continu car trop peu de matière a été déposée et se compose d'îlots de quelques nanomètres de large.

IV.B.1.b. Caractérisation par EDX couplée à la MET

L'analyse par EDX nous a permis de comparer la composition des couches minces avec la composition nominale des alliages massifs sources (tableau II).

Couches minces	Composition obtenue par analyse EDX	Composition nominale de l'alliage massif
C1	$Al_{85.6}Cr_{11.6}Fe_{2.8}$	$Al_{72.5}Cr_{19.5}Fe_8$
C2	$Al_{72.6}Cr_{21.7}Fe_{5.7}$	$Al_{75.5}Cr_{15.8}Fe_{8.7}$
C3	$Al_{79.1}Cr_{13.8}Fe_{3.1}$	$Al_{77.5}Cr_{14.5}Fe_8$
C4	$Al_{77.7}Cr_{18.0}Fe_4$	$Al_{67.6}Cr_{23.3}Fe_{9.1}$
C5	$Al_{79.7}Cr_{11.9}Fe_{8.4}$	$Al_{77.5}Cr_{14.5}Fe_8$
C6	$Al_{73.3}Cr_{20.6}Fe_{6.1}$	$Al_{70}Cr_{22}Fe_8$
C7	$Al_{74.4}Cr_{20}Fe_{5.6}$	$Al_{70}Cr_{22}Fe_8$

***Tableau II**. Comparaison des compositions des couches minces avec la composition des alliages massifs sources correspondants.*

A l'exception du film C2, la composition des couches est systématiquement enrichie en aluminium par rapport à l'alliage massif source.

IV.B.1.c. Chauffage in situ des couches minces amorphes

Afin de déterminer s'il était possible d'obtenir des couches cristallisées en chauffant les couches amorphes post-dépôt, nous avons procédé à des recuits in situ dans le microscope.

Nous avons placé trois couches minces amorphes déposées sur des grilles de microscopie dans un porte-échantillon chauffant à l'intérieur de la colonne du microscope. Ces échantillons ont été obtenus par évaporation à température ambiante et ont une épaisseur d'environ 100 Å. Le tableau III donne la température et la durée de recuit in situ correspondantes.

Couches minces	Température de recuit in situ	Durée de recuit in situ
C8	460°C	24 h
C9	600°C	38 h
C10	600°C	20 h

***Tableau III**. Température et durée de recuit des couches minces amorphes.*

La cristallisation partielle du film se produit après environ deux heures de recuit, il s'en suit une croissance des cristaux. Cependant, une grande partie de la couche mince demeure amorphe même après plusieurs heures de recuit. Les micrographies et diagrammes de

diffraction électronique présentés ci-dessous ont été obtenus après retour de l'échantillon à la température ambiante.

La figure 2 correspond à la micrographie en champ sombre de l'échantillon C8. Les cristaux en position de Bragg apparaissent clairs. La plupart des cristaux sombres sont de forme carrée, indiquant que cette orientation est privilégiée lors de la croissance. La largeur de ces cristaux est comprise entre 0.1 et 0.5 μm. Ils correspondent à une même phase identifiée comme étant isostructurale à la phase γ-laiton γ_4-Al_9Cr_4 qui est cubique corps centré et a pour paramètre de maille a = 9.123 Å. Il s'agit donc de la phase γ_4-Al-Cr-Fe. Les figures 3, 4a, 5a et 6a correspondent à plusieurs axes de zone de cette même phase. Les figures 4b, 5b et 6b sont des images haute résolution des zones correspondant aux axes de zone des figures 4a, 5a et 6a. Nous n'avons pas simulé les images hautes résolution. Celles-ci permettent d'observer essentiellement la symétrie de la structure en fonction de son orientation. Néanmoins, les distances interréticulaires mesurées sur ces images sont de l'ordre de grandeur de celles du modèle structural dans la limite de l'erreur expérimentale. Les figures 4c, 5c et 6c ne sont que des modélisations des zones correspondantes réalisées à l'aide du logiciel Carine à partir de la structure de la phase γ_4-Al_9Cr_4 [Bra 77].

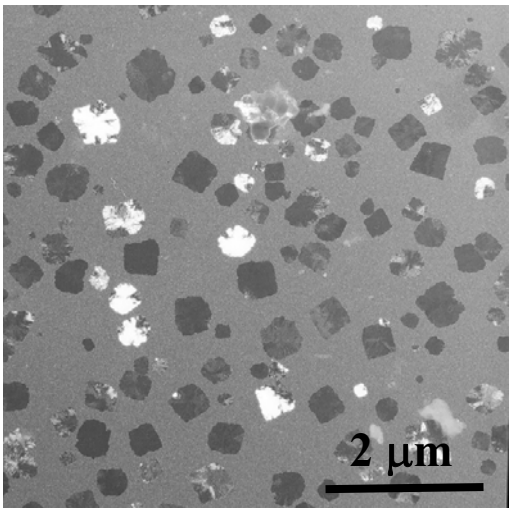


***Figure 2**. Micrographie en champ sombre de l'échantillon C8 (cf. tableau III) après recuit in situ à 460°C.*

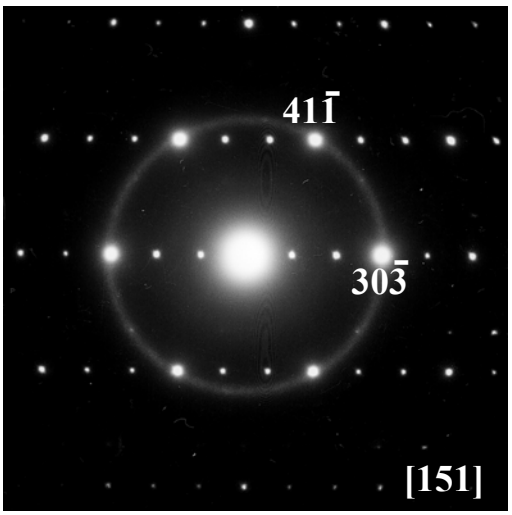


***Figure 3**. Diagramme de diffraction électronique selon l'axe de zone* [151] *de la phase γ-laiton γ_4-Al-Cr-Fe.*

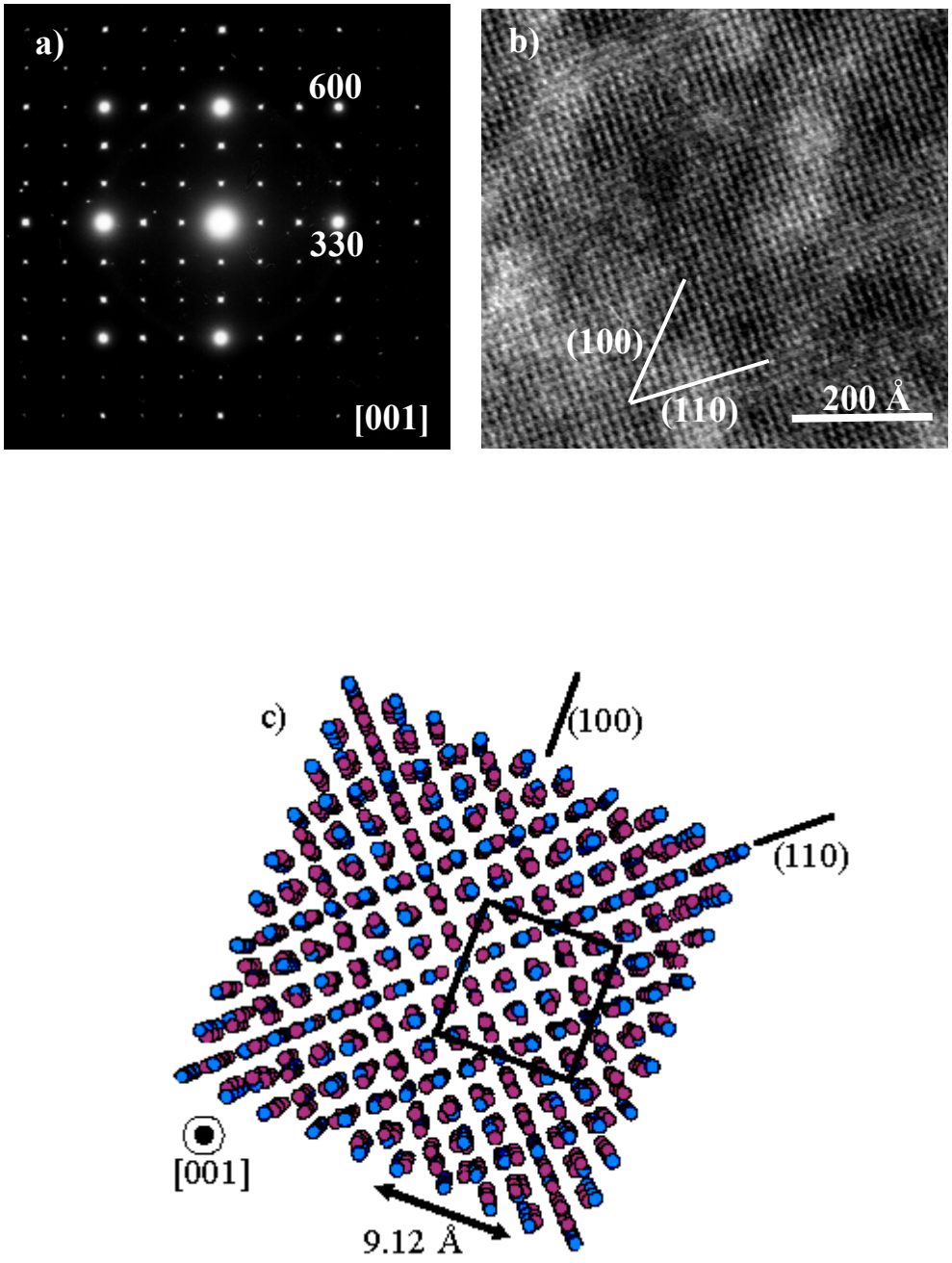


Figure 4. *a) diagramme de diffraction électronique selon l'axe de zone* [001] *de la phase γ-laiton γ_4-Al-Cr-Fe. b) image haute résolution de la zone correspondante. c) modélisation de la zone correspondante. Atome d'aluminium : violet ; atome de métaux de transition : bleu.*

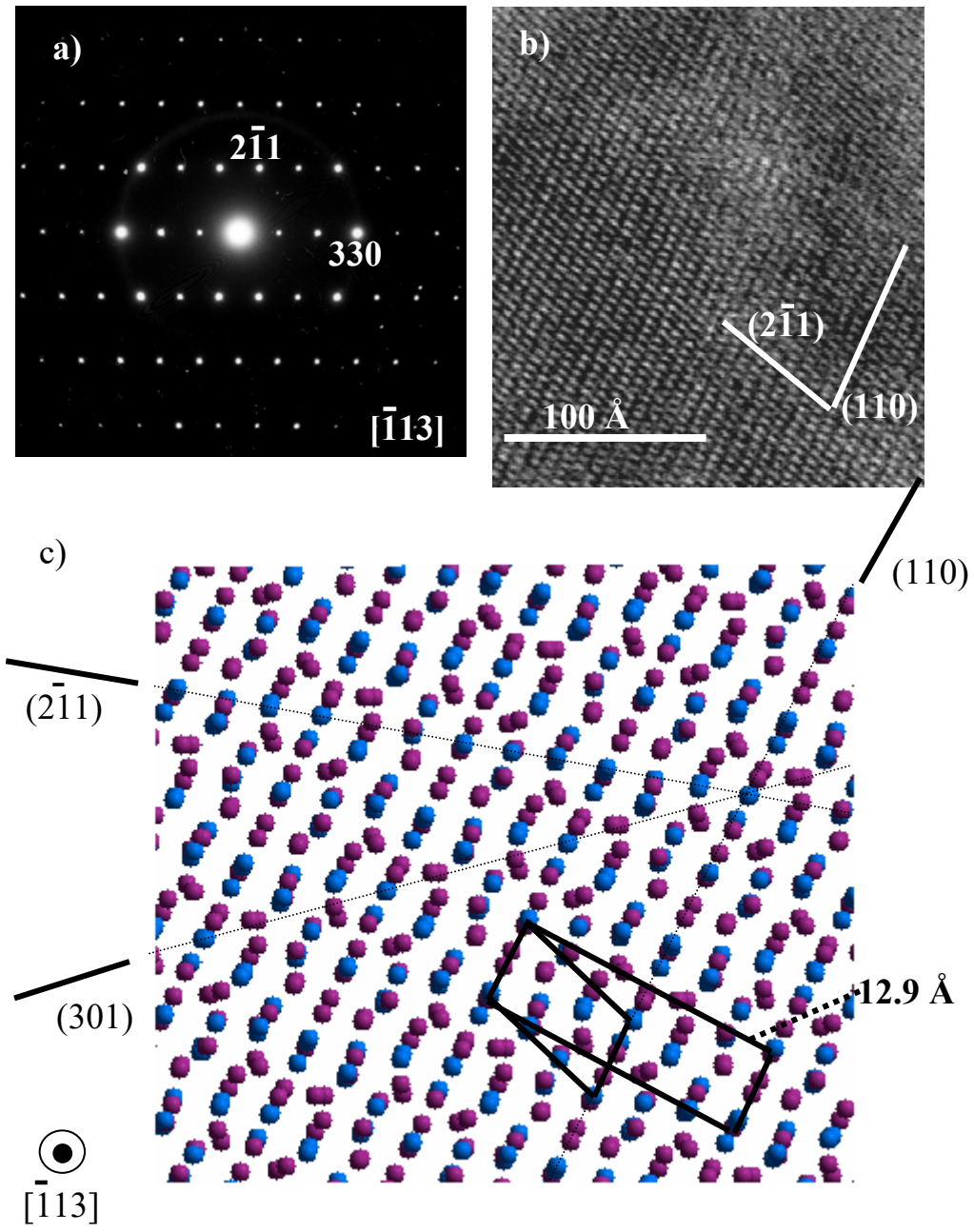


***Figure 5**. a) diagramme de diffraction électronique selon l'axe de zone* [$\bar{1}$ 13] *de la phase γ-laiton γ_4-Al-Cr-Fe. b) image haute résolution de la zone correspondante. c) modélisation de la zone correspondante. Atome d'aluminium : violet ; atome de métaux de transition : bleu.*

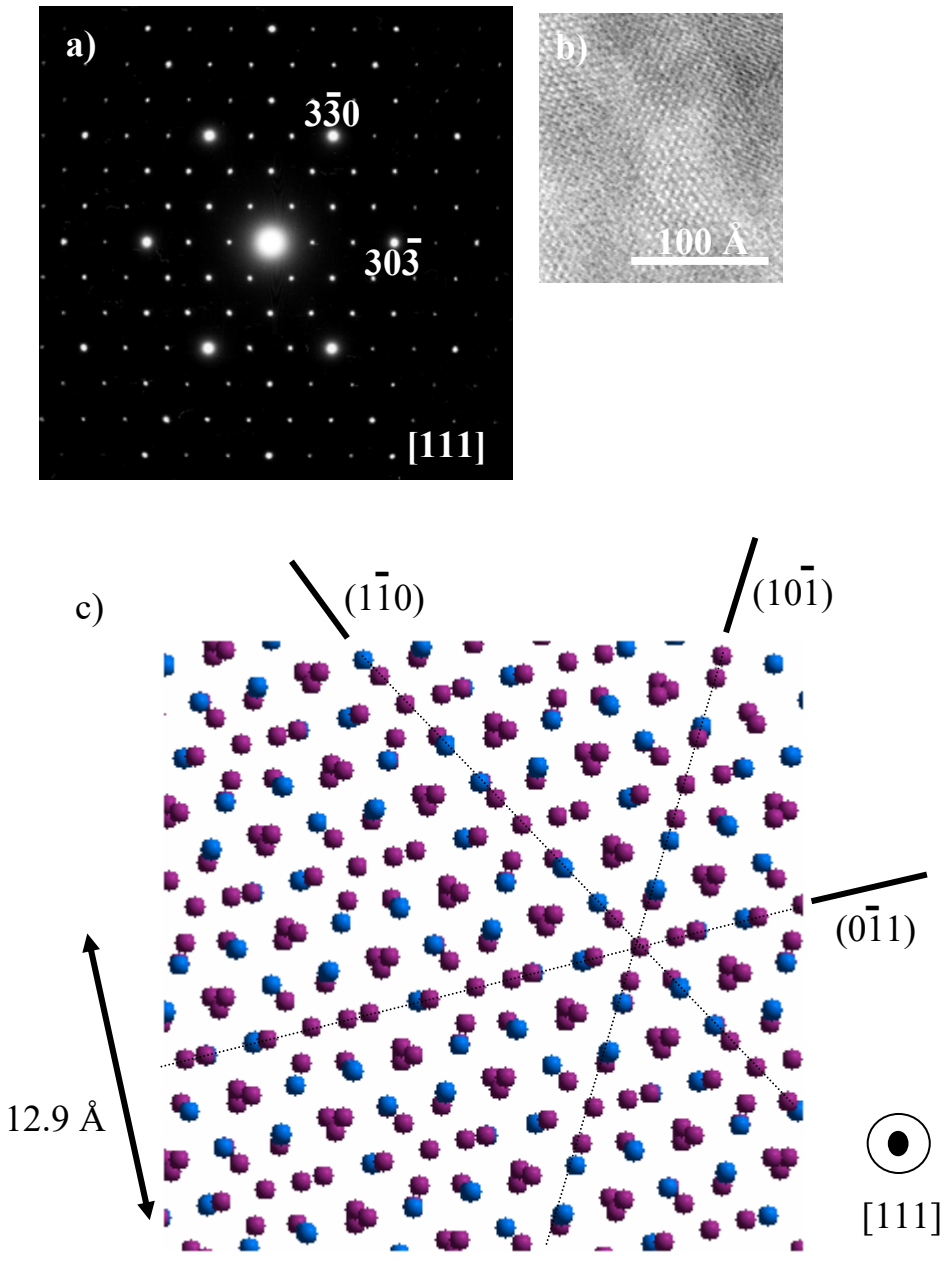


***Figure 6**. a) diagramme de diffraction électronique selon l'axe de zone* [111] *de la phase γ-laiton γ4-Al-Cr-Fe. b) image haute résolution de la zone correspondante. c) modélisation de la zone correspondante. Atome d'aluminium : violet ; atome de métaux de transition : bleu.*

Le domaine de composition de la phase γ4-Al-Cr-Fe déterminé par EDX est $Al_{71.2\text{-}71.7}Cr_{26.2\text{-}26.7}Fe_{2.1\text{-}2.2}$ tandis que la composition de l'alliage massif source est $Al_{67.6}Cr_{23.3}Fe_{9.1}$.

L'échantillon C9 est constitué d'une matrice amorphe au sein de laquelle ont cristallisé deux phases. L'une est la phase approximante orthorhombique O1-Al-Cr-Fe (majoritaire) et l'autre est une phase γ-laiton. Les figures 7a et 8a présentent les axes de zone [011] et [$\bar{1}$01] de la phase approximante. Les figures 7b et 8b sont des images haute résolution des zones correspondant à ces orientations tandis que les figures 7c et 8c montrent la modélisation de la

structure de O_1-Al-Cr-Fe (d'après le modèle structural publié par *Li et al*. [Li 95]) selon ces axes de zone.

L'orientation selon l'axe de zone $[\bar{1}01]$ est la plus couramment observée pour la phase approximante.

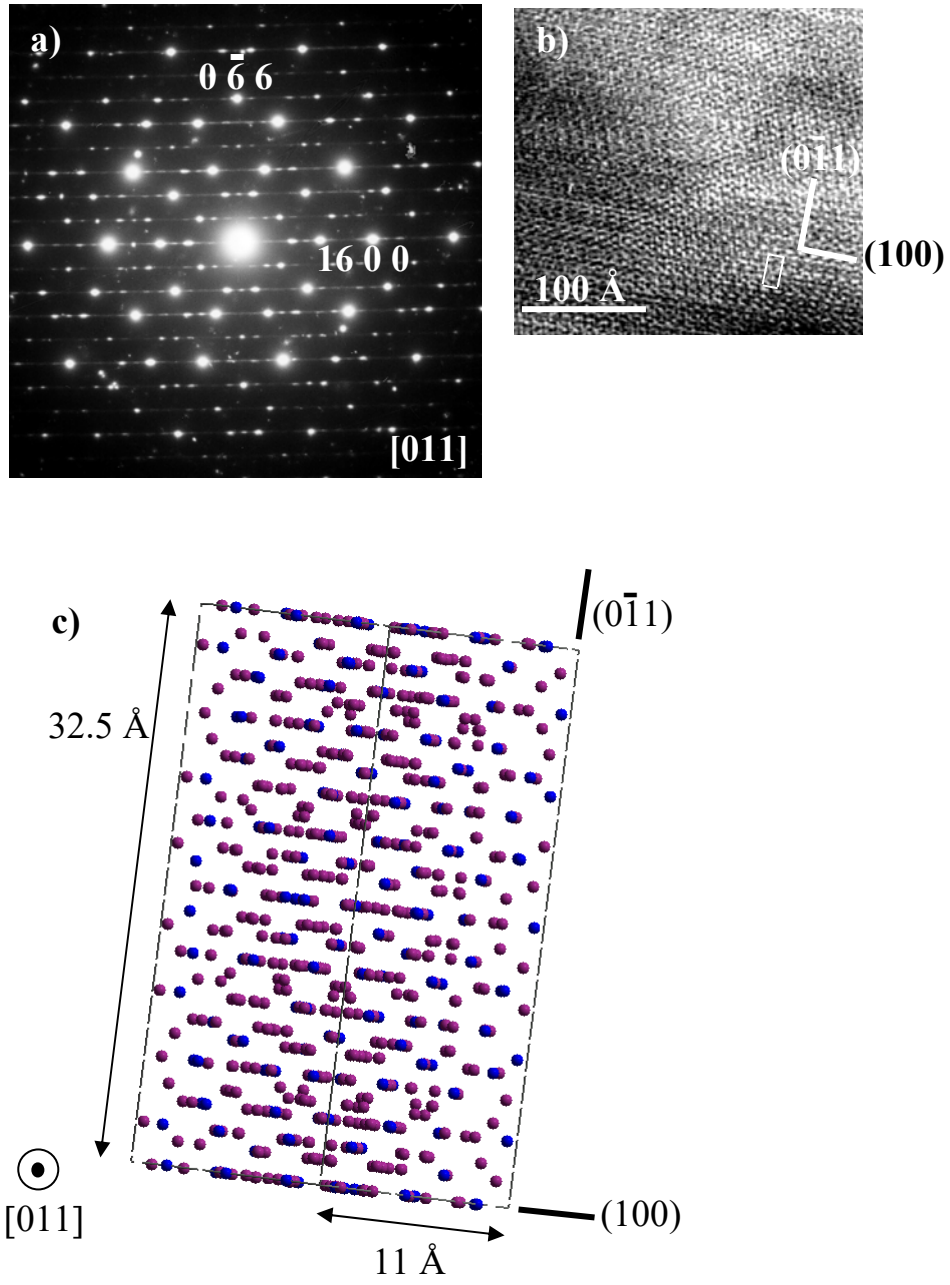


Figure 7*. a) diagramme de diffraction électronique selon l'axe de zone* [011] *de la phase* O_1*-Al-Cr-Fe, b) image haute résolution de la zone correspondante, c) modélisation de la zone correspondante. Atome d'aluminium : violet ; atome de métaux de transition : bleu.*

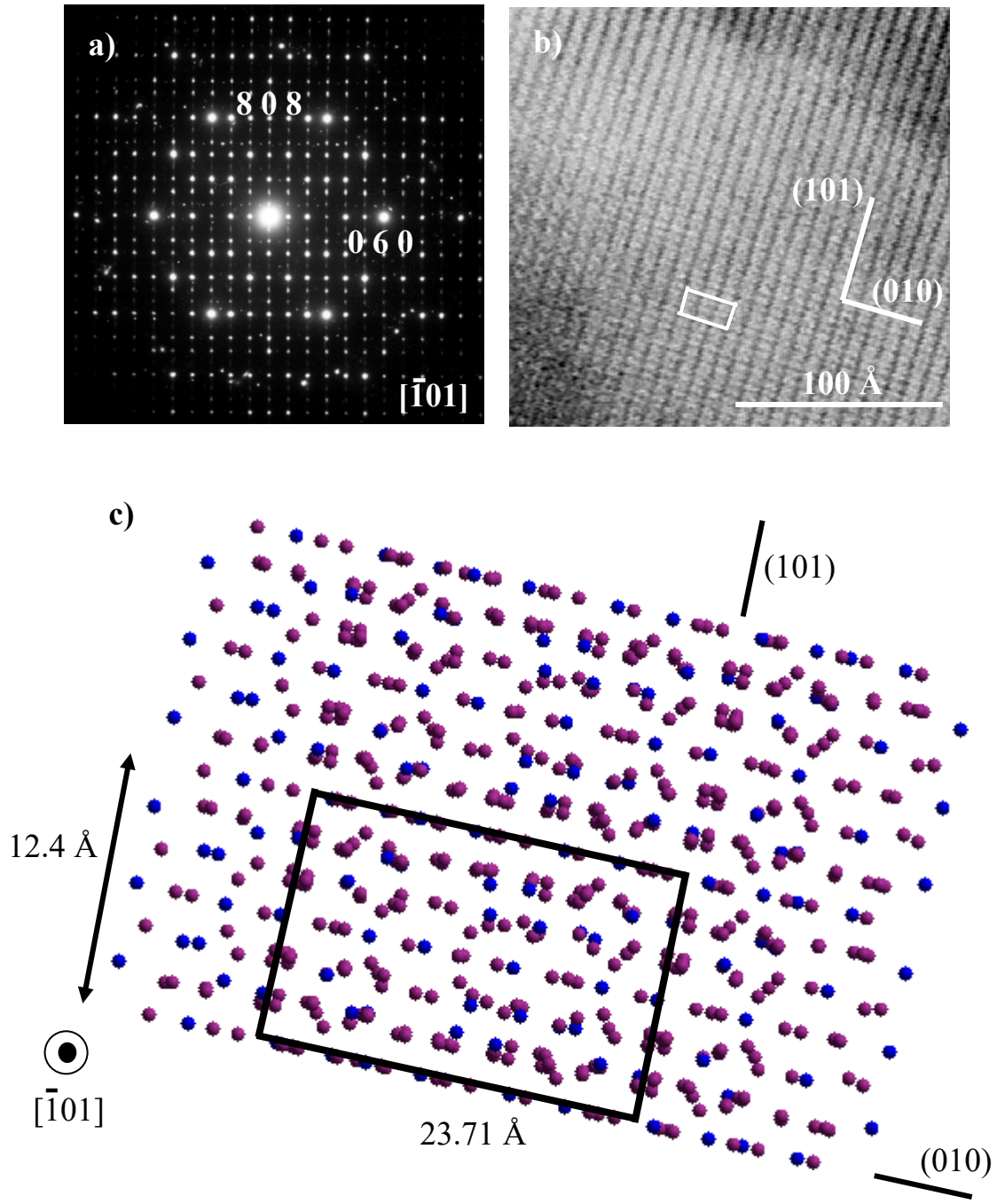


***Figure 8**. a) diagramme de diffraction électronique selon l'axe de zone [$\bar{1}$ 0 1] de la phase O_1-Al-Cr-Fe, b) image haute résolution de la zone correspondante, c) modélisation de la zone correspondante. Atome d'aluminium : violet ; atome de métaux de transition : bleu.*

La phase γ-laiton qui cristallise dans l'échantillon C9 au cours du recuit est cubique simple, il ne s'agit donc pas de la phase γ_4-Al-Cr-Fe observée dans la couche mince C8. Cependant, le diagrammes de diffraction selon l'axe de zone [001] se superpose parfaitement

à celui de la phase γ_4-Al-Cr-Fe, mais présente en plus les spots non éteints de la phase primitive (figures 4a et 9a). Il doit s'agir probablement de la même structure mais désordonnée chimiquement ce qui implique que les conditions d'extinction du groupe spatial ne sont plus réalisées. En effet, aucune structure γ-laiton cubique primitive n'a été répertoriée pour ce système (cf. chapitre II. tableau I.). Les figures 9a, 10a et 11a représentent les diagrammes de diffraction électronique selon les axes de zone [001], [111] et [110] respectivement. Les figures 9b, 10b et 11b sont les images haute résolution correspondant à ces zones. Enfin, la figure 11c est une modélisation de la structure selon l'axe de zone [110] obtenue à partir de celle de γ_4-Al_9Cr_4, le désordre chimique supposé n'y est donc pas apparent.

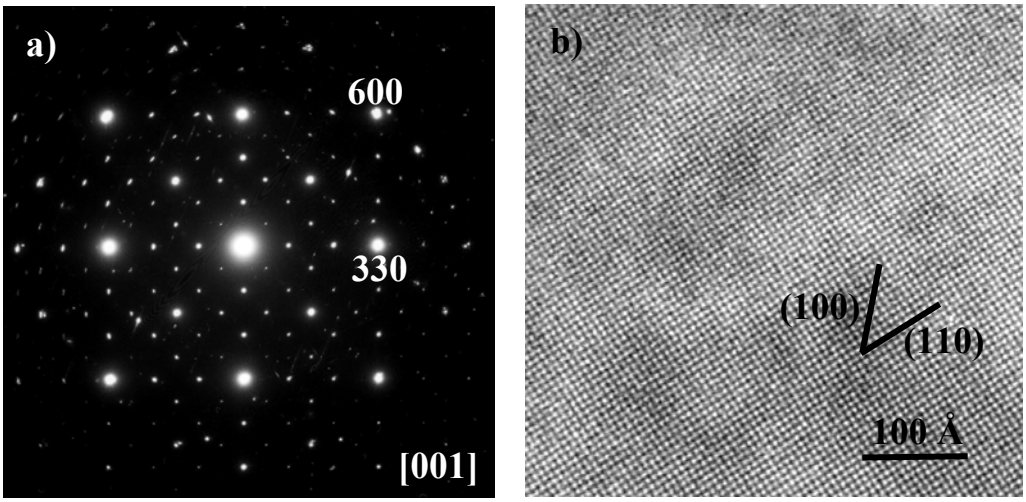


Figure 9. a) *diagramme de diffraction électronique selon l'axe de zone* [001] *de la phase γ-laiton γ_4-Al-Cr-Fe désordonnée. b) image haute résolution de la zone correspondante.*

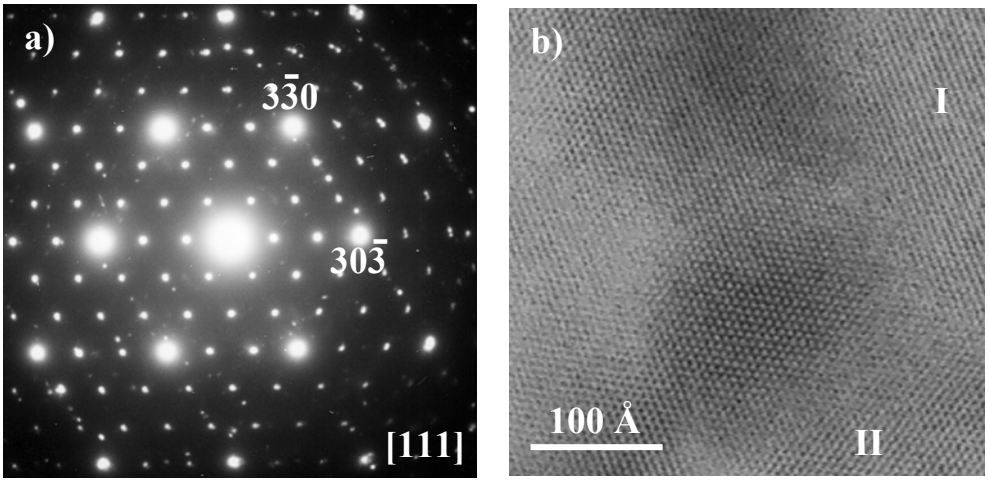


Figure 10*. a) diagramme de diffraction électronique selon l'axe de zone* [111] *de la phase γ-laiton γ_4-Al-Cr-Fe désordonnée. b) image haute résolution de la zone correspondante.*

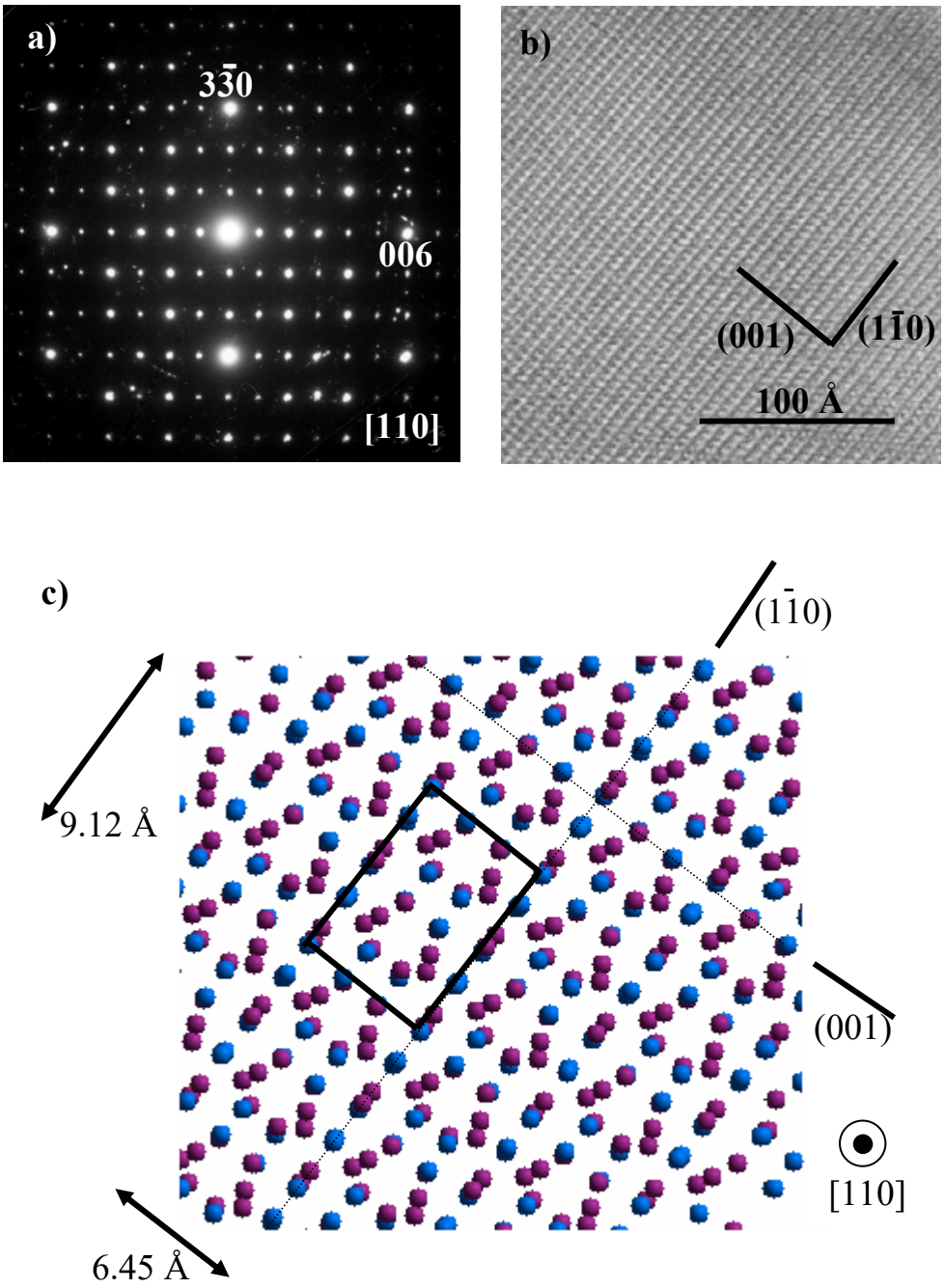


Figure 11. *a) diagramme de diffraction électronique selon l'axe de zone* [110] *de la phase γ-laiton γ₄-Al-Cr-Fe désordonnée. b) image haute résolution de la zone correspondante. c) modélisation de la zone correspondante sans qu'il soit tenu compte du désordre chimique. Atome d'aluminium : violet ; atome de métaux de transition : bleu.*

Sur les diagrammes de diffraction selon les trois axes de zone (figures 9a, 10a et 11a), les spots du réseau cubique sont dédoublés ce qui est particulièrement apparent sur la figure 11a. Ceci est révélateur de la présence de macles dans le film. Enfin sur la figure 10b, deux variants au moins de la structure (notés I et II) sont observables. Macek *et al.* et Van Sande *et al*. ont montré également qu'il existe quatre variants pour les phases γ-laiton Al_8Cr_5 (rhomboédrique) et Al_8Mn_5 (cubique) [Mac 78, Van 79]. D'autre part, de nombreuses taches de diffraction parasites dont l'origine nous reste inconnue sont visibles sur les diagrammes de diffraction.

La composition de l'alliage massif qui a permis de réaliser cette couche mince était $Al_{75.5}Cr_{15.8}Fe_{8.7}$. La composition mesurée par analyse EDX de la phase approximante dans la couche mince est $Al_{81.0\text{-}83.6}Cr_{11.9\text{-}15.5}Fe_{3.4\text{-}3.5}$ tandis que celle de la phase γ-laiton est $Al_{70.6}Cr_{26.9}Fe_{2.5}$.

L'échantillon C10 obtenu à partir du même alliage massif que la couche mince C9 est constitué majoritairement de la phase approximante O_1-Al-Cr-Fe. Deux autres phases sont également présentes : il s'agit de la phase γ_4-Al-Cr-Fe et d'une autre phase, qui est une surstructure de celle-ci, cubique primitive, de paramètre de maille $a \approx 18.2$ Å. La figure 12 montre les diagrammes de diffraction électronique de cette nouvelle phase selon les axes de zone [221], $[\bar{1}10]$ et $[\bar{1}13]$.

L'axe de zone $[\bar{1}10]$ de la figure 12b est perpendiculaire aux plans atomiques présentant un arrangement proche de celui des phases approximantes dans leur plan pseudo-dix (cf. chapitre II.A.1.c.). 10 spots intenses sont effectivement visibles sur le diagramme de diffraction correspondant régulièrement disposés autour du spot central (flèches) comme observé pour les surstructures γ-laiton cubiques Ga-Fe-Cu-Si [Ge 99] et Al-Cu-Cr [Qi 99]. Cependant, toutes les surstructures γ-laiton cubiques répertoriées dans la littérature ont pour groupe spatial $F\bar{4}3m$ [Arn 75, Arn 76, Boo 77, Ge 99, Joh 70, Koy 96, Lid 94, Qi 99, Van 80, Wes 71] ce qui induit des extinctions que nous n'observons pas sur nos diagrammes de diffraction. Ainsi le diagramme de diffraction électronique selon l'axe de zone $[\bar{1}10]$ présenté dans [Qi 99] n'est pas strictement identique au diagramme selon le même axe de zone de notre phase γ-laiton.

Le diagramme de diffraction de la figure 12c (axe de zone $[\bar{1}13]$) provient de deux réseaux maclés dont les cellules unités monocliniques A et B dans le réseau réciproque sont dessinées sur la figure. Ce diagramme présente également un arrangement de 10 spots intenses indiqués par des flèches.

La figure 13a est l'image haute résolution selon l'orientation $[\bar{1}13]$ montrant un réseau parfait. La modélisation de la structure selon cette orientation est présentée figure 13b. L'image haute résolution de la région maclée correspondant à l'axe de zone de la figure 12c est montrée figure 14a tandis que la figure 14b est la modélisation du défaut de macle.

La composition de la surstructure mesurée par EDX est $Al_{71.5}Cr_{27.5}Fe_1$ et celle de la phase O_1-Al-Cr-Fe est $Al_{78.6\text{-}81.2}Cr_{12.6\text{-}18.1}Fe_{3.4\text{-}6.2}$.

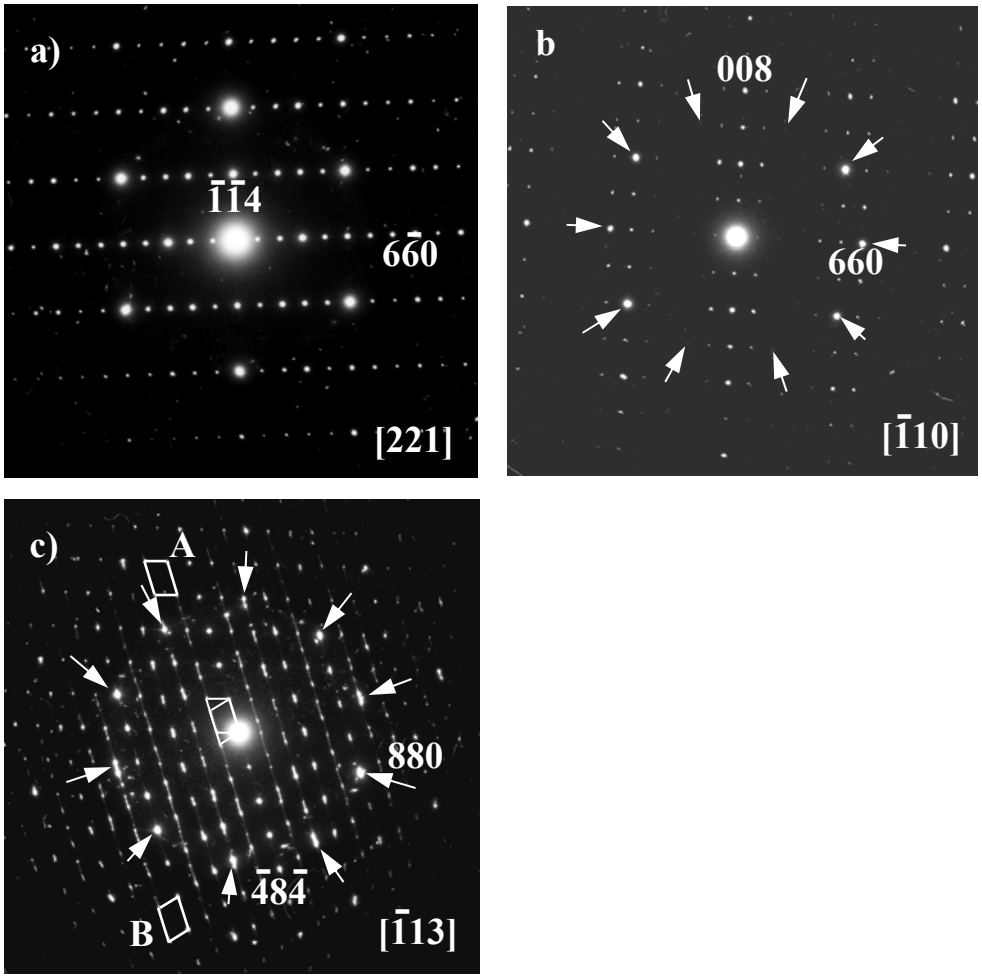


***Figure 12**. Diagrammes de diffraction électronique de la surstructure γ-laiton cubique primitive selon les axes de zone a)* [221], *b)* [$\bar{1}$ 10] *et c)* [$\bar{1}$ 13].

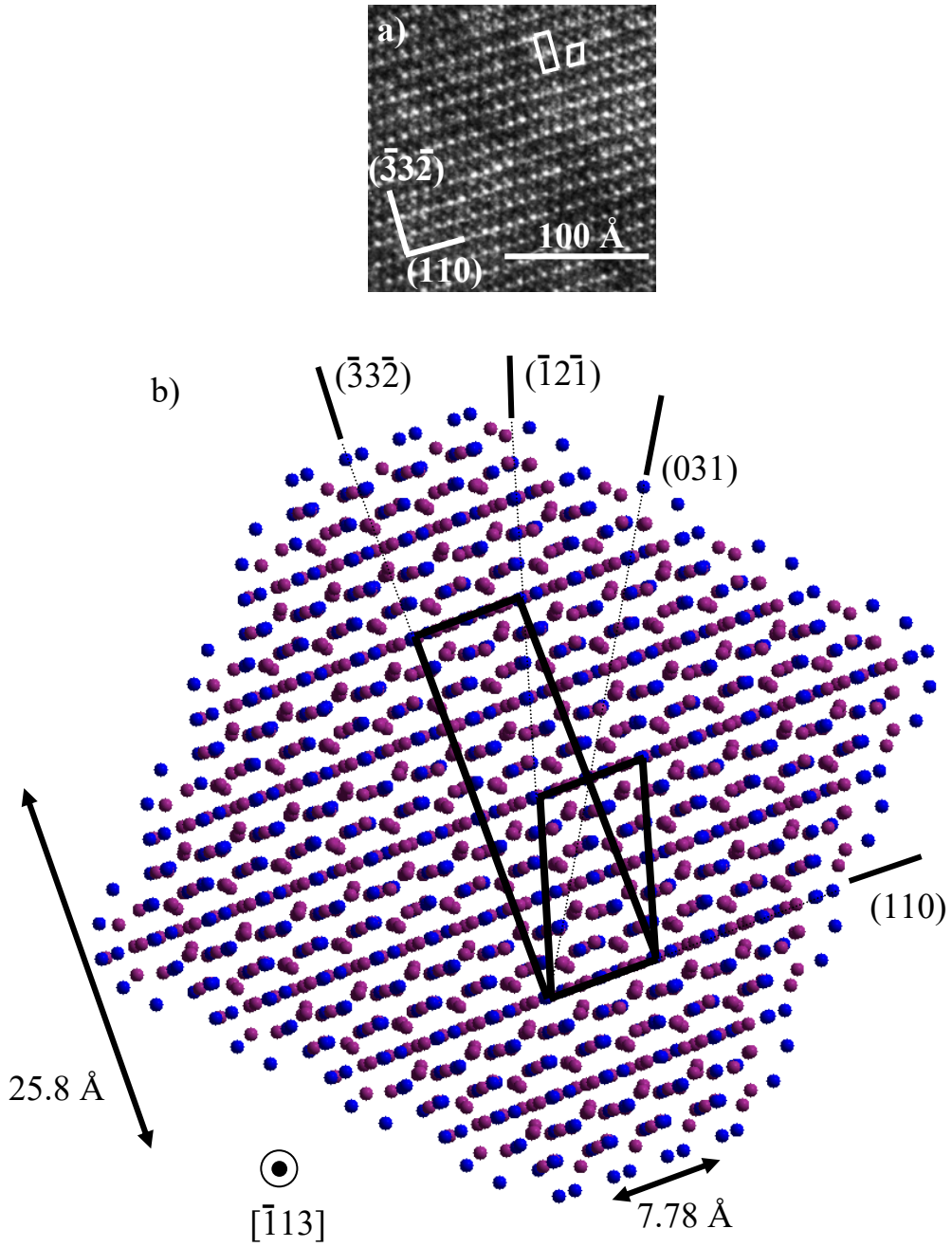


***Figure 13**. a) image haute résolution selon l'axe de zone* [$\bar{1}$ 13] *de la surstructure γ-laiton cubique primitive. b) modélisation de la zone correspondante. Atome d'aluminium : violet ; atome de métaux de transition : bleu.*

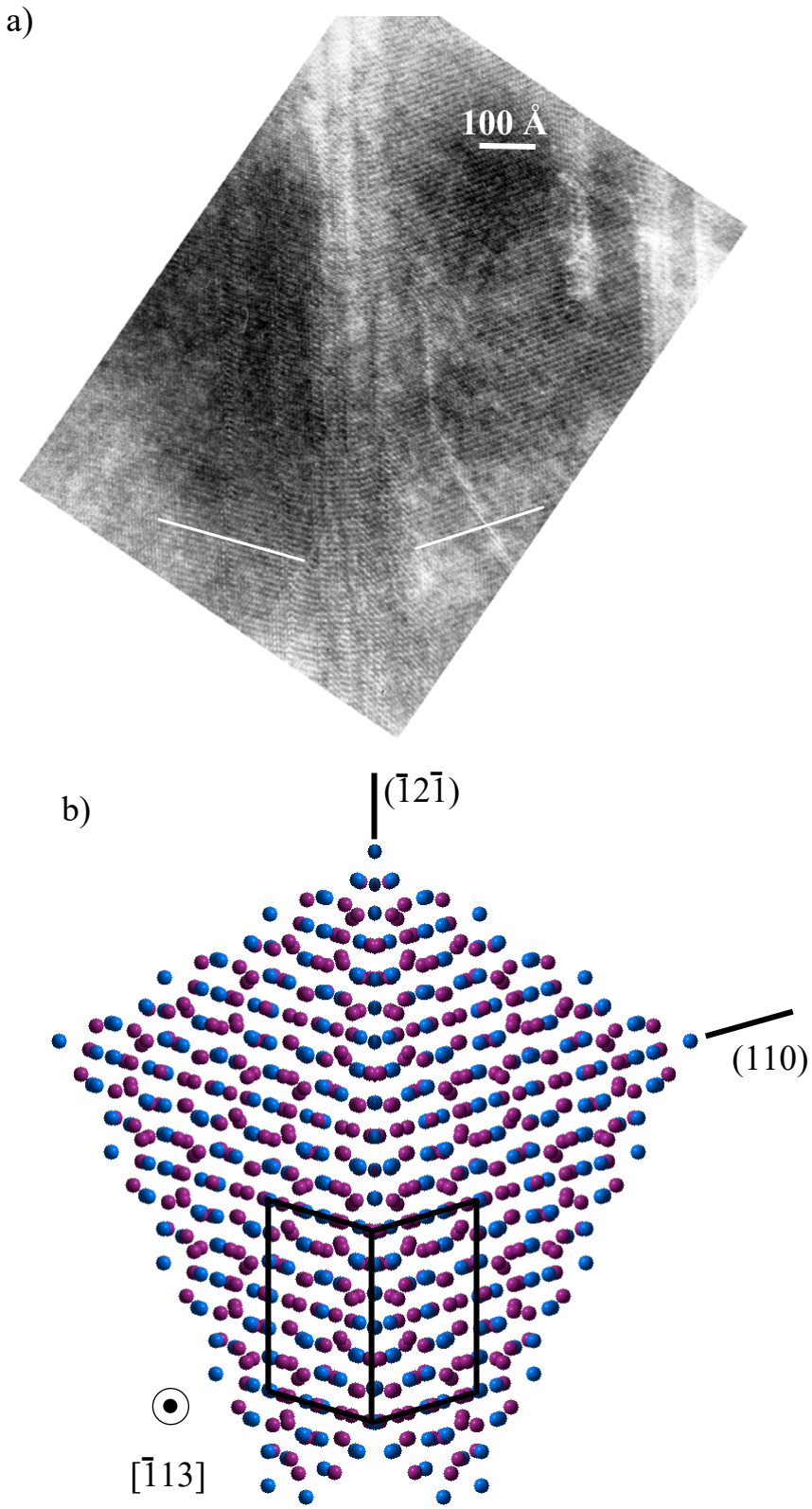


***Figure 14**. a) image haute résolution selon l'axe de zone [$\bar{1}$ 13] de la surstructure γ-laiton cubique où apparaissent des macles. b) modélisation de la zone correspondante. Atome d'Al : violet ; atome de métaux de transition : bleu.*

IV.B.1.d. Couches minces élaborées à haute température

Les couches minces C4 et C7 ont été obtenues par évaporation d'alliages massifs de composition $Al_{67.7}Cr_{23.3}Fe_{9.1}$ et $Al_{70}Cr_{22}Fe_8$ respectivement sur des substrats et des grilles de microscopie chauffés à 325°C pour C4 et 584°C pour C7. Concernant les couches minces sur grilles de microscopie, la première est entièrement cristallisée ainsi que le montre la micrographie en champ sombre présentée figure 15a. La taille des cristaux est comprise entre 5 et 15 nm. Celle correspondant au dépôt C7 est constituée de nanocristaux qui recouvrent presque entièrement la surface de l'échantillon (figure 15b). La taille de ces cristaux est comprise entre 5 et 20 nm.

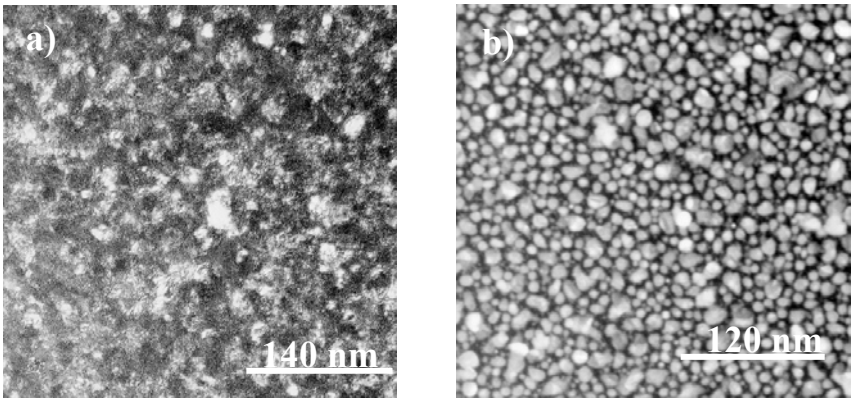


Figure 15*. Micrographies en champ sombre des couches minces C4 (élaborée à 325°C) a) et C7 (élaborée à 584°C) (champ sombre dynamique) b).*

Les diagrammes de diffraction électronique des deux échantillons sont présentés figures 16a et b. La taille des cristallites induit un diagramme d'anneaux.

L'échantillon élaboré à 325°C est constitué de la phase approximante O_1 dont l'indexation est présentée sur la figure 16a. Les anneaux correspondent aux taches de diffraction les plus intenses des clichés de points de la phase O_1 à l'état monocristallin (cf. chapitre II. figure 24).

Le diagramme de diffraction électronique du deuxième échantillon possède des anneaux ponctués indiquant que la dimension des cristallites est plus importante dans cet échantillon. L'indexation des anneaux révèle la présence des phases O_1-Al-Cr-Fe et γ_4-Al-Cr-Fe. Nous avons également caractérisé les couches minces C4 et C7 sur substrat après microclivage. Cette technique de préparation consiste à rayer la surface du dépôt à l'aide d'une pointe diamant et à placer les éclats obtenus sur une grille de microscopie. Nous avons observé les mêmes diagrammes de diffraction dans ce cas, nous informant que les phénomènes de condensation et de croissance sont identiques sur le substrat et sur la grille de microscopie recouverte de film de carbone amorphe. Un certain nombre d'éclats orientés sur la tranche par rapport au faisceau d'électrons nous a permis dans ces conditions une mesure directe de l'épaisseur de la couche mince (figure 17).

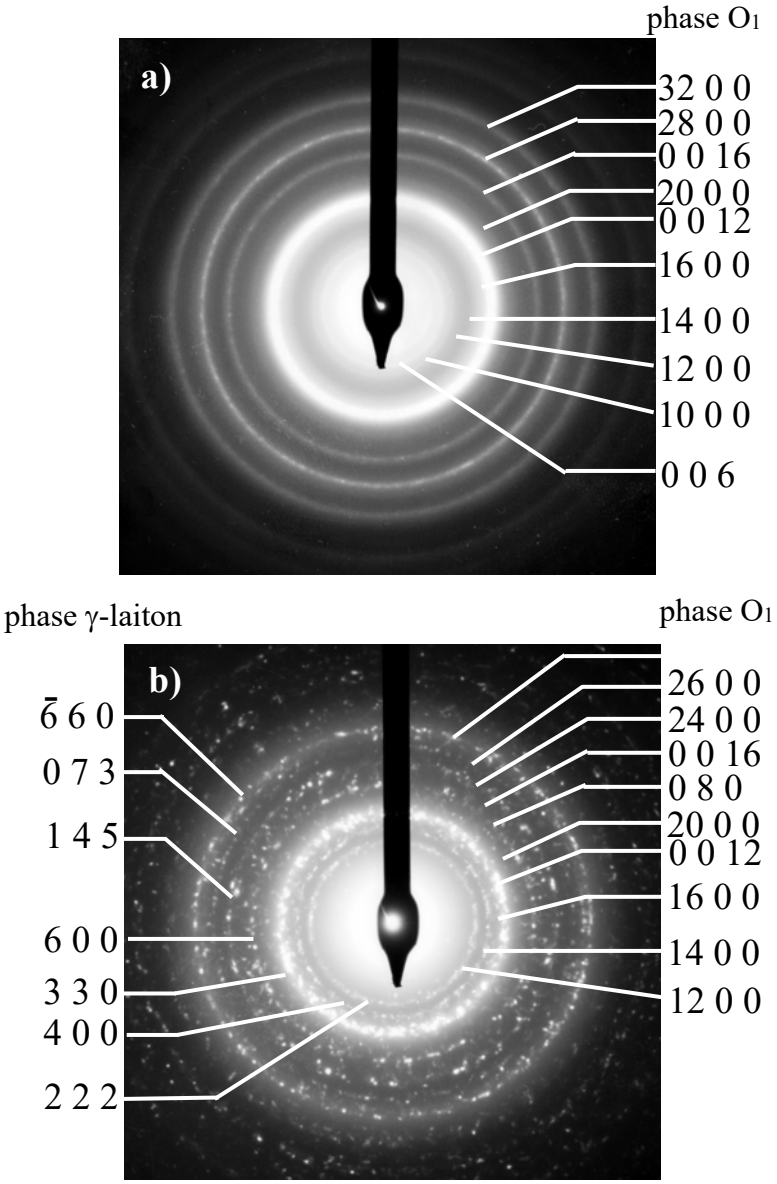


Figure 16*. Diagrammes de diffraction électronique des échantillons C4 a) et C7 b).*

La couche mince C4 qui est presque totalement opaque à la lumière du visible possède une épaisseur d'environ 300 Å (si l'on considère que le tranche est parfaitement perpendiculaire au faisceau d'électrons). Une couche sombre de quelques angströms d'épaisseur (il peut s'agir d'une couche d'oxydation) est nettement visible en surface sur la figure 17a ainsi qu'une couche de contamination. Le film C7, transparent à la lumière du visible, est épais de 110 Å environ.

La composition de la couche C4 estimée par EDX est $Al_{82.4\text{-}83.3}Cr_{13.5\text{-}14.4}Fe_{3.1\text{-}3.2}$ tandis que celle du film C9 est $Al_{75.2\text{-}77.2}Cr_{17.0\text{-}18.2}Fe_{5.8\text{-}6.1}$. La différence de composition entre les deux échantillons est en accord avec la caractérisation structurale : le film C4 est constitué d'un approximant riche en aluminium, tandis que le deuxième échantillon est un mélange de la même phase approximante et d'une autre phase dont la proportion en aluminium est moindre.

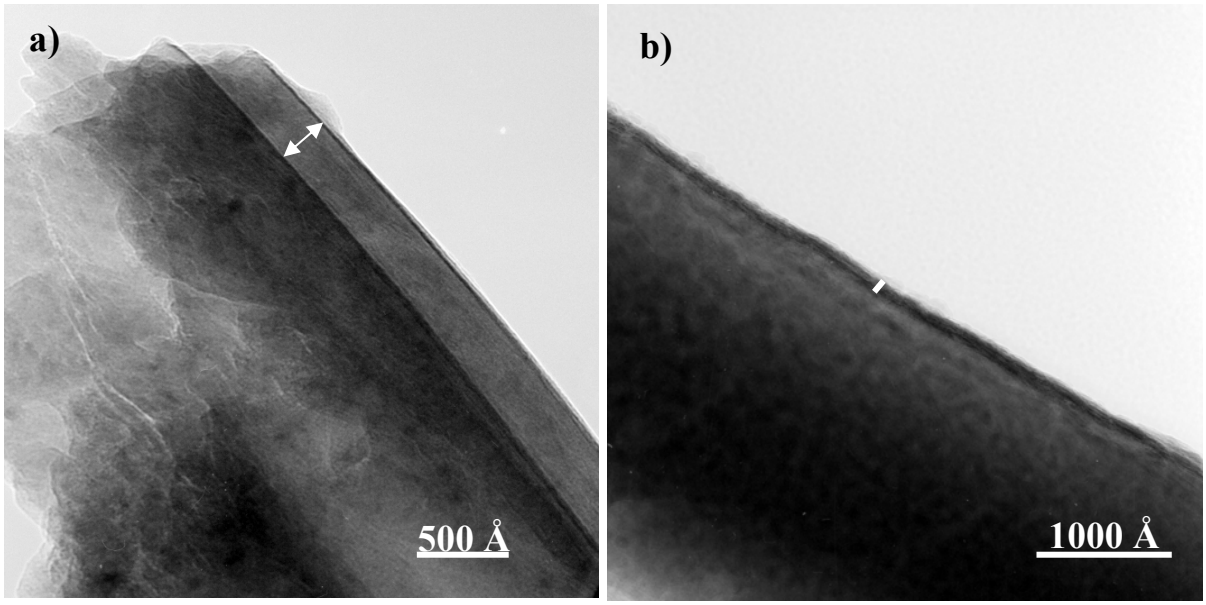


Figure 17*. Micrographies en champ clair des couches minces sur substrat C4 a) et C7 b) préparées par clivage (vue sur la tranche).*

IV.B.2. Caractérisation par spectroscopie électronique de perte d'énergie (EELS)

Nous avons caractérisé certains films minces par EELS. Les échantillons concernés sont les couches minces C4 (cristallisée), C6 (constituée d'une matrice amorphe et de cristaux) et C10 (couche initialement amorphe ayant subi un recuit in situ à 600°C). Nous avons également analysé une couche mince d'aluminium épaisse d'une centaine d'angströms que nous avons élaborée par évaporation. Les spectres expérimentaux pour l'élément aluminium sont présentés figure 18 et comparés aux spectres de l'aluminium pur et de l'alumine de la base de données de la société Gatan [Cah 83].

Il apparaît que les couches minces Al-Cr-Fe présentent, quelle que soit la structure de celles-ci, un spectre similaire à celui de l'aluminium pur. En revanche, le film d'aluminium élaboré par le même procédé que ces échantillons apparaît partiellement oxydé. En effet, le spectre qui lui est associé présente les contributions L2,3 de l'alumine.

IV.C. Propriétés des couches minces

IV.C.1. Etude des propriétés optiques

IV.C.1.a. Facteurs de réflexion, de transmission et d'absorption

Nous avons mesuré les facteurs de réflexion R (figure 19) et de transmission T (figure 20) des couches minces sur substrat C4 (cristallisé, d'épaisseur 300 Å), C6 (majoritairement amorphe, d'épaisseur 100 Å) et C7 (presque totalement cristallisé, d'épaisseur 110 Å) ainsi que d'un substrat vierge de tout dépôt.

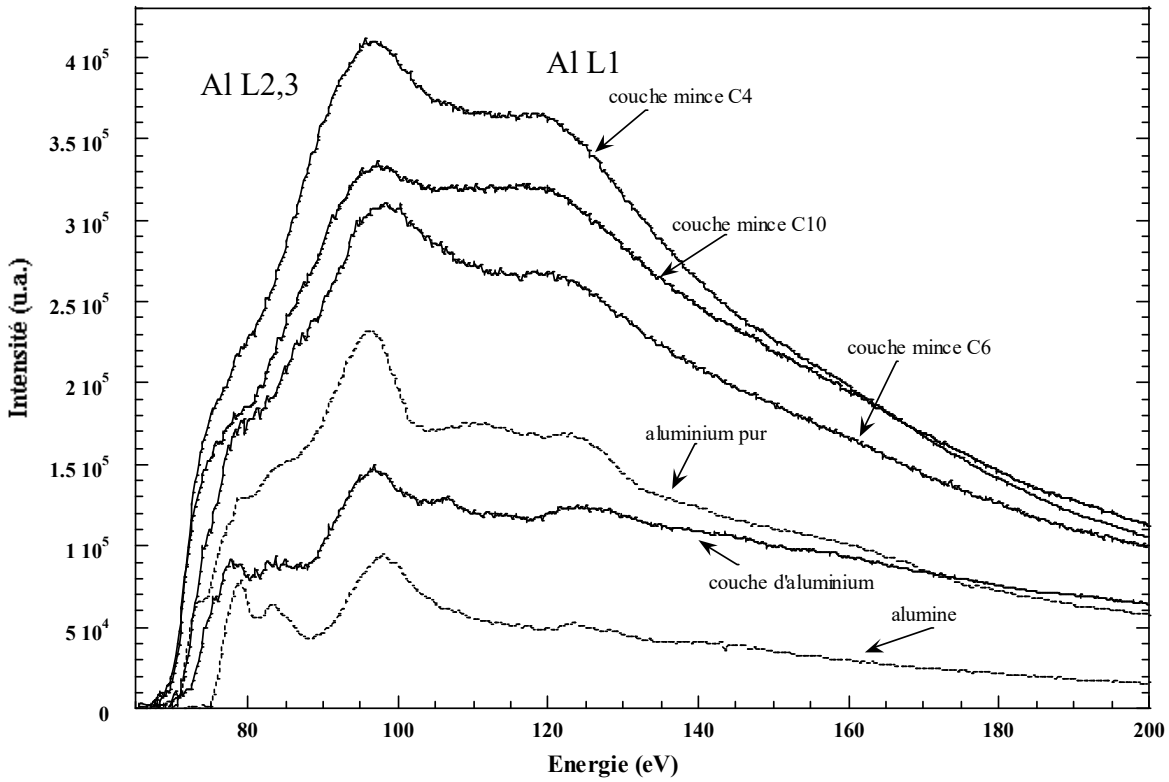


***Figure 18**. Spectres EEL de l'aluminium pour les couches minces C4, C10, C6 et pour une couche mince d'aluminium (traits pleins) comparés aux spectres de l'aluminium pur et de l'alumine Al_2O_3 (pointillés) d'après [Cah 83].*

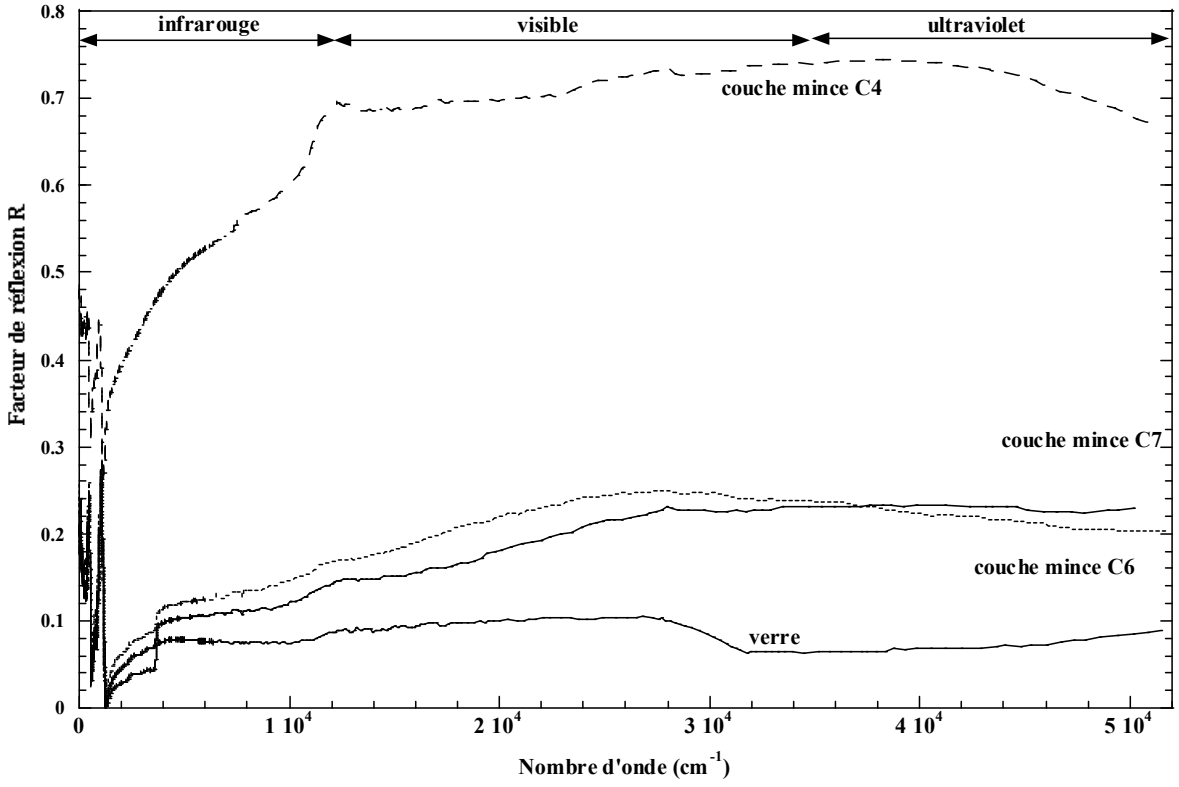


***Figure 19**. Facteur de réflexion R des couches minces C4, C6 et C7 et du substrat.*

Sur la figure 19, la bosse visible à environ 1.2 10^4 cm^{-1} est due à l'utilisation du miroir témoin en aluminium. (Nous avons déjà rencontré cet artefact lors de l'étude des alliages massifs, cf. Chapitre III.B.)
D'autre part, le signal est très bruité entre 100 et 1.2 10^3 cm^{-1}, tombant même à zéro avant d'augmenter jusqu'à 4 10^3 cm^{-1} où apparaît une marche absente pour l'échantillon le plus épais et attribuable au substrat, cette contribution du substrat étant logiquement estompée pour l'échantillon le plus épais.

Dans l'ensemble les spectres sont similaires dans leur allure, seule l'intensité diffère en accord avec les différences d'épaisseurs des couches minces, (les films les plus minces étant les plus transparents donc les moins réfléchissants). Cependant, il apparaît une légère différence de comportement entre 3 10^4 et 5 10^4 cm^{-1} entre le dépôt épais et les autres échantillons. En effet seul cet échantillon présente une légère chute du facteur de réflexion dans ce domaine de nombre d'onde comparable au comportement de l'alliage massif approximant 0%-Al-Cr-Fe (cf. Chapitre III.B.).

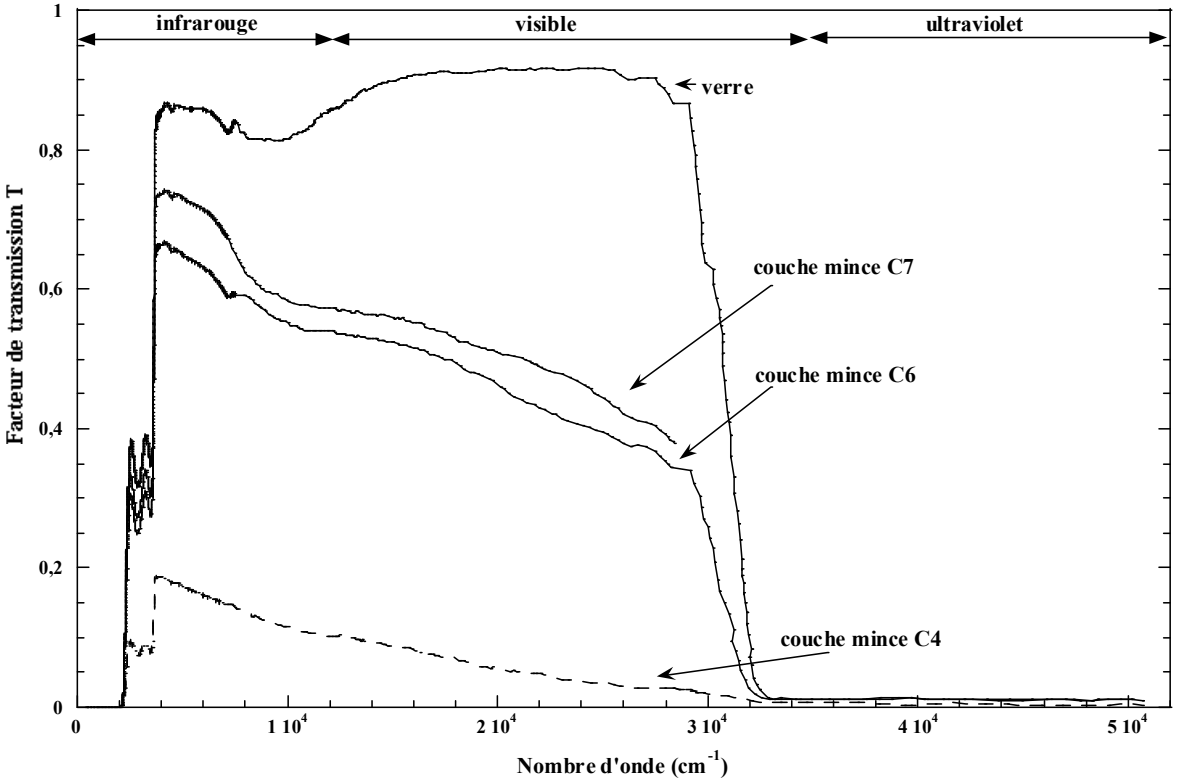


***Figure 20**. Facteur de transmission T des couches minces C4, C6 et C7 et du substrat.*

Le facteur de transmission du substrat est logiquement le plus intense comparé aux trois autres échantillons (figure 20). Ce matériau est opaque de 100 à 2 10^3 cm^{-1} ainsi qu'au-delà de 3 10^4 cm^{-1}. Il présente également une bande d'absorption vers 10^4 cm^{-1}, qui se retrouve sur les spectres des couches C6 et C7. En revanche, la décroissance du facteur de transmission observée pour toutes les couches minces de 4 10^3 à 3 10^4 cm^{-1} n'est pas attribuable au substrat, qui lui possède un facteur T sensiblement constant.
Nous avons déduit le facteur d'absorption A des mesures de R et T (en supposant aucune perte de signal), à partir de la relation suivante :

$$R + T + A = 1$$

La figure 21 présente ainsi le spectre du facteur d'absorption des trois couches minces sur substrat ainsi que celui du substrat seul.

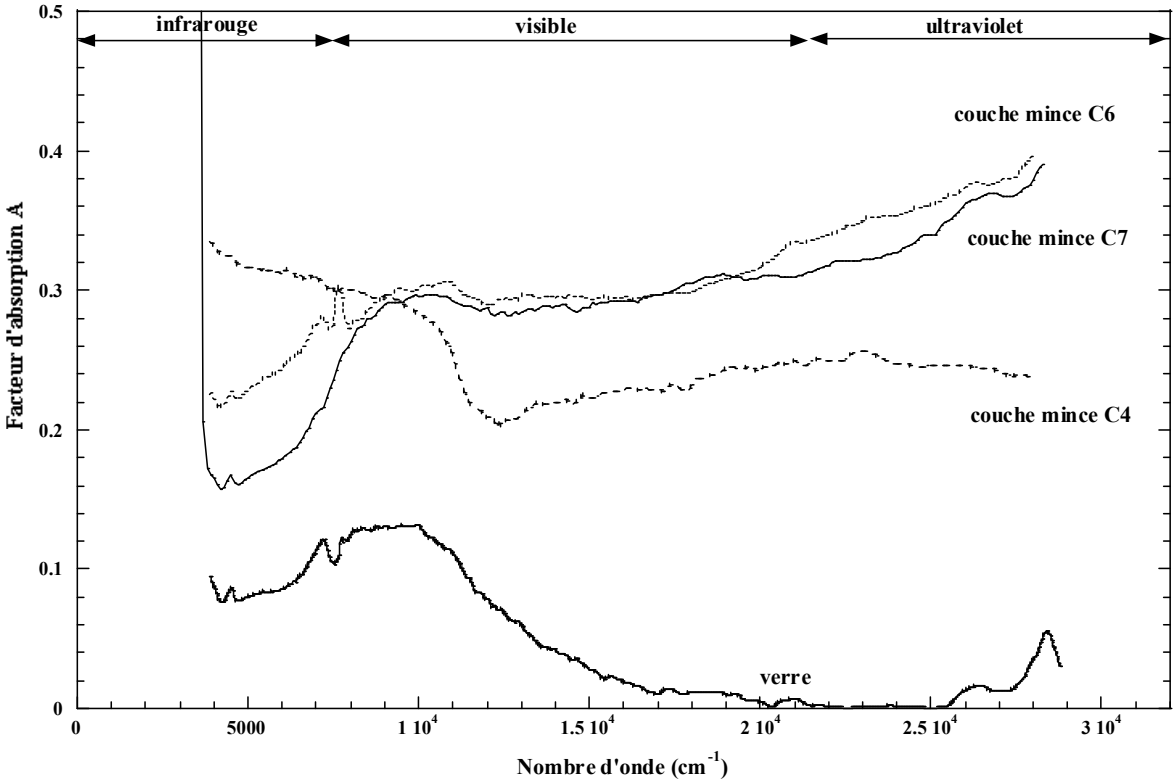


***Figure 21**. Facteur d'absorption A des couches minces C4, C6 et C7 et du substrat.*

L'absorption du substrat n'est pas nulle entre 4 10^3 et 2 10^4 cm^{-1}, ce qui se répercute sur les spectres des trois échantillons C4, C6 et C7. Les comportements des échantillons C6 et C7, de même épaisseur, mais de structure différente (le premier amorphe, le deuxième cristallisé), sont très similaires. En revanche, l'absorption du film C4 plus épais diffère surtout aux fréquences les plus basses. De façon surprenante, l'absorption de cet échantillon épais est plus faible d'une dizaine de pourcents que celle des deux autres couches minces. Ceci provient du caractère fortement réfléchissant de l'échantillon.

A partir des données de la figure 21, le facteur d'absorption des couches minces seules a été obtenu par simple soustraction de la contribution du substrat (figure 22). L'évolution du facteur d'absorption qui caractérise ainsi les couches déposées sans la contribution du substrat, est très similaire pour les trois échantillons entre 1.5 10^4 et 3 10^4 cm^{-1}. En revanche, de 5 10^3 à 10^4 cm^{-1}, l'absorption du film plus épais C4 diminue alors que l'inverse se produit pour les deux autres couches. Le creux centré sur 1.2 10^4 cm^{-1} correspond à l'artefact (maximum) apparent sur le spectre de réflexion de cet échantillon.

A ce stade, il n'apparaît donc pas de différence majeure entre un film mince cristallisé constitué d'approximant et de phase γ-laiton tel C7 et un film mince amorphe tel C6. Ces couches minces d'épaisseurs relativement faibles (≅ 100 Å) sont caractérisées par un pouvoir de transmission moyen de 50 % sur la majeure partie du spectre visible. Pour obtenir un facteur de transmission plus élevé, il serait donc nécessaire d'élaborer des couches encore plus minces qui comme nous l'avons observé nécessiteraient une température de substrat encore supérieure pour être cristallisées. Or, la température d'élaboration (584°C) de la couche C7 de 100 Å qui n'est pas encore totalement cristallisée (cf. figure 15b) était la

température limite expérimentale permise par le procédé d'élaboration. De plus, cette température est proche de la température de transition du substrat. Le deuxième problème qui se poserait si l'on veut des couches plus minces à la fois cristallisées et continues provient du fait que les couches les plus minces que l'on a déposé (50 Å) sont de structure amorphe et constituées d'îlots donc non continues. Un autre procédé d'élaboration devrait donc être utilisé et mis au point pour surmonter ces deux difficultés.

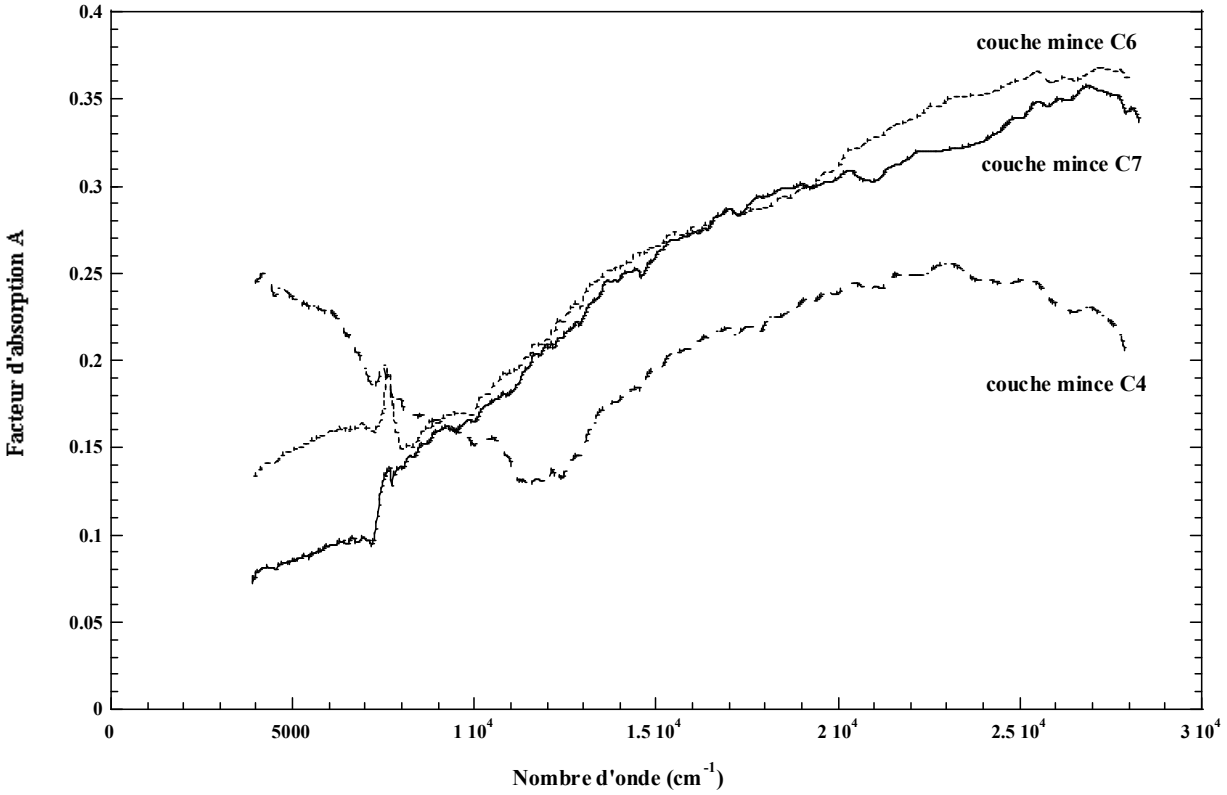


***Figure 22**. Facteur d'absorption A des couches minces seules C4, C6 et C7 obtenu après soustraction de la contribution du substrat.*

IV.C.1.b. Ellipsométrie

Nous avons confié un certain nombre d'échantillons au Dr Luc Johann du Laboratoire de Physique des Liquides et des Interfaces à l'Institut de Physique de Metz pour être caractérisés par ellipsométrie dans le domaine du visible uniquement. L'objectif de cette étude était d'obtenir de façon indirecte l'épaisseur des couches minces ainsi que leurs indices optiques. La difficulté majeure de cette caractérisation provient de la non connaissance de nombreux paramètres nécessaires à la simulation des résultats expérimentaux. Ces paramètres sont la nature de la couche d'oxyde éventuelle en surface de l'échantillon, son épaisseur, la nature et l'épaisseur de la couche Al-Cr-Fe et les indices optiques du substrat. L'épaisseur très faible des couches minces a par ailleurs rendu difficile la modélisation des résultats. Nous ne présenterons donc que les résultats concernant la couche mince C4 cristallisée et d'épaisseur 300 Å qui sont les plus aboutis.

Les indices optiques du substrat ont été obtenus par l'étude d'un échantillon de verre nu. Trois modèles ont été proposés pour simuler la variation de tan ψ et cos Δ (cf. Annexe I). Le premier modèle consiste à considérer une monocouche Al-Cr-Fe sur le substrat et à utiliser

une loi empirique pour simuler les résultats expérimentaux. L'épaisseur trouvée dans ce cas est de 350 Å ce qui est proche de l'épaisseur déterminée par MET. La variation des indices optiques de la couche mince obtenus avec ce modèle sont représentés sur la figure 23 pour le domaine du visible.

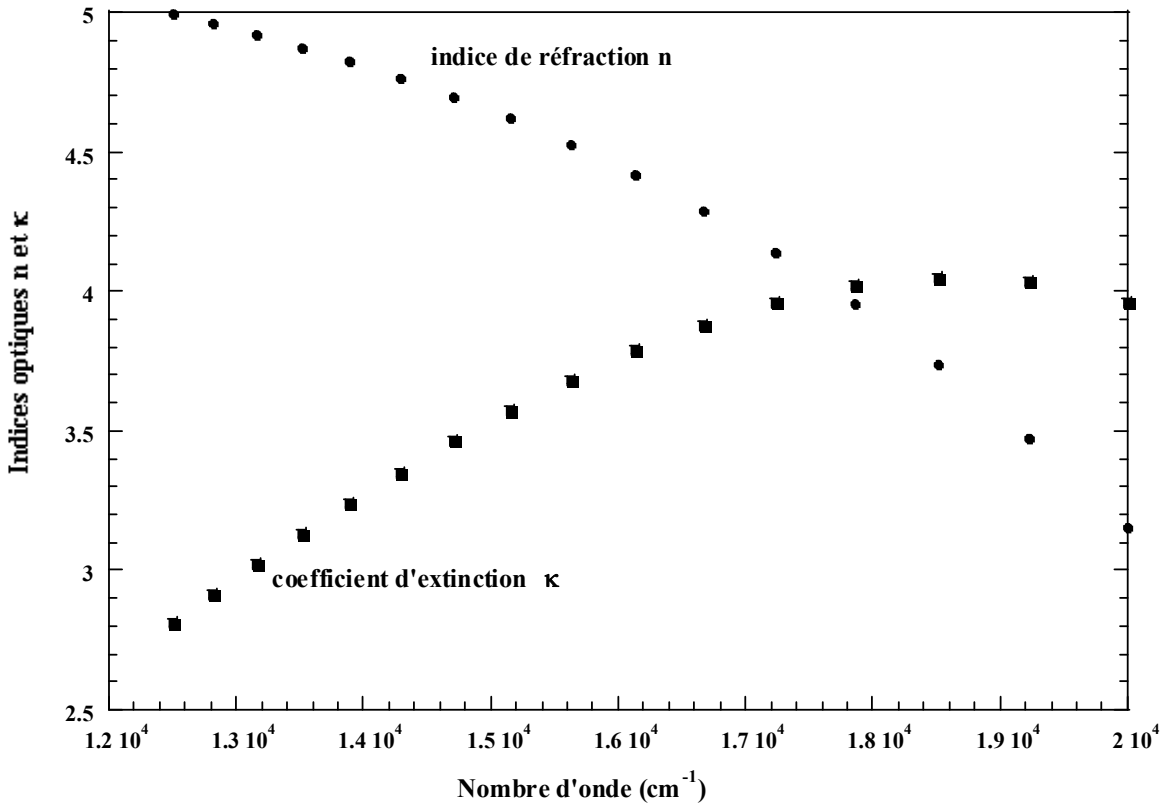


Figure 23*. Indices optiques de la couche mince C4 obtenus par ellipsométrie (1er modèle).*

Ce modèle n'est cependant pas réaliste puisqu'il n'intègre pas la présence d'une couche d'oxyde effectivement présente en surface. Un second modèle a donc été proposé qui prend en compte une couche d'oxyde d'aluminium au-dessus de la couche Al-Cr-Fe. Les indices de cet oxyde ont été pris comme étant ceux de l'alumine α-Al_2O_3 donnés dans la littérature [Pal 84]. Du fait que le film Al-Cr-Fe est constitué de nanocristaux nous avons également considéré dans ce modèle le milieu effectif comme constitué de 98.3% de matière et de 1.7% de vide. L'épaisseur de la couche Al-Cr-Fe déterminée par ce modèle est de 258 Å et celle de l'oxyde de 33 Å. La figure 24 présente la variation des indices optiques obtenus dans ce cas pour le domaine de longueurs d'onde exploré. Il s'agit là des indices du matériau Al-Cr-Fe seul et non des indices du milieu effectif (matériau Al-Cr-Fe + vide).

Pour vérifier la validité de ce 2ème modèle, des mesures de transmission ont été réalisées puis comparées aux données de transmission théorique calculées à partir des indices du milieu effectif obtenus par ellipsométrie. La figure 25 présente cette comparaison. L'allure des deux courbes (facteur de transmission T expérimental et théorique) est similaire avec cependant un écart dans l'amplitude. Un meilleur ajustement est obtenu avec une couche d'oxyde plus importante (100 Å). Ce résultat nous a conduit à considérer un troisième modèle.

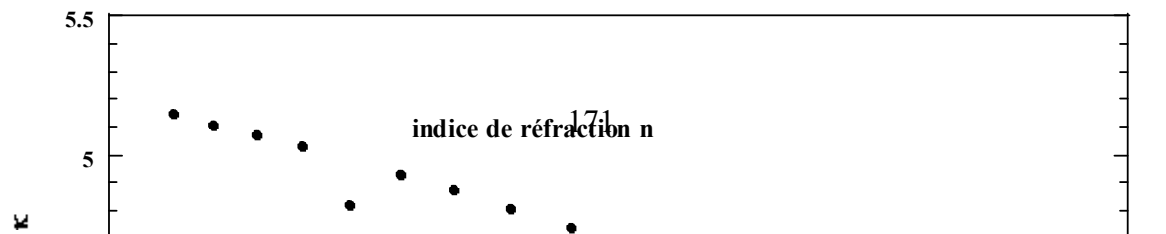


***Figure 24**. Indices optiques de la couche mince C4 (matériau Al-Cr-Fe seul) obtenus par ellipsométrie (2ème modèle).*

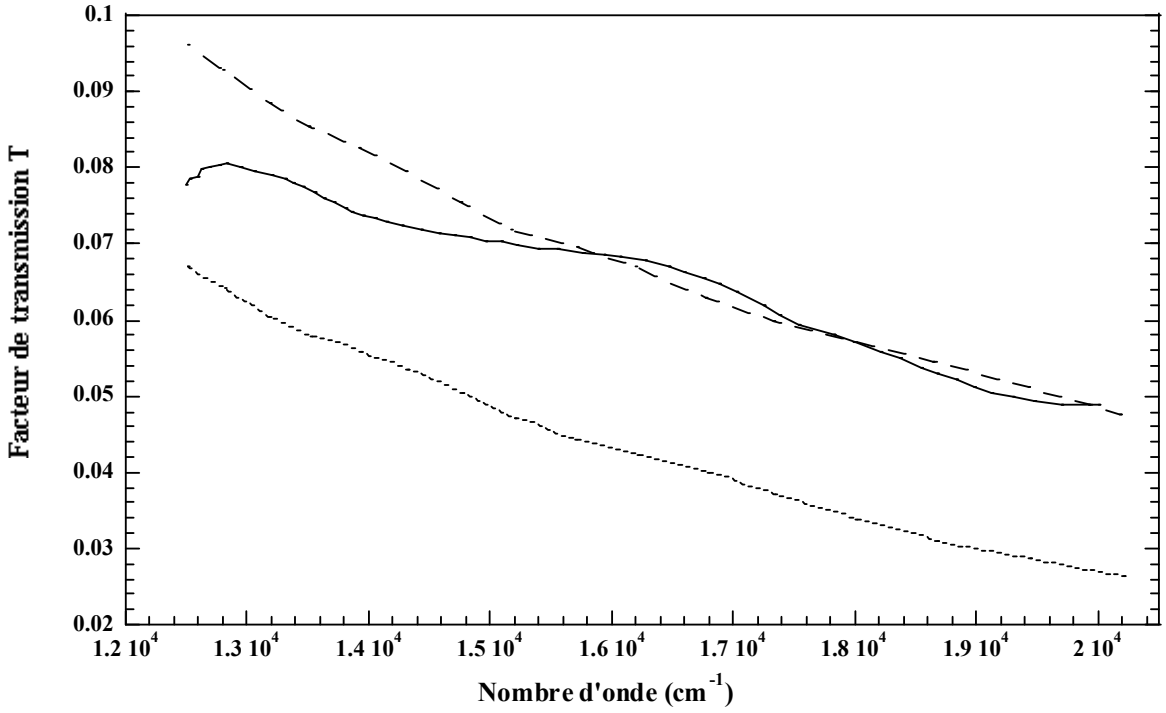


***Figure 25**. Facteur de transmission T de la couche mince C4 expérimental (trait plein), théorique d'après le 2ème modèle avec une couche d'oxyde de 33 Å (pointillés) et théorique en considérant 100 Å d'oxyde surfacique (tirets).*

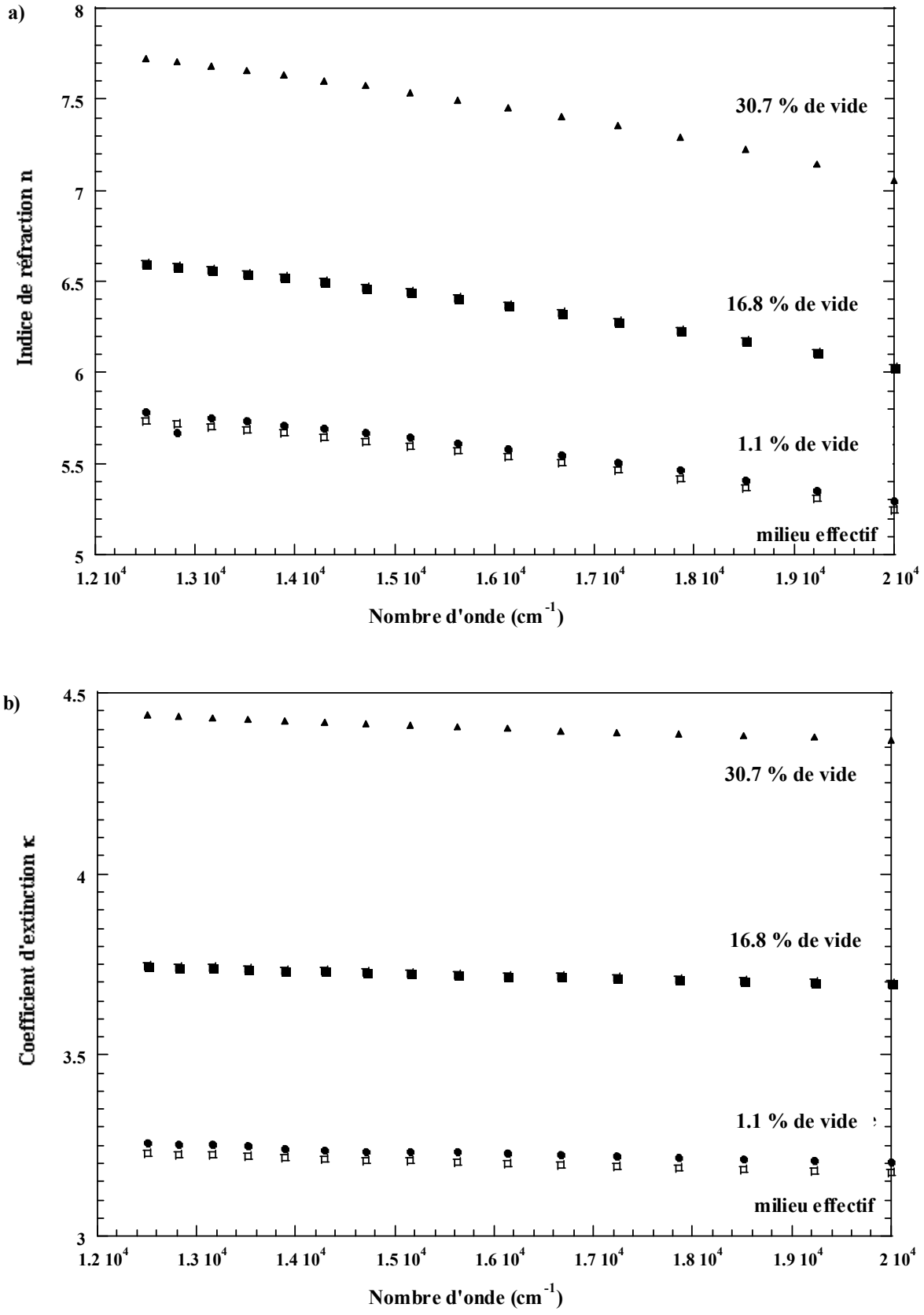


Figure 26*. Indice de réfraction n a) et coefficient d'extinction κ b) du matériau Al-Cr-Fe seul (3ème modèle) obtenus en considérant trois différents pourcentages de vide dans la couche et indices optiques du milieu effectif (matériau + vide).*

La troisième démarche a consisté à imposer une couche d'oxyde d'aluminium d'épaisseur 100 Å sur une couche mince Al-Cr-Fe de 200 Å et à rechercher dans ce cas les indices du matériau et éventuellement le pourcentage de vide dans la couche. Trois possibilités en terme de milieu effectif ont donné un bon résultat de simulation : dans ces trois cas le pourcentage de matière est respectivement 98.9%, 83.2% et 69.3%. Nous obtenons ainsi trois solutions pour les indices optiques du matériau seul, alors que les indices du milieu effectif (matériau + vide) sont quasiment identiques dans les trois cas. La figure 26 présente les trois solutions concernant les indices optiques.

La figure 27 montre le facteur de transmission T théorique calculé à partir des indices effectifs obtenus grâce au 3ème modèle et comparé au facteur de transmission expérimental. Les indices utilisés étant ceux du milieu effectif, il n'est pas possible de déterminer le pourcentage de vide dans la couche à partir de cette comparaison. Il y a un bon accord entre les données théoriques et expérimentales du facteur de transmission.

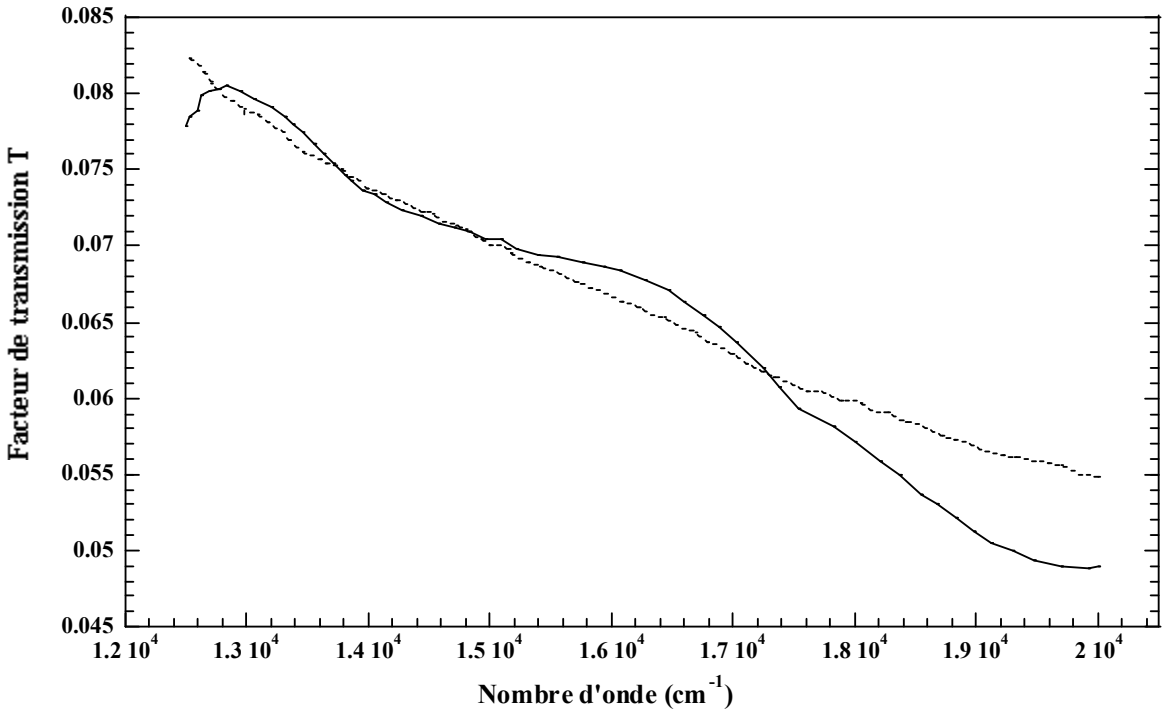


Figure 27. *Facteur de transmission T de la couche mince C4 expérimental (trait plein) et théorique d'après le 3ème modèle (pointillés).*

Il est possible d'attribuer l'écart entre les résultats théoriques et expérimentaux au fait que l'épaisseur réelle des deux couches (oxyde et matériau Al-Cr-Fe) n'est pas connue. De plus, les indices de l'oxyde d'aluminium qui ont été utilisé correspondent à une alumine monocristalline. La structure exacte de notre oxyde n'est pas connue, il peut même s'agir d'un mélange de différents oxydes et hydroxydes d'aluminium polycristallins.

Si l'on considère maintenant l'indice de réfraction obtenu pour ce dernier modèle (milieu seul avec 1.1% de vide qui est le plus plausible au vu du champs sombre dynamique cf. figures 15a et 26), il est très proche de celui déterminé par analyse de Kramers-Krönig pour l'alliage massif 0%-Al-Cr-Fe (cf. chapitre III.B. figure 16a). En revanche, l'évolution du coefficient d'extinction pour le même cas est différente et ce sont les résultats obtenus avec les deux premiers modèles qui sont les plus proches de ceux obtenus sur l'alliage massif (cf.

chapitre III.B. figure 16b). Il faut cependant faire remarquer que pour un même matériau, les indices peuvent être différents selon que celui-ci est sous forme massive ou sous forme de couche mince [Ohr 92].

En conclusion, les trois modèles donnent des comportements similaires pour les indices optiques mais le 3ème modèle apparaît le plus satisfaisant en ce qui concerne la simulation du facteur de transmission. La couche d'oxyde semble jouer un rôle important et la connaissance de son épaisseur exacte permettrait d'affiner ces résultats.
Cette technique de caractérisation permet donc d'obtenir l'évolution des indices optiques des couches minces cependant, étant indirecte, elle ne permet pas de déterminer l'épaisseur de ces couches avec précision.

IV.C.2. Etude des propriétés de mouillage

Nous avons étudié la mouillabilité des couches minces en utilisant la même procédure que pour les alliages massifs (cf. chapitre III.C.). Le liquide utilisé est de l'eau pure. Une première série de mesures a été réalisée peu après l'élaboration des couches minces. Nous avons effectué une deuxième série de mesures 8 semaines après la première, les échantillons étant restés à l'air libre. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.

Echantillon	Angle de mouillage θ (°)	
	1ère série	2ème série
C6 (majoritairement amorphe, 100 Å)	66	90
C4 (approximant, 300 Å)	85	94
C7 (approximant + γ-laiton, 100 Å)	65	94
Couche mince d'aluminium (100 Å)	62	85
verre	20	20

***Tableau IV**. Angle de contact de gouttes d'eau sur les couches minces. 8 semaines séparent les deux séries de mesures.*

Le comportement des échantillons face au mouillage est particulièrement troublant. En effet, l'angle mesuré est considérablement augmenté après quelques semaines sans que les échantillons aient subi le moindre traitement si ce n'est qu'ils sont restés à l'air libre. Ce phénomène (observé sur d'autres échantillons) est l'objet actuellement d'une étude intensive au sein de notre équipe et qui sera prochainement publiée [Dub 01]. Il apparaît que les échantillons présentant le plus faible mouillage sont les couches minces cristallisées C4 et C7, sans que la différence d'épaisseur entre les deux échantillons ne joue apparemment de rôle. Il est intéressant de noter qu'une couche métallique ou intermétallique possédant une épaisseur aussi faible que 100 Å augmente considérablement la résistance au mouillage du substrat.

Conclusion

L'obtention de couches approximantes Al-Cr-Fe d'épaisseur faible (inférieure à 100 Å) par évaporation sous vide nécessite de chauffer le substrat à une température avoisinant les 600°C. Ce paramètre nous a beaucoup limité dans le cadre de cette étude. En

effet, dans ces conditions expérimentales nous n'avons pu élaborer que deux échantillons, ce qui est incompatible avec la réalisation de caractérisations destructives reproductibles. De plus, le fait que le substrat soit isolant et que les couches soient très minces a rendu difficiles voire impossibles les caractérisations suivantes : étude de l'oxydation par XPS, obtention du profil de composition par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), obtention de micrographies par microscopie électronique à balayage (MEB), obtention de la composition par analyse à la microsonde de Castaing, caractérisation structurale par diffraction des rayons X aux petits angles. Enfin, nous n'avons pas réussi à définir systématiquement l'épaisseur des couches minces, ni de façon indirecte (ellipsométrie, réflectométrie), ni de façon directe (observation de coupes transverses par MET et MEB). Par ailleurs, nous n'avons pas cherché à étudier l'adhésion des couches minces sur le substrat.

Ceci ouvre le champ à de nombreuses perspectives, la première étant la conception d'une enceinte d'évaporation sous vide qui permettrait l'élaboration d'échantillons en nombre suffisant. Il serait également souhaitable d'équiper l'enceinte de balances à quartz ce qui donnerait accès indirectement à l'épaisseur ainsi que d'un système de caractérisation Auger qui fournirait la composition qualitative de la couche mince en surface. L'aspect interface couche/substrat nécessite d'établir un protocole fiable d'élaboration de coupes transverses en vue d'une caractérisation par MET. Enfin, l'utilisation d'un substrat conducteur faciliterait la caractérisation par SIMS et MEB.

L'étude des propriétés optiques de ces couches minces ont été restreintes au domaine du visible à cause du type de substrat employé, une caractérisation des couches minces sur un substrat transparent aux rayonnements infrarouge et ultraviolet pourrait donc s'avérer intéressante.

Références du chapitre IV

[Arn 75] Arnberg A., Jonsson A. et Westman S. *Acta Cryst. A*. **31**, (1975), S98.
[Arn 76] Arnberg L., Jonsson A. et Westman S. *Acta Chem. Scand. A*. **30**, (1976), 187
[Boo 77] Booth M.H., Brandon J.K., Brizard R.Y., Chieh C. et Pearson W.B. *Acta Cryst. B*. **33**, (1977), 30.
[Bra 77] Brandon J.K., Pearson W.B., Riley P.W., Chieh P.C. et Stokhuyzen R. *Acta Cryst. B*. **33**, (1977), 1088.
[Cah 83] Cahn C. et Krivanek O.L. EELS Atlas. ASU HREM Facility and Gatan. (1983).
[Dub 01] Dubois J.M., Belin-Ferré E., Fournée V., Demange V., Bonhomme G., Sordelet D.J., Anderegg J.W., Jenks C.J. et Thiel P.A. soumis à Phys. Rev. Lett. en août 2001.
[Ge 99] Ge S.P. et Kuo K.H. *J. Mater. Res*. **14**, (1999), 2799.
[Joh 70] Johansson A. et Westman S. *Acta Chem. Scand*. **24**, (1970), 3471.
[Koy 96] Koyama Y., Hatano M. et Tanimura M. *Phys. Rev. B*. **53**, (1996), 11462.
[Li 95] Li X.Z., Dong C. et Dubois J.M. *J. Appl. Cryst*. **28**, (1995), 96.
[Lid 94] Lidin S., Jacob M., et Larsson A.K. *Acta Cryst. C*. **50**, (1994), 340.
[Mac 78] Macek M., Krasevec V. et Marinkovic V. *Phys. Stat. Sol. a*. **49**, (1978), 767.
[Ohr 92] Ohring M. The Materials Science of Thin Films. Academic Press, San Diego, 1992.
[Pal 84] Handbook of Optical Constants of Solids. Ed. Palik E.D. Academic Press, Orlando, 1984.
[Qi 99] Qi Y.H., Zhang Z.P., Hei Z.K. et Dong C. *J. Alloys Comp*. **285**, (1999), 221.
[Van 79] Van Sande M., Van LanDuyt J. et Amelinckx S. *Phys. Stat. Sol. a*. **55**, (1979), 41.
[Van 80] Van Sande M., Van Landuyt J., Avalos-Borja M., Torres Villasenor G. et Amelinckx S. *Mat. Sci. Eng*. **46**, (1980), 167.
[Wes 71] Westin L. et Edshammar L.E. *Acta Chem. Scand*. **25**, (1971), 1480.

Conclusion générale

Le système Al-Cr-Fe est connu pour contenir une phase icosaédrique et trois phases approximantes de la phase décagonale. Au cours de l'étude systématique de la zone riche en aluminium de son diagramme de phase nous avons découvert 6 nouveaux approximants dont trois ont été observés dans d'autres systèmes intermétalliques. Il s'agit des phases orthorhombiques O_1-Al-Cr-Fe, O_2-Al-Cr-Fe et $C_{3,I}$-Al-Cr-Fe. Les trois autres phases qui à notre connaissance sont observées ici pour la première fois sont monocliniques. Nous les avons nommées M_1-Al-Cr-Fe, M_2-Al-Cr-Fe et M_3-Al-Cr-Fe. Ces nouvelles phases coexistent avec une ou plusieurs phases γ-laiton pour lesquelles nous avons établi des modèles structuraux qui montrent que leurs caractéristiques structurales sont proches de celles des phases approximantes. Nous déduisons de ces liens structuraux forts que les phases γ-laiton sont elles aussi des phases approximantes. Par ailleurs d'après notre étude par diffraction des rayons X, une région du diagramme de phase contient d'autres phases quasicristallines et/ou approximantes et de l'aluminium métallique non-allié. L'identification de ces phases nécessite une étude plus approfondie par microscopie électronique à transmission.

Après avoir élaboré plusieurs alliages constitués de phases approximantes seules ou coexistant avec des phases γ-laiton, nous avons étudié leur résistance à l'oxydation par XPS. Il se forme en surface de tous les échantillons une couche d'oxyde d'aluminium. Lorsque les conditions d'oxydation sont particulièrement sévères (immersion dans l'eau pendant 15 heures ou oxydation à 1040°C), le chrome de l'alliage s'oxyde à son tour. Ces couches d'oxyde sont d'épaisseur très faible et protègent l'alliage d'attaques plus importantes. L'alliage présentant la meilleure résistance à l'oxydation est par ailleurs celui qui contient le plus de chrome. Comparé aux alliages d'autres systèmes intermétalliques, cet alliage riche en chrome présente le meilleur comportement face à l'oxydation.

L'étude des propriétés optiques de ces alliages, notamment de la conductivité optique, montre un comportement différent de celui des métaux traditionnels avec la présence d'une forte résonance dans le spectre à hautes fréquences. La position de cette résonance est différente selon que l'alliage est constitué de phases approximantes ou de phases γ-laiton. La courbe de conductivité optique a été modélisée en sommant les contributions de plusieurs lorentziennes dont les fréquences de résonances ont été reliées à des distances de sauts électroniques entre unités structurales. Le comportement à basses fréquences est également différent de celui des métaux de par l'absence d'un pic de Drude pour les phases approximantes. En revanche, les phases γ-laiton présente un tel pic, révélant ainsi un caractère plus métallique. Cette partie du spectre a été modélisée par l'utilisation de la théorie développée récemment par D. Mayou basée sur une loi de diffusion anormale.

Le mouillage de ces alliages massifs est faible comme observé également pour des alliages constitués de phases quasicristallines ou approximantes appartenant à d'autres systèmes.

Nous avons également amorcé une étude sur des couches minces Al-Cr-Fe déposées sur substrats de verre. L'élaboration de tels échantillons minces et cristallisés est difficile et la technique utilisée limitée du fait de la combinaison de plusieurs paramètres dont certains sont difficiles à contrôler. Le recuit in situ de couches amorphes dans la colonne d'un microscope électronique à transmission a permis néanmoins la croissance de cristaux de phases approximantes, de phases γ-laiton ainsi que d'une surstructure de celles-ci observée pour la première fois dans ce système. Les diagrammes de diffraction de cette surstructure présentent

un arrangement régulier de 10 spots intenses autour du spot central indiquant le caractère approximant de cette phase.

Nous avons également obtenu des couches minces cristallisées au cours du dépôt lorsque le substrat a été porté à haute température (≈ 600°C). Nous présentons les premiers résultats d'une étude par ellipsométrie qui nous a permis d'estimer les indices optiques des couches minces. Par ailleurs, nous avons observé que le facteur de transmission d'une couche approximante assez mince (≈ 100 Å) différait peu de celui d'une couche amorphe de même épaisseur. Enfin, concernant ces couches minces, un grand nombre de caractérisations n'ont pu aboutir en raison du nombre restreint d'échantillons que nous avons réussi à élaborer de façon satisfaisante, de la faible épaisseur des films et du caractère isolant du substrat, ouvrant ainsi la perspective à une étude sur les couches minces encore plus approfondie.

Annexes

Annexes

A.I. Techniques de caractérisation

A.I.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode standard d'identification de phases [Klu 54]. Le photon X incident qui interagit élastiquement avec le cristal conserve son énergie initiale, donc sa longueur d'onde. Des interférences constructives de photons diffusés élastiquement sont à l'origine de faisceaux diffractés dans des directions de l'espace définies par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda$$

Cette condition relie l'angle d'incidence θ des photons X et la distance interréticulaires des plans réflecteurs d_{hkl} à la longueur d'onde λ [Mar 98].
Dans le cas de la diffraction de poudre ou de polycristal, le faisceau incident tombe sur un ensemble de cristallites, orientées aléatoirement, suffisamment nombreuses pour que toutes les orientations soient réalisées. Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont l'intensité est mesurée. Cette méthode fournit une liste des couples (θ, I). A partir de la connaissance de la longueur d'onde et de la loi de Bragg, il est possible de relier pour chaque couple l'angle θ à la distance interréticulaire. La comparaison du diffractogramme expérimental (intensité en fonction de θ) avec ceux d'une base de données permet l'identification qualitative des phases cristallines en présence.

A.I.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'appareil d'analyse thermique différentielle est constitué d'une enceinte dont la température est croissante ou décroissante selon le programme choisi. Elle contient l'échantillon à étudier et un corps de référence inerte appelé témoin ainsi que deux couples thermoélectriques placés respectivement dans l'échantillon et le témoin. Toute réaction exo- ou endothermique de l'échantillon produite par une variation de température se manifeste par un changement de pente sur le graphe représentant la différence de flux de chaleur en fonction de la température [Eyr 92].

A.I.3. Microscopie électronique à transmission conventionnelle

Le microscope électronique à transmission se distingue du microscope optique par un grandissement très élevé (quelques millions de fois), par une profondeur de champs grande par rapport à l'épaisseur de l'objet et par un excellent pouvoir séparateur. Il comprend un canon à électrons et un ensemble de lentilles électromagnétiques dont les fonctions sont analogues à celles d'un microscope optique [Mar 98]. Le schéma de la colonne du microscope est présenté figure 1. A la suite du canon, on trouve deux condenseurs qui ont pour rôle de changer d'une part à volonté la densité de courant électronique tombant sur l'échantillon (ou objet) et d'autre part l'ouverture du faisceau sous lequel un point de l'objet est éclairé. Après l'objet mince se trouve l'objectif qui forme une première image agrandie de l'objet appelée

image intermédiaire. Cette image est reprise par des lentilles intermédiaires avant d'être projetée sur un écran fluorescent d'observation à l'aide d'une lentille de projection. Le diaphragme de condenseur est situé sous le condenseur 2 et centré selon l'axe optique et permet de ne garder que la partie centrale du faisceau incident. Le diaphragme objectif est situé dans le plan focal arrière de l'objectif et permet de sélectionner une partie des faisceaux diffractés par l'objet pour former une image. Le diaphragme de sélection est situé dans le plan image et permet de sélectionner une partie de l'objet pour former son cliché de diffraction (microdiffraction à aire sélectionnée).

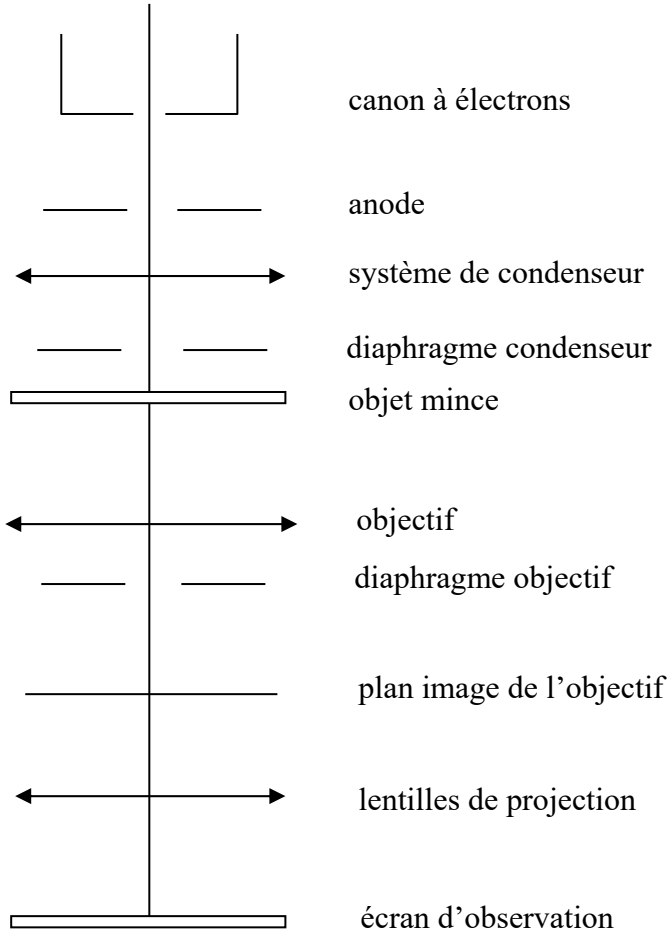


***Figure 1**. Schéma de la colonne d'un microscope électronique à transmission*.

L'introduction d'un diaphragme au niveau du plan focal de l'objectif permet de laisser passer soit le faisceau transmis (image en champ clair) soit le faisceau diffracté (image en champ sombre). Le contraste observé est dit de diffraction.

En ce qui concerne la diffraction sur un monocristal, un grain de polycristal ou de matériau multiphasé, un précipité etc., on se place en mode image et on utilise le diaphragme de sélection d'aire pour délimiter la zone de l'objet dont on veut obtenir le diagramme de diffraction. On se place ensuite en mode diffraction. Dans le cas d'un monocristal, l'identification de la structure nécessite d'être en axe de zone. On obtient un diagramme de points dont l'indexation permet d'obtenir des informations sur le réseau réciproque des cristaux.

A.I.4. Analyse X (EDX) couplée à la MET

Lorsque les électrons de hautes énergies frappent un solide, il se produit une émission X caractéristique des éléments présents dans celui-ci. Si l'on concentre une sonde fine d'électrons en un point d'un échantillon et que l'on analyse cette émission, on peut obtenir une information sur la composition chimique du point considéré [Mar 98]. Les photons x émis par un élément bombardé par des électrons énergétiques sont caractérisés par un spectre qui est correspond en général à l'intensité des photons en fonction de leur énergie. Ce spectre est peut être décomposé en deux parties : le bruit de fond et les raies caractéristiques des éléments. Il est également possible de réaliser une analyse quantitative grâce à cette technique. Le principe de la mesure consiste à comparer l'intensité d'une raie caractéristique enregistrée dans le matériau analysé à l'intensité de la même raie fournie par un témoin contenant le même élément en concentration connue.

A.I.5. Microsonde de Castaing

La microsonde est le premier appareil conçu pour pratiquer la microanalyse X et dont le prototype fut réalisé à l'occasion de la thèse de R. Castaing (1952). Cet appareil fournit une image optique de la surface à analyser. Le faisceau d'électrons incident est concentré sur une zone d'ordre du μm^2. Il se déplace à l'aide d'un dispositif de balayage. L'appareil est équipé de spectromètres à rayons X qui mettent en œuvre plusieurs monochromateurs qui permettent l'analyse qualitative et quantitative de l'échantillon [Mau 88].

A.I.6. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'analyse de la surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) consiste à irradier un échantillon par des rayons X monoénergétiques (de moins de 1 eV à 15 eV) et à mesurer l'énergie des électrons détectés. Les sources de rayons X usuellement utilisées sont des anodes d'aluminium (1486.6 eV) ou de magnésium (1253.6 eV). Les photons X incidents interagissent avec les atomes de la matière dans la région de la surface (1 à 10 μm) en raison de leur pouvoir de pénétration limité. Certains électrons des atomes sont libérés de leurs états liés d'énergie E_B par la radiation X de fréquence ν et l'énergie cinétique de ces électrons émis est donnée par $E_{cin} = h\nu - E_B$ [Bri, Mou 92]. L'origine de l'échelle des énergies de liaison E_B est prise au niveau de Fermi E_F de l'échantillon par opposition aux gaz où la référence est le niveau de vide E_v. L'échelle des énergies de liaison peut être référencée au niveau du vide par l'addition de la fonction de travail de l'échantillon $\Phi = E_v - E_F$. L'échantillon est électriquement relié avec le spectromètre afin que leurs énergies de Fermi respectives soient au même niveau. L'énergie cinétique d'un photoélectron devient alors $E_{cin} = h\nu - E_B - \Phi_S$ où Φ_S est la fonction de travail du spectromètre (cf. figure 2).

Les spectres d'analyse se présentent comme une courbe du nombre d'électrons émis en fonction de leur énergie de liaison, avec comme origine l'énergie de Fermi. Les pics bien définis correspondent aux électrons émis sans perte énergétique. Les électrons ayant perdus de l'énergie augmente le niveau du bruit de fond à des énergies de liaison plus grandes que l'énergie du pic.

Il existe différents états finaux pour l'atome ionisé correspondants à autant d'énergies cinétiques mesurables avec différentes probabilités d'émission. De plus, les niveaux p, d et f deviennent doubles après ionisation en raison de la séparation des spins d'orbite. Chaque élément possède une série unique d'énergies de liaison. Les variations dans ces énergies (appelés déplacements chimiques) proviennent des différences dans le potentiel chimique et dans la polarisabilité des composés ce qui permet l'identification de l'état chimique du

matériau analysé (c'est-à-dire état d'oxydation, sites de réseau, environnement moléculaire, etc.).

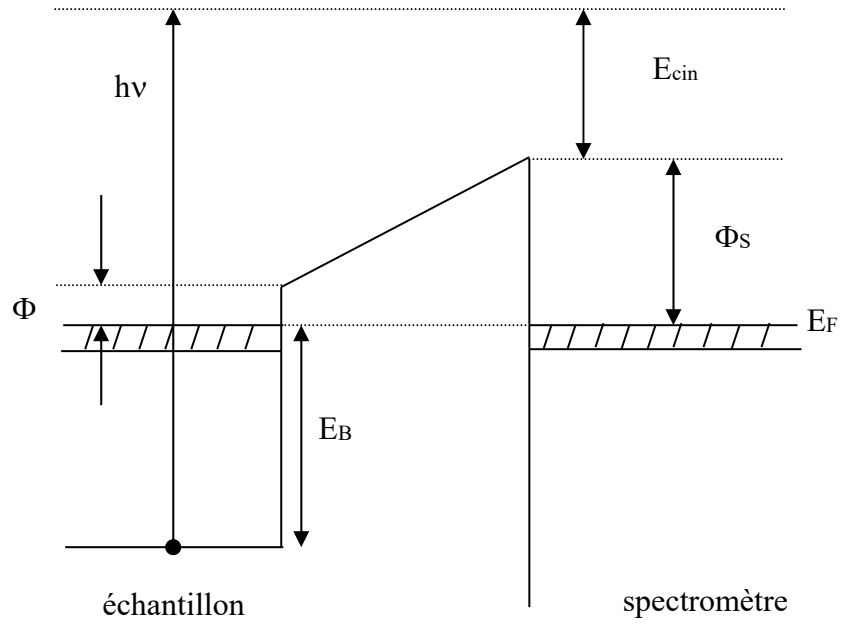


***Figure 2**. Schéma du principe de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.*

A.I.7. Ellipsométrie

La réflexion spéculaire d'un faisceau de lumière polarisée modifie l'état de polarisation de celle-ci quand la réflexion a lieu sous une incidence différente de la normale. L'ellipsométrie est une technique de spectroscopie optique qui permet de mesurer et d'interpréter ce changement d'état de polarisation pour remonter aux propriétés physiques de l'échantillon. Dans le cas d'une réflexion sous incidence oblique sur un échantillon, on distingue deux plans de symétrie qui sont le plan normal à l'échantillon contenant le faisceau incident et le faisceau réfléchi (plan d'incidence) et le plan perpendiculaire au plan d'incidence. Les directions de symétrie sont alors les directions p (comme parallèle) et s (comme senkrecht ou perpendiculaire en allemand) [Col 90, Deb 83]. Dans ce repère, une onde polarisée linéaire dans le plan p a un coefficient de réflexion appelé r_p tandis qu'une onde polarisée dans le plan s a pour coefficient de réflexion r_s. Une mesure d'ellipsométrie est une mesure du rapport de ces coefficients de réflexion complexes, généralement noté :

$$r_p/r_s = \tan \psi \exp (i\Delta)$$

Ces deux angles ellipsométriques ψ et Δ sont les grandeurs caractéristiques de la surface à étudier. Ils dépendent de l'angle d'incidence, de la longueur d'onde et des propriétés de l'échantillon étudié. Ils sont obtenus grâce à un montage dont le schéma est présenté figure 3.

La caractérisation des propriétés d'un échantillon par ellipsométrie par ellipsométrie est une méthode indirecte. L'évolution des angles ellipsométriques avec la longueur d'onde est simulée en utilisant des relations empiriques ou physiques qui permettent d'obtenir les

indices optiques et s'il y a lieu l'épaisseur de la couche ou des couches présentes en surface.

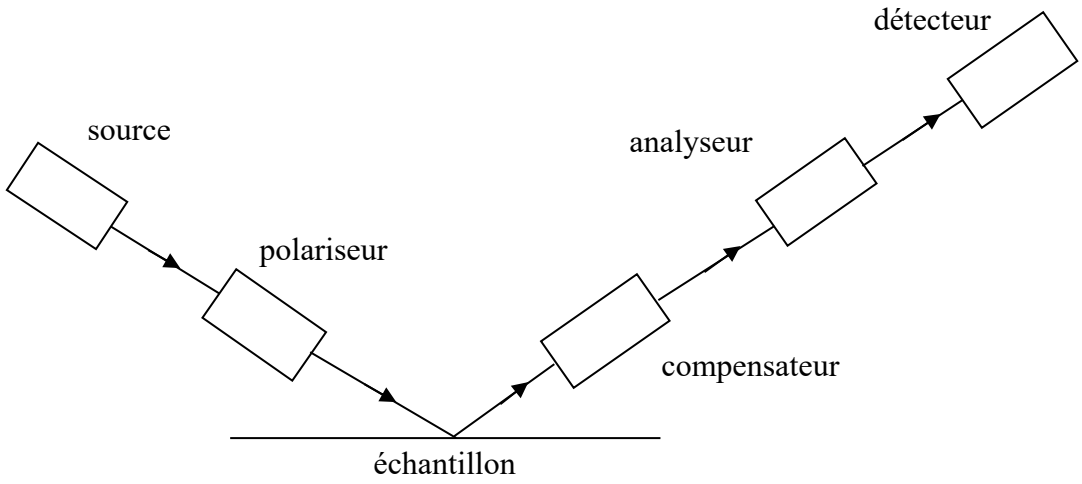


Figure 3*. Schéma d'un montage ellipsométrique.*

A.I.8. Spectroscopie électronique de perte d'énergie (EELS)

Les électrons incidents qui subissent un choc inélastique sur les atomes de la cible perdent une partie une quantité d'énergie ΔE qui correspond au niveau d'excitation correspondant de l'atome [Mar 98]. Le spectre de perte d'énergie est caractéristique de l'élément cible et se divise en trois parties. Le pic de perte d'énergie nulle ($\Delta E = 0$) correspond aux électrons transmis qui n'ont pas subie d'interaction dans l'échantillon. Dans la région du spectre correspondant à $\Delta E < 50$ eV pour des métaux et alliages apparaissent les pics de plasmons qui correspondent au fait que certains électrons incidents excitent quanta d'énergie associés aux oscillations collectives du gaz d'électrons de ces matériaux conducteurs. Il s'agit donc de l'excitation des niveaux de valence ou de conduction. La zone des raies caractéristiques correspond à $\Delta E > 50$ eV. Le spectre montre un fond continu décroissant fortement d'où émergent des discontinuités caractéristiques qui correspondent à un seuil d'excitation de niveau atomique dont la valeur permet d'identifier l'atome.

A.II. Formulaire

Constantes physiques [Kit 98]

Vitesse de la lumière dans le vide : $c = 2.997925\ 10^{8}$ ms^{-1}

Charge de l'électron : $e = 1.60219\ 10^{-19}$ C

Constante de Planck : $h = 6.62620\ 10^{-34}$ Js
$\hbar = h/2\pi = 1.05459\ 10^{-34}$ Js

Masse de l'électron au repos : $m = 9.10956\ 10^{-31}$ kg

Permittivité du vide : $\varepsilon_0 = 10^7/4\pi c^2$

Perméabilité du vide : $\mu_0 = 4\pi\ 10^7$

Relations physiques

Pulsation : $\omega = 2\pi c/\lambda$ (rad/s)

Fréquence : $\nu = c/\lambda$ (Hz)

$\omega = 2\pi\nu$

Nombre d'onde : $1/\lambda$ (cm^{-1} avec λ en cm)

Energie en Joules : $E = \hbar\omega = h\omega/2\pi = h\nu = hc/\lambda$ (J)

Energie en eV : $E = E(\text{en J})/e = hc/e\lambda = 1.24\ 10^{-4}/\lambda$ (eV avec λ en cm)

Définition du nombre d'or

Nombre d'or : $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 = 2\cos 36°$

Références

[Bri] Briggs D. et Seah M.P. (Eds). "Practical Surface Analysis". Vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy.
[Col 90] Collins R.W. et Kim Y.T. *Anal. Chem*. **62**, (1990), 83.
[Deb 83] Debroux M.H., Ged P. et Vareille A. *L'Echo des Recherches*. **113**, (1983), 61.
[Eyr 92] Eyraud C. et Accary A. "Techniques de l'Ingénieur". **P1295**, (1992), 1.
[Kit 98] Kittel C. "Physique de l'état solide". Ed. Dunod, Paris, (1998).
[Klu 54] Klug H.P. et Alexander L.E. Ed. Wiley J. and Sons (1954).
[Mar 98] Martin J.L. et George A. "Caractérisation expérimentale des matériaux II. Analyse par rayons X, électrons et neutrons". Presses polytechniques universitaires et romandes, Lausanne, 1998.
[Mau 88] Maurice F. "Techniques de l'Ingénieur". **P885**, (1988), 1.
[Mou 92] Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E. et Bomben K.D. "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy". Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, (1992).

Résumé

Nous avons étudié le système ternaire Al-Cr-Fe en élaborant des alliages massifs sur un grand domaine de composition. La caractérisation de ces alliages a été réalisée par diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle et microscopie électronique à transmission. Nous avons déterminé une zone d'existence sur le diagramme de phase de plusieurs nouvelles phases orthorhombiques et monocliniques approximantes de phase décagonale qui peuvent coexister avec une ou plusieurs phases γ-laiton. Ces dernières montrent des liens structuraux forts avec les phases approximantes. L'étude des propriétés optiques de ces alliages met en évidence un comportement très différent de celui des métaux que nous avons interprété en nous basant sur les caractéristiques structurales des phases en présence. Ces alliages présentent des propriétés de résistance à l'oxydation intéressantes.

Cette étude a donc été complétée par l'élaboration et la caractérisation de couches minces approximantes du système Al-Cr-Fe déposées en phase vapeur. En particulier, nous avons observé la formation d'une surstructure de phase γ-laiton qui présente des caractéristiques structurales proches de celles des phases approximantes. Les propriétés optiques des couches minces ont été étudiées par ellipsométrie dans le domaine du visible. Ces propriétés ainsi que les propriétés de mouillage sont comparables à celles des alliages massifs.

Mots-clés : quasicristaux ; approximant ; couches minces ; Al-Cr-Fe ; élaboration ; oxydation ; propriétés optiques ; propriétés de mouillage.

Abstract

We have studied the Al-Cr-Fe ternary system by preparing alloys in a broad range of compositions. Characterization of these alloys was carried out by X-ray diffraction, differential thermal analysis and transmission electron microscopy. We have established the existence range in the phase diagram for several new orthorhombic and monoclinic approximants of the decagonal phase that coexist with one or several γ-brass phases. These compounds show strong structural links with approximant phases. The study of their optical properties shows a behaviour different of the one of metals. We have interpreted this behaviour in relation with the phase structures. These alloys exhibit an interesting oxidation resistance and present a very low wetting by water.

A part of this study is concerned also with the preparation and characterization of Al-Cr-Fe approximant thin films deposited from the vapour phase. In particular, we observed the formation of a γ-brass superstructure which presents structural features close to those of approximant phases. A study of the optical properties of the thin films was carried out by ellipsometry in the visible range. These properties, as well as the wetting properties are similar to those of the bulk alloys.

Key words : quasicrystals; approximants; thin films; Al-Cr-Fe; preparation; oxidation; optical properties; wetting.