



**HAL**  
open science

# Surfaces et films minces d'alliages métalliques complexes

Thomas Duguet

► **To cite this version:**

Thomas Duguet. Surfaces et films minces d'alliages métalliques complexes. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009. Français. NNT : 2009INPL048N . tel-01748767

**HAL Id: tel-01748767**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748767>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Institut Jean Lamour  
UMR 7198 CNRS – Nancy-Université – UPV-Metz

# THÈSE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE de LORRAINE  
en SCIENCE et INGÉNIERIE des MATÉRIAUX

présentée et soutenue publiquement par

Thomas DUGUET

le 28 septembre 2009

---

**Surfaces et films minces d'alliages métalliques complexes**

---

## JURY

**M. Louis Schlapbach - *Professeur* - Président du jury**  
**Mme Marie-Geneviève Barthés-Labrousse - *Directrice de Recherche* - Rapporteur**  
**M. Dominique Mangelinck - *Chargé de Recherche HDR* - Rapporteur**  
**M. Constantin Vahlas - *Directeur de Recherche* - Examineur**  
**M. Thierry Belmonte - *Directeur de Recherche* - Examineur**  
**M. Jean-Marie Dubois - *Directeur de Recherche* - Directeur de thèse**  
**M. Vincent Fournée - *Chargé de Recherche HDR* - Co-directeur de thèse**







# Remerciements

Jean-Marie Dubois a été un directeur de thèse d'exception. Je le remercie pour m'avoir généreusement fait bénéficier de son excellence scientifique et de son incomparable expérience en science des matériaux.

Un immense merci à Vincent Fournée pour avoir co-dirigé ce travail de thèse avec patience, réactivité et intérêt, mais aussi et surtout pour m'avoir communiqué sa passion pour la physique des surfaces.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à l'encontre de Thierry Belmonte qui a su garder un œil bienveillant et formateur sur mon travail de thèse ; et ce depuis mon entrée en master recherche.

L'équipe 203 de l'institut Jean Lamour est un groupe de recherche performant et efficace, notamment grâce aux qualités scientifiques, techniques et relationnelles de ses membres. Je pense à Julian Ledieu et Emilie Gaudry pour leur disponibilité, leurs multiples contributions et nos discussions scientifiques, Samuel Kenzari pour les expériences de MET, Marie-Cécile de Weerd pour les élaborations d'échantillons, Ajay Shukla, Rafik Addou et Sebastian Alarcon pour leurs aides ponctuelles.

Merci également à Valérie Demange pour son expertise et les travaux de microscopie électronique en transmission qu'elle a réalisés.

Finalement, j'aimerais rendre hommage à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail. David Bonina pour les expériences de MEB, Sylvain Weber pour le SIMS et Maxime Ruet pour les essais tribologiques. Je n'oublie pas non-plus le travail formidable des secrétaires qui facilitent grandement notre quotidien : Martine Tailleur, Josette Omé, Liliane Machepey, Laurence Strohmeier, Valérie Tamburini, Anne-Marie Airault et Christine Sartori.

Je dédicace le manuscrit à ma formidable épouse, Jasmine, et à mes deux enfants, Eliott et Matthias. Merci pour votre soutien.





# TABLE DES MATIÈRES

## ***Introduction Générale (page 1)***

### **CHAPITRE I**

*Introduction sur les Alliages Métalliques Complexes et leur Surface* ..... 7

#### **I-A Structure cristallographique des quasicristaux et phases approximantes** ..... 9

- 1) Le modèle nD ..... 9
- 2) Modifications possibles sur les surfaces atomiques ..... 12
- 3) Détermination structurale des phases quasicristallines ..... 12
- 4) Structure quasicristalline à 2 et 3 dimensions ..... 15
- 5) Les clusters dans les phases icosaédriques ..... 17

#### **I-B Règles de Hume-Rothery appliquées aux alliages métalliques complexes** ..... 19

- 1) Introduction à propos de la structure électronique des CMA ..... 19
- 2) Effet Hume-Rothery ..... 21
- 3) La structure  $\gamma$ -brass ..... 23
- 4) Calculs de structure électronique ..... 23

#### **I-C Surfaces d'alliages métalliques complexes** ..... 27

- 1) Eléments de thermodynamique des surfaces solides ..... 27
- 2) Surfaces d'alliages métalliques complexes ..... 30

#### **I-D Conclusion** ..... 39

#### **Références bibliographiques du chapitre I** ..... 40

### **CHAPITRE II**

*La surface d'ordre 2 de la phase décagonale Al-Cu-Co* ..... 47

#### **III-A Introduction sur les phases décagonales** ..... 48

- 1) Diagramme de phase et croissance de monocristaux ..... 48
- 2) Structure cristallographique des plans quasicristallins ..... 50
- 3) Modèles de structure, ordre chimique et bande de valence ..... 53
- 4) Propriétés des phases décagonales ..... 56

#### **III-B Détermination structurale de la surface [10000] de la phase d-Al-Cu-Co** ..... 59

- 1) Détails expérimentaux ..... 59
- 2) Ordre à grande distance : LEED ..... 61
- 3) Morphologie de surface ..... 63
- 4) Origine des hauteurs de marche ..... 65
- 5) Ordre local : comparaison STM/modèle ..... 68

6) Ordre local : défauts de phase.....	73
<b>III-C Conclusion.....</b>	<b>74</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre II.....</b>	<b>76</b>

### CHAPITRE III

<i>Alliages de surface sur substrats quasicristallins.....</i>	<i>83</i>
--	-----------

<b>III-A Introduction .....</b>	<b>85</b>
1) Alliages de surface induits par appauvrissement préférentiel d'un élément.....	85
2) Alliages de surface induits par interdiffusion après dépôt d'un film mince .....	91
<b>III-B Alliages de surface sur un substrat i-Al-Cu-Fe.....</b>	<b>93</b>
1) Détails expérimentaux .....	93
2) Croissance du Cu à température ambiante.....	93
3) Recuit des films de Cu .....	96
4) Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> utilisée comme interface d'accommodation .....	98
<b>III-C Conclusion.....</b>	<b>100</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre III.....</b>	<b>101</b>

### CHAPITRE IV

<i>Formation d'alliages de surface dans le système modèle Al sur Cu(111).....</i>	<i>107</i>
---	------------

<b>IV-A Détails expérimentaux.....</b>	<b>108</b>
<b>IV-B Croissance des films à température ambiante .....</b>	<b>109</b>
1) Morphologie de croissance : STM.....	109
2) Structure cristallographique : LEED.....	111
3) Scénario de croissance à température ambiante.....	112
<b>IV-C Transformations de phase par recuit.....</b>	<b>112</b>
<b>IV-D Recuits in situ .....</b>	<b>120</b>
<b>IV-E Calculs de structure électronique.....</b>	<b>122</b>
1) Principe des calculs de DFT .....	122
2) Détails des calculs.....	124
3) Densité d'états électroniques et bande de valence .....	125
<b>IV-F Simulation d'images STM de <math>\gamma</math>-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>(110) .....</b>	<b>128</b>
<b>IV-G Conclusion.....</b>	<b>132</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre IV .....</b>	<b>134</b>

## CHAPITRE V

<i>Synthèse de revêtements Al-Cu(-Fe) par pulvérisation cathodique magnétron .....</i>	<i>141</i>
<b>V-A Principe de base des dépôts par pulvérisation magnétron .....</b>	<b>142</b>
1) La pulvérisation cathodique magnétron.....	142
2) La polarisation radio-fréquence .....	144
<b>V-B Procédé d'élaboration des revêtements Al-Cu .....</b>	<b>145</b>
1) Le réacteur de PVD.....	145
2) Détails expérimentaux .....	146
<b>V-C Caractérisation des revêtements.....</b>	<b>149</b>
1) Revêtements binaires Al-Cu .....	149
2) Difficultés liées à la synthèse des revêtements ternaires Al-Cu-Fe .....	155
<b>V-D Etude par microscopie électronique en transmission d'un revêtement <math>\gamma</math>-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> formé sur la surface 5-f <i>i</i>-Al-Pd-Mn .....</b>	<b>156</b>
1) Préparation de la lame mince .....	156
2) Caractérisation .....	157
3) Relations d'orientation.....	160
4) Confirmation des relations interfaciales en axe de zone A <sub>2</sub> à partir des projections stéréographiques.....	163
<b>V-E Conclusion.....</b>	<b>167</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre V .....</b>	<b>168</b>

*Conclusion et Perspectives (p 171)*



# Introduction générale

Les alliages métalliques complexes sont définis comme des intermétalliques qui possèdent une maille géante pouvant contenir plusieurs milliers d'atomes, et décorée par des agrégats d'atomes de haute symétrie. Au sommet de la complexité se trouvent les quasicristaux qui présentent une maille infinie mais également un ordre à grande distance régi par des symétries de rotation incompatibles avec la symétrie de translation. Les alliages métalliques complexes possèdent des propriétés atypiques (transport, catalyse, dureté...) qui sont très différentes de celles des métaux qui les constituent. Ceci est une conséquence de la complexité structurale, tant du point de vue de la cristallographie que de celui de la structure électronique. La raison pour laquelle les atomes s'arrangent chimiquement et structuralement dans une configuration aussi complexe reste un mystère. Dans le même ordre d'idée, il n'est pas encore clairement établi que les phases quasicristallines soient stabilisées énergétiquement. Dans la thèse contraire, ce serait l'entropie induite par un certain type de désordre qui favoriserait la formation de ces phases à leur température d'élaboration. Très récemment, un minéral contenant un grain de phase icosaédrique ( $i\text{-Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ ) d'environ 90-120  $\mu\text{m}$  de diamètre a été découvert dans les montagnes de Koryak, au nord-est de la péninsule russe du Kamchatka (Science, 2009). Cette découverte indiquerait que la formation des quasicristaux serait également possible dans les conditions géologiques où la température et la pression prennent des valeurs inaccessibles expérimentalement. Pour répondre à ces questions fondamentales de physique de la matière condensée, on peut utiliser différentes approches, dont l'une, illustrée dans le chapitre I, consiste à étudier la surface. En général, au moins pour les quasicristaux et alliages métalliques complexes, nous verrons que la structure cristallographique du volume est conservée jusqu'à la surface. La physique des surfaces est par conséquent un bon moyen d'obtenir des informations précises sur cette structure, sur la structure électronique, mais aussi sur la présence éventuelle de défauts. La surface possède également ses caractéristiques propres. Par exemple, les propriétés de surface présentant un fort potentiel applicatif sont entre autres : la protection contre la corrosion, la réactivité sélective, ou encore le coefficient de frottement faible. Comme les alliages massifs sont souvent durs et fragiles, seule une utilisation des alliages métalliques complexes sous forme de revêtements peut être envisagée. Le problème principal des revêtements d'alliages métalliques complexes concerne leur faible adhésion avec les métaux courants, ce qui entraîne une faible adhérence sur les substrats fonctionnalisés. Pour répondre à cette problématique, une approche originale de science des surfaces est développée dans la thèse, où l'on cherchera à établir un pont entre les résultats issus des expériences sous ultravide et ceux obtenus dans des conditions de vide secondaire.

Au cours des quatre dernières années, un réseau d'excellence soutenu par l'union européenne et portant le nom de *CMA NoE* (pour *complex metallic alloys network of excellence* en anglais) a permis de réaliser de grandes avancées dans le domaine des alliages métalliques complexes. Une

large part de mon travail de thèse ainsi que mes présentations en conférence ont pu être réalisées grâce à lui. A partir de sa création en 2005, des projets ont émergés dans les différents pays impliqués. Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans deux projets distincts : l'un issu du réseau *CMA*, portant sur l'élaboration et les propriétés tribologiques et d'adhésion de revêtements d'alliages métalliques complexes, en collaboration avec trois autres laboratoires français<sup>1</sup> (ANR REVMET) ; l'autre en collaboration avec l'équipe du Pr. P. Thiel du Ames Laboratory<sup>2</sup>, portant sur l'étude des effets de confinement quantique dans les films minces déposés sur substrats quasicristallins (Collaboration France-USA). Dans le cadre du projet France-USA, des expériences de microscopie à effet tunnel et de diffraction d'électrons lents ont été réalisées pour (i) déterminer la structure atomique de la surface d'un échantillon quasicristallin de phase décagonale Al-Cu-Co et (ii) étudier l'adsorption et la croissance de l'argent sur cette surface. Le premier point à propos de la détermination structurale de la surface propre est présenté dans le chapitre II. Il permet notamment d'illustrer comment les terminaisons de surface sont sélectionnées lors de la préparation de la surface et il élargit un peu plus les maigres connaissances que nous avons à l'heure actuelle à propos des surfaces quasicristallines. Les autres chapitres du manuscrit sont dédiés aux travaux réalisés dans le cadre du projet REVMET. Premièrement, parce que les études des propriétés des revêtements par les autres laboratoires nécessitaient que je fournisse des échantillons élaborés par dépôt physique en phase vapeur ; et deuxièmement parce que la problématique de l'adhérence des revêtements quasicristallins avec leur substrat est le point clé de la narration. Il concerne effectivement les chapitres III, IV et V. Dans le chapitre III, on montre essentiellement que l'on peut assimiler l'adsorption d'un métal de transition sur une surface quasicristalline à celle d'un métal de transition sur de l'aluminium, mais on montre également qu'un alliage métallique complexe de structure  $\gamma$ -brass  $Al_4Cu_9$  peut être formé comme alliage de surface par recuit d'un film mince de Cu sur Al-Cu-Fe. Des relations d'orientation sont clairement établies à l'interface, comme c'est le cas pour le même alliage de surface formé par recuit de films minces d'Al sur Cu(111), et faisant l'objet du chapitre IV. Enfin, de manière originale, on extrapole les résultats obtenus dans ces systèmes modèles pour tenter de former des revêtements d'alliages métalliques complexes adhérents sur substrat d'acier, cette fois-ci dans des conditions d'élaboration moins idéales. Le chapitre V présente l'élaboration et la caractérisation de revêtements Al-Cu(-Fe), ainsi que l'étude par microscopie électronique en transmission des relations d'orientation à l'interface entre un revêtement de phase  $\gamma$ - $Al_4Cu_9$  synthétisé par pulvérisation cathodique magnétron, et un quasicristal icosaédrique. Le premier chapitre est une introduction aux concepts et au vocabulaire spécifique de la physique des alliages métalliques complexes et de leur surface.

<sup>1</sup>CIRIMAT - UMR CNRS 5085, Toulouse / LTDS – UMR 5513, Ecully / CRMCN - UPR 7251, Marseille

<sup>2</sup>Ames laboratory, U.S. Department of Energy, Iowa State University, Ames, IA, USA

## CHAPITRE I

*Introduction sur les Alliages Métalliques Complexes et leur Surface*





## CHAPITRE I

<i>Introduction sur les Alliages Métalliques Complexes et leur Surface</i> .....	7
<b>I-A Structure cristallographique des quasicristaux et phases approximantes</b> .....	<b>9</b>
1) Le modèle nD .....	9
2) Modifications possibles sur les surfaces atomiques .....	12
3) Détermination structurale des phases quasicristallines .....	12
4) Structure quasicristalline à 2 et 3 dimensions .....	15
5) Les clusters dans les phases icosaédriques .....	17
<b>I-B Règles de Hume-Rothery appliquées aux alliages métalliques complexes</b> .....	<b>19</b>
1) Introduction à propos de la structure électronique des CMA .....	19
2) Effet Hume-Rothery .....	21
3) La structure $\gamma$ -brass .....	23
4) Calculs de structure électronique .....	23
<b>I-C Surfaces d'alliages métalliques complexes</b> .....	<b>27</b>
1) Eléments de thermodynamique des surfaces solides .....	27
2) Surfaces d'alliages métalliques complexes .....	30
<b>I-D Conclusion</b> .....	<b>39</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre I</b> .....	<b>40</b>



# Chapitre I

## Introduction sur les Alliages Métalliques Complexes et leur Surface

Les alliages métalliques complexes (CMA pour *complex metallic alloys* en anglais) sont des composés cristallins de la famille des intermétalliques. Les CMA périodiques sont caractérisés par une grande maille pouvant contenir jusqu'à plusieurs milliers d'atomes, décorée par des clusters de haute symétrie ; et par un certain désordre inhérent au fait que les clusters possèdent des sous-groupes de symétrie incompatible avec la symétrie de translation [1]. Les quasicristaux représentent un cas particulier de CMA puisqu'ils contiennent les mêmes clusters que les phases périodiques mais leur structure est aperiodique et permet, cependant, de remplir l'espace 3D. Dans les CMA, on trouve donc les quasicristaux, mais aussi les composés cages (skutterudites par exemple). En revanche, les verres métalliques ne rentrent pas dans cette définition. Dans ce chapitre, nous ne détaillerons que les matériaux quasicristallins et leurs phases parentes périodiques (les approximants). La description de la complexité portera alors sur trois points qui sont : la structure cristallographique, l'ordre chimique (trois éléments chimiques dans la plupart des CMA) et la structure électronique. La structure cristallographique peut être déterminée à partir d'expériences de diffraction conventionnelles mais nous verrons que l'utilisation d'un formalisme mathématique particulier est nécessaire. L'ordre chimique est un problème récurrent dans la détermination de la structure et ce problème sera illustré dans le chapitre II, à propos des phases décagonales. Enfin, une caractéristique de la complexité de la structure électronique des quasicristaux est sa densité d'états électroniques dite 'singulière continue' qui n'est ni une fonction continue comme pour les cristaux, ni un ensemble de valeurs propres discrètes, mais qui possède une structure intermédiaire caractérisée par la présence d'états critiques. Enfin, pour une grande partie des phases quasicristallines, un minimum local est présent dans la densité d'états électroniques au niveau de Fermi ; nous verrons que certains auteurs tentent de prédire la formation de ces phases à partir de considérations telles que celles formulées par W. Hume-Rothery au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle. Ce chapitre a pour but de donner les bases utiles à la compréhension des concepts et du vocabulaire spécifique émanant de la branche de la physique

des surfaces consacrée aux CMAs ; et notamment aux plus complexes d'entre eux, les quasicristaux.

## I-A Structure cristallographique des quasicristaux et phases approximantes

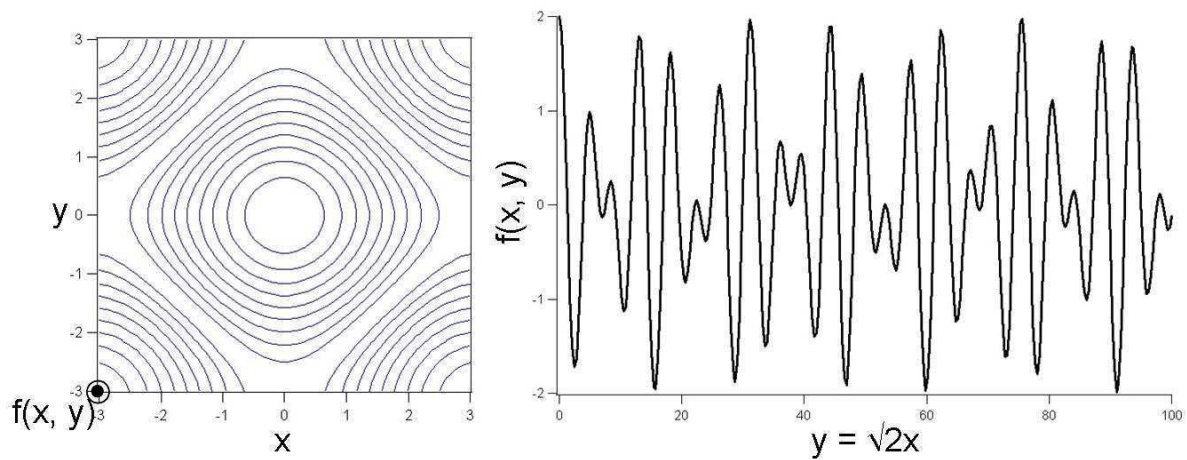
Les quasicristaux sont des cristaux en ce sens qu'ils présentent un « cliché de diffraction essentiellement discret ». Cette nouvelle définition pour un cristal a été introduite par l'union internationale de cristallographie (IUC pour *international union of crystallography* en anglais) 10 ans après la découverte par D. Schechtman d'une phase icosaédrique métastable Al-Mn [2]. Cette phase possède une symétrie de rotation d'ordre 5, jusque-là interdite par les règles de la cristallographie classique. Cette symétrie étant incompatible avec la symétrie de translation, il n'existe pas de maille élémentaire pouvant remplir l'espace 3D euclidien. Néanmoins, un ordre à longue distance est révélé par les clichés de diffraction. Des travaux théoriques antérieurs à la découverte de D. Schechtman avaient déjà prévu le remplissage de l'espace avec une structure de symétrie 5. Le mathématicien P. Penrose avait par exemple démontré qu'un pavage aperiodique du plan (de symétrie pentagonale) pouvait être réalisé, à l'aide d'au moins deux motifs géométriques disposés selon un algorithme précis [3]. Les pavages de Penrose font apparaître le nombre irrationnel  $\tau = (1+\sqrt{5})/2$  (ratio des surfaces des deux rhomboèdres du pavage rhomboédrique par exemple), qui est à l'origine de la quasipériodicité du pavage. De manière analogue, en considérant que ce pavage est décoré par des atomes ou amas d'atomes (ou agrégats ou clusters), on obtient une structure atomique 2D quasicristalline. Les mêmes considérations, quoique plus difficiles à imaginer, peuvent être formulées quand à la construction d'une structure quasicristalline tridimensionnelle.

### 1) Le modèle nD

Afin de retrouver un objet périodique à partir des structures quasicristallines, elles doivent être décrites dans un espace de dimension supérieure à celle de l'espace physique. Dans cet 'hyperspace nD', la structure est périodique. Pour mieux comprendre cette approche, on part de la fonction à deux dimensions (réelles) suivante :

$$f(x, y) = \cos x + \cos y$$

Elle est représentée graphiquement sur la Figure 1. C'est une fonction périodique.



**Figure 1.** Lignes de contour de la fonction  $f(x, y) = \cos x + \cos y$  et restriction de la fonction à la ligne  $y = \sqrt{2}x$ .

Lorsque la fonction est restreinte à la ligne définie par  $y = \sqrt{2}x$ , on obtient une fonction quasipériodique, formée de la somme de deux fonctions périodiques de périodes incommensurables. L'incommensurabilité provient du choix du coefficient directeur de la droite  $y = \sqrt{2}x$ , qui est un nombre irrationnel. Cette méthode permettant d'obtenir une fonction quasipériodique a été décrite mathématiquement pour la première fois en 1926 [4].

On cherche maintenant, de manière analogue, à construire une structure quasipériodique 1D. En premier lieu, on considère la chaîne de Fibonacci qui est formée de deux segments de base, respectivement long (L) et court (S pour *short* en anglais). Elle est construite à partir des règles de substitution suivantes :  $S \rightarrow L$  et  $L \rightarrow LS$ . Par construction, le ratio du nombre de segments L divisé par le nombre de segments S converge vers  $\tau$  et la suite est apériodique.

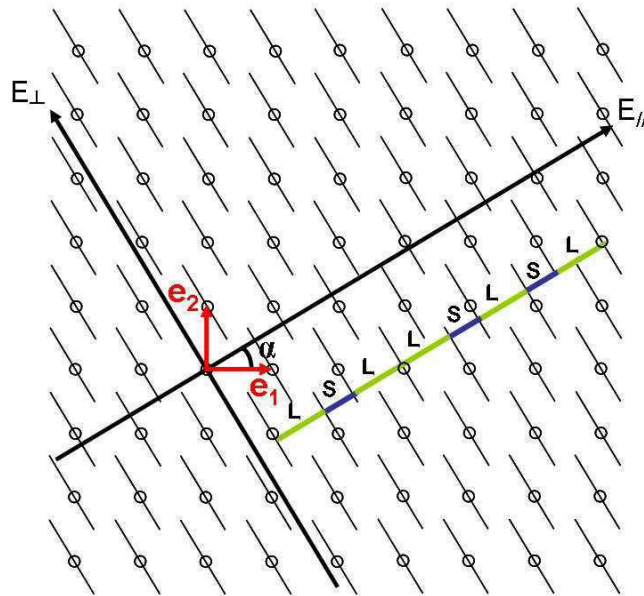
Elle commence de la façon suivante :

L  
 LS  
 LSL  
 LSLLS  
 LSLLSLSL  
 LSLLSLSLLSLLS  
 ...

Si on décore la suite de Fibonacci avec un motif, par exemple un atome au bout de chacun des segments L et S, on obtient une structure atomique quasipériodique 1D.

On montre maintenant comment on peut obtenir cette structure quasicristalline 1D à partir de sa représentation dans un espace de dimension 2. Pour cela, on considère le réseau carré périodique 2D décrit par les vecteurs de base ( $\mathbf{e}_1$ ,  $\mathbf{e}_2$ ), dessiné sur la Figure 2. L'espace (dit hyperspace nD) est constitué de deux sous-espaces orthogonaux : l'espace parallèle  $E_{//}$  (ou espace physique) et l'espace perpendiculaire  $E_{\perp}$  (ou espace complémentaire). L'hyperspace nD est décoré par des « surfaces atomiques » (ici des segments) qui représentent les atomes de la structure réelle (des points dans l'espace physique). L'intersection de l'espace physique avec les surfaces atomiques donne naissance à un réseau linéaire de points (les positions atomiques).

Par analogie avec la fonction  $f(x, y)$ , si la pente de la droite représentant l'espace physique par rapport à la base ( $\mathbf{e}_1$ ,  $\mathbf{e}_2$ ) est irrationnelle, on obtient un réseau quasipériodique 1D. Pour générer une suite de Fibonacci, telle que celle représentée sur la Figure 2, il faut un rapport de  $L/S = \tau$ , ce qui conduit à un angle  $\alpha = \arctan(1/\tau)$  entre  $E_{//}$  et  $\mathbf{e}_1$ .



**Figure 2.** Génération d'un réseau quasipériodique 1D à partir de la coupe et de la projection sur l'espace physique ( $E_{//}$ ) d'un réseau carré 2D décoré par des surfaces atomiques aux positions  $(0,0)$ ,  $(0,1)$ ,  $(1,0)$  et  $(1,1)$ .

Cette méthode consistant à générer une structure quasipériodique à partir d'un hyperspace de dimension  $n \geq 2$  peut être généralisée aux structures quasicristallines décagonales ou icosaédriques pour lesquelles une maille périodique est définie dans un espace respectivement à 5D et 6D [5].

On définit maintenant  $F_n$  comme le nombre de lettres dans les portions  $C_n$  de la suite de Fibonacci, lorsque celle-ci est décrite dans sa version alphanumérique :  $C_0 = S$ ,  $C_1 = L$ ,  $C_2 = LS$ , ...,  $C_8 = SLLSLSLL, \dots$ , avec  $C_{n+1}$  portion construite en joignant  $C_{n-1}$  et  $C_n$ .

Par suite,  $F_n = F_{n-1} + F_{n-2}$  est appelé nombre de Fibonacci de rang  $n$ .

Une orientation rationnelle de la ligne de coupe  $E_{//}$ , avec une pente  $\alpha' = \arctan(F_{n-1}/F_n)$  conduit nécessairement à la formation d'une structure périodique dont le paramètre de maille augmente avec la diminution de  $\alpha-\alpha'$ . On appellera par exemple approximant 5/3, une structure obtenue à partir de la coupe de l'hyperespace par une droite  $E_{//}$  de pente  $\alpha' = \arctan(3/5)$ . Dans la réalité, on observe ces phases au voisinage des domaines de stabilité thermodynamique des phases quasicristallines. On les nomme phases approximantes des quasicristaux. Elles possèdent de grandes mailles dont les sommets sont décorés par des clusters de haute symétrie. La structure des phases approximantes peut alors être décrite à plusieurs échelles. Elle possède une constante de réseau mais contient une longueur physique additionnelle plus petite correspondant à la taille des clusters. Par exemple, par diffraction selon certains axes cristallographiques, on observe des taches plus intenses que celles correspondant à la maille périodique et qui sont arrangées selon une 'pseudo-symétrie' 5 ou 10. Cette ambivalence des phases approximantes leur confère des propriétés (d'ordre structural et électronique) intermédiaires entre celles des QC et celles des phases d'alliages métalliques simples.

## 2) Modifications possibles sur les surfaces atomiques

Si on reprend l'exemple d'une chaîne de Fibonacci décorée par des atomes et enveloppée dans l'hyperespace  $nD$ , sa structure est déduite d'un 'hyperréseau' carré avec des positions et des formes de surfaces atomiques *a priori* inconnues (voir Figure 2). La détermination structurale consiste à trouver ces inconnues.

On remarque qu'une modification de la longueur des surfaces atomiques provoquera nécessairement l'apparition de plus de positions atomiques projetées dans l'espace physique. De même, si on ajoute –en plus des sommets du réseau carré– des domaines d'occupation aux positions  $(\frac{1}{2}, 0)$  et  $(0, \frac{1}{2})$ , de nouvelles positions apparaîtront dans l'espace physique avec de nouvelles distances minimales définies par  $L/2$  et  $S/2$ . Enfin, on peut donner une petite composante  $E_{//}$  aux surfaces atomiques ; c'est un moyen d'affiner la structure en relaxant certaines configurations locales défavorables [6]. Avec plusieurs éléments chimiques, il faut également attribuer un élément à une surface atomique donnée ou à une portion de cette surface.

Expérimentalement, la densité détermine la répartition des surfaces atomiques dans l'espace  $nD$  et la composition chimique détermine le ratio de la surface occupée par un élément donné sur la surface atomique totale. La taille et la forme des surfaces atomiques doivent également être en accord avec des distances physiques possibles entre plus proches voisins.

## 3) Détermination structurale des phases quasicristallines

Pour une structure atomique quasicristalline 1D parfaite et infinie, décrite dans l'hyperespace 2D, la densité atomique s'écrit :



$$\rho(\vec{R}) = \delta(\vec{R} - \vec{R}_{n_1, n_2}) \otimes \sum_i G_i(\vec{R}_{per}) \vec{R}_i \quad (1)$$

où  $\mathbf{R}$  est un vecteur position et  $\mathbf{R}_{n_1, n_2}$ , un vecteur donnant les positions des surfaces atomiques.  $G_i(\mathbf{R}_{per})$  est la ‘fonction forme’ de la surface atomique  $i$  à la position  $\mathbf{R}_i$ , sommée sur toutes les positions de la cellule unitaire et  $\delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{n_1, n_2})$  est la fonction de Dirac, qui prend la valeur 1 en 0 (position  $\mathbf{R}$  sur une surface atomique  $\equiv \mathbf{R} = \mathbf{R}_{n_1, n_2}$ ) et une valeur nulle partout ailleurs. Le produit de convolution est noté  $\otimes$ .

Le réseau réciproque de cette structure (obtenu expérimentalement par diffraction) correspond à la transformée de Fourier de (1). Etant donné que la transformée de Fourier d’une convolution de deux fonctions est égale au produit des transformées de Fourier de chaque terme, on peut passer d’un réseau à l’autre sans soucis majeur. De plus, le réseau réciproque d’un réseau carré ( $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$ ) est lui-même un réseau carré de base ( $\mathbf{e}_1^*, \mathbf{e}_2^*$ ), avec un paramètre de maille de  $1/a$ . De manière complètement équivalente à l’hyperespace direct, l’hyperespace réciproque se décompose en deux sous-espaces ( $E_{par}^*, E_{per}^*$ ). Les mesures expérimentales de diffraction sont alors réalisées dans l’espace réciproque physique  $E_{par}^*$ . Ainsi, la position d’un vecteur  $\mathbf{H}_{n_1, n_2}$  dans le réseau réciproque 2D de coordonnées  $(n_1, n_2)$  s’exprime dans la base ( $\mathbf{e}_1^*, \mathbf{e}_2^*$ ) par :

$$\begin{pmatrix} \vec{H}_{par} \\ \vec{H}_{per} \end{pmatrix} = \frac{1}{a\sqrt{2+\tau}} \begin{pmatrix} \tau & 1 \\ 1 & \tau \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Le facteur de structure ‘généralisé’ s’écrit alors :

$$F(\vec{K}) = \delta(\vec{K} - \vec{H}_{n_1, n_2}) \cdot \frac{1}{V} \sum_i G_i(\vec{H}_{per}) \exp(2\pi i \vec{H}_{n_1, n_2} \cdot \vec{R}_i) \quad (3)$$

où  $\mathbf{H} = \mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in}$  est un vecteur d’onde enregistré expérimentalement,  $\mathbf{K}$  est un vecteur du réseau réciproque.  $G_i(\mathbf{H}_{per})$  est la transformée de Fourier de la surface atomique  $i$ , et  $\mathbf{R}_i$  sa position dans la cellule périodique  $nD$ .

La fonction (3) est analogue au cas des structures périodiques 3D :  $G_i(\mathbf{H}_{per})$  est équivalent aux facteurs de forme atomique, et  $\exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{R}_i)$  est le facteur de phase qui donne lieu aux interférences entre les différentes transformées de Fourier  $G_i(\mathbf{H}_{per})$ .

Le cliché de diffraction expérimental est obtenu réciproquement en projetant le réseau 2D sur  $E_{par}^*$  avec une intensité proportionnelle au carré de  $F(\mathbf{K})$  :

$$I(\mathbf{K}_{par}) = F(\mathbf{K}) \cdot F(\mathbf{K})^* \quad (4)$$

La première étape dans la détermination structurale d'une phase quasicristalline comprend l'indexation du spectre de diffraction et la détermination du groupe d'espace (à partir de la diffraction de Laue en retour par exemple). Pour indexer ces clichés qui sont très denses, il faut prendre en considération le fait que la composante  $H_{\text{per}}$  des vecteurs diffractés est forcément petite. En effet, le facteur de forme  $G_i(\mathbf{H}_{\text{per}})$  est maximum pour une composante  $Q_{\text{per}} = 0$ , et décroît très rapidement avec l'accroissement de  $|Q_{\text{per}}|$  [6]. Les réflexions intenses doivent en conséquence être indexées avec une composante perpendiculaire petite. En pratique, une liste de pics de Bragg calculés d'indices ( $n_1, n_2$ ) et leur composante ( $H_{\text{par}}, H_{\text{per}}$ ) sont comparés aux pics expérimentaux. Dès qu'une cellule unitaire est trouvée, tous les pics sont indexés à partir de celle-ci.

A partir de là, se pose le problème de la phase. Expérimentalement, l'intensité mesurée correspond au carré du module du facteur de structure (voir équation (4)). La phase de  $F(\mathbf{H})$  reste inconnue. La méthode directe (appliquée généralement aux structures périodiques) consiste à calculer la transformée de Fourier de  $F(\mathbf{H})$  pour obtenir la densité  $\rho(\mathbf{R})$ . A partir de cette densité, on recalcule un spectre qui est comparé au spectre expérimental et affiné par itération. On obtient ainsi les coordonnées des atomes, les facteurs de température de Debye-Waller, etc. Cependant pour la cristallographie nD, les méthodes directes restent limitées ; par exemple aux cas où une structure approximante existe [7]. Des algorithmes récents ont cependant permis de calculer la phase d'environ 80% des pics de Bragg les plus intenses du cliché de diffraction de *i*-Al-Pd-Mn, mais un affinement de la structure semble être incontournable (et peu aisé) [8-10].

L'analyse de Patterson est une autre technique qui permet de s'affranchir de l'étape de détermination de la phase du facteur de structure. La fonction de Patterson est la transformée de Fourier de l'intensité spectrale. Comme  $I(\mathbf{H}) = |F(\mathbf{H})|^2$  et que la transformée de Fourier d'un produit de deux fonctions ( $F(\mathbf{H}) \times F(\mathbf{H})$ ) est égale à la convolution des transformées de Fourier de ces deux fonctions (avec  $\hat{F}(\mathbf{H}) = \rho(\mathbf{R})$ ), la fonction de Patterson s'écrit :

$$P(H) = \rho(R) \otimes \rho(R) \quad (5)$$

La fonction de Patterson contient donc l'information nécessaire à la détermination des positions des surfaces atomiques. La résolution de l'analyse de Patterson (dite d'autocorrélation) consiste à superposer deux structures identiques. L'un des deux réseaux est translaté par rapport à l'autre et chaque fois qu'un point commun est trouvé, l'intensité de  $P(Q)$  devient non nulle. La carte obtenue montre directement la forme et la position des surfaces atomiques. Néanmoins, la qualité du modèle obtenu dépend très fortement du nombre de pics de Bragg considéré. Le modèle de structure déterminé de cette manière est généralement assez grossier et nécessite -et c'est l'étape la plus longue- un affinement à partir de considérations physiques telles que les distances entre

plus proches voisins, la composition chimique, la densité, et autres données d'entrée issues d'autres techniques (microscopie électronique, STM, diffraction de neutrons...).

Remarque : la fonction d'autocorrélation est utilisée par exemple en traitement du signal pour détecter les répétitions dans un signal acoustique bruité. En effet, si un signal périodique est noyé dans un bruit de fond chaotique, on peut réaliser l'autocorrélation du signal pour en extraire la partie intéressante. Pour cela, on réalise la copie du signal original que l'on translate dans le temps. Le calcul de la corrélation croisée des deux signaux permet d'isoler les répétitions du signal périodique : l'autocorrélation est maximum quand un point commun est trouvé. Il n'y a effectivement aucune raison pour que le bruit de fond présente des similarités à deux instants  $t$  différents, donc la fonction d'autocorrélation prend une valeur minimum en tout autre instant. Ce type d'analyse est très utilisé dans divers domaines des sciences physiques et du vivant [11-15].

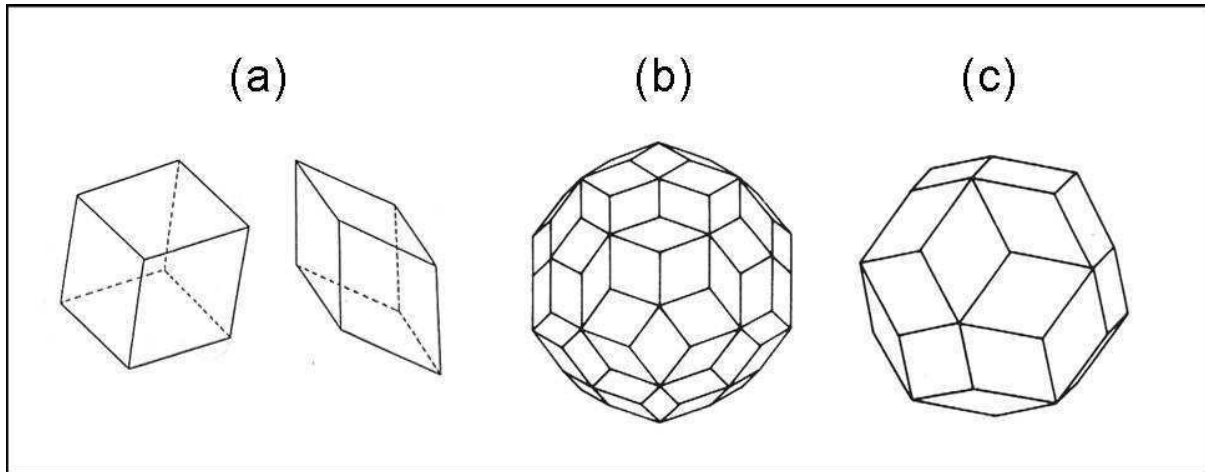
#### 4) Structure quasicristalline à 2 et 3 dimensions

On généralise les considérations élaborées dans les paragraphes précédents pour des quasicristaux 1D, pour générer des structures quasicristallines à 2 ou 3 dimensions. Les structures quasicristallines 2D correspondent aux phases pentagonales, décagonales, octogonales et dodécagonales. Elles sont décrites par l'empilement de plans quasipériodiques 2D le long d'une troisième direction périodique. On décrit communément ces structures à partir d'un pavage des plans par des polygones dont la forme et la taille relative assure une quasipériodicité parfaite. Les sommets du pavage sont ensuite décorés par des agrégats colonnaires de symétrie 5, 10, 8 ou 12 [16]. L'exemple, largement développé dans le chapitre II pour la phase décagonale, est décrit géométriquement par un pavage de Penrose dont les sommets sont occupés par un agrégat colonnaire décagonal d'environ 2 nm de diamètre ; ces plans étant empilés périodiquement avec une périodicité de 0,4 ou 0,8 nm selon la phase considérée. Les phases décagonales seront introduites de façon détaillée dans le chapitre II. Nous allons maintenant décrire la structure des phases quasicristallines 3D.

Les structures quasicristallines 3D sont décrites dans l'hyperespace 6D par un hypercube (imaginer 6 vecteurs orthonormés) décoré par des surfaces atomiques. La projection de cette structure sur l'espace physique 3D (orienté 'irrationnellement') donne naissance à un quasicristal 3D. Dans l'espace physique, l'outil mathématique permettant de générer un modèle de la structure est un pavage tridimensionnel constitué de deux rhomboèdres dont les volumes présentent un rapport de  $1/\tau$  et dont l'assemblage suit un algorithme strict.

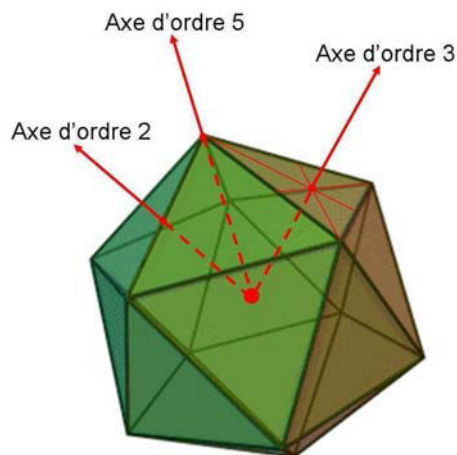
La Figure 3b et c montre deux polyèdres de symétrie 5 obtenus par un pavage de Penrose à trois dimensions à partir des deux rhomboèdres de base de la Figure 3a. La structure obtenue est strictement apériodique et remplit complètement l'espace. La détermination structurale (voir

paragraphe 3) permet de remonter à de tels squelettes, dont les sommets sont décorés par des atomes ou des amas d'atomes (également appelés agrégats ou clusters).



**Figure 3.** Portions d'un pavage de Penrose tridimensionnel (b : énéacontaèdre) et (c : triacontaèdre rhombique), à partir de deux rhomboèdres de base (a) caractérisés par des angles respectifs de  $72^\circ$  et  $36^\circ$  et un rapport de volumes de  $1/\tau$ . Figure reproduite à partir de [17].

La phase icosaédrique est une structure quasicristalline à 3 dimensions. Elle possède 6 axes de rotation d'ordre 5, 10 axes d'ordre 3, 15 axes d'ordre 2 et un centre d'inversion. Ses axes denses sont présentés sur la Figure 4.

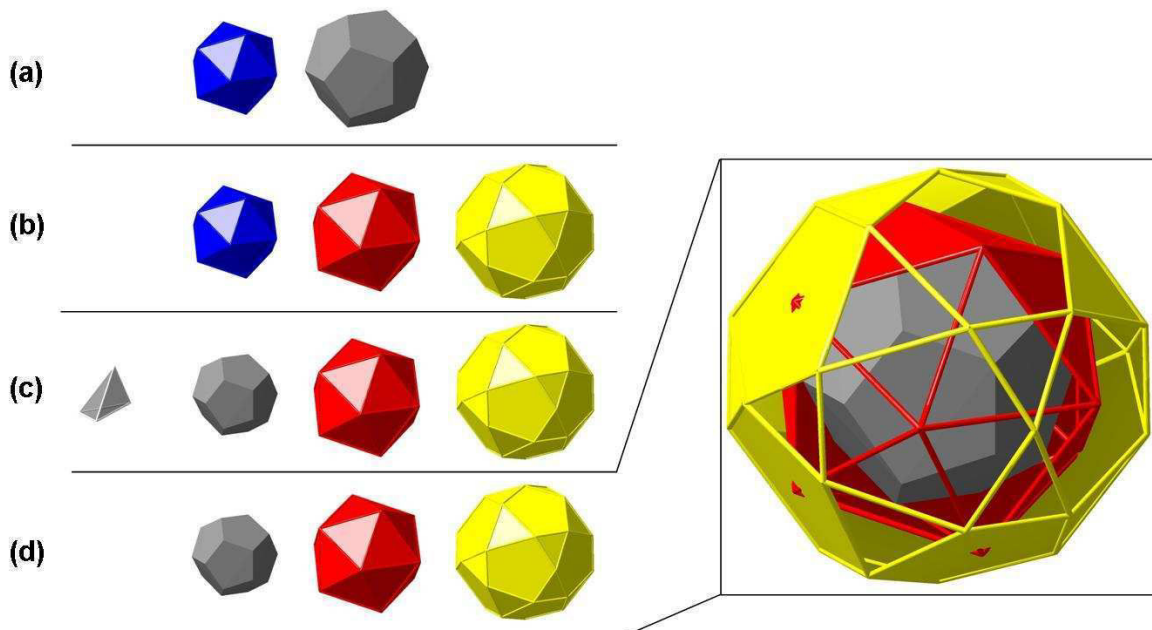


**Figure 4.** Représentation schématique de la phase icosaédrique.

Les axes désignés de manière générique par leur ordre de symétrie de rotation doivent être indexés avec 6 indices qui reflètent la projection des coordonnées 6D dans l'espace physique 3D.

### 5) Les clusters dans les phases icosaédriques

Etant donné qu'il n'existe pas de symétrie de translation, il existe une infinité de positions atomiques non-équivalentes dans les structures quasicristallines. Donc, il est beaucoup plus convenable de décrire la structure à partir des clusters qui (i) sont de taille finie et (ii) présente une taille et des distances physiques corrélables à celles qui engendrent les propriétés physiques de ces matériaux (diffraction, transport...). Il existe des divergences de point de vue à propos de la signification physique du terme 'cluster' dans le domaine des quasicristaux [18]. Il en découle une multitude de définitions différentes. Considérons simplement les clusters comme des agrégats d'atomes dont la coordination est élevée et comme des entités que l'on retrouve fréquemment dans la structure. Dans les approximants, ils sont sur les points du réseau périodique ; dans les quasicristaux parfaits, ils décorent un pavage apériodique ; et dans les composites ou verres métalliques, ils sont aléatoirement répartis dans une matrice. Dans les phases icosaédriques, les atomes sont disposés en polyèdres de symétrie icosaédrique organisés en couches concentriques. Le cluster est ensuite répété dans la structure, soit aléatoirement, soit selon un pavage apériodique. Enfin, les clusters peuvent être reliés entre eux par des atomes 'ciments' et/ou s'interpénétrer.



**Figure 5.** Couches polyédriques concentriques formant respectivement les clusters de Bergman (a), Mackay (b) et des phases icosaédriques Cd-Yb (c) et Zn-Sc (d). Pour ce dernier, le cluster a été reproduit à droite.

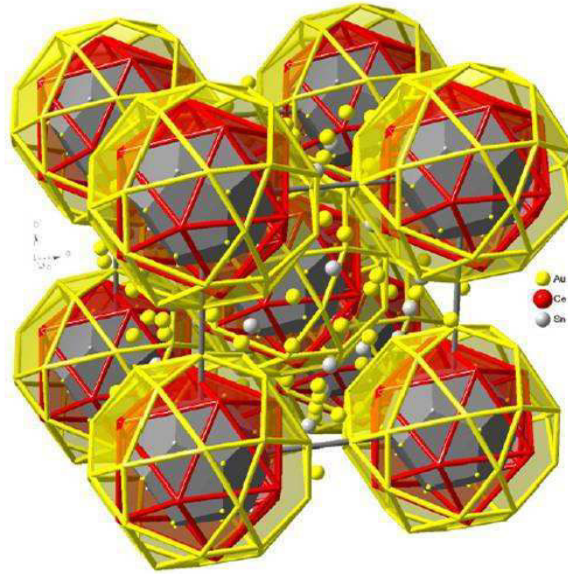
Les phases icosaédriques sont regroupées en cinq familles selon le type de clusters qu'elles contiennent. Tous les clusters ont en commun une symétrie icosaédrique, excepté pour le cluster de la phase Cd-Yb, où un tétraèdre (au centre) vient briser cette symétrie. Les 5 clusters sont

détaillés sur la Figure 5 (cette liste n'est probablement pas exhaustive au vu des multiples possibilités de formation de nouvelles phases quasicristallines qu'il reste à découvrir).

Les clusters de la Figure 5a et b sont les deux agrégats atomiques les plus connus. Le cluster de Bergman, représenté sur la Figure 5a, est formé de deux couches atomiques concentriques : un icosaèdre centré (12+1 atomes) et un dodécaèdre (20 atomes). Il contient donc 33 atomes. Le cluster de Mackay, représenté sur la Figure 5b, possède quant à lui trois couches atomiques : un icosaèdre centré (12+1 atomes), un icosaèdre de diamètre supérieur au premier (12 atomes) et un icosidodécaèdre (30 atomes). Il contient donc 55 atomes. Les clusters sont inscrits dans une sphère de diamètre maximal environ égal à 1 nm. Comme exemples, on peut citer les phases icosaédriques de type Bergman (*i*-) Al-Li-Cu [19] et *i*-Zn-Mg-Ga [20] et les phases icosaédriques de type Mackay *i*-Al-Pd-Mn [21] et *i*-Al-Cu-Fe [22]. Pour ces dernières, on parlera de clusters de type pseudo-Mackay car l'icosaèdre, au centre, est remplacé par un cube centré dont le taux d'occupation des positions atomiques est inférieur à 1.

A partir de l'année 2000, des phases icosaédriques binaires stables ont été découvertes dans les systèmes Cd-Yb et Cd-Ca [23, 24]. En plus de l'avantage non négligeable de cette découverte (2 éléments au lieu de 3 facilite grandement la modélisation structurale), ces deux phases présentent un nouveau type de cluster (Figure 5c et d). La Figure 5c correspond au cas de la phase Cd-Yb, pour laquelle un tétraèdre (au centre) brise la symétrie icosaédrique du cluster. Pour le reste les clusters de la Figure 5c et d sont formés par un dodécaèdre inscrit dans un icosaèdre ; lui-même inscrit dans un icosidodécaèdre. La phase *i*-Cd-Ca, ainsi que *i*-Zn-Mg-Sc [25] ou encore *i*-Zn-Mg-Ti [26] sont des exemples de phases icosaédriques basées sur ce cluster (Figure 5d).

Dans les phases approximantes, les mêmes clusters que ceux trouvés dans la structure quasicristalline décorent une maille périodique qui contient un très grand nombre d'atomes et que l'on qualifie de géante en raison d'un paramètre de maille très grand devant celui des mailles cristallines simples. Un exemple de phase approximante est montré sur la Figure 6. Les clusters de symétrie icosaédrique sont situés sur les nœuds d'un réseau cubique centré, de paramètre  $a = 1,519$  nm. La phase  $\text{Ce}_{15}\text{Au}_{65}\text{Sn}_{20}$  possède ainsi 161 atomes par maille [27].



**Figure 6.** Représentation des clusters aux positions 0,0,0 et  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  dans le réseau cubique centré de la phase  $\text{Ce}_{15}\text{Au}_{65}\text{Sn}_{20}$ . Les couches de polyèdres sont composées (de l'intérieur vers l'extérieur) de : un dodécaèdre (Sn, Au)<sub>20</sub>, un icosaèdre  $\text{Ce}_{12}$  et un icosidodécaèdre  $\text{Au}_{30}$ . Figure tirée de [27].

## I-B Règles de Hume-Rothery appliquées aux alliages métalliques complexes

### 1) Introduction à propos de la structure électronique des CMA

Dans les alliages métalliques cristallins, la structure de bande électronique reflète la symétrie de translation : les électrons de valence se déplacent dans un potentiel périodique causé par les ions et la fonction d'onde qui les caractérise est une fonction de Bloch. Dans les alliages amorphes, les états électroniques sont localisés en raison du désordre. Les quasicristaux ne possèdent pas de symétrie de translation mais un ordre à grande distance. La question est donc de savoir si les électrons de valence 'voient' cet ordre à grande distance et se déplacent, ou bien s'ils sont localisés, par exemple au sein des clusters. Une première réponse expérimentale a été apportée par Rotenberg *et al.* en 2000 pour un échantillon de phase décagonale Al-Ni-Co [28]. Des spectres de photoémission à résolution angulaire ont montré des dispersions paraboliques pour les électrons de valence de caractère sp ; tant dans la direction périodique que dans les deux directions quasipériodiques. La comparaison de la position des bandes avec celle des spots des clichés de LEED indique que les bandes sont centrées sur des points spécifiques du réseau réciproque. Le nombre limité de positions des bandes ainsi que leur forme parabolique (qui indique que les électrons s'inscrivent bien dans un modèle 'électrons libres' et que l'énergie s'exprime simplement comme  $E = \frac{\hbar k^2}{2m^*}$ , avec  $m^*_{\text{calculé}} = 0,9$  masse de l'électron) semble

indiquer que les électrons ressentent principalement le potentiel des plans de Bragg les plus intenses en diffraction. Ces conclusions sont en accord avec le concept de pseudo-zone de

Brillouin, construite seulement à partir des plans de Bragg principaux [28, 29]. Malheureusement, cette étude porte uniquement sur l'alliage *d*-Al-Ni-Co et un nombre très réduit de résultats expérimentaux existe pour les autres phases quasicristallines [30] ; le facteur limitant étant la modélisation et les calculs *ab initio* en raison du nombre infini de positions atomiques. Une méthode prometteuse est d'utiliser des alliages approximants et de réaliser les calculs sur ces structures relativement plus simples.

Les calculs de densité d'états électroniques démontrent que la structure électronique des quasicristaux est intermédiaire entre celles des cristaux ordonnés et des phases désordonnées. Ceci provient du fait que les structures quasicristallines ne sont pas périodiques mais possèdent un ordre à grande distance, et notamment des clusters identiques répartis quasipériodiquement. Si on considère un modèle simple 1D avec un diamètre de cluster  $L$ , chaque segment  $L$  du quasicristal est répété dans un intervalle inférieur à  $2L$ . La probabilité pour les électrons de passer par effet tunnel d'un cluster à l'autre n'est pas nulle, moyennant un facteur d'amortissement  $z$ . On peut alors établir les relations qualitatives  $\varphi_{2L} \sim z\varphi_L$  ou  $\varphi_L \sim L^{-\alpha}$  avec  $\alpha = \ln|z| / \ln 2$ . Les états propres de  $\varphi_L$  sont appelés états critiques et donnent naissance à une densité d'états appelée 'singulière continue' en raison de sa structure qui n'est ni continue ni localisée. Pour les cristaux  $|z| = 1$  et  $\alpha = 0$ , montrant que les états propres ont le même ordre de grandeur partout ( $\varphi_L \sim L$ ). A l'inverse, pour les systèmes désordonnés, la distance moyenne entre deux motifs identiques est si élevée que les états restent localisés et décroissent exponentiellement avec  $L$  [31]. Il y a encore de vives discussions à propos de la structure de la DOS des quasicristaux, cependant, des mesures de spectroscopie à effet tunnel récentes réalisées sur les surfaces d'ordre 2 et d'ordre 5 de *i*-Al-Pd-Mn ont révélées la présence de pics localisés dans la bande de valence [32] ; ce qui pourrait confirmer que la DOS est bien 'singulière continue'.

Dans la suite de cette partie, on s'attache à décrire la structure électronique des phases  $\gamma$ -brass. Cette structure est très intéressante car, d'une part, le nombre modéré d'atomes par maille (52 at/maille) comparé aux autres structures CMA permet de réaliser des calculs de structure électronique, et d'autre part, la structure est assez complexe pour être classée comme CMA. De plus, la phase  $\gamma$ -brass  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  par exemple, a été décrite comme un alliage approximant de la phase icosaédrique Al-Cu-Fe, en raison de caractéristiques communes : des configurations locales pentagonales et la présence d'un pseudogap [33]. Le pseudogap est d'ailleurs une caractéristique majeure de la structure électronique de beaucoup de quasicristaux Al-métaux de transition. Il pourrait expliquer un grand nombre de leurs propriétés ainsi que leur stabilisation par un effet électronique, dit de Hume-Rothery. Dans cette partie, on décrit cet effet ainsi qu'une méthode de calcul permettant de remonter au mécanisme de stabilisation électronique des CMA.

William Hume-Rothery a dédié la majeure partie de son travail à la découverte de lois gouvernant la stabilisation des alliages et des solutions solides métalliques [34]. Les règles de Hume-Rothery



(H-R) reposent sur des considérations simples comme la différence d'électronégativité et de taille entre les éléments et le nombre moyen d'électrons de valence par atome (ratio  $e/a$ ). En 1926, il fut le premier à énoncer qu'une « structure cristalline donnée était formée pour un ratio  $e/a$  donné ». Nous allons voir que ses travaux sont un point de départ à la compréhension de la stabilisation électronique des alliages intermétalliques. Ces règles semblent être applicables à un grand nombre de structures, l'une d'entre elles étant la structure  $\gamma$ -brass. Cette introduction est basée sur une intervention du professeur U. Mizutani à la 3<sup>ème</sup> *European School of Materials Science* (29 mai 2008, Ljubljana, Slovénie) organisée par le réseau d'excellence européen *CMA NoE* (pour *complex metallic alloys network of excellence* en anglais). Dans son exposé, le Pr. Mizutani montre que les règles de H-R peuvent être utilisées pour la majorité des phases  $\gamma$ -brass mais que dans certains cas le facteur  $e/a$  ne permet plus d'expliquer la contribution électronique à la stabilisation de la phase. Dans cette introduction, nous montrons la méthodologie appliquée pour trier les phases  $\gamma$ -brass en fonction de leur mécanisme de stabilisation.

## 2) Effet Hume-Rothery

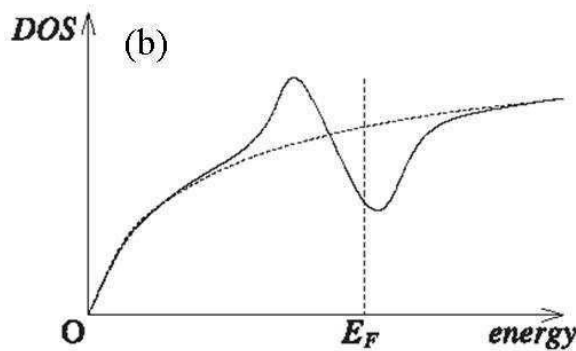
Dans le modèle de l'électron libre, l'espace des  $\mathbf{k}$  est quantifié en cubes élémentaires d'arrête égale à  $\frac{2\pi}{L}$ , où  $L$  est l'arrête d'un cube de métal. Chaque coin de cube définit un état électronique. A 0 K, remplir ces états avec tous les électrons disponibles définit la sphère de Fermi (de rayon  $k_F$ ) pour un composé donné. Le niveau de Fermi correspond à l'énergie maximale ( $E_F$ ) des électrons à 0 K [35-37]. Le rayon de la sphère s'exprime, en fonction de  $e/a$ , comme :

$$k_F = 3\pi^2 \left[ \left( \frac{e/a}{V_a} \right) \right]^{1/3},$$

où  $V_a$  est le volume par atome. Cette expression implique que la taille de la sphère de Fermi est déterminée par le rapport  $e/a$ .

Si maintenant, on considère le modèle de l'électron presque libre, il faut prendre en compte la diffraction des ondes électroniques par les plans de Bragg du cristal. Ce mécanisme provoque une déplétion localisée de la densité d'états électroniques, appelée singularité de Van Hove. Dans un réseau linéaire de paramètre  $a$ , la condition de Bragg est satisfaite pour  $k = \pm \frac{1}{2}G = \pm n \frac{\pi}{a}$ , avec  $\mathbf{G}$  un vecteur du réseau réciproque et  $n$  un entier.

On considère deux situations différentes : la situation I, où une singularité est présente dans la densité d'états électronique (électron presque libre) et la situation II où il n'existe pas de telle singularité (électron libre).



**Figure 7.** Densités d'états électroniques (DOS) dans le modèle de l'électron presque libre (courbe en trait plein). Une singularité de Van Hove au niveau de Fermi est causée par la diffraction des électrons libres du métal (courbe en pointillés) par les plans de Bragg intenses.

Si on regarde maintenant la différence entre les termes de bande de l'énergie interne dans la situation I (électron presque libre) et dans la situation II (électron libre),

$$\Delta E_{band} = \Delta \left[ \int_{-\infty}^{E_F} E.N(E).dE \right],$$

un minimum est déterminé quand la singularité est placée à proximité du niveau de Fermi (cas I dans le cas spécifique de la Figure 7) [38], où  $k_F = \frac{G}{2}$  ;

c'est-à-dire quand la sphère de Fermi interagit avec la première zone de Brillouin (interaction FsBz). Etant donné que le rayon de la sphère de Fermi est déterminé par le ratio  $e/a$ , l'interaction FsBz n'apparaît que pour un ratio  $e/a$  donné.

Plus le potentiel d'interaction est grand entre les électrons et le plan de Bragg considéré, plus le pseudogap sera profond et donc plus l'énergie électronique sera réduite. Expérimentalement, les pics de Bragg les plus intenses en diffraction X sont ceux qui possèdent le potentiel le plus grand, et sont donc responsables de la formation du pseudogap. En fonction de la profondeur et de la largeur du pseudogap, le gain en terme d'énergie est compris entre -3 et -35 kJ.mol<sup>-1</sup>. Or, l'ordre de grandeur des enthalpies de mélange mises en jeu entre transformations de phases en compétition est généralement de  $\pm 10$  kJ.mol<sup>-1</sup> [39], donc la sélection d'une phase parmi plusieurs peut être favorisée par l'interaction FsBz. Cette interprétation des règles de H-R a été proposée par Mott et Jones en 1936.

On peut se demander pourquoi la nature choisirait de former des structures aussi complexes que les quasicristaux par exemple. Pour une partie d'entre eux, le mécanisme de H-R pourrait en être

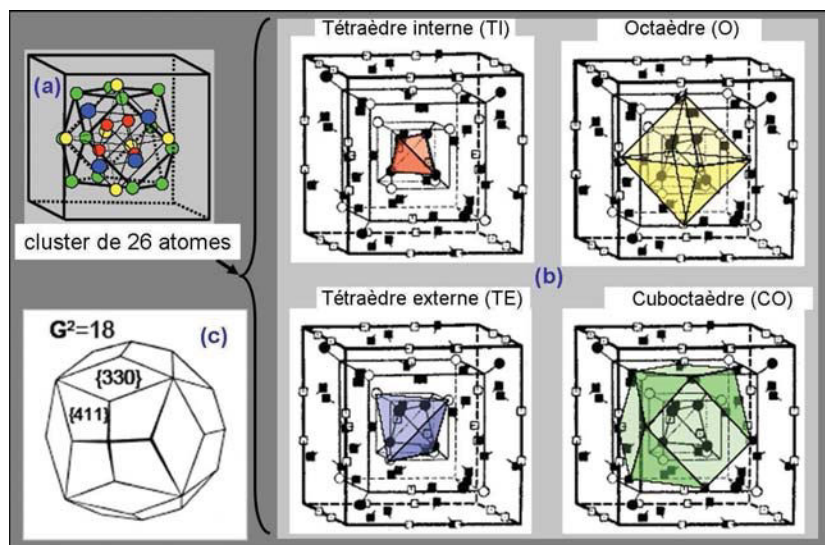
à l'origine. Pour satisfaire la condition  $k_F = \frac{G}{2}$ , la première zone de Brillouin doit partager le

plus possible de surface avec la sphère de Fermi. Pour approcher la forme d'une sphère à partir de plans, il est nécessaire que la zone de Brillouin comporte un nombre très important de plans. Une modification de la zone de Brillouin pour satisfaire cette condition est équivalente à un

changement de structure, et il se trouve qu'un nombre important de plans correspond à une structure complexe. Cette condition pourrait expliquer la formation sélective des CMA devant d'autres structures plus simples en compétition [6].

### 3) La structure $\gamma$ -brass

La structure  $\gamma$ -brass est une superstructure construite à partir de  $3 \times 3 \times 3$  mailles CsCl (2 atomes par maille) avec une concentration de 2 lacunes par grande maille. Le nombre d'atomes par maille est donc de  $27 \times 2 - 2 = 52$ . Dans le cas de la phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> par exemple, la composition s'écrit Al<sub>16</sub>Cu<sub>36</sub>□<sub>2</sub>, avec une lacune (□) placée à chaque coin de la maille et une autre au centre [33]. Le cluster de base décorant le centre et les coins de la maille est présenté sur la Figure 8a. Sa décomposition en polyèdres est présentée sur la Figure 8b et la première zone de Brillouin construite à partir des pics de Bragg les plus intenses en diffraction (411 et 330) sur la Figure 8c. D'après les règles de H-R, cette structure devrait apparaître pour un ratio  $e/a$  constant égal à 21/13.



**Figure 8.** Cluster de base de la structure  $\gamma$ -brass (a) et sa décomposition (b). La première zone de Brillouin est montrée en (c).

### 4) Calculs de structure électronique

Les calculs de bandes ont été réalisés par Mizutani *et al.* pour extraire le ratio  $e/a$  des structures  $\gamma$ -brass Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> et Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> [40]. Le calcul repose sur la division de l'espace en deux régions distinctes. Dans la région proche des atomes, les fonctions d'ondes électroniques sont développées sur des orbitales sphériques alors que dans le reste de l'espace les fonctions d'ondes

sont développées comme une combinaison linéaire d'ondes planes. Dans cette dernière région, où se déplacent les électrons les plus mobiles, l'expression de la fonction d'onde s'écrit :

$$\psi_{\mathbf{k}}(E, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}_{hkl}} C(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}) \cdot \mathbf{r}] \quad (1)$$

où  $C(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl})$  est le coefficient de Fourier du couple  $\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}$ , avec  $\mathbf{G}_{hkl}$  un vecteur du réseau réciproque et  $\mathbf{k}$  le vecteur d'onde électronique.

Etant donné que nous donnerons une analyse détaillée de la structure électronique de la phase  $\gamma$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  au chapitre IV, on ne montre que la densité d'états électroniques totale de  $\gamma$ - $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ , tirée de [40] et présentée sur la Figure 9.

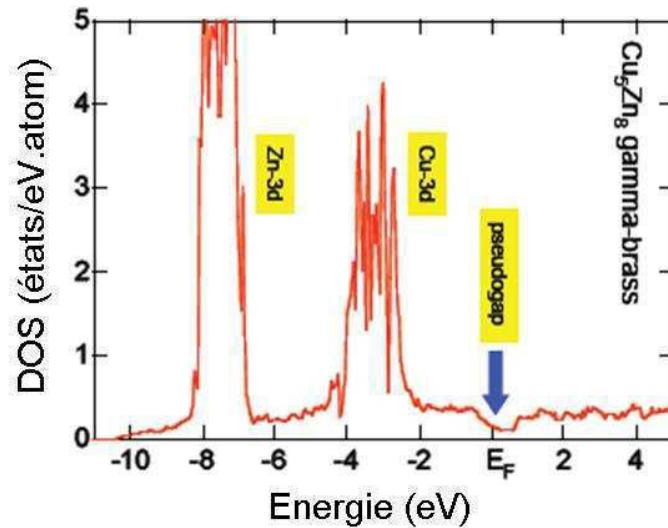
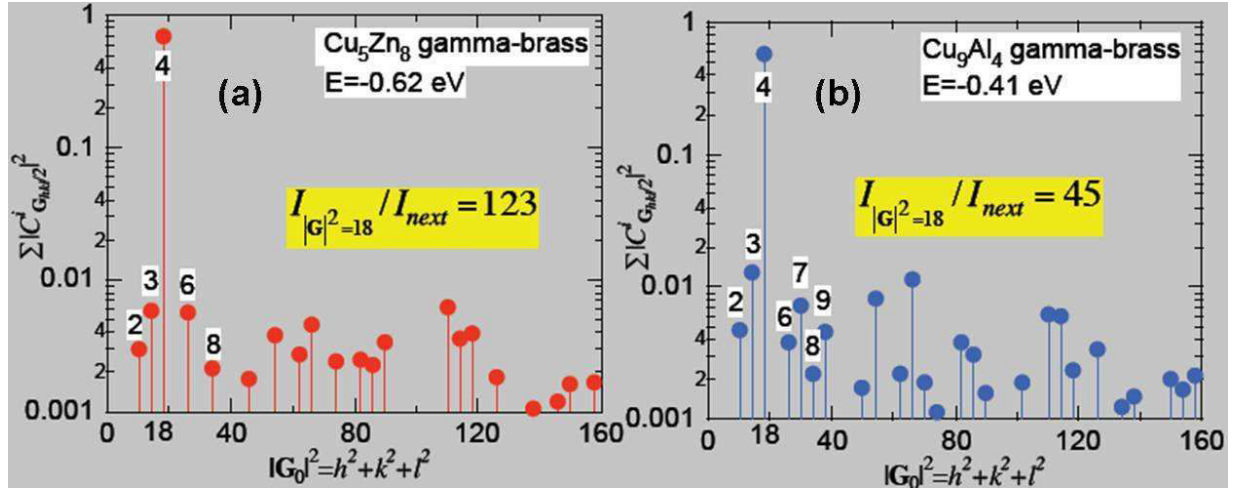


Figure 9. Densité d'états électroniques de la phase  $\gamma$ - $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  [40].

La DOS totale de la phase  $\gamma$ - $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  présente deux contributions principales, provenant des états localisés de caractère 3d des métaux de transition Cu et Zn. Un pseudogap est clairement identifié dans le proche voisinage du niveau de Fermi. Pour savoir si ce pseudogap est issu d'un mécanisme de H-R, une analyse de Fourier peut être réalisée. A partir de l'équation (1), on extrait le couple  $(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl})$  avec le coefficient de Fourier le plus grand au point de symétrie N (ou M) de la zone de Brillouin et avec une valeur propre de l'énergie proche de  $E_F$ . La Figure 10 montre les résultats de l'analyse de Fourier pour les phases  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ .



**Figure 10.** Spectres issus de l'analyse de Fourier des fonctions d'ondes électroniques (pour les électrons de conduction) de  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  (a) et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  (b) au point de symétrie N (ou M) de la zone de Brillouin, à  $-0,62$  eV (a) et  $-0,41$  eV (b).

Une contribution majeure à la résonance des ondes électroniques apparaît pour  $G^2 = 18$ . Cette valeur correspond aux plans d'indices (411) et (330) car  $4^2+1^2+1^2=3^2+3^2+0^2=18$ .

L'analyse de Fourier est développée sur toute la gamme d'énergie de la bande de valence. La première zone de Brillouin a ici été divisée en 200 éléments dans lesquels les couples  $(\mathbf{k}+\mathbf{G})$  de plus grand coefficients de Fourier à une énergie donnée ont été extraits. La valeur de  $2|\mathbf{k}+\mathbf{G}|_{\text{EF}}$  donne directement la valeur de  $2k_{\text{F}}$  qui est alors introduite dans l'expression suivante pour obtenir le ratio  $e/a$  :

$$(e/a)_{\text{tot}} = \frac{\pi}{3N} (2k_{\text{F}})^3, \text{ avec } N \text{ le nombre d'atomes par maille.}$$

Pour  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  et  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , Asahi *et al.* trouvent respectivement  $2k_{\text{F}} = 18,45$  et  $18,47$  [40], ce qui correspond à un ratio  $e/a$  de 1,6 ; soit très proche de  $21/13$  ! Ces phases sont donc bel et bien stabilisées par une interaction FsBz et peuvent donc être classées dans les alliages de Hume-Rothery.

**Tableau 1.** Structures  $\gamma$ -brass classées en fonction de leur mécanisme de stabilisation. Le groupe 1 regroupe les phases stabilisées par effet Hume-Rothery.

	gamma-brass	e/a		gamma-brass	e/a		gamma-brass	e/a
<b>1</b>	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	21/13	<b>1</b>	Au <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	21/13	<b>2</b>	Ir <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	?
	Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	21/13		Cu <sub>9</sub> Ga <sub>4</sub>	21/13		Ni <sub>2</sub> Be <sub>11</sub>	?
	Ni <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	21/13		Cu <sub>9</sub> In <sub>4</sub>	21/13		Ni <sub>2</sub> Cd <sub>11</sub>	?
	Pd <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	21/13		Ag <sub>9</sub> In <sub>4</sub>	21/13		Mn <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	?
	Ag <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	21/13		Au <sub>9</sub> In <sub>4</sub>	21/13		Pt <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	?
	Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	21/13		Fe <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	1.80		Mn <sub>3</sub> In	?
	Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	21/13	<b>2</b>	Co <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	1.73	<b>3</b>	Ag <sub>5</sub> Li <sub>8</sub>	1.0 (VEC=4.85)
	Au <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	21/13		Al <sub>8</sub> V <sub>5</sub>	1.94			

Le Pr. Mizutani a démontré par cette approche systématique, que l'on pouvait déterminer si oui ou non une phase  $\gamma$ -brass donnée était stabilisée par effet H-R. Le Tableau 1 résume le classement des différentes phases  $\gamma$ -brass de groupe d'espace  $I\bar{4}3m$  et  $P\bar{4}3m$ . Dans les groupes 2 et 3, des mécanismes différents sont à l'origine de la stabilisation électronique : l'hybridation V-3d/Al-3p dans Al<sub>8</sub>V<sub>5</sub> [41] ou la résonance des électrons de conduction avec certains états d très localisés (Ag-4d dans Ag<sub>5</sub>Li<sub>8</sub> [42]), par exemple.

Le point le plus important est que quand un G<sup>2</sup> unique est responsable de la résonance des ondes électroniques, alors le ratio e/a peut être déterminé et corrélé au mécanisme de stabilisation. Quand des états d sont impliqués (hybridation, résonance avec des états d, par exemple), alors plus d'un G<sup>2</sup> est déterminé par analyse de Fourier et le ratio e/a perd tout son sens. Dans ce cas, il faut prendre en compte les électrons de caractère d, et le nouveau critère pour la stabilisation devient la concentration en électrons de valence (VEC pour *valence electrons concentration* en anglais) ; non plus le ratio e/a. Récemment, la méthode, appliquée à des structures de phase approximantes et à plusieurs phases B2 [43], a montré que le chemin était encore long avant de pouvoir énoncer qu'une « structure cristalline donnée était formée pour une concentration électronique e/a donnée ».

## I-C Surfaces d'alliages métalliques complexes

### 1) Eléments de thermodynamique des surfaces solides

Ce paragraphe est une courte introduction au concept d'énergie de surface. Il a pour but de montrer comment varie cette grandeur avec des paramètres mesurés expérimentalement, comme la densité atomique de surface ; ou avec des paramètres calculés, comme l'énergie de surface élémentaire au zéro absolu. Etant donné que les surfaces que nous étudions dans les chapitres suivants sont des surfaces complexes, nous avançons régulièrement un argument qualitatif d'ordre énergétique pour expliquer la stabilisation de telle ou telle terminaison. Ce n'est que très récemment que des calculs théoriques sont venus appuyer ces hypothèses. Néanmoins, il apparaît judicieux d'extrapoler les résultats thermodynamiques des surfaces solides 'classiques' aux surfaces d'alliages métalliques complexes. Les modèles, ainsi que les notations sont empruntés de [44].

La surface est considérée, du point de vue de la thermodynamique, comme un défaut donnant naissance à une grandeur énergétique d'excès : l'énergie de surface. L'excès d'énergie interne dû à la surface pour un système subissant une transformation réversible s'écrit :

$$U^{surf} = TS^{surf} + \gamma A + \sum \mu_i N_i^{surf} \quad (1)$$

Par suite, l'énergie libre de Helmotz de surface ( $F^{surf} = U^{surf} - TS^{surf}$ ) s'écrit :

$$F^{surf} = \gamma A + \sum \mu_i N_i^{surf} \quad (2)$$

Dans l'expression (1),  $S^{surf}$  représente l'excès d'entropie dû à la création de surface,  $\gamma A$  représente l'excès de grand potentiel et le dernier terme correspond à l'excès de particules à la surface. On parle d'excès de grand potentiel pour  $\gamma A$  car c'est la grandeur d'excès de la quantité  $\Omega = -PV$  appelé grand potentiel. En effet, lors de l'accroissement d'une surface, les deux volumes de part et d'autre de l'interface d'une part et l'aire de l'interface d'autre part, augmentent. Ainsi, l'addition de ces trois termes est égale à la variation de travail due à la création de la surface et s'écrit :

$$dW = -P_{ext} dV = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \gamma dA \quad (3)$$

En intégrant (3) à P et  $\gamma$  constants, on obtient :

$$\Omega = -P_{ext} V = -P_1 V_1 - P_2 V_2 + \gamma A \quad (4)$$

Dans (4),  $\gamma A$  apparaît clairement comme grandeur d'excès du grand potentiel,  $\Omega$ . Une autre façon de considérer cette grandeur est de prendre  $\gamma dA$  dans (3) et de voir que c'est la grandeur d'excès du travail élémentaire contre les forces de pression volumique s'exerçant dans les phases 1 et 2.

Le travail de création de surface pour un cristal correspond au travail à fournir au système pour briser les liaisons interatomiques. Du fait de l'anisotropie des directions cristallines, le travail nécessaire à la rupture des liaisons interatomiques dépend de la face cristallographique considérée, repérée par les indices de Miller (hkl). L'énergie de surface  $\gamma_{hkl}$  correspond au travail de rupture des liaisons entre deux plans cristallins (hkl). En prenant un modèle simple incluant les premiers, deuxièmes..., i-ièmes voisins,  $\gamma_{hkl}$  s'écrit à partir des énergies d'interaction  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_i$  :

$$\gamma_{hkl} = \frac{W_{hkl}}{2A_{hkl}} = \frac{1}{2A_{hkl}} \times \sum n_i(hkl)\phi_i \quad (5)$$

où  $n_i(hkl)$  désigne le nombre de liaisons entre i-èmes voisins à couper pour obtenir une surface (hkl). Le résultat immédiat de ce modèle est que les plans les plus denses seront les plus faciles à séparer (minimum de liaisons à couper) et donc ceux pour lesquels le travail de création  $W_{hkl}$  sera le plus faible. Par conséquent, au moins pour les cristaux unaires, les plans denses présentent l'énergie de surface la plus faible et devraient être favorisés énergétiquement. Si une surface est créée selon un plan défavorable (créant par exemple beaucoup de liaisons coupées ou pendantes), cette situation pourra donner lieu à une réorganisation structurale (relaxation et/ou reconstruction).

Pour regarder l'effet de la composition chimique sur l'énergie de surface, on considère un alliage binaire A-B, à T et V constants, dans l'approximation du champ moyen (c.à.d. uniquement avec des interactions entre premiers voisins). On note  $\omega_{AA}, \omega_{BB}$  et  $\omega_{AB}$  les énergies potentielles de paires des liaisons AA, BB et AB. Ainsi, l'énergie interne du système s'écrit :

$$U = N_{AA}\omega_{AA} + N_{BB}\omega_{BB} + N_{AB}\omega_{AB} \quad (6)$$

où  $N_{AA}$ , par exemple, est le nombre de paires AA dans l'alliage. Les  $N_{AA}$  sont obtenus en multipliant le nombre de sites N par la probabilité d'occupation du site par A, x, multiplié par le nombre de voisins sur un site, z, multiplié par la probabilité qu'un site voisin soit occupé par A, x. Pour ne pas compter 2 fois les mêmes paires, une division par deux est nécessaire. De plus, en introduisant dans (6) un coefficient de mélange  $\lambda$  qui traduit la préférence du système à former des paires AB, on peut écrire :



$$U = Nz \left[ -\lambda x^2 + x \left( \lambda + \frac{\omega_{AA} - \omega_{BB}}{2} \right) + \frac{\omega_{BB}}{2} \right] \quad (7)$$

L'entropie à 0 K s'obtient en comptabilisant le nombre d'arrangements  $W$  de  $Nx$  atomes de A sur  $N$  sites :

$$S(0) = k \log W = k \log C_N^{Nx} = -Nk [x \log x + (1-x) \log(1-x)] \quad (8)$$

L'énergie totale du système constitué de la surface et du volume (soit  $P$  plans de concentration  $x_k$  d'atomes A pour le plan  $k$ ) s'écrit :

$$F(x, T) = \sum_{k=1}^p [U(x_k) - TS(x_k)] \quad (9)$$

La minimisation de l'énergie totale du système à  $T$  donnée correspond à  $dF/dx = 0$ . Pour chaque plan  $k$ , il faut résoudre la dérivée partielle :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial x_k} \right|_{T, V} = N(\mu_A - \mu_B) \quad (10)$$

Avec les relations (7), (8) et (9), la résolution de l'équation (10) pour chaque plan mène à la relation entre concentrations d'équilibre suivante :

$$\frac{x_S^A}{x_S^B} = \frac{x_V^A}{x_V^B} \exp \left\{ \frac{1}{kT} [\gamma_B^0 - \gamma_A^0] a^2 + \lambda [(x_S^A - x_S^B) z_S] - (x_V^A - x_V^B) z_V \right\} \quad (11)$$

où  $x_V^A$  et  $x_S^A$  sont les concentrations de A en volume et en surface et  $z_V$  et  $z_S$  le nombre de voisins en volume et en surface. Si  $a^2$  est l'aire de la surface, on peut définir l'énergie de surface élémentaire de A à  $T = 0$  par  $\gamma_A^0 = - (z_V - z_S) \omega_{AA} / (2a^2)$ .

Le premier terme dans l'exponentielle de l'expression (10) fait apparaître une force motrice à la ségrégation de surface : la surface tend à s'enrichir avec l'élément ayant l'énergie de surface élémentaire la plus faible. En prenant par exemple  $\gamma_A^0 < \gamma_B^0$ , le premier terme est positif, ce qui engendre globalement un ratio  $x_S^A/x_S^B$  plus grand. A l'inverse, si on postule que  $\gamma_B^0 < \gamma_A^0$ , la surface présentera une concentration d'équilibre plus élevée en B.

En résumé, les deux résultats importants, en faveur de l'abaissement de l'énergie libre de surface, correspondent à (i) la création d'une surface constituée des plans les plus denses de la structure considérée (pour lesquels  $\gamma$  est minimal) et (ii) à l'enrichissement de la surface avec l'élément dont l'énergie de surface élémentaire est la plus faible. Le terme de travail des contraintes de surfaces a volontairement été négligé pour ne pas alourdir le discours. Cependant, lorsque ce terme 'élastique' est introduit dans l'équation (11), la concentration d'équilibre (sans tenir compte des autres termes) est généralement obtenue pour une surface enrichie en l'élément ayant le rayon atomique le plus élevé [44]. Tous ces éléments entrent ensuite en compétition et il devient très complexe de donner une formule analytique pour l'illustrer.

## 2) Surfaces d'alliages métalliques complexes

Etant donné le nombre limité d'études portant sur la détermination structurale des surfaces d'alliages métalliques complexes, nous détaillerons les études portant sur les surfaces des deux alliages icosaédriques les plus étudiés : *i*-Al-Pd-Mn et *i*-Al-Cu-Fe. Les autres surfaces quasicristallines et l'adsorption sur ces surfaces sont regroupées et détaillées dans la revue récente de Sharma *et al.* [45].

Il existe deux moyens d'obtenir une surface quasicristalline appropriée aux expériences menées sous ultravide. La première, consistant à cliver le monocristal, fait l'objet d'une discussion dans la première partie de ce paragraphe à propos de la corrélation entre la surface exposée et la structure volumique. La deuxième partie concerne l'étude des surfaces préparées par bombardement ionique et recuit.

### ***Surfaces obtenues par clivage***

Le clivage est une technique répandue pour obtenir des surfaces propres [46-51]. Il permet d'obtenir des échantillons sur lesquels peuvent être réalisées des expériences de LEED et de photoémission [52] ainsi que des expériences de STM [53], par exemple.

Les surfaces d'ordre 2 et d'ordre 5 de la phase *i*-Al-Pd-Mn ont été obtenues par clivage sous ultravide et étudiées par STM, microscopie à force atomique (AFM), microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB), avant et après recuit jusqu'à 670° C [54, 55]. A température ambiante [54], les images STM montrent une surface dont la rugosité moyenne est estimée à 1-1,5 nm, c'est-à-dire une valeur relativement élevée. Cette rugosité est attribuée à la présence en surface des clusters de type pseudo-Mackay qui décoorent la structure volumique de la phase *i*-Al-Pd-Mn et dont le diamètre est estimé à 0,9 nm. Leur stabilité élevée, en raison du confinement d'un 'nombre magique' d'électrons à l'intérieur des clusters [56], est mise en avant pour expliquer pourquoi la fissure se développerait entre les clusters, pendant le processus de

clivage. Pour appuyer ces hypothèses, Ebert *et al.* ont également réalisé des mesures de STM en fonction des conditions de balayage de la pointe ( $I$ ,  $V$ ). A l'extérieur des clusters (c.à.d. la surface observée d'après leur interprétation), la 'surface électronique' devrait être plate, ce qui expliquerait le faible contraste observé sur les images STM. Enfin, la fonction d'autocorrélation appliquée aux distances entre plus proches clusters voisins -dédites des images atomiquement résolues de la surface d'ordre 2- montre une symétrie d'ordre 2 dont les deux axes sont alignés avec les axes d'ordre 2 indexés à partir de diffraction de Laue en retour. La distribution des diamètres des clusters (0,8 à 1,2 nm) semble également concorder avec le diamètre des clusters de la phase volumique (0,9 nm). Avec l'accroissement de la température (jusqu'à 670° C), les mêmes auteurs [55] montrent qu'au-delà de 420° C, une partie de la surface est déstabilisée – probablement par un changement de stoechiométrie- alors que la surface restante reste stable, avec une structure en clusters. La stabilité de cette dernière région de surface avec la température les conduit à conclure que la structure en clusters correspond à une composition stable de la phase icosaédrique et renforce donc l'argument en faveur d'une surface correspondant à une troncature du volume. Les auteurs restent néanmoins prudents quand à la composition chimique du cluster et à la correspondance exacte entre le cluster de Mackay et ceux observés sur la surface clivée.

En opposition complète avec les travaux cités plus haut [54, 55], Ponson *et al.* ont affirmé que la surface observée n'était pas une structure résultant d'une fissuration entre les clusters de la phase volumique. D'ailleurs, ils insistent sur la bonne correspondance entre les surfaces préparées par bombardement et recuit et les modèles structuraux nD. En effet, la structure en terrasses et marches de ces surfaces peut être prédite en coupant les clusters du modèle structural à des positions spécifiques (voir deuxième partie de ce paragraphe et chapitre II). Ceci indiquerait que les terminaisons préparées par bombardement et recuit sont corrélées à la structure en agrégats ; pas celles préparées par clivage [57]. A partir de l'analyse des images STM de Ebert *et al.* [54, 55], ils ont démontré quantitativement que la rugosité de la surface était en accord parfait avec une loi universelle prédisant la morphologie des surfaces clivées de divers matériaux de natures complètement différentes (verres, alliages métalliques, bois...) [57]. D'après les modèles qu'ils présentent, la rugosité de surface n'est qu'une conséquence directe du mécanisme de propagation de la fissure ; elle n'est en aucun cas corrélée au matériau. Ce mécanisme se décompose en une succession de ruptures localement ductiles devant le front de fissure (nanoplasticité). Pour l'alliage *i*-Al-Pd-Mn, la ductilité serait engendrée par un abaissement de la limite d'élasticité due à une élévation très localisée de la température dans une zone de rayon  $R_c$  égale à 2-3 nm derrière le front de propagation de la fissure. La grandeur caractéristique  $R_c$  étant plus grande que la distribution des diamètres des 'clusters' à la surface, il n'existerait pas d'effet des clusters sur la rugosité observée. Par conséquent, la surface serait uniquement une conséquence des dommages occasionnés par la nanoplasticité [57].

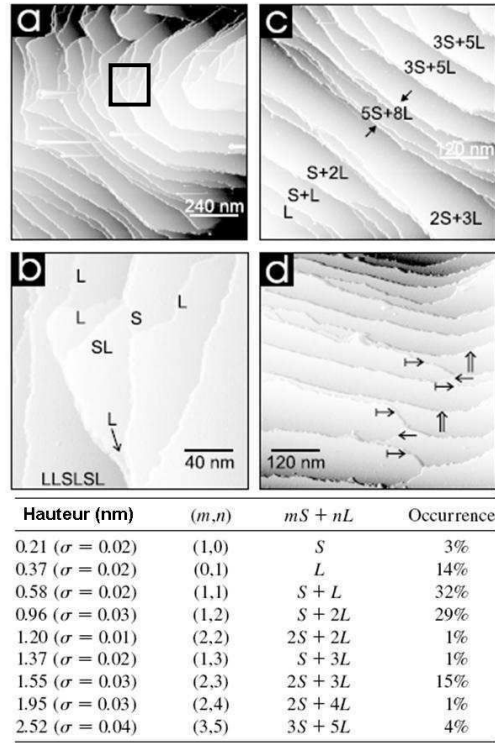
Les auteurs étant en désaccord absolu à propos de l'interprétation des images expérimentales de la surface après clivage, une discussion a été menée par articles interposés [58, 59]. Les premiers ont tenté de confirmer que les clusters étaient responsables de la morphologie de surface en réalisant une simulation de dynamique moléculaire de la propagation d'une fissure dans un modèle 3D de la phase *i*-AlPdMn [59]. En premier lieu, ils émettent des doutes quand à un mécanisme de nanoplasticité qui inclurait la création de dislocations ; les simulations numériques penchant plutôt en faveur d'un mécanisme de rupture sans dislocation. A partir de leurs résultats de dynamique moléculaire, il ne peut pas être exclu que la taille et les propriétés mécaniques des clusters soient corrélée au comportement du matériau en fissuration. Cependant, plusieurs limitations dues à la complexité des calculs sur un tel modèle viennent entacher l'interprétation finale. C'est justement ce sur quoi s'appuient les objections de [58] ; d'après eux, les échelles caractéristiques issues du modèle de simulation sont trop éloignées de celles tirées des expériences initiales de STM. Ils restent donc sur leur position et proposent pour clore la discussion, que des expériences de clivage à basse température et très basse vitesse de propagation soient réalisées afin de réduire  $R_c$  (rayon de la zone d'interaction derrière la tête de fissure), pour établir une comparaison expérience/simulation rigoureuse [58].

### ***Surfaces obtenues par bombardement-recuit***

Le clivage est rarement utilisé pour réaliser des expériences de STM sur les surfaces quasicristallines. La technique privilégiée pour obtenir des surfaces atomiquement planes est le bombardement de la surface par des ions énergétiques ( $Ar^+$ ) suivi d'un recuit pour rétablir la composition d'équilibre de la surface de l'alliage. La difficulté consiste alors à déterminer les conditions optimales pour les deux étapes du processus de préparation de la surface. Lorsque ces conditions ont été proprement établies, la morphologie de la surface est constituée de terrasses atomiquement planes séparées par des marches.

La surface d'ordre 5 de la phase *i*-Al-Cu-Fe a été caractérisée par STM et LEED dynamique [60, 61]. Avec une température de recuit de 850-875 K, les mesures de hauteurs de marche réalisées sur les images STM révèlent des défauts d'empilement le long de l'axe 5 normal à la surface, et les terrasses présentent des dislocations vis et des défauts de concentration de lacunes en grand nombre [60]. Cependant, des séquences finies de hauteurs de marche successives correspondent bien à une portion de suite de Fibonacci, tel que prévu par le modèle 3D de la phase icosaédrique. Les défauts d'empilement ont été attribués à un champ de contraintes important créé lors d'une des étapes de l'élaboration du monocristal : le pressage isostatique à chaud utilisé pour éliminer la porosité après solidification. En utilisant une température de recuit de 1023 K, Sharma *et al.* [61] ont obtenu une morphologie en terrasses et marches avec des terrasses d'échelle micrométrique, planes et sans défaut. La Figure 11 tirée de [61] montre les images STM de la

surface et la statistique d'occurrence des terrasses en fonction de la hauteur de marche qui les borde.



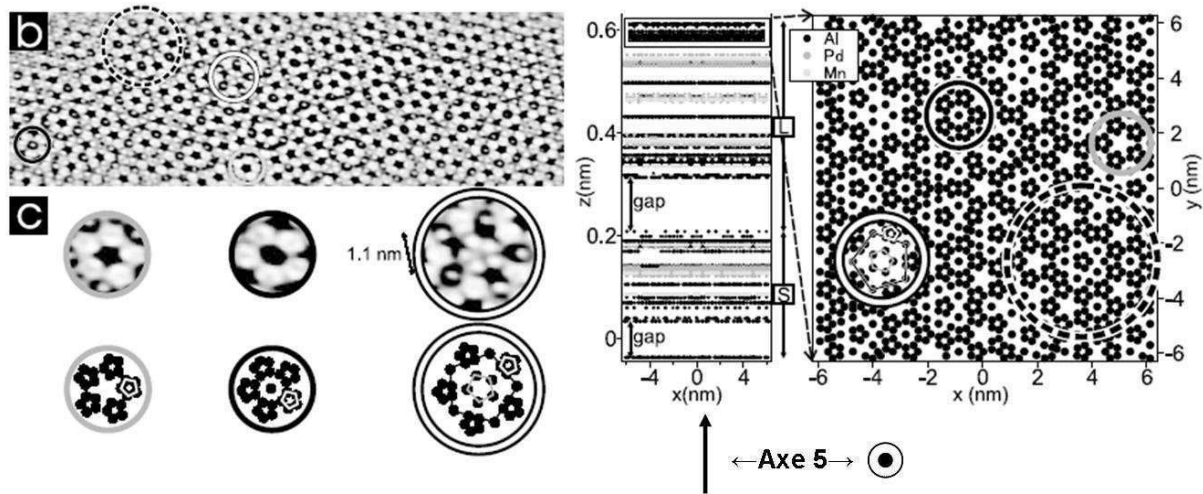
**Figure 11.** Image STM de la surface d'ordre 5 de *i*-Al-Cu-Fe (a)-(d): (b) correspond à un agrandissement de l'aire délimitée par le rectangle noir dans (a) et montre des hauteurs de marche L et S, (c) montre des hauteurs de marche du type  $(mS+nL)$  avec m et n entiers, et (d) une séquence de marches de hauteurs L ( $\rightarrow$ ), S+L ( $\dashrightarrow$ ) et S+2L ( $\Rightarrow$ ). Le tableau donne les hauteurs de marche observées,  $h \approx mS + nL$ , avec  $L = 0,37$  nm et  $S = L/\tau$  ainsi que leur occurrence. Figure composée à partir de [61].

Un nombre réduit de hauteurs de marche semble être favorisé au détriment des autres. En effet, les marches de hauteurs L (= 0,37 nm), S+L (= 0,58 nm) et S+2L (= 0,96 nm) sont dénombrées plus fréquemment. La marche de hauteur 2S+3L présente une occurrence élevée (15%); un commentaire sera fait plus loin à ce propos. Notons, à partir de la Figure 11c et d par exemple, que les hauteurs de marche élevées correspondent au regroupement de plusieurs marches plus petites. Ce mécanisme correspond à une sélection spontanée des terminaisons de surface les plus stables (pour lesquelles  $F^{\text{surf}}$  est le plus faible) [62].

Une étude de LEED dynamique montre également que certaines terminaisons sont favorisées en surface [60]. Le facteur de Pendry, R, -qui est utilisé pour comparer le modèle de LEED dynamique aux courbes  $I(V)$  expérimentales- présente des minima (meilleure correspondance) pour un nombre limité de terminaisons du modèle. Ce modèle a été élaboré en considérant que les atomes possédant un environnement local similaire possédaient les mêmes propriétés de diffusion

de l'onde électronique incidente (approximation de l'environnement moyen qui peut être formulée car des motifs géométriques identiques se répètent en grand nombre à la surface ; par exemple les pentagones couvrent 50% de l'aire totale considérée). Le modèle structural montre alors un empilement de plans atomiques de densités diverses, séparés par des distances interréticulaires variables le long de l'axe 5 (voir l'exemple de la projection  $z$  vs.  $x$  de la Figure 12). Des terminaisons modèles sont générées à différents  $z$  pour être comparées à la surface expérimentale. Ainsi, le facteur  $R$  est minimal pour les terminaisons situées à la surface de groupes de plans rapprochés (distance interréticulaire de 0,048 à 0,078 nm) constitués de 3, 5 et 9 plans atomiques.

Les groupes ou blocs de plans sont séparés entre eux par des zones de densité nulle (*gaps* en anglais) d'épaisseur 0,15-0,16 nm le long de l'axe d'ordre 5. Les terminaisons générées à la surface des blocs constitués de 5 et 9 plans possèdent une densité atomique similaire à celle de l'Al(111) et une composition riche en Al – l'élément d'énergie de surface la plus faible. Les deux premiers plans de cette terminaison présentent un pourcentage atomique de 100% d'Al pour le premier et d'Al<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> pour le second situé à 0,048 nm en dessous. Les hauteurs de marche mesurées expérimentalement ( $S = 0,4$  nm et  $L = 0,62-0,66$  nm) sont en très bon accord avec l'épaisseur des blocs de 5 et 9 plans (0,399 et 0,647 nm, respectivement) séparés par des *gaps* relativement larges d'environ 0,15 nm. A partir d'un modèle affiné de la structure *i*-Al-Pd-Mn et d'un échantillon parfaitement quasicristallin, Sharma *et al.* ont formulé des conclusions semblables [61]. Dans ce dernier modèle, il existe des *gaps*, séparant des blocs de plans atomiques relativement denses, le long de l'axe d'ordre 5. Ils sont alors classés en trois catégories : grands (0,115 nm), moyens (0,07 nm) et petits *gaps*. Les auteurs démontrent alors que la surface caractérisée par STM correspond, en termes de hauteurs de marche, de séquence de hauteurs de marche et de décoration des terrasses, à une sélection des terminaisons définies à la surface des blocs séparés uniquement par les grands *gaps*. La fréquence d'apparition de la marche  $S+2L$  est plus élevée que celle prévue par le modèle ; ceci s'explique par une densité atomique plus élevée des terminaisons correspondantes. De même, les marches de hauteurs encore plus élevées ( $2S+3L$ ,  $2S+4L$ ,  $3S+5L$ ) sont sélectionnées en raison d'une composition relativement plus riche en Al. Enfin Sharma *et al.* ont observé une excellente correspondance en comparant les images STM de haute résolution obtenues sur une terrasse caractérisée par une hauteur  $L$  et la surface d'un bloc de plans d'épaisseur  $L$ , bordé par un grand *gap* [61]. La Figure 12 montre la comparaison terminaison du modèle/terrasse expérimentale. Les motifs sont exactement les mêmes (diamètre, orientation), y compris en ce qui concerne les taux d'occupation des sommets des pentagones. C'est une confirmation supplémentaire du fait que la surface est formée en tronquant la structure du volume au niveau des *gaps* présentant la largeur la plus grande. Cette surface représente une minimisation de l'énergie de surface grâce à une densité atomique élevée (proche de l'Al(111)) et une concentration très riche en l'élément possédant l'énergie de surface élémentaire la plus faible.

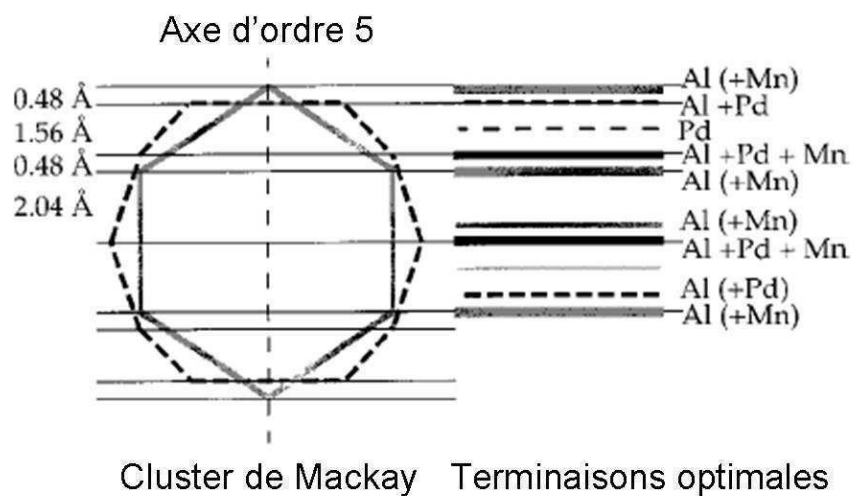


**Figure 12.** (b) Image STM de haute résolution (filtrée par transformée de Fourier rapide) de la surface d'ordre 5 de *i*-Al-Cu-Fe montrant trois motifs décorant la surface. Ils sont isolés et agrandis en (c). Les sommets des petits pentagones représentés en blanc ne sont pas toujours décorés par un atome. Les pentagones de différentes tailles sont reliés entre eux par un rapport de leurs arêtes de environ  $1:\tau:\tau^3$ . Une légère distorsion provient d'effets inhérents aux expériences de STM à température ambiante. Le modèle utilisé (à droite) est projeté parallèlement et normalement à l'axe d'ordre 5. A droite, une terminaison (d'épaisseur 0,04 nm délimitée par un rectangle en haut de la figure centrale) est extraite de la surface du bloc d'épaisseur  $L$  pour être comparée aux images expérimentales.

La surface de la phase icosaédrique *i*-Al-Pd-Mn a fait l'objet d'un plus grand nombre d'études. Les modèles structuraux de la surface d'ordre 5 qui en découlent sont maintenant robustes et semblent de plus, s'accorder assez bien, entre eux et avec l'expérience [63].

Bravais avait suggéré il y a longtemps, que la surface des cristaux se formait par clivage entre les plans les plus denses (voir paragraphe 1). Cette loi a été proposée, dans une version modifiée, par Papadopolos *et al.* [64] pour expliquer la relative stabilité des surfaces d'ordre 5. La structure *i*-Al-Pd-Mn possède ses plans les plus denses dans la direction d'ordre 2 alors même que les images STM de la surface d'ordre 2 ne montrent que des petites terrasses (donc peu stables *a priori*). Pour expliquer ce phénomène, il faut calculer la densité des surfaces d'ordre 5 potentielles en prenant une couche composée d'au moins deux plans atomiques. Avec ce nouveau critère, les terminaisons les plus denses (de l'ordre de la densité surfacique d'Al(111)) sont trouvées perpendiculairement à l'axe d'ordre 5. L'étude de la densité atomique le long de l'axe de symétrie 5 a été conduite dans l'espace perpendiculaire [64]. Dans  $E_{\text{perp}}$ , la densité est une fonction continue qui présente une structure (pics, plateaux...) et son analyse conduit aux mêmes résultats que ceux qui seraient formulés dans l'espace physique (pour lequel la densité serait une fonction discontinue le long de l'axe 5). Avec ce formalisme, la forme des courbes de densité atomique permet de prévoir la stabilité relative des surfaces (5-f puis 2-f puis 3-f) ainsi que la morphologie attendue pour telle ou telle surface : plus un pic est large et présente un plateau étendu à son sommet, plus la surface présentera de grandes terrasses atomiquement planes [64].

D'une manière générale, les études de diffraction confirment bien que la surface est formée par un nombre restreint de terminaisons qui correspondent au modèle volumique tronqué, moyennant une relaxation des positions atomiques [65, 66]. Comme pour la surface isostructurale de *i*-Al-Cu-Fe, Gierer *et al.* ont déterminé à partir d'expériences et de simulations de LEED dynamique que la surface la plus stable était composée de deux plans séparés de 0,038 nm (0,048 nm dans le volume) et présentait une densité de 13,6 at.nm<sup>-2</sup>. Le plan émergeant est (presque) pur Al alors que le plan immédiatement en dessous présente une composition d'Al<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>. Localement, la structure atomique semble correspondre à la troncature des clusters de Mackay à des positions spécifiques, comme indiquée sur la Figure 13.

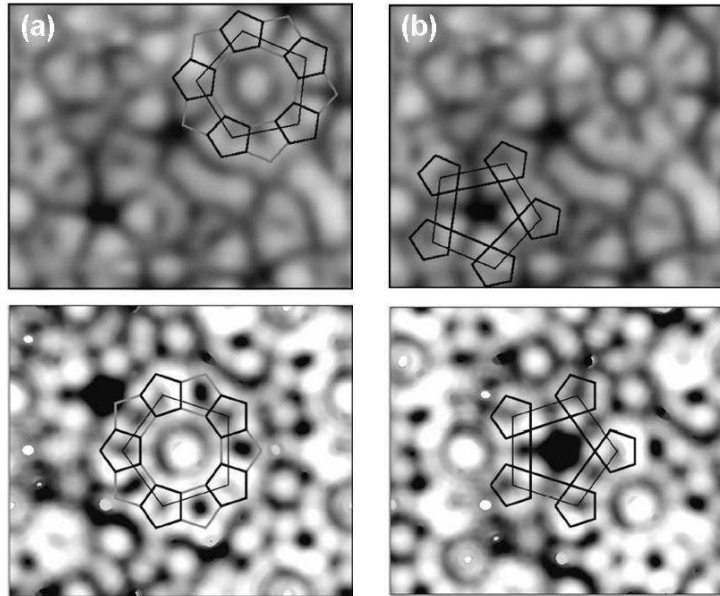


**Figure 13.** Cluster de Mackay orienté suivant l'axe d'ordre 5, comparé avec la séquence de terminaisons optimales déterminée par LEED dynamique. Chaque plan de coupe du cluster trouve une correspondance dans la structure de la surface d'ordre 5 de *i*-Al-Pd-Mn. La structure la plus stable déterminée par LEED correspond à un plan de coupe au sommet d'un grand nombre d'icosaèdres de Mackay. Figure extraite de [66].

La diffraction de photoélectrons X (XPD pour *X-ray photoelectron diffraction* en anglais) est une technique proche du LEED car les photoélectrons émis sont soumis aux mêmes mécanismes de diffusion élastique et d'interférences. Cependant, la résolution est meilleure dans le plan de surface et il est possible d'accéder à l'environnement local d'un élément chimique sélectionné. Zheng *et al.* ont comparé 100 terminaisons simulées dans le cadre de la théorie de la diffusion multiple aux clichés de diffraction des niveaux de cœur Al2p et Pd3d [65]. Le meilleur facteur de Pendry a été trouvé pour une surface composée de plusieurs terminaisons en coexistence. Ces terminaisons possibles sont en accord avec les expériences de LEED dynamique (plan très riche en Al suivi d'un plan plus dense d'Al/Pd/Mn) mais elles présentent une relaxation plus faible entre les deux premiers plans (distance interréticulaire de 0,042 nm au lieu de 0,048 nm dans le modèle volumique et 0,038 nm dans le modèle de surface relaxé de LEED dynamique) et une relaxation modérée dans le plan de surface. Enfin, les clichés de XPD indiquent que tous les



atomes sont entourés de plus proches voisins dans une configuration locale de symétrie icosaédrique.



**Figure 14.** Comparaison entre images STM expérimentales (en haut) et calculées (en bas). Les arrangements ‘white flowers’ correspondant à un cluster de Mackay (décagone au centre) entouré de 5 clusters de Bergman (pentagones noirs d’arrête 0,296 nm) (a). Les arrangements ‘dark stars’ sont formés ici d’une lacune (au centre) entourée par un pentagone brillant d’atomes d’Al et par un pentagone de Pd formant les ‘branches’ sombres du motif en étoile (arrêtes égales de longueur 0,479 nm) (b). Dans (a) et (b) le pentagone en traits fins montre les arrêtes du pavage de Penrose pentagonal issu du modèle structural [67].

A partir d’expériences de STM et de diffraction d’He<sup>+</sup>, et de la comparaison avec un modèle affiné, la surface a été décrite comme l’arrangement de clusters de Bergman suivant un pavage de Penrose tridimensionnel. Le recouvrement des clusters donnant naissance à des clusters de Mackay, la surface la plus fréquemment observée correspond à des clusters de Bergman définissant des pentagones arrangés autour des clusters de Mackay [68]. Ces motifs, dénommés ‘white flowers’ sont prévus par les calculs de densité d’états électroniques, réalisés sur un échantillon modèle approximant présentant les mêmes configurations atomiques locales (voir Figure 14a) [67]. Les mêmes calculs prévoient, sur la même surface, l’existence d’un second type de motifs géométriques facilement identifiables : les ‘dark stars’ (voir Figure 14b). Le contraste est provoqué par la présence d’une lacune entourée de deux pentagones (l’un d’Al, l’autre de Pd). Le motif a été attribué à la coupe d’une couche de clusters de Mackay [67]. D’autres avaient prévu que la surface fut formée en tronquant des clusters de Bergman [69]. En fait, ces modèles ne sont pas faux : les terminaisons générées pour être comparées aux motifs ‘dark stars’ avaient été prises dans des sens opposés de l’axe d’ordre 5. Or, il se trouve que les terminaisons de part et d’autre d’un bloc donné de plans le long de l’axe 5 ne sont pas équivalentes, ni chimiquement, ni structurellement. Une comparaison détaillée de tous les modèles existants a mis en avant cette

différence et il semblerait que la surface stable ne contienne pas de Pd et corresponde à une coupe des clusters de Mackay 0,252 nm au dessous ou 0,204 nm au dessus de leur plan équatorial [63].

On a donc maintenant une idée assez précise de la structure des surfaces de la phase *i*-Al-Pd-Mn. Seulement, en ce qui concerne les autres alliages quasicristallins ou approximants, il n'existe encore que trop peu de références. Environ une vingtaine de publications ont un titre répondant à l'algèbre booléenne [(‘approximants’ OR ‘quasicrystal’) AND structure AND surface]. Nous apporterons une petite contribution à cette lacune dans le chapitre II.

## I-D Conclusion

Ce chapitre introductif donne un premier aperçu des notions qui seront abordées dans les chapitres suivants. Intuitivement, on ressent bien que de la complexité structurale peuvent naître des propriétés exotiques. La surface est un défaut du point de vue cristallographique et électronique. La question est donc de savoir si les propriétés du volume sont conservées à la surface. Pour cela, il faut pouvoir relier les mesures physiques de surface à des modèles. Or, ces modèles sont difficiles à élaborer puisqu'ils nécessitent -pour les quasicristaux et approximants géométriques- d'englober la structure 3D dans un espace de dimension  $n > 3$ . Cependant, d'après ce qui a été abordé, il semble que la troncature des modèles structuraux selon certains plans reproduise bien les caractéristiques de la surface des échantillons quasicristallins. Il apparaît que la surface est stabilisée énergétiquement par la formation de couches atomiques denses, enrichies en élément(s) d'énergie de surface élémentaire faible, comme pour les surfaces d'alliages métalliques simples. Nous avons volontairement présenté des études à propos d'alliages quasicristallins puisqu'ils présentent la complexité la plus élevée et un vocabulaire bien spécifique qu'il était nécessaire d'introduire. Evidemment, les CMA ne se limitent pas aux quasicristaux ; nous avons d'ailleurs présenté des calculs de structure électronique pour une structure CMA relativement simple, mais qui partage des caractéristiques communes avec certains quasicristaux. Notamment, ils sont partiellement stabilisés par effet Hume-Rothery ; effet qui trouve son origine dans l'interaction entre la sphère de Fermi et la (pseudo-) zone de Brillouin et qui pourrait expliquer pourquoi les CMA sont naturellement sélectionnés à certaines compositions, et donc pour certains rapports  $e/a$ .

## Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Belin-Ferré E 2008 *Basics of thermodynamics and phase transitions in complex intermetallics* vol 1 (New Jersey-London-Singapore-Beijing-Shangai-Hong Kong-Taïpei-Chennai: World Scientific)
- [2] Shechtman D, Blech I, Gratias D and Cahn J W 1984 *Physical Review Letters* **53** 1951
- [3] Penrose P 1974 *Bulletin of the Institute of Mathematics and Applications* **10** 226
- [4] Bohr H 1926 *Acta Mathematica* **47** 237
- [5] Boudard M 2000 *Quasicrystals: Current Topics* (Singapore: World Scientific)
- [6] Janssen T, Chapuis G and de Boissieu M 2007 *Aperiodic Crystals: from Modulated Phases to Quasicrystals* vol 20 (Oxford: Oxford University Press)
- [7] Jaric M V and Qiu S Y 1993 *Acta Crystallography A* **49** 576-85
- [8] Brown K S, Avanesov A A and Elser V 2000 *Physical Review Letters* **85** 4084
- [9] Elser V 1999 *Acta Crystallography A* **55** 489-99
- [10] Takakura H, Shiono M, Sato T J, Yamamoto A and Tsai A P 2001 *Physical Review Letters* **86** 236
- [11] Dowse H B 2009 Chapter 6 Analyses for Physiological and Behavioral Rhythmicity. In: *Methods in Enzymology*, p 141
- [12] Mordant N, Lévêque E and Pinton J F 2004 *New Journal of Physics* **6** 1
- [13] Mellinger D K, Stafford K M and Fox C G 2004 *Marine Mammal Science* **20** 48
- [14] Kalikhman I 2002 *Environmental Monitoring and Assessment* **80** 1
- [15] De Cheveigné A and Kawahara H 1999 *Journal of the Acoustical Society of America* **105** 3497
- [16] Steurer W 2004 *Zeitschrift für Kristallographie* **219** 391
- [17] Bonhomme G 2003 *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, LSG2M, Nancy*
- [18] Henley C L, de Boissieu M and Steurer W 2005 Discussion on clusters, phasons, and quasicrystal stabilisation. In: *9th International Conference on Quasicrystals*, (Available online on ArXiv: cond-mat/0512225v1)
- [19] Sainfort P, Dubost B and Dubus A 1985 *Compte-rendu de l'Académie des Sciences Paris* **301** 689
- [20] Ohashi W and Spaepen F *Nature* **330** 555
- [21] Tsai A P, Inoue A, Yokoyama Y and Masumoto T 1990 *Philosophical Magazine Letters* **61** 9
- [22] Tsai A P, Inoue A and Masumoto T 1987 *Japanese Journal of Applied Physics* **26** L1505
- [23] Guo J Q, Abe E and Tsai A P 2000 *Physical Review B* **62**
- [24] Tsai A P, Guo J Q, Abe E, Takakura H and Sato T J 2000 *Nature* **408** 537
- [25] Kaneko Y, Arichika Y and Ishimasa T 2001 *Philosophical Magazine Letters* **81** 777
- [26] Ishimasa T, Kaneko Y and Kaneko H 2002 *Journal of Alloys and Compounds* **342** 13
- [27] Kenzari S, Demange V, Boulet P, De Weerd M C, Ledieu J, Dubois J M and Fournée V 2008 *Journal of Physics Condensed Matter* **20**
- [28] Rotenberg E, Theis W, Horn K and Gille P 2000 *Nature* **406** 602
- [29] Theis W, Rotenberg E, Franke K J, Gille P and Horn K 2003 *Physical Review B* **68** 104205
- [30] Roland W, Pierangelo G, Michael F and Oliver G 2009 *Physical Review B* **79** 104202

- [31] Hippert F and Gratias D 1994 *Lectures on Quasicrystals* (Les Ulis: EDP Sciences)
- [32] Widmer R, Groning P, Feuerbacher M and Groning O 2009 *Physical Review B* **79** 104202
- [33] Dong C 1996 *Philosophical Magazine A* **73** 1519 - 28
- [34] Hume-Rothery W 2003 *A dictionary of scientists* (USA: Oxford University Press)
- [35] Ashcroft N W and Mermin N D 2002 *Physiques des solides* (Les Ulis: EDP Sciences)
- [36] Kittel C 1990 *Physique de l'état solide* (Paris: Dunod Université)
- [37] Mizutani U 2001 *Introduction to the Electron Theory of Metals*: Cambridge University Press)
- [38] Trambly de Laissardiere G, Nguyen-Manh D and Mayou D 2005 *Progress in Materials Science* **50** 679
- [39] de Boer F R, Boom R, Mattens W C M, Miedema A R and Niessen A K 1988 *Cohesion in Metals* (Amsterdam: North-Holland (Elsevier))
- [40] Asahi R, Sato H, Takeuchi T and Mizutani U 2005 *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **71** 1
- [41] Mizutani U, Asahi R, Sato H and Takeuchi T 2006 *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **74**
- [42] Mizutani U, Asahi R, Sato H, Noritake T and Takeuchi T 2008 *Journal of Physics Condensed Matter* **20**
- [43] Mizutani U, Asahi R, Takeuchi T, Sato H, Kontsevoi O Y and Freeman A J 2009 *Zeitschrift fur Kristallographie* **224** 17
- [44] Andrieu S and Müller P 2005 *Les surfaces solides: concepts et méthodes* (Les Ulis: EDP Sciences)
- [45] Sharma H R, Shimoda M and Tsai A P 2007 *Advances in Physics* **56** 403 - 64
- [46] Bondarchuk O and Lyubinetsky I 2007 *Review of Scientific Instruments* **78**
- [47] Barth C, Claeys C and Henry C R 2005 *Review of Scientific Instruments* **76** 1
- [48] Ko H-C, Kawakami Y, Fujita S and Fujita S 1998 *Applied Surface Science* **130-132** 719
- [49] Claeys C, Henry C R and Chapon C 1991 *Measurement Science and Technology* **2** 81
- [50] Ueda K and Jaekisch G 1978 *Vak Tech* **27** 172
- [51] Dupoisson B, Dumas P, Steinbrunn A and Colson J C 1976 *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **9** 266
- [52] Janssen A P and Chambers A 1974 *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **7** 425
- [53] Oreshkin A I, Muzychenko D A, Radchenko I V, Mancevich V N, Panov V I and Oreshkin S I 2006 *Review of Scientific Instruments* **77**
- [54] Ebert P, Feuerbacher M, Tamura N, Wollgarten M and Urban K 1996 *Physical Review Letters* **77** 3827
- [55] Ebert P, Yue F and Urban K 1998 *Physical Review B* **57** 2821
- [56] Janot C and de Boissieu M 1994 *Physical Review Letters* **72** 1674
- [57] Ponson L, Bonamy D and Barbier L 2006 *Physical Review B* **74** 184205
- [58] Barbier L, Bonamy D and Ponson L 2008 *Physical Review B* **78** 216202
- [59] Rosch F and Trebin H-R 2008 *Physical Review B* **78** 216201
- [60] Cai T, Shi F, Shen Z, Gierer M, Goldman A I, Kramer M J, Jenks C J, Lograsso T A, Delaney D W, Thiel P A and Van Hove M A 2001 *Surface Science* **495** 19
- [61] Sharma H R, Fournée V, Shimoda M, Ross A R, Lograsso T A, Tsai A P and Yamamoto A 2004 *Physical Review Letters* **93** 165502
- [62] Barbier L, Salanon B and Loiseau A 1994 *Physical Review B* **50** 4929
- [63] Unal B, Jenks C J and Thiel P A 2008 *Physical Review B* **77** 195419

- [64] Papadopolos Z, Pleasants P, Kasner G, Fournée V, Jenks C J, Ledieu J and McGrath R 2004 *Physical Review B* **69** 224201
- [65] Zheng J-C, Huan C H A, Wee A T S, Van Hove M A, Fadley C S, Shi F J, Rotenberg E, Barman S R, Paggel J J, Horn K, Ebert P and Urban K 2004 *Physical Review B* **69** 134107
- [66] Gierer M, Van Hove M A, Goldman A I, Shen Z, Chang S L, Pinhero P J, Jenks C J, Anderegg J W, Zhang C M and Thiel P A 1998 *Physical Review B* **57** 7628
- [67] Krajci M, Hafner J, Ledieu J and McGrath R 2006 *Physical Review B* **73** 024202
- [68] Barbier L, Le Floc'h D, Calvayrac Y and Gratias D 2002 *Physical Review Letters* **88** 085506
- [69] Papadopolos Z, Kasner G, Ledieu J, Cox E J, Richardson N V, Chen Q, Diehl R D, Lograsso T A, Ross A R and McGrath R 2002 *Physical Review B* **66** 184207

## CHAPITRE II

*La surface d'ordre 2 de la phase décagonale Al-Cu-Co*





## CHAPITRE II

<i>La surface d'ordre 2 de la phase décagonale Al-Cu-Co</i> .....	47
<b>III-A Introduction sur les phases décagonales</b> .....	<b>48</b>
1) Diagramme de phase et croissance de monocristaux .....	48
2) Structure cristallographique des plans quasicristallins .....	50
3) Modèles de structure, ordre chimique et bande de valence .....	53
4) Propriétés des phases décagonales .....	56
<b>III-B Détermination structurale de la surface [10000] de la phase d-Al-Cu-Co</b> .....	<b>59</b>
1) Détails expérimentaux .....	59
2) Ordre à grande distance : LEED .....	61
3) Morphologie de surface .....	63
4) Origine des hauteurs de marche .....	65
5) Ordre local : comparaison STM/modèle .....	68
6) Ordre local : défauts de phason .....	73
<b>III-C Conclusion</b> .....	<b>74</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre II</b> .....	<b>76</b>



# Chapitre II

## La surface d'ordre 2 de la phase décagonale Al-Cu-Co

Parmi les quasicristaux, les phases décagonales ont ceci de particulier qu'elles possèdent une direction périodique séparant des plans quasipériodiques. On définit alors trois directions : l'axe d'ordre 10 et deux directions d'ordre 2, non-équivalentes. Lorsque l'on choisit de couper le cristal selon une surface d'ordre 2 (normale à l'axe d'ordre 2), celle-ci contient alors une direction périodique et une direction quasipériodique [1]. Pour les phases de courte période (0,4 nm), La coexistence de ces deux directions dans un même plan permet d'obtenir une forte anisotropie des propriétés physiques [2-5]. Cette caractéristique unique justifie l'étude structurale et électronique de ce type de surfaces.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des deux principales phases décagonales (*d*-) Al-Cu-Co et *d*-Al-Ni-Co. Parce que ces deux phases sont isostructurales, nous ferons référence à l'une ou à l'autre, selon les données expérimentales disponibles. Cependant, pour le diagramme de phase et les modèles incluant la décoration chimique, nous nous attarderons sur la phase *d*-Al-Cu-Co, objet de ce chapitre. Après avoir décrit les moyens d'obtention de ces phases sous forme de monocristaux, nous détaillerons les différents modèles de structure cristallographique et électronique. Enfin, nous décrirons quelques unes des propriétés étonnantes de ces alliages.

La deuxième partie du chapitre présente une étude expérimentale de la surface d'ordre 2 du quasicristal *d*-Al-Cu-Co. La structure cristallographique est caractérisée par microscopie à effet tunnel et diffraction d'électrons lents. Les résultats expérimentaux sont confrontés à un modèle structural, développé par Steurer *et al.* à partir d'une analyse par diffraction X sur un échantillon similaire [6]. On observe globalement un très bon accord entre le modèle et les expériences.

## II-A Introduction sur les phases décagonales

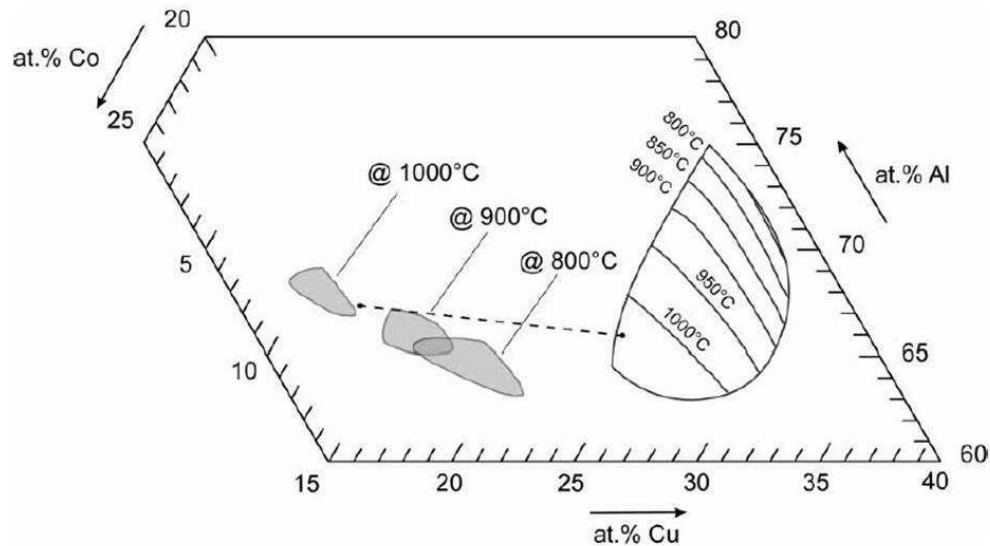
### 1) Diagramme de phase et croissance de monocristaux

Un nombre important de diagrammes de phases possède un domaine de stabilité d'une phase décagonale [7]. Pour la plupart, ces diagrammes concernent des alliages binaires ou ternaires d'aluminures de métaux de transition. Les phases décagonales stables sont pour 80% d'entre elles du type Al-TM-TM (avec TM=Cu, Co, Ni, Rh, Pd, Mn, Ru, Fe, Cr, Ir, Os). Jusqu'à présent, une trentaine de phases décagonales métastables et une dizaine de phases approximantes ont été découvertes, la plupart à base d'aluminium [7]. Parmi ces phases, deux ont été principalement étudiées en raison de leur stabilité thermodynamique et de la possibilité de les obtenir sous forme de monograins de taille centimétrique : *d*-Al-Cu-Co et *d*-Al-Ni-Co.

La phase *d*-Al-Cu-Co a été découverte en 1988 [8]. Une coupe du diagramme de phase ternaire Al-Cu-Co est présentée sur la Figure 1, extraite de [9]. Le domaine de stabilité de la phase décagonale est compris entre la composition atomique  $\text{Al}_{69}\text{Co}_{21}\text{Cu}_{10}$  et  $\text{Al}_{62}\text{Co}_{14}\text{Cu}_{24}$  [10-14], avec un domaine de stabilité thermique pour  $\text{Al}_{65}\text{Co}_{17,5}\text{Cu}_{17,5}$  compris entre 973 et 1350 K [15]. Plusieurs transformations de la phase décagonale vers une phase cristalline ont été rapportées. Le broyage mécanique peut provoquer la transformation de la phase quasicristalline vers une phase de type CsCl [16]. On rapporte également les formations successives d'une phase cubique centrée suivie d'une phase de type CsCl sous irradiation [17, 18]. Il est cependant démontré que la phase quasicristalline peut être restaurée par un recuit au-delà de 873 K [19]. Enfin, à relativement basse température ( $T \approx 373$  K) et après 20 heures de maintien, la phase décagonale se décompose et donne naissance à des fissures qui se propagent le long de l'axe d'ordre 2 et ceci de manière irréversible [20].

Nous nous intéressons maintenant à la possibilité d'obtenir ces alliages sous forme de monocristaux, indispensables pour les études de physique des surfaces. Les domaines de composition à partir desquels la phase décagonale cristallise la première selon Zhang *et al.* [21] sont montrés à droite sur la Figure 1. A gauche, les domaines grisés représentent les domaines de stabilité thermodynamique de la phase décagonale en fonction de la température, tels que déterminés par Grushko [12, 14, 22]. La différence entre les deux provient du fait que les domaines de composition déterminés par Zhang *et al.* ont été déduits de l'étude de la croissance d'un monocristal par la méthode Bridgman, hors équilibre thermodynamique. Leur étude démontre d'ailleurs (voir partie droite de la Figure 1) que pour obtenir la phase quasicristalline à partir du liquide ternaire, il faut se situer assez loin de la stoechiométrie d'équilibre. Enfin, en plus de la difficulté de faire croître un monograin dans une phase à fusion non-congruente, on observe sur la Figure 1 que le domaine de stabilité de la phase décagonale se décale vers une composition

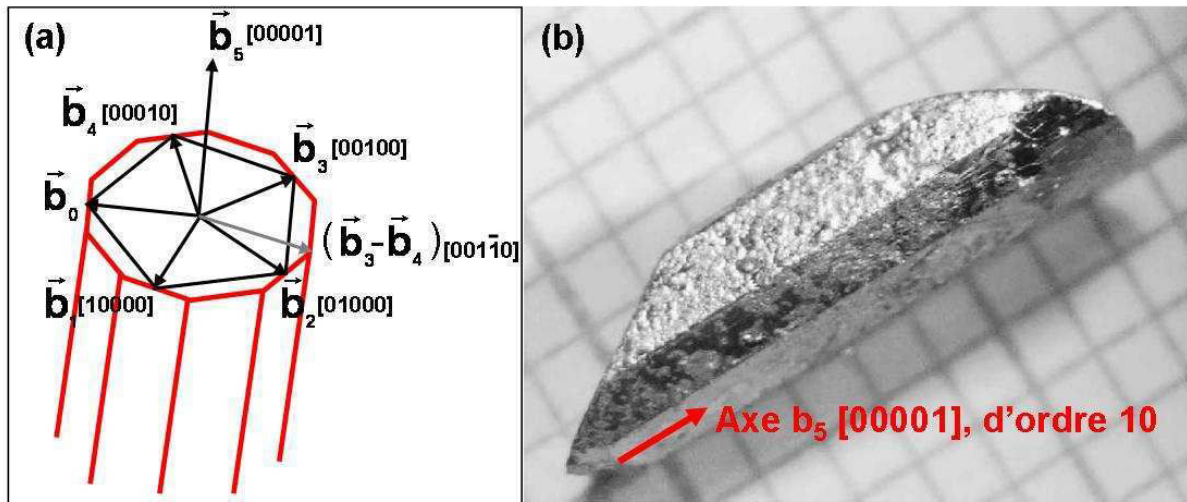
plus riche en cuivre et s'élargit lorsque la température diminue. Ce décalage est tel qu'il n'y a pas de recouvrement entre les domaines de stabilité à 800 et 1000° C par exemple.



**Figure 1.** Coupe du diagramme ternaire Al-Cu-Co montrant les domaines de composition à partir desquels la phase décagonale cristallise la première (à droite) et les domaines de stabilité thermodynamique de la phase décagonale (à gauche et grisés) pour des températures de 800 à 1000° C. La ligne pointillée montre la correspondance entre la composition du liquide ternaire et la composition du monograin après solidification. Figure tirée de [9].

Les meilleurs spécimens monocristallins de phase *d*-Al-Cu-Co et *d*-Al-Ni-Co ont été formés soit par refroidissement lent à partir du liquide ternaire (ou méthode de flux) [5] soit par tirage Czochralski [23, 9]. La Figure 2 présente la morphologie typique des cristaux obtenus par une méthode de flux.

La forme des monograins indique que la direction périodique (axe d'ordre 10) est une direction de croissance privilégiée. Perpendiculaires à cette direction périodique, on observe la formation de 10 facettes de croissance, donnant au cristal une forme générale de prisme décagonal. Cette morphologie est observée pour les deux alliages : *d*-Al-Ni-Co et *d*-Al-Cu-Co (Figure 2b). Il est possible de forcer la croissance des monocristaux dans les directions d'ordre 2 grâce à la méthode Czochralski. Elle consiste à initier la croissance du monograin à partir d'un germe décagonal orienté suivant une face d'ordre 2 et en utilisant des vitesses de tirage extrêmement lentes. Uniquement dans ce cas, de gros grains centimétriques peuvent être synthétisés [23].



**Figure 2.** (a) Schéma d'indexation de la structure décagonale. Quatre vecteurs  $\vec{b}_j$ , indépendants suffisent à générer toutes les directions cristallographiques.  $\vec{b}_0$  représente  $-(\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3 + \vec{b}_4)$ . (b) Monograin décagonal  $d$ -Al-Cu-Co obtenus par refroidissement lent à partir du liquide ternaire [5].

On considère maintenant l'indexation proposée sur la Figure 2a pour définir les directions cristallographiques normales aux facettes de croissance. En utilisant les indices de Miller généralisés, on indexe les différentes directions selon :  $\vec{b}_1[10000]$ ,  $\vec{b}_2[01000]$ ,  $\vec{b}_3[00100]$ ,  $\vec{b}_4[00010]$  et  $\vec{b}_5[00001]$ . Les facettes de croissance sont normales aux directions  $b_j$  ( $j = 0$  à 4). Ces surfaces sont de type  $\{10000\}$ , apparaissent tous les  $36^\circ$ , et présentent une symétrie d'ordre 2 [23, 9]. La direction périodique est indexée  $[00001]$ . La troisième direction, non-équivalente et d'ordre 2, n'apparaît pas de manière visible sur les monograins. Cette dernière est tournée de  $18^\circ$  par rapport à la famille des  $\langle 10000 \rangle$  et s'indexe donc dans la base  $\vec{b}_j$  ( $j=1$  à 5) comme la famille  $\langle 001\bar{1}0 \rangle$ .

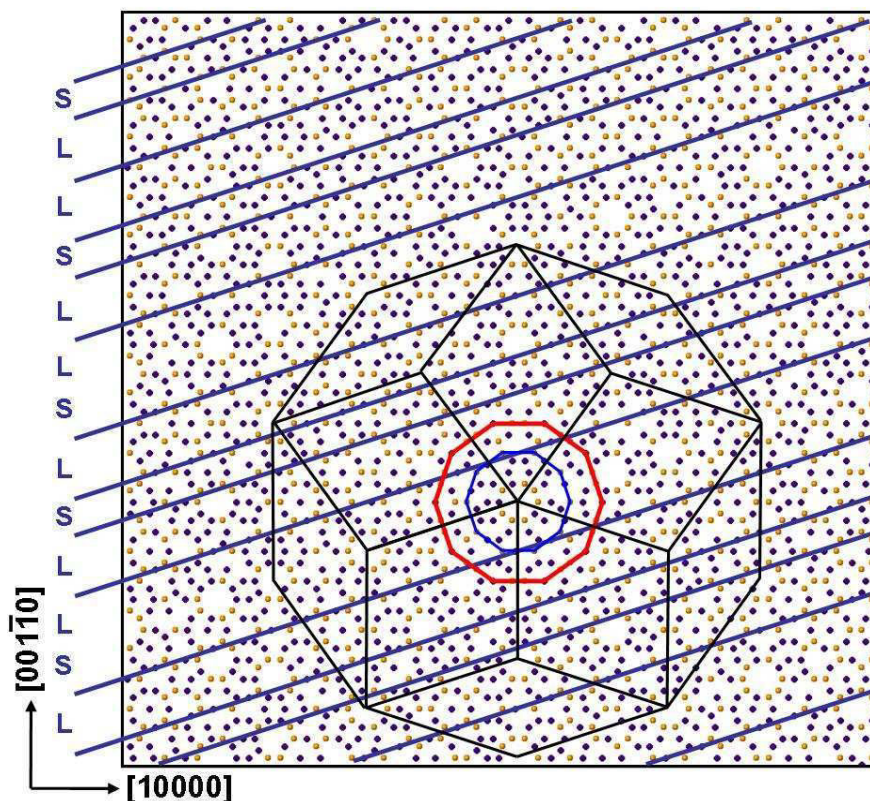
## 2) Structure cristallographique des plans quasicristallins

La structure cristallographique des plans quasipériodiques de la phase décagonale peut être décrite à l'aide d'un pavage de Penrose dont les nœuds sont décorés par des agrégats colonnaires décagonaux de diamètre  $\sim 0,2$  nm. Il existe 2, 4, 6 ou 8 plans différents, dont l'empilement selon l'axe 10 donne lieu à une périodicité de 0,4 ; 0,8 ; 1,2 ou 1,6 nm [7].

Dans le système Al-Cu-Co, on trouve principalement deux groupes de symétrie : le groupe centrosymétrique  $P10_5/mmc$  et le groupe non centrosymétrique  $P\bar{1}0m2$ . Ce dernier groupe n'est observé que rarement car il correspond à un domaine de composition peu étudié. La différence avec le premier réside dans l'absence de symétrie d'inversion entre deux plans quasicristallins successifs [24].

L'échantillon que nous avons étudié possède un groupe d'espace  $P10_5/mmc$ , tout comme le modèle structural proposé par Steurer *et al.* [6]. La Figure 3 montre une section de ce modèle, orientée normalement à l'axe  $[00001]$ . Cette figure est formée de la superposition de deux plans de symétrie 5, tournés de  $36^\circ$  l'un par rapport à l'autre, et séparés par 0,2 nm. L'axe de rotation  $10_5$  liant ces deux plans permet d'obtenir une symétrie globale d'ordre 10. La période de cette phase est de 0,41 nm.

Des lignes de forte densité atomique sont repérées par les traits (bleus) sur la Figure 3. Elles correspondent à des plans normaux à une direction du type  $[10000]$  et ont été identifiées comme les plans responsables des réflexions de Bragg les plus intenses en diffraction [25]. Elles sont séparées par des distances suivant une séquence de Fibonacci, construite à partir de deux distances de base L et S (avec  $L = \tau S$ ). Il apparaît également que ces lignes contiennent la distance entre plus proches voisins la plus faible. On peut donc supposer que l'énergie de surface de ces plans est plus faible que celle d'autres terminaisons moins denses de la structure. Cette hypothèse est confirmée expérimentalement par la morphologie des monocristaux de la phase décagonale qui montrent une relative stabilité des facettes de type  $\{10000\}$ , sélectionnées de manière exclusive lors de la croissance (voir paragraphe A-1)).



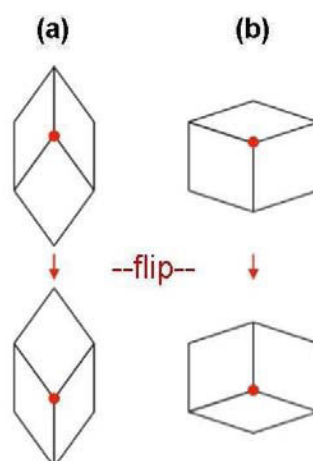
**Figure 3.** Coupe du modèle structural de la phase  $d$ -Al-Cu-Co montrant le cluster décagonal de base décorant un pavage de Penrose. Ce pavage est construit à l'aide de deux rhomboèdres d'arêtes égales, caractérisés par des angles de  $36^\circ$  et  $72^\circ$ . Les lignes inclinées de  $18^\circ$  par rapport à l'horizontale montre des lignes atomiques de forte densité, séparées par des espaces définissant une suite Fibonacci.

Un pavage de Penrose est superposé à la Figure 3. Les agrégats colonnaires de diamètre 0,2 nm sont identifiés au nœud du pavage. Un de ces clusters est représenté par le grand décagone (rouge) sur la figure. Les plans délimités par les lignes (bleues) coupent le cluster dans un nombre limité de positions, définissant alors deux nouveaux sous-ensembles de plus petite taille, de diamètre respectif L+S et S. Dans le cluster de base (cluster dit de Gummelt [26, 27]) de diamètre L+L+S (~0,2 nm) matérialisé sur la figure par le grand décagone (rouge), on dessine un sous-cluster de diamètre L+S (en bleu). La séquence d'apparition des lignes denses est donc fortement corrélée au positionnement des clusters, alignés à 18° par rapport à l'horizontale.

En résumé, dans le groupe d'espace  $P10_3/mmc$ , et pour une phase décagonale parfaite, le pavage des plans (00001) est un pavage de Penrose de type rhomboédrique. Ce pavage, dessiné en noir sur la Figure 3, est formé de deux rhomboèdres de base, caractérisés par des angles de 36 et 72° et dont les sommets sont occupés par un cluster de Gummelt.

La description des phases décagonales à partir d'un pavage de Penrose de type rhomboédrique représente une structure idéale sans défauts. En réalité, les phases *d*-Al-Cu-Co possèdent à température ambiante une certaine densité de défauts pouvant contribuer à leur stabilité par le terme d'entropie de l'énergie libre. Ces défauts caractéristiques des quasicristaux sont appelés phasons.

Dans le pavage de Penrose de type rhomboédrique (et de manière similaire dans le pavage pentagonal), deux types de phason peuvent apparaître et il donne naissance à un défaut d'empilement le long des axes de la famille  $\langle 001\bar{1}0 \rangle$ . Ils sont alors représentés par le saut d'un sommet (donc d'un cluster) à l'intérieur d'un hexagone déformé composé de deux rhomboèdres aigus et d'un rhomboèdre obtus (Figure 4a) ou de deux rhomboèdres obtus et d'un rhomboèdre aigu (Figure 4b).



**Figure 4.** Saut de phason à l'intérieur d'un hexagone déformé composé de deux rhomboèdres aigus et d'un rhomboèdre obtus (a) ou de deux rhomboèdres obtus et d'un rhomboèdre aigu (b). D'après [28].



De manière équivalente, ils sont décrits, dans le formalisme de la méthode de coupe et projection, comme une corrugation du plan de coupe (plusieurs positions de l'espace 3D énergétiquement équivalentes). Cette corrugation entraîne la création de nouvelles intersections du plan de coupe avec des surfaces atomiques ; ces nouvelles positions atomiques sont alors projetées dans l'espace réel. La barrière énergétique pour générer de telles fluctuations est très faible, et une élévation de température peut donc être à l'origine de la création des défauts de phase. Dans l'espace réel, le déplacement atomique correspond à environ une demi-distance interatomique [28].

### 3) Modèles de structure, ordre chimique et bande de valence

Deux approches ont été mises en œuvre pour élaborer des modèles structuraux de la phase décagonale Al-Cu-Co. La première consiste à utiliser des données expérimentales de diffraction, de microscopie électronique, ou de microscopie à effet tunnel et de traiter ces données dans un formalisme mathématique en 5 dimensions. Par exemple Steurer *et al.* [6] ont réalisé une analyse de Patterson des pics de diffraction intenses recueillis par diffraction des rayons X. La structure dans cet hyperspace est alors décrite par un objet périodique décoré par des surfaces atomiques. Elle est ensuite projetée dans l'espace réel 3D grâce à la méthode de coupe et projection. En faisant ce type d'analyse, on obtient, par essence, un modèle de structure quasicristalline sans défaut. La deuxième approche, basée sur des calculs *ab initio*, permet d'affiner les modèles issus des expériences, en cherchant à minimiser l'énergie totale du système. Ces simulations nécessitent une part non-négligeable d'hypothèses, par exemple en ce qui concerne l'ordre chimique et notamment la position des atomes de métaux de transition. Cette dernière donnée d'entrée n'est toujours pas disponible pour les calculs. Elle nécessiterait l'utilisation de la diffraction de neutrons qui est la technique expérimentale la plus simple à mettre en œuvre pour discerner le Cu du Co. Néanmoins la coordinence de ces atomes peut être déterminée de manière indirecte à partir de l'analyse conjointe de la bande de valence et de la densité d'états électronique calculée de l'alliage Al-Cu-Co.

Il n'existe qu'un modèle pour la phase décagonale du groupe  $P\bar{1}0m2$ . Cette structure a été résolue à partir d'expériences de microscopie électronique en transmission résolue en Z par Taniguchi *et al.* [24]. L'analyse des images à très fort grandissement a conduit à décrire des clusters de symétrie 5 de 0,2 nm de diamètre, décorant les sommets d'un pavage de Penrose de type pentagonal. Le pavage pentagonal est équivalent au pavage rhomboédrique mais il nécessite l'utilisation de 4 polygones : un pentagone, un losange, un bateau et une étoile. Des règles simples permettent de réaliser la conversion vers le pavage rhomboédrique, qui lui est formé uniquement de deux entités géométriques.

Le pavage ne pouvant pas être superposé parfaitement sur les images expérimentales, des défauts ont été introduits, matérialisés dans le pavage pentagonal par l'adjonction de rhomboèdres. Les auteurs ont montré que 90% des positions occupées par les clusters pouvaient être attribuées au pavage pentagonal parfait et donc que la phase présentait un désordre modéré.

A la différence de l'autre groupe d'espace, il n'existe pas d'inversion entre les plans d'ordre 10. De ce fait, tous les clusters (de symétrie 5) sont orientés de la même façon d'un plan à l'autre. Les auteurs dénombrent tout de même quelques clusters dans une orientation différente, montrant que la structure contient une concentration de défauts non-négligeable. De plus, ils soulèvent la présence de désordre chimique au centre des clusters, où des atomes d'Al sont substitués par des atomes de métal de transition. Malheureusement, malgré la résolution en Z, il est impossible de distinguer le Co ( $Z=27$ ) du Cu ( $Z=29$ ), à cause de leur nombre de charge trop proches. Ces défauts sont responsables de la rupture de la symétrie d'ordre 5, qui, par conséquent, est abaissée à l'ordre 10.

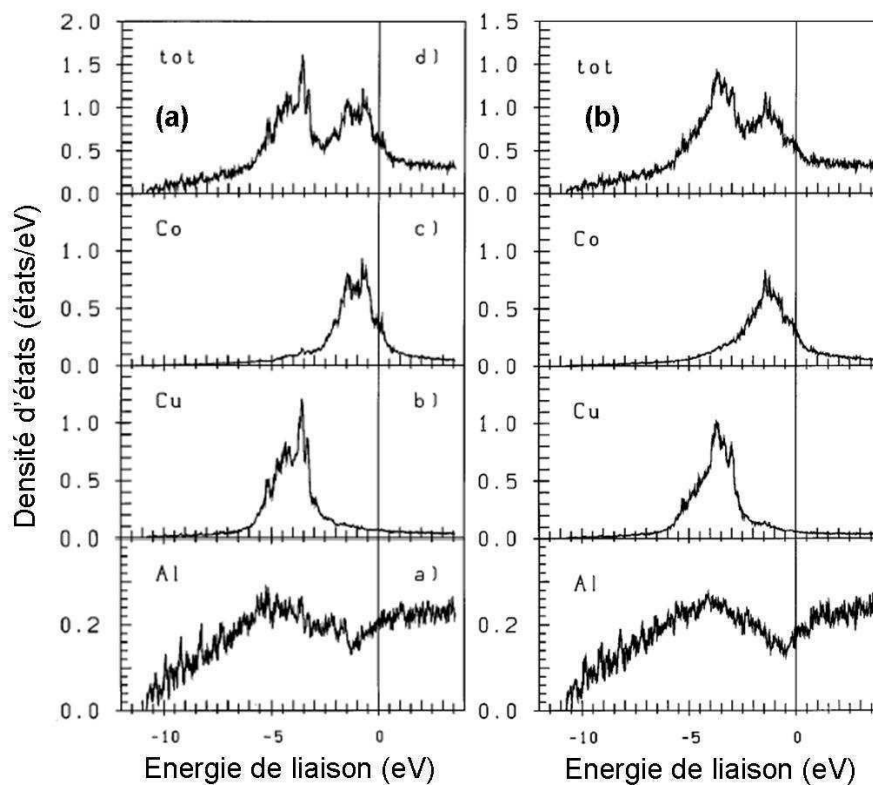
Pour la phase décagonale appartenant au groupe d'espace  $P10_5/mmc$ , il existe deux modèles de référence. Le premier (celui qui sera utilisé pour cette étude) a été déterminé par Steurer *et al.* [6]. La structure a été décrite par un pavage de Penrose rhomboédrique décoré par des clusters de 0,2 nm. La périodicité est de 0,41 nm le long de l'axe 10 (voir paragraphe 2)). Le second modèle développé par Burkov *et al.* [29] propose d'affiner la description de la structure grâce à un pavage plus complexe, en autorisant le recouvrement entre clusters. Ce type de pavage 'binaire' comprend des algorithmes plus élaborés pour la couverture des plans et peut être assimilé à l'utilisation simultanée de deux pavages de Penrose rhomboédriques.

Il existe de nombreuses variantes autour de ces deux modèles [30, 29, 31, 32, 10, 33, 34, 6, 24, 35], chacune résultant de compositions hypothétiques ou déterminée à partir de résultats expérimentaux de microscopie électronique, de diffraction X, ou encore de microscopie à effet tunnel. Le modèle le plus élaboré d'entre eux propose un traitement particulier de l'ordre chimique local qui serait à l'origine de la stabilisation de la phase [32].

Cet ordre chimique a une influence importante sur la structure électronique de la phase *d*-Al-Cu-Co, et donc sur sa stabilité *via* le terme de bande de l'énergie interne. La plupart des auteurs conclut à l'existence d'un pseudogap au niveau de Fermi, représentant un argument fort en faveur d'une stabilisation électronique par un mécanisme de Hume-Rothery. D'autres articles, plus anciens, semblaient les contredire [36]. La présence d'un pseudogap au niveau de Fermi a cependant été confirmé expérimentalement par spectroscopie d'émission X [37] ou indirectement par des mesures de propriétés de transport [38-40]. Des calculs de structure électronique à partir de phases approximantes hypothétiques ont conduit à la même conclusion [41]. Finalement, un article publié plus tard a montré qu'un pseudogap apparaissait ou non selon le modèle structural utilisé pour le calcul de densité d'états électroniques (DOS pour *density of states* en anglais) [40]. Plus précisément, le pseudogap est toujours présent dans la DOS partielle Al p mais il disparaît

dans la DOS totale, en raison de la présence des états d du Co situés à proximité du niveau de Fermi. La différence entre les deux cas provient de l'ordre chimique local : le pic des états d du Co se rapproche du niveau de Fermi avec la réduction des interactions TM-TM et devient plus large quand le nombre de premiers voisins Co-Co et Cu-Co augmente au détriment des voisins Cu-Cu [30, 40]. Cette dernière configuration chimique qui place les atomes de Cu au centre des clusters et modifie ainsi la coordinence du Cu, a été introduite dans le second model de Burkov [31], et semble être la plus cohérente avec les résultats expérimentaux [40]. On peut citer également des mesures de chaleur spécifique réalisées sur plusieurs échantillons Al-Cu-Co dans la gamme de composition stable de la phase décagonale par Fan *et al.*. Ils ont aussi conclu que l'existence du pseudogap était intimement corrélée à la coordination des atomes décorant la structure [39].

La Figure 5 présente des densités d'états totale et partielles [40] calculées pour deux modèles réalistes de la phase *d*-Al-Cu-Co.



**Figure 5.** Densités d'états électroniques totale et partielles de la phase *d*-Al-Cu-Co, calculée à partir du modèle de Burkov [31, 29] incluant l'ordre chimique local. Figure tirée de [40].

Il apparaît clairement sur la Figure 5, que la principale contribution au niveau de Fermi provient de la contribution des états Co d. Le maximum de densité des états d du Co est situé à -0,7 eV en dessous du niveau de Fermi (voir DOS partielle du Co sur la Figure 5a) alors que dans le même modèle de structure mais avec davantage de voisins Cu-Cu, le pic se décale à -1,4 eV (Figure 5b).

La DOS partielle du Cu d étant située relativement loin du niveau de Fermi, on peut considérer sa contribution à la DOS totale à  $E_F$  comme négligeable par rapport à l'Al p et au Co d. Enfin, un pseudogap est visible à environ -0,15 eV dans la DOS partielle de l'Al p mais ce minimum local est recouvert pas la présence d'un maximum local du Co d à la même énergie.

#### 4) Propriétés des phases décagonales

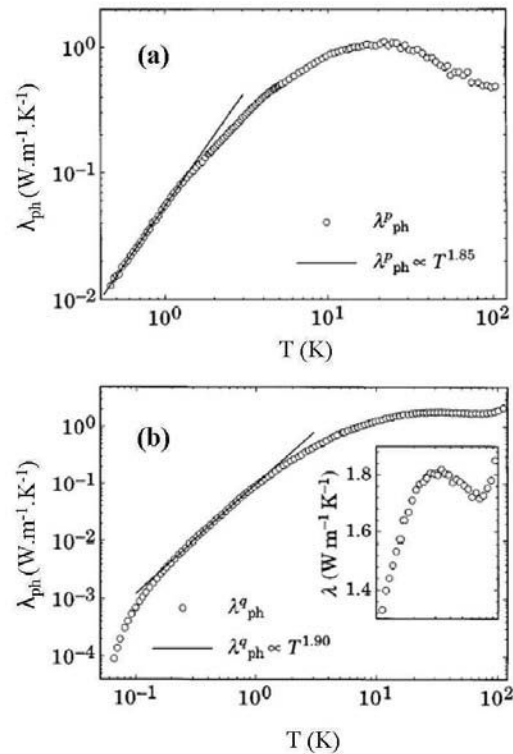
La possibilité de réaliser des expériences sur un même échantillon possédant à la fois une direction périodique et des plans quasipériodiques permet d'obtenir des informations sur l'influence de l'apériodicité sur les propriétés physiques. On donne ici quelques exemples de propriétés de transport et de frottement.

##### ***La conductivité***

La conductivité thermique d'un métal s'écrit comme la somme de deux termes  $\lambda = \lambda_{el} + \lambda_{ph}$ , où  $\lambda_{el}$  et  $\lambda_{ph}$  représentent les contributions des électrons et du réseau.

Edagawa *et al.* ont mesuré la conductivité thermique d'un échantillon de phase *d*-Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Co<sub>15</sub> le long d'une direction périodique et dans un plan quasipériodique [38]. Les résultats de l'étude montre une forte anisotropie de la conductivité en fonction de la direction. Nous montrons sur la Figure 6, la contribution des vibrations de réseau à la conductivité thermique en fonction de la température. Cette contribution a été déterminée à partir de la conductivité thermique totale, en soustrayant le terme électronique. Celui-ci a été calculé en utilisant la loi de Wiedemann-Franz, à partir de mesures de conductivité électrique réalisées sur le même échantillon.

Hormis les différences entre les variations observées sur chacun des deux axes, la conclusion la plus marquante est qu'une très forte anisotropie est observée entre les deux directions. Pour cette phase décagonale de courte période (0,41 nm), la conductivité thermique dans la direction quasipériodique est 100 fois inférieure à celle mesurée dans la direction périodique.



**Figure 6.** Conductivité thermique de phonons sur un échantillon *d*-Al-Cu-Co, le long de l'axe périodique (a) et dans un plan quasipériodique (b) présentée avec une double échelle logarithmique. Les droites sont des régressions du type  $T^a$  pour les points expérimentaux pris entre 0,45 et 1,2 K (a) et entre 0,2 et 0,8 K (b). Adaptée de [38].

Krajci *et al.* [40] ont calculé les variations de diffusivité électronique en fonction de l'énergie, à partir des modèles de Burkov cités dans le paragraphe A-3). La conductivité électrique ( $\sigma$ ) est reliée à la diffusivité électronique. Ils montrent que la conductivité est 20 à 150 fois plus faible dans les directions quasipériodiques. D'autres auteurs confirment expérimentalement ce résultat mais avec un rapport plus proche de 5 [41].

La forte anisotropie rapportée par ces auteurs peut s'expliquer à partir de la structure de bande d'alliages approximants de la phase décagonale. Cette structure est elle-même anisotrope et présente dans les directions (pseudo-)quasipériodiques, des bandes non dispersives, à l'inverse de la direction périodique qui montre une forte dispersion [40]. Il en résulte que beaucoup de petits gaps sont présents dans les directions pseudo-quasipériodiques, avec un gap relativement large au niveau de Fermi. Par contre, la structure de bande dans la direction périodique ne présente pas de gap dès lors que l'on s'éloigne du centre de la zone de Brillouin. Comme les propriétés de transport dépendent de la structure électronique proche du niveau de Fermi, on relie l'existence des gaps à la faible conductivité électrique calculée et observée [40-44] le long des directions quasipériodiques [40].

## *Le frottement*

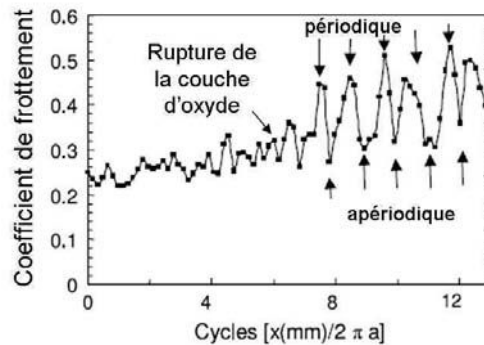
Une surface perpendiculaire à l'axe d'ordre 2 d'une phase décagonale contient nécessairement une direction périodique et une direction quasipériodique. Park *et al.* ont utilisé cette propriété pour mettre en évidence une anisotropie de la force de frottement le long de ces deux directions à la surface d'un échantillon de phase décagonale *d*-Al-Ni-Co. Les expériences ont été menées en utilisant la microscopie à force atomique en mode friction dans une enceinte ultravide. Ce dispositif permet de déterminer la force tangentielle en fonction de la force normale appliquée et de l'angle de balayage, tout en imageant la surface à l'échelle atomique. Il est nécessaire dans ce genre d'expérience de s'affranchir des forces d'adhésion entre la pointe et la surface. Bien que l'adhésion entre la pointe et une surface quasicristalline soit inférieure à celle habituellement mesurée sur des surfaces métalliques, cette force contribue à la force normale et provoque des déformations plastiques et de l'usure. Pour s'affranchir de l'adhésion, la pointe ou l'échantillon a été passivée, d'abord avec de l'oxygène [45] puis en adsorbant des molécules organiques [46, 2, 3]. Dans le premier cas, l'adhésion encore trop importante n'a pas permis de se placer en régime de déformation élastique pur. Le meilleur résultat a été obtenu en passivant la pointe avec une molécule organique [2, 3].

Quand l'adhésion devient négligeable et qu'on se trouve dans le régime élastique, il est possible de modéliser le comportement du frottement. Deux modèles sont principalement utilisés selon la dureté et l'adhésion du matériau considéré [47, 48].

Le coefficient de frottement déterminé de cette manière dans la direction apériodique est 8 fois plus faible que dans la direction périodique [2]. Parmi les mécanismes pouvant expliquer cette anisotropie, l'hypothèse la plus probable est que l'énergie soit moins bien dissipée à l'interface dans la direction quasipériodique que dans la direction périodique. La création de paires électron-trou, et plus encore l'excitation des phonons (majoritaire), est fortement diminuée par l'existence de gaps dans la DOS de phonons [4]. Moins de canaux de dissipation de l'énergie conduisent à un travail de frottement plus faible.

Ce dernier argument semble tout de même être en contradiction avec le modèle de Kalugin *et al.* [49] qui prévoit le transfert de quantité de mouvement dans une infinité de modes de vibrations dans les directions quasipériodiques. C'est d'ailleurs le modèle avancé pour expliquer les différences de comportement de la conductivité thermique avec la température. Cette apparente contradiction pourrait être résolue par des expériences de dynamique moléculaire dont la mise en œuvre reste toutefois un challenge dans le cas de matériaux aussi complexes que les quasicristaux.

Pour vérifier que l'anisotropie du coefficient de frottement est toujours présente dans des conditions plus proches de la réalité, des expériences de frottement de type pion-disque ont été réalisées en vide poussé sur un échantillon *d*-Al-Ni-Co oxydé. La Figure 7 a été adaptée de cet article [50].



**Figure 7.** Anisotropie de frottement sur la surface d'ordre 2 d'un échantillon de phase décagonale Al-Ni-Co oxydé. Les expériences, de type pion-disque, ont été menées sous un vide poussé. Adaptée de [50]

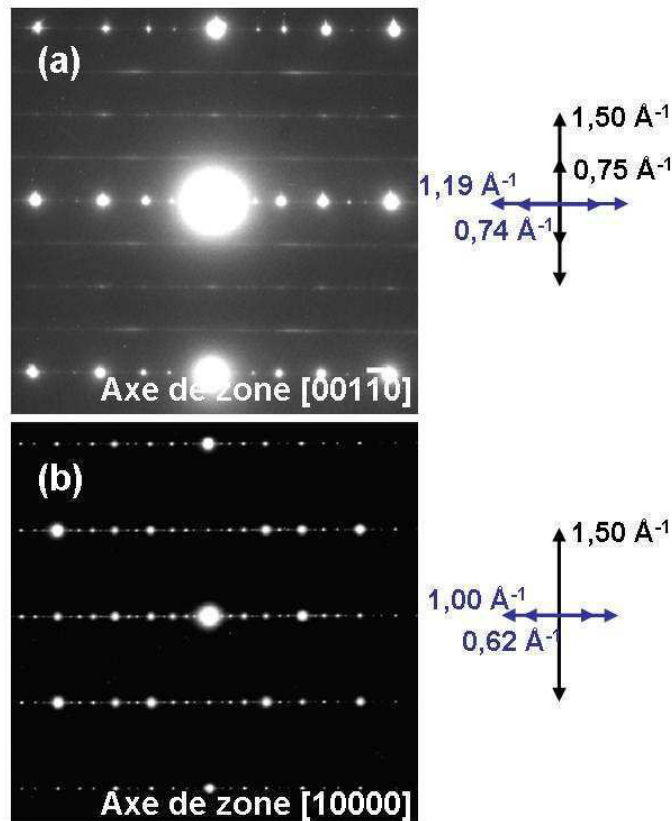
Après la rupture de la couche d'oxyde, le pion rencontre alternativement les directions périodique et apériodique. L'oscillation du coefficient de frottement illustre l'anisotropie des propriétés de frottement le long de ces deux directions. Les auteurs notent également que l'anisotropie disparaît dès lors que les déformations déstructurent la surface. Ceci indique que l'anisotropie de frottement est très probablement intrinsèque à la structure cristallographique des plans quasicristallins [50, 4].

## II-B Détermination structurale de la surface [10000] de la phase d-Al-Cu-Co

### 1) Détails expérimentaux

L'étude porte sur la surface d'ordre 2 de deux échantillons de composition  $Al_{63,2}Co_{19,5}Cu_{17,3}$  obtenus par solidification lente à partir du liquide ternaire. Les échantillons ont été produits par M.C. de Weerd et R. A. Ribeiro, selon la méthode décrite dans [5]. Ils ont une morphologie de prisme décagonal telle que défini au paragraphe A-1), avec 10 facettes perpendiculaires aux directions  $\langle 10000 \rangle$ . L'une de ces facettes est donc polie jusqu'au  $\frac{1}{4}$  de micron. Son orientation est ensuite contrôlée par diffraction de Laue en retour. Brièvement, cette méthode consiste à éclairer la surface avec un rayonnement X polychromatique (ici de 0,36 à 2 Å) et à ajuster l'orientation du cristal selon une direction donnée à l'aide d'un goniomètre. Le fait d'avoir toutes les longueurs d'onde en même temps permet d'obtenir toutes les réflexions de Bragg simultanément, ce qui facilite le travail d'orientation.

Les clichés de diffraction à sélection d'aire de l'échantillon A1 sont présentés sur la Figure 8.



**Figure 8.** Clichés de diffraction à sélection d'aire obtenue par Ribeiro *et al.* [5] sur un échantillon *d*-Al-Cu-Co similaire à A1 et N1. Deux clichés dont les axes de zone appartiennent aux familles de directions  $\langle 001-10 \rangle$  et  $\langle 10000 \rangle$  sont présentés en (a) et (b) respectivement. A droite, des mesures de distances sont reportées pour montrer la périodicité (verticalement) et la quasipériodicité (horizontalement).

On note que la périodicité dans une des deux directions est doublée par rapport au modèle utilisé pour étudier la structure. Ceci semble indiquer que la périodicité de base de la phase examinée est de 0,84 nm. La mauvaise résolution et la faible intensité des taches de diffraction correspondant à cette distance suggèrent tout de même que la périodicité de base de la structure est de 0,42 nm. Donc d'un point de vue géométrique, la périodicité serait de 0,42 nm, alors que du point de vue stricte de la symétrie, nous avons un échantillon avec une superstructure de 0,84 nm.

Les expériences de diffraction d'électrons lents (LEED pour *low energy electron diffraction* en anglais) et de microscopie à effet tunnel (STM pour *scanning tunneling microscopy* en anglais) ont été menées dans deux enceintes ultravide, l'une à Nancy, l'autre à Ames, IA, USA dans le groupe du professeur P. Thiel. Deux séries de résultats sont donc présentées ici, pour deux échantillons ci-après dénommés A1 et N1. Pour obtenir des surfaces propres et ordonnées, les échantillons ont subi des cycles de bombardement ( $\text{Ar}^+$ , 2 keV) et de recuit (entre 973 et 1073 K) sous ultravide.



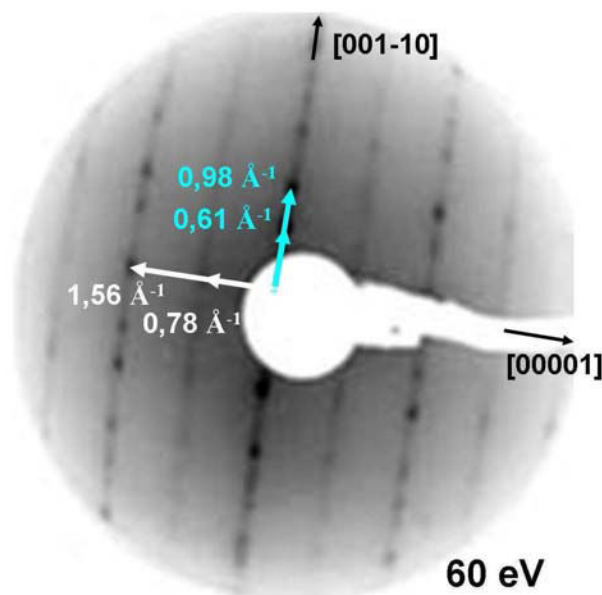
La température a été mesurée à l'aide d'un pyromètre optique (émissivité  $\varepsilon = 0,35$ ). L'émissivité de l'alliage Al-Cu-Co n'est pas connue et on fait l'approximation qu'elle est similaire à celle de la phase icosaédrique *i*-Al-Pd-Mn. L'émissivité de cet alliage a été déterminée de la manière suivante. Deux thermocouples ont été fixés sur la surface d'un échantillon de Ni et sur la surface d'un échantillon icosaédrique *i*-Al-Pd-Mn, chauffés sur le même porte-échantillon et dans des conditions d'ultravide. Après avoir atteint l'équilibre thermique, l'émissivité du pyromètre a été réglée de telle sorte à obtenir la même température pour les deux échantillons [51]. Cette valeur est de 0,35 pour la phase quasicristalline.

Enfin, le réseau réciproque a été calibré pour les mesures de LEED, en prenant un échantillon de Cu(111) comme référence à chaque énergie considérée. Le Cu(111) est obtenu propre (vérifié par XPS) et ordonné (LEED jusqu'à 500 eV) après un ou deux cycles de bombardement-recuit (Ar+, 2keV, 900 K).

## 2) Ordre à grande distance : LEED

Le cliché LEED de la surface propre est montré sur la Figure 9. La direction proche de l'horizontale correspond à l'axe périodique [00001], la direction perpendiculaire est la direction aperiodique [001 $\bar{1}$ 0].

Les taches de diffraction sont un peu allongées dans la direction quasipériodique. Il existe également de l'intensité diffuse entre ces taches, ce qui indique une longueur de cohérence limitée le long de la direction [001 $\bar{1}$ 0]. Cette observation est cohérente avec l'existence de défauts de phase le long de la direction [001 $\bar{1}$ 0] comme expliqué au paragraphe A-2).



**Figure 9.** Cliché LEED de la surface (1000) du quasicristal décagonal d-Al-Cu-Co.

La direction périodique [00001] est caractérisée par des vecteurs  $\vec{k}$  du réseau réciproque dont la norme est un multiple entier  $\pm n \times b$  avec  $b = 7,8 \text{ nm}^{-1}$ . Cette valeur correspond à une périodicité de 0,8 nm. Cependant, on note que les taches situées à  $\pm n \times b$  avec  $n$  pair, sont mieux résolues et de plus forte intensité, indiquant peut-être une périodicité de base de 0,4 nm pour la structure avec une superstructure de 0,8 nm.

Dans la direction quasipériodique [001 $\bar{1}$ 0], la norme des vecteurs du réseau réciproque est définie par  $k = k_0 \cdot (m + n\tau)$ , où  $m$  et  $n$  sont des entiers et  $k_0 = 6,1 \text{ nm}^{-1}$ . Les distances rapportées ici sont les mêmes que celles déterminées sur la même surface d'un échantillon *d*-Al-Ni-Co caractérisée par LEED et par diffraction d'ions He<sup>+</sup> [52]. Une superstructure de périodicité 0,8 nm avait aussi été observée dans ce cas. Elle avait été attribuée à l'alternance de plans corrugués ('*up*' et '*down*') avec des plans atomiquement plats ('*flats*') dans la direction périodique [53]. La corrugation des plans dans les alliages métalliques complexes se traduit par le déplacement d'une partie des atomes le long de la normale au plan initialement plat. Quand des atomes se retrouvent au-dessus du plan moyen, on parle de plan corrugué '*up*'; à l'opposé, quand ils sont au dessous, on parle de plan corrugué '*down*'. Lorsque les plans corrugués alternent avec des plans '*flat*', la périodicité peut être doublée, triplée ou quadruplée par rapport à celle d'une structure dont les plans seraient strictement identiques [7].

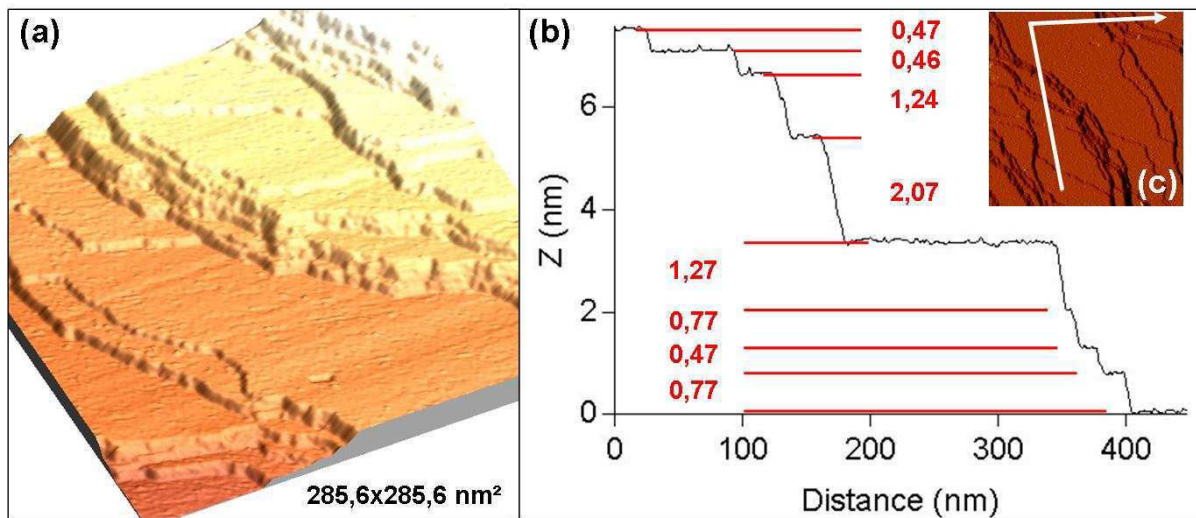
Les clichés LEED ont également été évalués qualitativement en suivant leur évolution en fonction de la température de recuit et du temps de recuit. Trois températures ont été choisies : 973, 1023 et 1073 K, ce qui correspond à 70-80% de la température de fusion. Avec l'augmentation du nombre de cycles à une température donnée, l'intensité du fond continu diminue, il y a de moins en moins d'intensité diffuse autour des taches, et on voit plus de taches dont l'intensité est plus forte et la forme plus ronde. La qualité des clichés augmente également avec l'augmentation de la température. Cependant, l'utilisation d'une température trop élevée (1073 K) conduit à la création de terrasses incomplètes, ne permettant pas d'analyser l'arrangement atomique par STM. Cette morphologie de surface est attribuée à la désorption d'une partie des atomes des plans de surface, à cause de la température. Pour éviter ce phénomène, nous utiliserons dans les expériences décrites ci-dessous, une température maximale de recuit de 1023 K.

En parallèle, nous avons observé la formation de micro- puis de macro-fissures se développant le long de l'axe [001 $\bar{1}$ 0] de l'échantillon A1, après plusieurs mois d'utilisation. Il est difficile de remonter à l'origine de cette dégradation ; cependant, la décomposition de la phase *d*-Al-Cu-Co en phase approximantes est connue à basse température (373 K) [20] et peut être reliée au diagramme de phase proposé par Bogdanovic *et al.* qui montre au moins quatre domaines de coexistence de la phase décagonale avec des phases cristallines [54]. En plus, on rappelle que le domaine de stabilité de la phase décagonale (présentés sur la Figure 1) se déplace avec la

température. Une phase stable à 800° C peut ne pas être stable à température ambiante selon sa composition. Des cycles répétés de recuit autour de 800° C peuvent donc induire une décomposition de l'échantillon.

### 3) Morphologie de surface

La Figure 10 est une représentation en 3D d'une image STM de la surface préparée à 973 K. Cette image a été sélectionnée car elle est typique de la surface propre (10000). Des terrasses atomiquement planes sont séparées par des marches de différentes hauteurs. La taille de ces terrasses est liée à l'histoire thermique de l'échantillon. De manière empirique, on note que des temps de recuit plus longs mènent à la formation de plus grandes terrasses. Par exemple, l'échantillon A1 présente des terrasses plus grandes que N1, en relation avec des temps de recuit trois fois supérieurs en moyenne.



**Figure 10.** Représentation 3D d'une image STM de la surface propre (10000) du quasicristal décagonal  $d$ -Al-Cu-Co (a) accompagnée d'un profil de ligne (b) le long du chemin représenté par la flèche montrée dans l'insert (c).

Le profil de la Figure 10b a été obtenu le long du chemin représenté par la flèche dessinée dans l'insert (c). Les hauteurs de marche mesurées à partir de ce profil correspondent aux hauteurs les plus fréquemment observées sur la surface propre : 0,47 ; 0,77 ; 1,24 et 2,07 nm ( $\pm 0,05$ ). On observe également des hauteurs de marche plus faibles comme 0,19 et 0,30  $\pm 0,05$  nm et d'autres plus grandes, correspondant au regroupement de plusieurs marches (*step bunching* en anglais). Le rapport entre deux hauteurs de marche successives (0,77 / 0,47 par exemple) est très proche du nombre d'or. On peut donc écrire toutes les hauteurs de marche  $H$  comme la combinaison de deux marches plus petites  $S$  et  $L$ , tel que  $H = mL + nS = (m\tau + n)S$ , avec  $m$  et  $n$  entiers et  $L / S = \tau$ . Il apparaît naturel de définir  $L$  et  $S$  avec les valeurs de  $H$  les plus petites et qui correspondent à

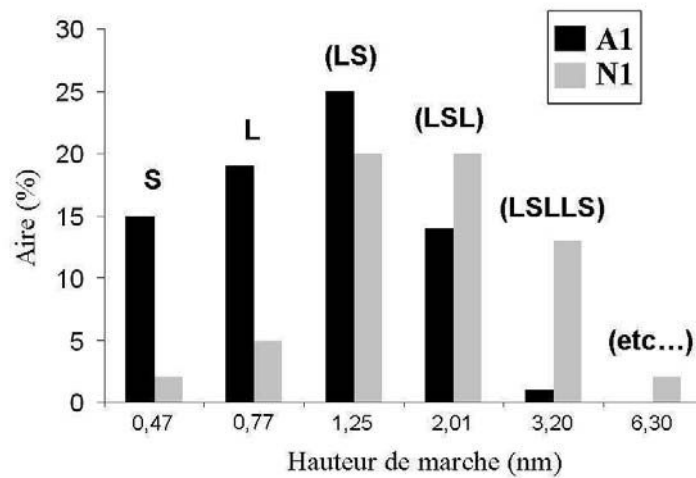
des terrasses larges et fréquemment observées. Avec ces critères, on peut considérer que 0,47 et 0,77 nm sont les hauteurs de marche qui bordent des terrasses plus stables que celles bordées par des hauteurs de 0,19 ou 0,30 nm. On définit donc  $S=0,47$  et  $L=0,77$  nm pour l'intégralité de ce chapitre.

Comme ces distances sont plus grandes que les distances interréticulaires des cristaux simples, elles doivent correspondre à la taille de blocs regroupant plusieurs couches atomiques. Ces blocs de hauteurs  $L$  et  $S$  sont empilés suivant une suite de Fibonacci dans la direction quasipériodique  $[10000]$ , normale à la surface. Le profil de la Figure 10b illustre une telle séquence de hauteurs de marche ; de haut en bas on relève  $L-S-L-(LS)-(LSL)-(SL)-S-S$ , section d'une suite de Fibonacci obtenue à partir des règles de substitution  $S \rightarrow L$  et  $L \rightarrow LS$ . Cependant, dans la séquence on note la présence d'un défaut, étant donné que deux  $S$  consécutifs sont contraires aux règles de substitution. Ce défaut d'empilement pourrait correspondre à des sauts de phase corrélés se traduisant par un déplacement collectif d'atomes et se manifestant macroscopiquement par l'inversion d'un ou de plusieurs blocs de plans dans la direction  $[10000]$ . On observera plus loin la présence d'autres défauts de phase à la surface, dans l'autre direction quasipériodique  $[001\bar{1}0]$ .

Dans les conditions de préparation de surface utilisées ici, les images STM indiquent qu'il existe une sélection de certaines terrasses aux dépens des autres. Par exemple, les terrasses les plus larges sont bordées de terrasses étroites et regroupées en cascade. Cette configuration semble indiquer que la formation de ces petites terrasses n'est pas favorable énergétiquement.

Pour introduire des données statistiques, l'aire des terrasses observées en STM a été accumulée sur un grand nombre d'images et classée en fonction de la hauteur de marche qui les borde (vers le bas). Dans certains cas, des parties d'images ont été ignorées parce que le *step bunching* ne permettait pas de réaliser des mesures correctes. Les deux séries d'images STM correspondant aux deux échantillons A1 et N1 ont été considérées, pour une même température de recuit mais pour des temps de recuit différents. Au total,  $9,0 \mu\text{m}^2$  de la surface de l'échantillon A1 ont été analysés et 74% de cette aire a été quantifiée. Pour N1, seulement 62% d'une surface totale analysée de  $1,3 \mu\text{m}^2$  a été quantifié. Les résultats sont regroupés sur la Figure 11 sous forme d'histogrammes. Ils indiquent une différence importante entre les deux échantillons. Pour l'échantillon A1, les hauteurs de marche  $S$ ,  $L$  et  $(LS)$  sont les plus fréquentes. Les hauteurs de marche sont clairement décalées vers des valeurs plus élevées pour N1, avec un maximum de population pour  $H = (LS)$ ,  $(LSL)$  et  $(LSLLS)$ .

Comme dit précédemment, les deux échantillons ont été recuits à 1023 K mais les recuits de l'échantillon A1 ont été trois fois plus longs. Ce temps de recuit est probablement responsable de la formation de terrasses plus grandes sur l'échantillon A1 par rapport à celles observées sur l'échantillon N1.



**Figure 11.** Distribution des hauteurs de marches mesurées en STM sur deux échantillons recuits à 1023 K, avec des temps de recuit différents. La taille des histogrammes correspond au pourcentage de l'aire des marches bordées par la hauteur de marche correspondante, sur l'aire totale analysée. A1 a été recuit, en moyenne, 3 fois plus longtemps que N1.

Les deux observations qui viennent d'être formulées semblent contradictoires. D'un côté, des temps de recuits plus longs devraient favoriser la stabilisation des terminaisons de surface les plus stables et donc agrandir leur aire. A1 correspondrait alors à la morphologie de surface la plus stable. A l'inverse, le mécanisme de *step bunching* est un moyen pour la surface de favoriser l'apparition des plans les plus stables pour les surfaces d'alliages [55]. Le décalage de la distribution des hauteurs de marche vers des valeurs plus élevées pour l'échantillon N1 semble indiquer que N1 est la morphologie de surface la plus stable, en contradiction avec l'interprétation précédente. D'autres facteurs peuvent être invoqués, comme le degré de désorientation des échantillons par rapport à la normale [10000], l'histoire thermique de l'échantillon, ou encore la différence entre les deux surfaces totales étudiées (1,3 par rapport à 9,0  $\mu\text{m}^2$ ).

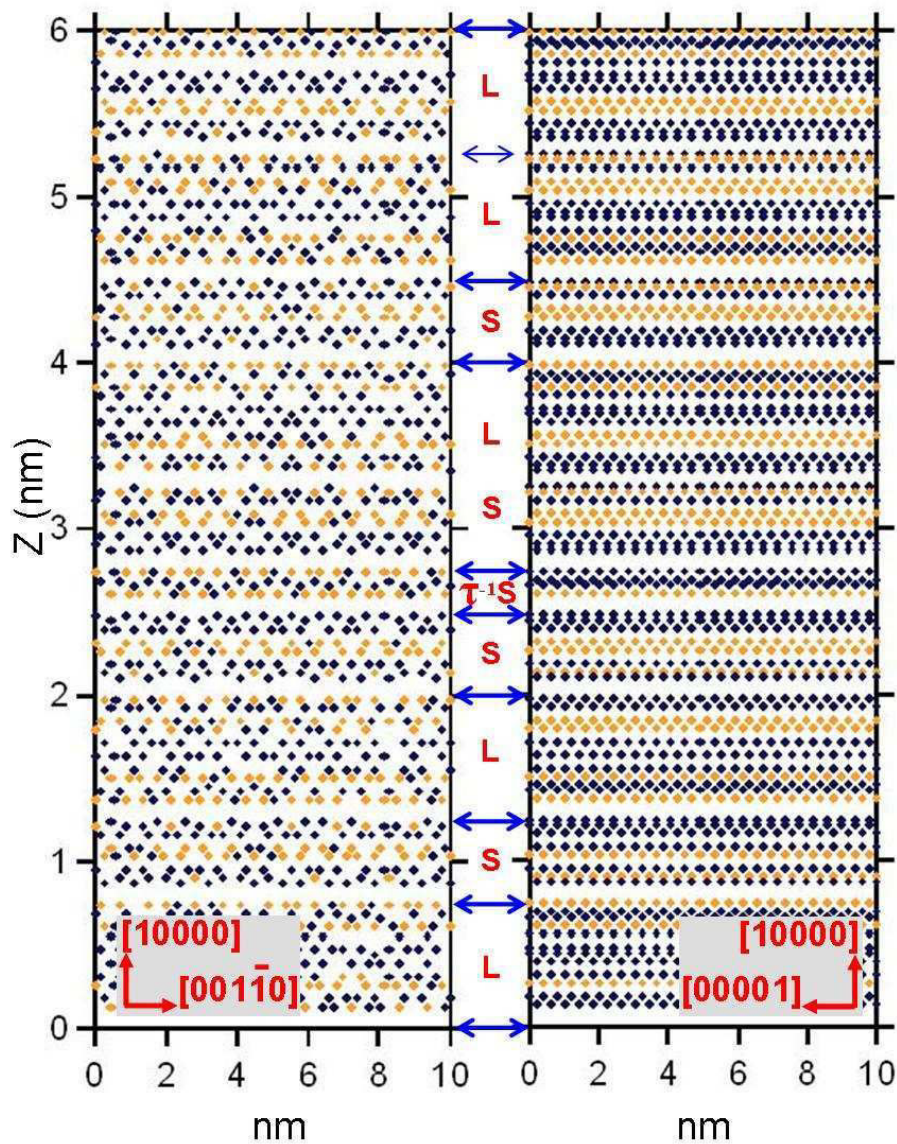
Pour conclure sur les caractéristiques communes aux deux échantillons, on extrait de la Figure 10 et de la Figure 11 que les séquences de hauteurs de marche et les valeurs de hauteurs de marche correspondent bien à l'empilement de blocs de couches atomiques d'épaisseurs  $S=0,47$ ,  $L=0,77$  nm, suivant une séquence de Fibonacci dans la direction quasipériodique [10000].

#### 4) Origine des hauteurs de marche

La Figure 12 est une projection du modèle structural, de dimension  $10 \times 10 \times 6 \text{ nm}^3$ , montrant l'empilement des plans atomiques le long de la direction [10000]. Deux projections sont

présentées sur la figure ; la direction horizontale étant soit la deuxième direction quasipériodique  $[001\bar{1}0]$ , soit la direction périodique  $[00001]$ .

Le long de l'axe vertical, on distingue des couches atomiques dont la densité et la composition chimique varie avec Z. Les atomes d'Al sont représentés en contraste foncé (bleu) sur la figure et les atomes de métaux de transition (TM) en clair (orange).



**Figure 12.** Projection du modèle de structure présentée le long de l'axe vertical  $[10000]$  en fonction de l'axe quasipériodique  $[001\bar{1}0]$  ou de l'axe périodique  $[00001]$ . Modèle de dimension initiale  $10 \times 10 \times 6 \text{ nm}^3$ . Les flèches épaisses montrent la position de vides d'épaisseur  $0,13 \text{ nm}$  et les flèches plus fines correspondent à des zone de vide de  $0,10 \text{ nm}$ .

Des zones de vide ou *gaps* en anglais, sont repérées par les flèches (bleues) au centre de la figure. Ces *gaps* ont une épaisseur de 0,10 et 0,13 nm. Ils définissent des blocs de plans ayant une épaisseur de  $S=0,47$  et  $L=0,77$  nm, c'est-à-dire des valeurs très proches des hauteurs de marche mesurées par STM. Quelques épaisseurs de bloc différentes apparaissent également comme 0,29 nm ( $\tau^{-1}S$ ) ou des combinaisons de type  $H = mL+nS$ .

La correspondance entre les épaisseurs de bloc et les hauteurs de marche expérimentales suggère que les terrasses de la surface (10000) se forment -du fait de l'existence de ces larges zones de densité atomique nulle- à la surface des blocs. D'autres systèmes ont d'ailleurs montré un comportement similaire, comme les phases icosaédriques Al-Pd-Mn et Al-Cu-Fe [56-60]. Dans ces systèmes, les hauteurs de marche et la séquence de hauteurs de marche ont pu être expliquées par l'apparition de deux types de *gaps* séparant des blocs de plans atomiques empilés quasipériodiquement le long de l'axe d'ordre 5. La formation des terminaisons de surface a donc été interprétée comme étant due à une plus grande stabilité des plans bordés par ces *gaps* et parce que leur composition chimique riche en Al et leur densité atomique élevée favorisent l'abaissement de l'énergie de surface du système. Les mêmes conclusions ont été formulées à partir de l'étude de la surface (10000) du quasicristal *d*-Al-Ni-Co [1], en accord avec le fait que les phases *d*-Al-Ni-Co et *d*-Al-Cu-Co sont isostructurales. Sur la Figure 3, les lignes denses bordent des *gaps* séparant des blocs de plans d'épaisseur S, L ou H, empilés suivant une suite de Fibonacci. Dans le paragraphe A-2), la taille des blocs a été corrélée à l'alignement des clusters décagonaux perpendiculairement à l'axe [10000] et à la coupe de ces agrégats à des positions spécifiques. Il existe donc un lien entre les plans sélectionnés en surface et la structure en agrégats.

Une analyse similaire a été réalisée en utilisant le modèle de Taniguchi *et al.* [24], orienté dans la direction [10000]. On trouve des plans de densité moyenne égale à  $15 \text{ at.nm}^{-2}$  et dont la composition oscille entre 45 et 75% d'aluminium. Ces plans sont bordés par des zones de densité nulle d'épaisseur variant de 0,08 à 0,12 nm, séparant des blocs de plans dont l'épaisseur est comprise entre 0,29 et 0,97 nm. Dans la direction  $[001\bar{1}0]$ , des blocs de plans d'épaisseur 0,26 à 1,74 nm sont également empilés quasipériodiquement et séparés par des zones de vide d'épaisseur 0,10 et 0,13 nm. Les terminaisons (d'épaisseur 0,10 nm) générées à la surface de ces blocs ont une composition allant de 16 à 95% d'aluminium et présentent une densité moyenne relativement faible de  $7 \text{ at.nm}^{-2}$ . Elles sont donc beaucoup moins denses que les terminaisons potentielles de la surface stable (10000).

Ce modèle a été écarté de notre étude car les clichés de diffraction électronique (LEED et SADP) ainsi que les mesures sur les images STM ont montré des différences rédhibitoires. La coïncidence de nos résultats expérimentaux avec le modèle du groupe d'espace  $P10_5/mmc$  nous a conforté dans ce choix.

Nous allons maintenant examiner la structure fine des plans {10000} coupant les clusters aux positions spécifiques repérées sur la Figure 3 et la Figure 12 pour la phase de groupe d'espace  $P10_5/mmc$ , correspondant à notre étude (modèle de Deloudi *et al.*[61] basé sur [6]).

##### 5) Ordre local : comparaison STM/modèle

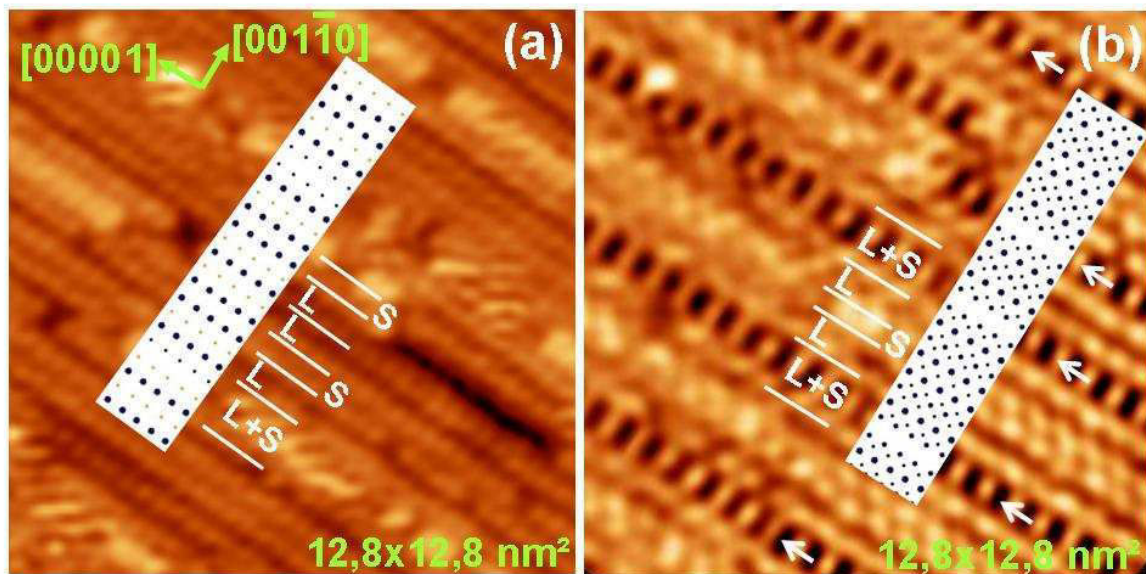
On se propose maintenant de comparer des images STM de haute résolution avec les terminaisons potentielles déterminées à partir du modèle. Ces terminaisons sont choisies comme les surfaces des blocs bordés par les *gaps* définis précédemment. Un échantillon de volume  $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$  est extrait du modèle pour générer toutes les terminaisons possibles. Une 'terminaison' intègre toutes les positions atomiques comprises dans un intervalle  $\Delta Z = 0,11 \text{ nm}$  à partir de la surface d'un bloc. La valeur de  $\Delta Z$  a été fixée à partir de la rugosité de surface des terrasses, mesurée expérimentalement par STM. Cette valeur conduit à une densité atomique de surface de l'ordre  $10 \text{ at.nm}^{-2}$ , correspondant à des valeurs représentatives pour des surfaces compactes de type *cfc*(111).

La projection de ces couches atomiques représente un plan comprenant les deux directions périodique et aperiodique  $[00001]$  et  $[001\bar{1}0]$ . Leur densité moyenne est de  $10,6 \text{ at.nm}^{-2}$  et leur concentration atomique moyenne en Al est de 72%. Plus spécifiquement, certaines de ces terminaisons sont composées d'Al pur, d'autres contiennent ~15% d'atomes de métaux de transition (TM) et d'autres encore contiennent 40-50% de TM.

En utilisant le même modèle, on montre que des *gaps* d'épaisseurs similaires existent également selon l'autre direction aperiodique  $[001\bar{1}0]$ , définissant des blocs de plans d'épaisseurs  $l$  et  $s$  ( $s = 0,25$  et  $l = 0,40 \text{ nm}$ ) empilés suivant une séquence de Fibonacci. Les terminaisons correspondantes ont une densité moyenne de  $8,8 \text{ at.nm}^{-2}$  et une composition atomique moyenne de Al(59)TM(41). Aucune de ces terminaisons ne correspond à des plans purs Al. Les plans de la surface  $[001\bar{1}0]$  sont donc moins denses et contiennent beaucoup plus d'atomes de métaux de transition. L'énergie de l'Al étant environ 2 à 3 fois plus faible que celle du Cu et du Co [62, 63], on s'attend à ce que les surfaces  $\{001\bar{1}0\}$  soient moins stables que les surfaces  $\{10000\}$ . Ceci est en accord avec l'observation de facettes de croissance  $\{10000\}$  sur les monocristaux. C'est également cohérent avec le phénomène de facettage observé sur la surface  $(001\bar{1}0)$  de la phase isostructurale *d*-Al-Ni-Co par Franke *et al.* [28]. Les facettes sont inclinées de  $18^\circ$  par rapport au plan de surface, de façon à exposer des plans  $\{10000\}$  plutôt que des plans  $\{001\bar{1}0\}$ .

Expérimentalement, trois familles de terrasses ont été observées sur la surface (10000) de l'échantillon *d*-Al-Cu-Co. Des images STM de haute résolution sont montrées pour chacune de ces familles. La Figure 13 regroupe deux types de terrasse : le type I en (a) et le type II en (b).





**Figure 13.** Images STM des terminaisons de type I (a) et II (b) de la surface (10000) du quasicristal décagonal *d*-Al-Cu-Co sur lesquelles des morceaux de plans simulés sont disposés. Les distances L et S reportées sur les images correspondent à des mesures expérimentales et indiquent la position des lignes atomiques sur la surface. La périodicité le long des lignes est de 0,4 nm, sauf pour celles repérées par les flèches, pour lesquelles la périodicité est doublée. L'attribution des plans du modèle peut être inversée entre (a) et (b) car il n'y a pas de différence structurale entre les deux. Image (a) obtenue avec ( $I=0,5$  nA,  $U=-1$  V), et (b) avec ( $I=0,44$  nA,  $U=-0,97$  V).

Ces deux types de terrasse ne présentent pas de forte dépendance du contraste avec la polarisation de la pointe STM. Elles sont toutes les deux formées de lignes atomiques périodiques arrangées quasipériodiquement le long de la direction  $[001\bar{1}0]$ . La périodicité selon  $[00001]$  prend l'une des deux valeurs 0,4 ou 0,8 nm selon la rangée atomique considérée. Ces deux valeurs coexistent dans une même terrasse ; la périodicité double est repérée par des flèches sur la Figure 13b. Selon l'autre direction, les distances entre lignes prennent des valeurs proches de S et L ou leur combinaison H, décrivant une suite de Fibonacci.

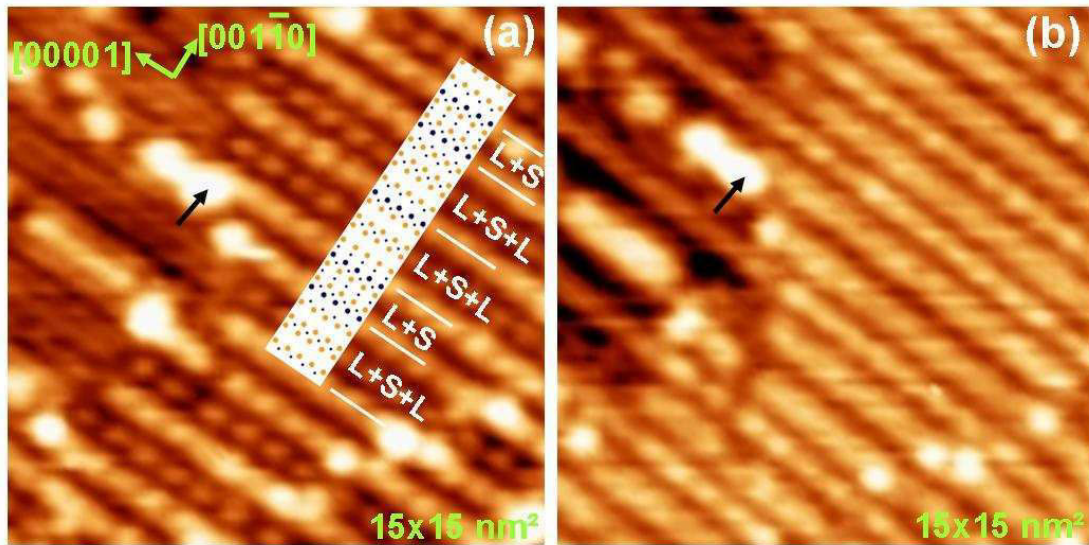
Au-delà de ces caractéristiques maintenant bien établies, on note la présence de défauts à la surface, comme des lacunes qui se manifestent par un contraste sombre sur la Figure 13b, ou des groupes d'adatoms de hauteur  $\sim 0,25$  nm (contraste brillant sur la Figure 13a), qui font probablement partie de la couche atomique supérieure. Le doublement de la périodicité dû à la présence des lacunes n'est jamais observé sur les terrasses de type I.

Les terminaisons possibles extraites du modèle peuvent elles aussi être regroupées en trois catégories. Parmi elles, deux présentent une coïncidence presque parfaite avec l'arrangement atomique des terrasses de type I et II observé par STM. Ces plans de volume sont superposés aux images de la Figure 13. Les atomes d'Al sont représentés en bleu (contraste foncé), ceux de métal de transition en jaune (contraste clair) et la taille des atomes est une fonction décroissante de leur position par rapport à la surface. On remarque que les rangées atomiques de l'extrême surface sont presque exclusivement responsables du contraste sur les images expérimentales. En ne

considérant que ces lignes, la densité atomique de surface serait 60 à 70% plus faible que celle calculée en tenant compte d'une corrugation  $\Delta Z$  de 0,11 nm des terminaisons I et II, ce qui n'est pas réaliste. En tenant compte d'une épaisseur  $\Delta Z=0,11$  nm, les deux types de terrasse I et II sont assez comparables. Leur densité est d'environ  $10 \text{ at.nm}^{-2}$  et leur composition est très riche en Al (85 et 100% d'Al respectivement).

En comparant les images avec les terminaisons de volume, on remarque que les défauts tels que les rangées d'adatoms ou les lignes de périodicité double coïncident avec les zones les moins denses du modèle (lignes atomiques séparées par 1,3 nm). Ces zones de faible densité devraient être défavorables énergétiquement, ce qui pourrait expliquer l'apparition de ces deux réorganisations locales. Il est difficile d'identifier l'une ou l'autre de ces catégories de terminaisons avec les terrasses de type I ou II. En effet, les deux familles extraites du modèle ne présentent pas de différence structurale majeure mais diffèrent seulement du point de vue de la composition ; l'une étant pure aluminium et l'autre contenant 15% de métaux de transition. On peut juste suggérer que la superstructure (de périodicité 0,8 nm) pourrait permettre de réduire la concentration en métal de transition par deux le long des lignes... Et de ce fait attribuer le modèle de la Figure 13a à la Figure 13b. Cette configuration aurait pour but de diminuer l'énergie de surface, en supprimant les atomes ayant l'énergie élémentaire de surface la plus élevée. A l'inverse, les adatoms pourraient avoir le même effet en se liant préférentiellement sur des atomes de TM. Aucune de nos données expérimentales ne peut cependant confirmer ou infirmer ces hypothèses.

La troisième famille de terrasses est illustrée par la Figure 14. A la différence des deux précédentes, les terrasses de type III présentent une forte sensibilité du contraste à la polarisation de la pointe STM. Sur la Figure 14a, les lignes atomiques les plus intenses sont séparées par des distances proches de L+S ( $1,3 \pm 0,1$  nm) et L+S+L ( $2,1 \pm 0,1$  nm). Un profil perpendiculaire à ces lignes atomiques (dans la direction  $[001\bar{1}0]$ ) révèle une séquence de Fibonacci. Par contre, le long des lignes, on mesure une périodicité de 0,8 nm.



**Figure 14.** Image STM des terrasses de type III avec une polarisation négative ( $I=0,5$  nA,  $U=-1,2$  V) (a) ou positive ( $I=0,5$  nA,  $U= +1,2$  V) (b). Un modèle représentatif des plans correspondant bien aux images expérimentales est superposé en (a). Les distances mesurées expérimentalement entre les lignes atomiques, sont repérées par les lignes blanches et les valeurs S et L. Deux flèches noires sont ajoutées comme repère entre les deux images.

Entre deux lignes intenses séparées de  $L+S+L$ , on observe, sur la Figure 14a, des lignes de plus faible contraste situées en moyenne à  $(L+S+L)/2$ . Le contraste de ces lignes augmente très fortement quand la polarisation devient positive, c'est-à-dire quand les états inoccupés de la DOS de l'échantillon sont sondés (Figure 14b). Autrement dit, deux lignes intenses séparées de  $2,10 \pm 0,1$  nm se transforment en trois lignes dont la séparation moyenne est de  $1,05 \pm 0,1$  nm quand on inverse la polarité. Il en découle qu'un profil linéaire le long de  $[001\bar{1}0]$  est constitué, non plus de  $L+S$  et  $L+S+L$ , mais de  $L+S$  ( $1,30 \pm 0,1$  nm) et  $(L+S+L)/2$  ( $1,05 \pm 0,1$  nm). La proximité des deux distances donne une impression de périodicité en polarisation positive, bien que l'arrangement des lignes soit toujours aperiodique.

La dépendance du contraste avec la polarisation suggère que la composition chimique des plans est plus riche en métaux de transition. En comparaison, on rappelle que les type I et II, indépendants de la polarisation, ont été attribuées à des plans très riches en Al. Ceci peut s'expliquer à partir de la structure électronique de la phase  $d$ -Al-Cu-Co décrite au paragraphe A-3). La densité d'états électroniques possède des maxima, provenant de la contribution très importante des états  $d$  des métaux de transition. Notamment, dans la gamme d'énergie sondée par STM (environ  $[-1; +1$  V] autour du niveau de Fermi), les DOS partielles Co  $d$  et Al  $p$  représentent la contribution majoritaire à la DOS totale. Comme les états  $d$  du Co sont en partie inoccupés, il existe des pics de densité au-dessus du niveau de Fermi, ce qui pourrait expliquer le changement de contraste des lignes.

Les images STM ont été comparées à l'ensemble des plans générés à partir du modèle. Un type de plan correspondant aux terrasses de type III est montré sur la Figure 14a. Si la superposition est correcte, les lignes de fort contraste en polarisation négative sont identifiées comme étant soit

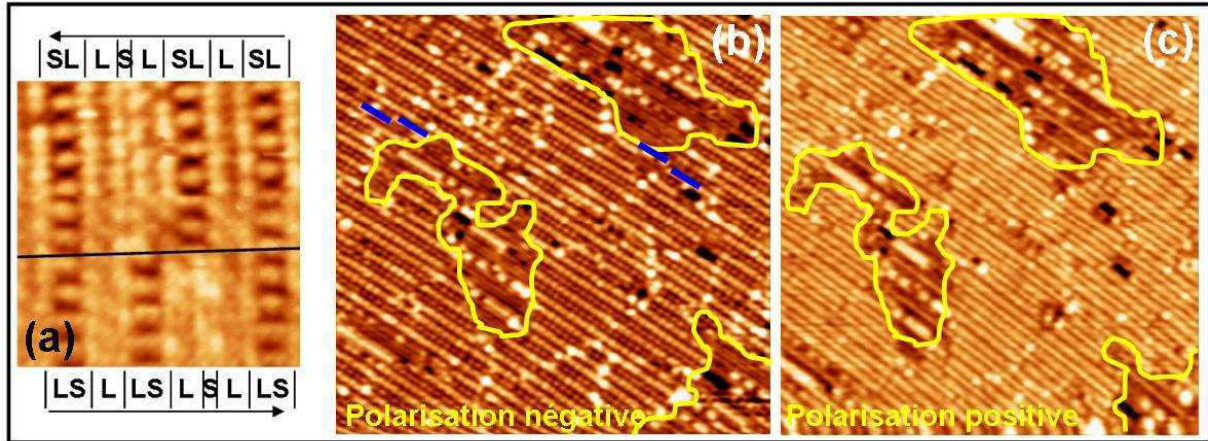
une ligne atomique d'Al pur soit une rangée atomique double avec une composition mixte Al-TM et d'une largeur de 0,3 nm. Les lignes dont l'intensité varie avec la polarisation sont quand à elles exclusivement des rangées doubles de métaux de transition.

Les plans déterminés à partir du modèle ont une densité atomique de  $11 \text{ at.nm}^{-2}$  et une composition atomique de 40-50% de métaux de transition. D'après l'analyse des images STM, ce type de terminaison représente environ 20% de la surface totale, dans les conditions de préparation de surface rapportées au paragraphe 1). Les terrasses de type III sont donc moins fréquemment observées expérimentalement que les terrasses de type I et II, alors même que les terminaisons I, II et III sont en proportions égales dans le modèle. Il s'agit probablement d'un mécanisme de sélection des terminaisons les plus favorables énergétiquement, donc contenant peu de métaux de transition.

Comme pour les terrasses de type II, on observe une périodicité de 0,8 nm qui ne peut pas être expliquée à partir du modèle basé sur une périodicité de 0,4 nm. Cette périodicité est soit d'origine géométrique soit d'ordre chimique. Cockayne *et al.* ont proposé un modèle ternaire pour la phase *d*-Al-Cu-Co, dans lequel les atomes de Co et de Cu alterneraient le long d'une chaîne en zigzag, dans la direction périodique [00001] [32]. Dans ce cas, les variations de DOS locales autour des atomes de Co et de Cu pourraient expliquer cette périodicité de 0,8 nm. Des résultats similaires ont été obtenus par STM sur la surface (10000) d'un échantillon *d*-Al-Ni-Co [64]. Des périodicités doubles et même triples ont été mesurées et attribuées cette fois-ci à une reconstruction géométrique 1D de la surface.

Ces explications ne sont pas compatibles avec les clichés de LEED et de SADP qui montrent eux aussi une périodicité double pour la surface (10000); alors même que ces techniques de diffraction ne sont pas sensibles à la différence de facteurs de forme entre le Cu et le Co. Ils montrent que la périodicité de 0,8 nm est la périodicité de base des échantillons A1 et N1. En revanche, la périodicité de 0,4 nm observée sur les terrasses de type I est un argument contraire à ce qui vient d'être dit. Pour trancher, un autre modèle résolvant la position des atomes de Cu et de Co est nécessaire. Ce modèle ne pourra être élaboré qu'à partir d'expériences de diffraction de neutrons, seule technique pouvant différencier les deux métaux de transition.

## 6) Ordre local : défauts de phason



**Figure 15.** Défauts de phason dans la direction quasipériodique  $[001\bar{1}0]$  pour une terrasse de type II (a) et pour une terrasse de type III (b) pour laquelle les phasons sont marqués par des traits bleus (foncés). Un autre type de défaut est entouré de jaune (clair) pour la terrasse de type III obtenue en polarisation négative (b) et positive (c). Alors que le contraste de la majeure partie de la terrasse change nettement avec la polarisation, les zones entourées ne présentent que peu de différences.

Nous avons observé une forte densité de défauts de type phason à la surface des échantillons A1 et N1. Ils correspondent à des sauts de phasons entre plans atomiques adjacents le long de la direction  $[001\bar{1}0]$ . C'est une particularité de ce système, par rapport aux autres systèmes quasicristallins pour lesquels ce type de défauts n'est que rarement observé. Leur densité, rapportée pour la même surface d'un échantillon *d*-Al-Ni-Co était extrêmement faible [64]. De tels défauts sont présentés sur la Figure 15 pour les terrasses de type II (Figure 15a) et III (Figure 15b et c).

Dans la direction quasipériodique  $[001\bar{1}0]$ , on les détecte en observant une inversion de la séquence de Fibonacci (voir Figure 15a). Des exemples similaires sont illustrés par les traits bleus sur la Figure 15b correspondant aux terrasses de type III.

Un autre type de défaut est entouré en jaune sur les images STM de polarisations opposées présentées sur la Figure 15b et c, pour une terrasse de type III. Ces zones ne montrent pas la même dépendance du contraste avec l'inversion de polarisation, indiquant que la composition diffère du reste de la terrasse. Cependant, certaines rangées atomiques communes démontrent que ce ne sont probablement pas des grains différents. Avec cette hypothèse, on interprète l'apparition de ces domaines comme des défauts de type phasons qui se développeraient dans la direction  $[10000]$ . Cette hypothèse est confortée par l'apparition 'interdite' de deux distances consécutives S dans la suite de Fibonacci relevée dans cette même direction  $[10000]$  sur le profil de la Figure 10b.

## II-C Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une étude détaillée de la surface d'ordre 2 (10000) de la phase décagonale Al-Cu-Co. L'analyse porte sur la structure de cette surface à la fois par LEED et par STM, en comparant ces résultats expérimentaux à un modèle structural déterminé à partir de données de diffraction des rayons X. Les clichés de diffraction électronique ont confirmé que la surface contenait bien une direction quasipériodique perpendiculaire à une direction périodique. Une périodicité de 0,8 nm a été mesurée, bien que la périodicité de 0,4 nm corresponde aux taches les mieux résolues et les plus intenses. Cette superstructure de 0,8 nm a également été observée par STM sur des terrasses particulières contenant des atomes de métaux de transition. On l'attribue soit à une reconstruction géométrique de surface, soit à un ordre chimique entre le Cu et le Co le long de la direction périodique. Les hypothèses proposées pour expliquer cette caractéristique ne pourront être validées qu'en identifiant les positions respectives du Cu et du Co par diffraction de neutrons par exemple. Trois familles de terrasses ont été identifiées puis mises en correspondance avec trois types de plans issus du modèle de Deloudi *et al.* [6, 61]. Nous avons pu raisonnablement expliquer la plupart des caractéristiques des terrasses grâce au modèle. Les hauteurs de marche ainsi que leur séquence d'apparition ont aussi pu être expliquées en considérant des blocs de plans du modèle séparés par des *gaps* d'une épaisseur de 0,10 et 0,13 nm. A la surface de ces *gaps*, on distingue trois types de terminaisons possibles. La densité moyenne de surface est de 10-11 at.nm<sup>-2</sup> mais les plans se différencient par leur composition chimique. Les types I et II ne contiennent pratiquement que de l'Al alors que le type III contient 40 à 50% de métaux de transition. A cause de cette concentration élevée en métaux de transition et parce que les métaux de transition présentent des pics intenses de densité d'états électroniques autour du niveau de Fermi, les images STM des terrasses de type III dépendent fortement de la polarisation appliquée à la pointe STM. La seule caractéristique n'ayant pu être expliquée par le modèle est la périodicité de 0,8 nm observée à la fois sur les terrasses de type III et le long de certaines rangées atomiques des terrasses de type II. Les parties présentant cette reconstruction semblent coïncider avec des rangées très peu denses des terminaisons issues du modèle : la reconstruction pourrait alors être considérée comme un mécanisme permettant d'écranter cette situation énergétiquement défavorable.

Enfin, une forte densité de défauts de type phasons est observée. Ces sauts de phasons entre plans atomiques adjacents apparaissent à la fois le long de la direction  $[001\bar{1}0]$  et  $[10000]$ . Cette dernière observation est d'une importance capitale en ce qui concerne la stabilisation de la phase décagonale Al-Cu-Co, à cette composition.

En effet, il existe deux possibilités pour abaisser l'énergie libre  $F$  ( $F = U - TS$ ) d'un système thermodynamique pris à  $T \neq 0$ . Soit le système est dans son état fondamental, son énergie interne  $U$  est minimale et l'entropie  $S$  est faible, soit le désordre chimique et/ou de configuration est élevé et son entropie  $S$  est maximale. Dans le premier cas  $TS$  est négligeable devant  $U$  et  $U$  est le

terme majoritaire pour l'abaissement de  $F$  ; dans le second l'inverse devient vrai. Dans la plupart des références citées dans ce chapitre, les données sont qualitativement en faveur d'une stabilisation soit entropique soit énergétique sans donner de point final à la discussion. Dans le paragraphe A-3), quelques exemples ont été explicités. Notamment, la présence ou non d'un pseudogap au niveau de Fermi peut engendrer une minimisation de l'énergie interne par l'intermédiaire de son terme de bande électronique. On peut citer également le choix entre l'utilisation d'un pavage déterministe ou d'un pavage aléatoire : paver les plans d'ordre 10 avec un pavage déterministe de type pavage rhomboédrique entraîne la description d'une structure parfaite, sans défaut (entropie faible) et sous-entend que la phase décagonale est stabilisée par une minimisation de l'énergie interne [65-70]. Une autre approche permettant de décrire la structure décagonale consiste à appliquer un pavage aléatoire, incluant une forte densité de défauts d'empilement de type phasons. Dans ce cas, les auteurs conjecturent de la stabilisation des quasicristaux par le terme entropique. La question sous-jacente consiste à savoir si les quasicristaux sont stables à 0 K ou bien si l'entropie est responsable de leur stabilité à  $T \neq 0$ . Le degré de désordre est sans doute à l'origine de la difficulté pour répondre à cette question étant donné qu'il varie en fonction de la composition chimique et des conditions d'élaboration. Inversement, pour les modèles théoriques, la correspondance dépendra fortement du choix des hypothèses de calcul.

Les deux échantillons étudiés dans ce chapitre ont montré une concentration de défauts de phasons élevée. Même si une meilleure statistique serait nécessaire pour le confirmer, cette caractéristique n'est pas partagée avec la phase décagonale de l'alliage Al-Ni-Co et pourrait être un indice fort d'une stabilisation de la phase  $d$ -Al-Cu-Co par l'entropie de configuration induite par les défauts de phason.

## Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Park J Y, Ogletree D F, Salmeron M, Ribeiro R A, Canfield P C, Jenks C J and Thiel P A 2005 *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **72** 220201
- [2] Park J Y, Ogletree D F, Salmeron M, Ribeiro R A, Canfield P C, Jenks C J and Thiel P A 2005 *Science* **309** 1354
- [3] Park J Y, Ogletree D F, Salmeron M, Ribeiro R A, Canfield P C, Jenks C J and Thiel P A 2006 *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **74** 024203
- [4] Park J Y and Thiel P A 2008 *Journal of Physics Condensed Matter* **20** 314012
- [5] Ribeiro R A, Bud'ko S L, Laabs F C, Kramer M J and Canfield P C 2004 *Philosophical Magazine* **84** 1291
- [6] Steurer W and Kuo K H 1990 *Acta Crystallographica B* **46** 703-12
- [7] Steurer W 2004 *Zeitschrift fur Kristallographie* **219** 391
- [8] He L X, Zhang Z, Wu Y K and Kuo K H 1988 *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93: Vol. 2, Chap. 13, Conf. EUREM* 501-2
- [9] Meisterernst G, Zhang L, Dreier P and Gille P 2006 *Philosophical Magazine* **86** 323
- [10] Daulton T L and Kelton K F 1992 *Philosophical Magazine B* **66** 37-61
- [11] Grushko B 1992 *Philosophical Magazine Letters* **66** 151 - 7
- [12] Grushko B 1993 *Materials Transactions, JIM* **34** 116
- [13] Grushko B 1993 *Journal of Materials Research* **8** 1473
- [14] Grushko B 1993 *Phase Transitions* **44** 99-110
- [15] Dong C, Dubois J M, De Boissieu M and Janot C 1991 *Journal of Physics: Condensed Matter* **3** 1665
- [16] Mukhopadhyay N K, Murthy G V S, Murty B S and Weatherly G C 2002 *Philosophical Magazine Letters* **82** 383
- [17] Reyes-Gasga J, Lara A, Riveros H and Jose-Yacaman M 1992 *Materials Science and Engineering A* **150** 87
- [18] Zhang H and Urban K 1992 *Philosophical Magazine Letters* **66** 209 - 15
- [19] Song S, Wang L and Ryba E R 1993 *Journal of Materials Science Letters* **12** 80
- [20] Bogdanowicz W 2005 *Crystal Research and Technology* **40** 482
- [21] Zhang L M and Gille P 2004 *Journal of Alloys and Compounds* **370** 198
- [22] Grushko B 1993 *Journal of Non-Crystalline Solids* **153-154** 489
- [23] Gille P, Dreier P, Gräber M and Scholpp T 1999 *Journal of Crystal Growth* **207** 95
- [24] Taniguchi S and Abe E 2008 *Philosophical Magazine i-First* 1-10
- [25] Steurer W and Cervellino A 2001 *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* **57** 333
- [26] Gummelt P 2006 *Zeitschrift fur Kristallographie* **221** 582
- [27] Gummelt P and Bandt C 2000 *Materials Science and Engineering A* **294-296** 250
- [28] Franke K J 2003 Quasicrystal Surfaces: Morphology, Phase Transitions, and Epitaxy. In: *Department of Physics*, (Berlin: Ph.D thesis, Free University of Berlin)
- [29] Burkov S E 1991 *Physical Review Letters* **67** 614
- [30] Al-Lehyani I and Widom M 2003 *Physical Review B* **67** 014204
- [31] Burkov S E 1993 *Physical Review B* **47** 12325
- [32] Cockayne E and Widom M 1998 *Physical Review Letters* **81** 598



- [33] Li X Z, Steurer W, Haibach T, Zhang B and Frey F 1995 *Zeitschrift fur Kristallographie* **210** 509-12
- [34] Song S G and Ryba E R 1994 *Philosophical Magazine B* **69** 707-24
- [35] Yamamoto A 1996 *Science Reports of the Rerearch Institutes Tohoku University Series A-Physics* **42** 207
- [36] Stadnik Z M, Zhang G W, Tsai A P and Inoue A 1995 *Physical Review B* **51** 11358
- [37] Belin-Ferre E, Dankhazi Z, Fournée V, Sadoc A, Berger C, Muller H and Kirchmayr H 1996 *Journal of Physics: Condensed Matter* **8** 6213
- [38] Edagawa K, Chernikov M A, Bianchi A D, Felder E, Gubler U and Ott H R 1996 *Physical Review Letters* **77** 1071
- [39] Fan Z-J, Jing X-N and Zhang D-L 2005 *Chinese Physics Letters* **22** 1753
- [40] Krajci M, Hafner J and Mihalkovic M 1997 *Physical Review B* **56** 3072
- [41] Trambly de Laissardière G and Fujiwara T 1994 *Physical Review B* **50** 9843
- [42] Martin S, Hebard A F, Kortan A R and Thiel F A 1991 *Physical Review Letters* **67** 719
- [43] Yun-ping W and Dian-Lin Z 1993 *Journal of Non-Crystalline Solids* **153-154** 361
- [44] Yun-ping W and Dian-lin Z 1994 *Physical Review B* **49** 13204
- [45] Park J Y, Ogletree D F, Salmeron M, Jenks C J and Thiel P A 2004 *Tribology Letters* **17** 629
- [46] Park J Y, Ogletree D F, Salmeron M, Ribeiro R A, Canfield P C, Jenks C J and Thiel P A 2005 *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **71** 144203
- [47] Derjaguin B V, Muller V M and Toporov Y P 1975 *Journal of Colloid And Interface Science* **53** 314
- [48] Johnson K L, Kendall K and Roberts A D 1971 *Proceedings of the Royal Society of London, Serie A* **324** 301
- [49] Kalugin P A, Chernikov M A, Bianchi A and Ott H R 1996 *Physical Review B* **53** 14145
- [50] Park J Y, Ogletree D F, Salmeron M, Jenks C J, Thiel P A, Brenner J and Dubois J M 2008 *Journal of Materials Research* **23** 1488
- [51] Cox E J 2002 The Ten-Fold Surface of the Decagonal Al<sub>72</sub>Ni<sub>11</sub>Co<sub>17</sub> Quasicrystal. (Liverpool: Ph.D thesis, University of Liverpool)
- [52] Sharma H R, Franke K J, Theis W, Riemann A, Fölsch S, Rieder K H and Gille P 2004 *Surface Science* **561** 121
- [53] Cervellino A, Haibach T and Steurer W 2002 *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **58** 8
- [54] Bogdanowicz W 2004 *Materials Science and Engineering A* **372** 91
- [55] Barbier L, Salanon B and Loiseau A 1994 *Physical Review B* **50** 4929
- [56] Cai T, Shi F, Shen Z, Gierer M, Goldman A I, Kramer M J, Jenks C J, Lograsso T A, Delaney D W, Thiel P A and Van Hove M A 2001 *Surface Science* **495** 19
- [57] Gierer M, Van Hove M A, Goldman A I, Shen Z, Chang S L, Pinhero P J, Jenks C J, Anderegg J W, Zhang C M and Thiel P A 1998 *Physical Review B* **57** 7628
- [58] Papadopolos Z, Kasner G, Ledieu J, Cox E J, Richardson N V, Chen Q, Diehl R D, Lograsso T A, Ross A R and McGrath R 2002 *Physical Review B* **66** 184207
- [59] Sharma H R, Fournée V, Shimoda M, Ross A R, Lograsso T A, Tsai A P and Yamamoto A 2004 *Physical Review Letters* **93** 165502
- [60] Unal B, Jenks C J and Thiel P A 2008 *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **77** 195419
- [61] Deloudi S 2008 (Zurich: Eidgenössische Technische Hochschule thesis n°18107), non publié

- [62] Andrieu S and Müller P 2005 *Les surfaces solides: concepts et méthodes* (Les Ulis: EDP Sciences)
- [63] Vitos L, Ruban A V, Skriver H L and Kollár J 1998 *Surface Science* **411** 186
- [64] Kishida M, Kamimura Y, Tamura R, Edagawa K, Takeuchi S, Sato T, Yokoyama Y, Guo J Q and Tsai A P 2002 *Physical Review B* **65** 094208
- [65] Boudard M 2000 *Quasicrystals: Current Topics*, Eds. Belin-Ferré E, Berger C, Quiquandon M and Sadoc A (Singapore: World Scientific)
- [66] Burkov S E 1988 *Journal of Statistical Physics* **52** 453
- [67] Kalugin P A, Kitaev A Y and Levitov L S 1985 *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **41** 145
- [68] Levine D and Steinhardt P J 1984 *Physical Review Letters* **53** 2477
- [69] Levitov L S 1988 *Communications in Mathematical Physics* **119** 627
- [70] Socolar J E S 1989 *Physical Review B* **39** 10519

## CHAPITRE III

*Alliages de surface sur substrats quasicristallins*



### CHAPITRE III

<i>Alliages de surface sur substrats quasicristallins</i> .....	83
<b>III-A Introduction</b> .....	<b>85</b>
1) Alliages de surface induits par appauvrissement préférentiel d'un élément.....	85
2) Alliages de surface induits par interdiffusion après dépôt d'un film mince .....	91
<b>III-B Alliages de surface sur un substrat i-Al-Cu-Fe</b> .....	<b>93</b>
1) Détails expérimentaux .....	93
2) Croissance du Cu à température ambiante.....	93
3) Recuit des films de Cu .....	96
4) Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> utilisée comme interface d'accommodation .....	98
<b>III-C Conclusion</b> .....	<b>100</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre III</b> .....	<b>101</b>



# Chapitre III

## Alliages de surface sur substrats quasicristallins

Cette étude est motivée par la possibilité d'améliorer l'adhérence des revêtements quasicristallins en insérant une interface d'accommodation (un alliage de surface) entre le film mince et le substrat. En effet, l'adhérence des quasicristaux (QC) sur les substrats métalliques est souvent faible, rendant inutilisable de tels revêtements pour une application potentielle. Cette adhérence faible est une propriété intrinsèque aux quasicristaux et ne dépend pas beaucoup des conditions expérimentales. A différentes échelles et dans des atmosphères allant de l'ultravide aux conditions atmosphériques, l'adhésion reste faible avec les métaux courants [1, 2]. Cette propriété ainsi que plusieurs autres ont été corrélées à l'ordre quasicristallin et à la structure électronique complexe associée [3-5]. Alors même qu'une faible adhésion est intéressante pour des revêtements à faible frottement [6-8] ou non adhérents [9-11], elle devient un problème lorsqu'il s'agit de faire adhérer ces mêmes revêtements sur un substrat.

L'interface d'accommodation entre le film et le substrat devrait posséder des propriétés intermédiaires entre le substrat métallique et le quasicristal. On suppose également qu'une relation d'épitaxie à l'interface entre les deux antagonistes pourrait contribuer à améliorer l'adhérence. De telles phases existent dans les régions du diagramme de phase voisines aux quasicristaux. On les nomme phases approximantes ou approximants des quasicristaux. Les approximants sont géométriquement reliés à leur structure parente quasicristalline. Plus précisément, dans le cadre de la théorie de coupe et projection introduite au chapitre I, les quasicristaux et les approximants sont décrits par le même objet périodique de dimension supérieure. Selon l'orientation relative du sous-espace 3D (réel) dans l'hyperespace, un même objet périodique nD donnera naissance à un quasicristal ou à un approximant périodique 3D [12]. Les approximants sont ensuite classés par ordre de complexité, celle-ci augmentant quand l'orientation de l'espace réel s'approche d'une orientation irrationnelle. La définition d'un approximant a été élargie à d'autres phases plus simples dont la structure repose essentiellement sur des superstructures à lacunes ordonnées de type CsCl [13]. Ces dernières peuvent présenter localement des configurations géométriques proches d'une symétrie 5 et contiennent une

concentration en électrons de valence par unité de volume similaire aux phases quasicristallines correspondantes. En termes de propriétés, il apparaît que le caractère anti-métallique des approximants se rapproche progressivement de celui des QC avec l'augmentation de la complexité [14]. A la lumière de ces résultats, on peut considérer que les phases approximantes sont de bonnes candidates pour réaliser une interface d'accommodation entre un revêtement QC et un substrat métallique.

Pour former des approximants à la surface des quasicristaux il faut considérer que la plupart des quasicristaux est obtenue à partir de liquides ternaires riches en Al, allié à des métaux de transition des périodes 4 et 5 de la classification périodique. Leur stabilisation est alors partiellement attribuée à la combinaison des effets d'hybridation sp-d et Hume-Rothery. Ceci se traduit dans la structure de bandes par la formation d'un pseudogap au voisinage du niveau de Fermi ( $E_F$ ) [15], conséquence de l'interaction entre la sphère de Fermi et la zone de Jones (construite à partir des plans de Bragg correspondant aux pics intenses de diffraction). Le pseudogap à  $E_F$  contribue à l'abaissement de l'énergie libre du système en diminuant le terme de bande de l'énergie interne. Son positionnement au niveau de Fermi est une conséquence du nombre d'électrons de valence par atome ( $e/a$ ) qui détermine la taille de la sphère de Fermi. Ceci explique en partie pourquoi on observe généralement la formation des phases quasicristallines dans un petit domaine de compositions stables. Nous allons profiter de cette caractéristique pour provoquer la décomposition du quasicristal en une phase approximante en modifiant la stœchiométrie de la surface et donc le ratio  $e/a$ .

Dans ce chapitre, nous montrons comment une interface d'accommodation entre un QC et un métal peut être réalisée dans le cadre d'un système modèle, sous ultravide. Deux façons de faire croître des alliages à la surface des quasicristaux sont présentées dans le premier paragraphe. La première consiste à modifier les conditions de préparation (densité du bombardement ionique, température de recuit) pour déstabiliser le QC et obtenir une phase voisine dans le diagramme de phases. La seconde consiste à adsorber un élément qui formera un alliage de surface par diffusion réactive. Dans les deux cas, il est nécessaire de connaître la structure et la composition des plans de surface, telles que déterminées au chapitre II pour la phase décagonale Al-Cu-Co. Enfin, les résultats obtenus en adsorbant du Cu sur la surface d'ordre 5 du QC *i*-Al-Cu-Fe sont exposés.



### III-A Introduction

#### 1) Alliages de surface induits par appauvrissement préférentiel d'un élément

En science des surfaces, il est primordial de travailler sur des échantillons possédant une très grande largeur de cohérence : typiquement des monograins de l'ordre du centimètre. Ils sont ensuite préparés sous ultravide pour obtenir une surface propre et ordonnée. Deux méthodes sont principalement utilisées : le clivage ou les cycles de bombardement-recuit. Le clivage est une méthode destructive qui donne naissance à des surfaces rugueuses [16], pas vraiment exploitables en STM par exemple. La deuxième méthode est donc plus communément utilisée. Les échantillons ainsi préparés présentent une morphologie en terrasses séparées par des marches [17]. Cependant, au cours du bombardement des surfaces QC, certains éléments sont pulvérisés préférentiellement. De même, un recuit à une température trop élevée peut provoquer l'évaporation préférentielle d'un élément de l'alliage. Les surfaces quasicristallines requièrent donc un recuit approprié pour retrouver la composition et la structure du volume. Cette tendance générale a fait l'objet d'un grand nombre de publications. Le Tableau 1 montre l'évolution de la composition et de la structure des surfaces denses des quasicristaux *i*-Al-Cu-Fe et *i*-Al-Pd-Mn en fonction de la température [18-21].

Dans ces deux systèmes, un abaissement important de la concentration en aluminium mène à la formation de phases  $\beta$  de type CsCl, en accord avec les diagrammes de phases. La phase  $\beta$ -Al(Cu, Fe), formée à la surface du QC *i*-Al-Cu-Fe, possède un paramètre de maille  $a = 0,2909$  nm et appartient au groupe de symétrie  $Pm\bar{3}m$ . Les atomes d'Al occupent les positions (0, 0, 0) de la maille alors que les atomes de Cu et de Fe se partagent les sites  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . La phase  $\beta$  est formée soit directement après le bombardement ionique, soit après un recuit à basse température. Hormis pour la surface d'ordre 3 du QC *i*-Al-Pd-Mn, les relations interfaciales sont caractérisées par l'alignement des directions  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  avec les axes denses du substrat (d'ordre 5 (5-f pour *fivefold* en anglais) ou d'ordre 2 (2-f pour *twofold*) selon la symétrie du plan de surface) [18-21]. La symétrie de surface du substrat détermine le nombre et l'orientation des domaines à la surface. Pour la surface d'ordre 2, les domaines  $\beta$ -(110) sont dans deux orientations différentes, tournées de  $109^\circ$  l'un par rapport à l'autre, alors que 5 domaines à  $72^\circ$  les uns des autres sont formés sur la surface d'ordre 5. L'angle de  $109^\circ$  provient des deux relations d'épitaxie équivalentes des domaines  $\beta$ -(110) sur la surface d'ordre 2 qui contient des axes d'ordre 2 à  $90^\circ$  les uns des autres, soit  $[1-11]_{\beta} \parallel 2-f_{QC}$ , soit  $[-111] \parallel 2-f_{QC}$ , ce qui engendre un angle entre les deux domaines de  $180 - 2 \cdot \arctan[1/\sqrt{2}] \approx 109^\circ$ . Sur les surfaces d'ordre 5, les axes  $\langle 110 \rangle$  des domaines de phase  $\beta$ -(110) s'alignent avec les axes 5-f de la surface d'ordre 5. Ils existent donc 5 domaines à  $360 / 5 = 72^\circ$  les uns des autres.

La structure de ces phases de surface est généralement déterminée à partir d'expériences de diffraction d'électrons lents (LEED) ou de haute énergie (RHEED pour *reflection high energy electron diffraction* en anglais). Une analyse plus détaillée a été réalisée par Shi *et al.* sur la surface 5-f *i*-Al-Cu-Fe, recuit à faible température, entre 550 et 650 K pendant 2 heures. Les analyses de LEED dynamique (technique consistant à étudier l'intensité des taches de diffraction électronique en fonction de l'énergie) suggère une structure de type  $\beta$ -Al(Cu, Fe)(110) dans laquelle les atomes d'aluminium du plan de surface sont légèrement déplacés de +0,018 nm perpendiculairement à la surface, en direction du vide [21].

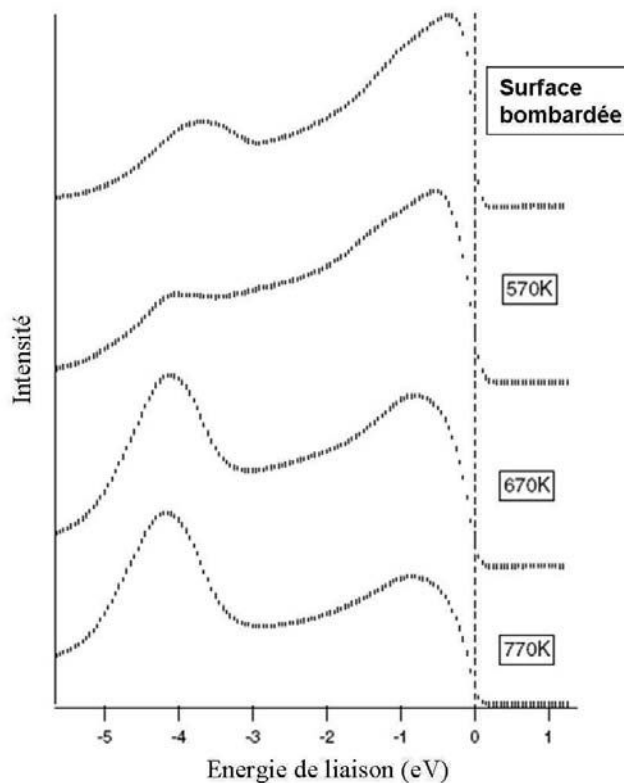
**Tableau 1.** Composition chimique et structure de surface après bombardement ionique de substrats QC et recuit à différentes températures. Les détails expérimentaux sur la préparation de ces surfaces peuvent être trouvés dans [18-21]. Le préfixe N-f devant *i*-QC ou *d*-QC donne l'ordre N de la symétrie du substrat.

Température de recuit T (K)		Al(%)	Pd(%)	Mn(%)	LEED	
		<i>Spectroscopie d'électrons Auger</i>				
2-f Al-Pd-Mn	300	61	33	6	pas de spot	
	600	68	27	5	deux domaines cc (110)	
	900	73	19	7	2-f <i>i</i> -QC	
3-f Al-Pd-Mn	300	49	45	5	3 facettes	Shen <i>et al.</i>
	600	62	36	2	3 facettes + cubique(111)	
	800	74	20	6	3-f <i>i</i> -QC	
5-f Al-Pd-Mn	300	52	43	5	pas de spot	
	600	63	33	4	cinq domaines cc(110)	
	850	71	23	6	5-f <i>i</i> -QC	
		<i>Spectroscopie de photoémission X</i>			LEED/XPD	
5-f Al-Pd-Mn	300	53	41	6	5 domaines cc	Naumovic <i>et al.</i>
	823	68	26	6	5-f <i>i</i> -QC	
	923	76	11	13	10-f <i>d</i> -QC	
2-f Al-Pd-Mn	300	54	42	4	2 domaines cc(110) à 109°	
	638	61	37	2		
	683	70	26	4		
	973	68	27	5	2-f <i>i</i> -QC	
		Al(%)	Cu(%)	Fe(%)	LEED	
		<i>Spectroscopie d'électrons Auger</i>				
5-f Al-Cu-Fe	300	54	22	24	pas de spot	Shen <i>et al.</i>
	600	64	18	18	5 domaines cc(110)	
	800	72	18	10	5-f <i>i</i> -QC	
5-f Al-Cu-Fe	550-650	64	18	18	5 domaines cubiques $\beta$ -(110)	Shi <i>et al.</i>
	750	73	16	10	5-f <i>i</i> -QC	
		<i>Spectroscopie de photoémission X</i>			RHEED	
5-f Al-Cu-Fe	300	50	34	16	5 domaines cubiques	Barrow <i>et al.</i>
	570	64	22	14	$\beta$ -(1-10)	
	670	62	27	11	$\beta$ disparaît	
	770	64	26	10	5-f QC	

D'autres structures basées sur une maille CsCl ont été formées à la surface des QC *i*-Al-Cu-Fe et *i*-Al-Pd-Mn par Shen *et al.* [20]. Dans le modèle des sphères dures, une explication simple de l'apparition fréquente de cette structure a été élaborée, à partir du fait que de petits déplacements d'atomes, peu coûteux en énergie, permettent de passer d'un arrangement cubique centré à l'arrangement icosaédrique.

Pour des températures de recuit plus élevées, la composition chimique et l'ordre quasicristallin sont restaurés. Cette température critique dépend du système considéré.

Une autre technique permet de suivre *in situ* la restauration de la quasicristallinité. Par exemple, un pseudogap profond et large est un indice fort de l'état quasicristallin (pour les quasicristaux possédant un pseudogap). En suivant la forme du spectre de spectroscopie de photoémission UV (UPS pour *ultraviolet photoelectron spectroscopy* en anglais) au niveau de Fermi en fonction de la température, on peut donc trouver la température critique de restauration. La Figure 1, tirée de [18], montre un tel spectre pour la surface d'ordre 5 du QC *i*-Al-Cu-Fe, après bombardement puis recuit aux températures reportées sur la figure.



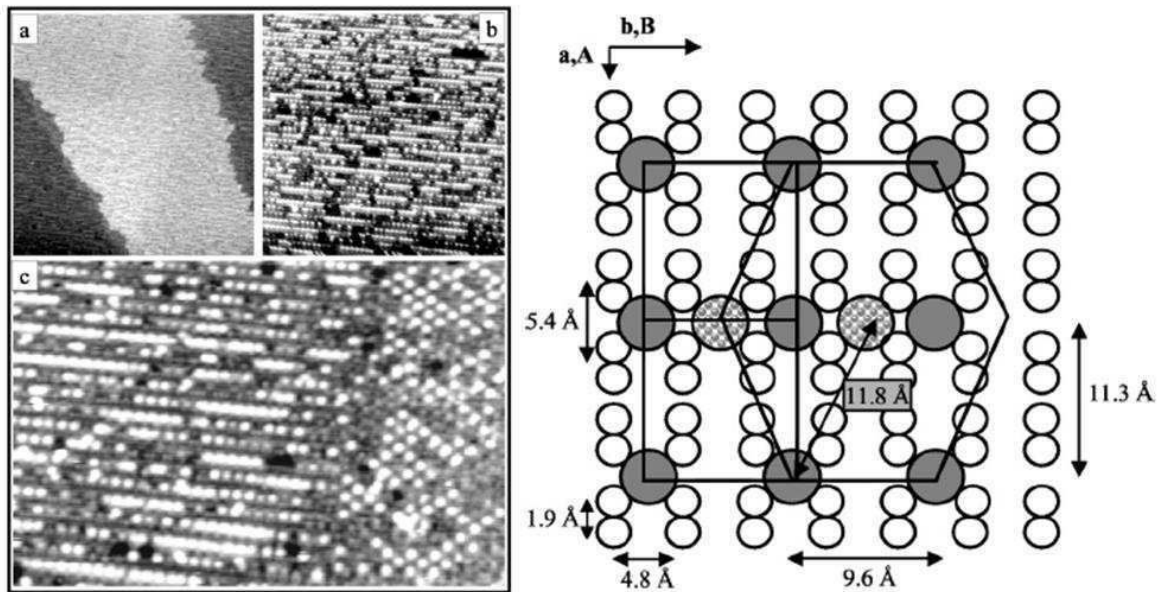
**Figure 1.** Spectres de photoémission UV de la surface d'ordre 5 du QC *i*-Al-Cu-Fe après bombardement et recuit. D'après [18].

En modélisant la forme du spectre au niveau de Fermi, les auteurs ont pu démontrer qu'un pseudogap se formait progressivement avec l'augmentation de la température. Une observation plus directe mais moins rigoureuse consiste à relever l'intensité du spectre à  $E_F$  et de se rendre compte qu'elle diminue jusqu'à environ 50% à 770 K par rapport au spectre après bombardement. Ce comportement de l'intensité spectrale illustre parfaitement la transition entre un système purement métallique et un système quasicristallin. Des résultats similaires ont été obtenus par UPS sur la surface d'ordre 2 du QC *i*-Al-Pd-Mn après bombardement puis recuit jusqu'à  $T=973$  K [19].

Hormis les phases simples de type CsCl, des structures plus complexes ont été formées à la surface du quasicristal Al-Pd-Mn pour d'autres conditions de recuit. Naumovic *et al.* ont interprétés leur résultats de diffraction de photoélectrons XPD, obtenus après recuit de la surface 5-f *i*-Al-Pd-Mn à 923 K, comme résultant d'une phase décagonale *d*-Al-Pd-Mn [22]. La formation de la phase décagonale a été attribuée à l'enrichissement de la surface en Mn lors du recuit à haute température. L'axe périodique d'ordre 10 de la phase décagonale a été trouvé parallèle à l'axe d'ordre 5 du QC icosaédrique. Ledieu *et al.* ont aussi observé la formation d'une phase complexe dans cette gamme de température. Cette phase est identifiée comme étant une phase de Taylor (orthorhombique) de type T-Al<sub>3</sub>Mn, à partir des paramètres de maille déterminés par STM et de la composition de surface déterminée par XPS [23]. Elle a été formée par recuit à 970 K et la composition mesurée était de Al(75)Pd(6)Mn(19).

Ce type de phase (T) a aussi été formée à 920 K sur la surface d'ordre 5 du QC *i*-Al-Pd-Mn [24].

Une autre phase complexe, formée cette fois à 770 K, a été caractérisée par STM et microscopie électronique en transmission. La Figure 2 montre l'image STM obtenue par Fournée *et al.* [24], accompagnée du modèle structural déduit des deux expériences de microscopie. Les dimensions d'un réseau de surface ont été mesurées en réalisant des profils de hauteur le long (direction B) et perpendiculairement (direction A) aux lignes définies par les points les plus brillants de la partie gauche de l'image STM. La surface serait formée d'un 'réseau rectangulaire de dimensions  $a = 0,19$  nm et  $b = 0,48$  nm', supportant un 'reconstruction en  $p(6 \times 2)$ '. A droite de l'image STM, le réseau hexagonal pourrait être formé par une translation de  $\mathbf{B}/2$  d'un atome sur deux le long de B. Pour notre démonstration, il faut simplement noter qu'il a été impossible de faire correspondre la structure proposée en figure 2 (à droite) avec une phase volumique connue.



**Figure 2.** A gauche : images STM de la surface d'ordre 5 du quasicristal *i*-AlPdMn, après décomposition à 770 K. A droite : modèle structural déduit de l'image STM. Les cercles gris de grand diamètre correspondent aux points les plus intenses de l'image expérimentale. Les cercles blancs correspondent au réseau de plus petite dimension observé sous la surface. Figure composée à partir de [24].

Ces résultats illustrent donc la grande variété de phases complexes pouvant être formées à la surface des quasicristaux, avec des relations d'orientation bien définies. Ebert *et al.* ont rigoureusement montré dans le système Al-Pd-Mn, que certains des alliages de surface en coexistence avec le QC, et formés après un recuit à basse température, correspondaient à l'équilibre thermodynamique, tel que prévu par le diagramme de phases à cette même température. Les phases en équilibre à une température donnée sont d'après les auteurs, une conséquence directe de la stœchiométrie du liquide ternaire qui suit la surface du solidus lors de la réaction péritectique de formation de la phase icosaédrique [25]. Cela dit, dans les exemples cités dans ce paragraphe, les phases de surface ont été formées par accident lors des cycles de bombardement et recuit, sans contrôle sur leur structure ou leur stœchiométrie. Partant de ce constat, pour former une interface d'accommodation avec plus de précision, nous allons étudier la deuxième méthode proposée en introduction : la croissance d'alliages de surface par diffusion réactive d'un adsorbat avec les atomes de la surface quasicristalline.

## 2) Alliages de surface induits par interdiffusion après dépôt d'un film mince

Les alliages de surface formés par diffusion réactive d'un atome de métal A, déposé sur un substrat de métal B, représentent un domaine de la métallurgie des surfaces en soi [26]. Dans ces expériences, le substrat est le plus souvent constitué d'un métal B pur avec une structure simple et compacte. L'interdiffusion intervient alors directement à température ambiante ou après recuit. L'avantage de cette méthode est de pouvoir accéder à des surfaces non réalisables sous forme de monograin, de pouvoir allier des éléments non miscibles, d'observer l'alliage et la démixtion ou encore la ségrégation chimique sur une même surface, tout en utilisant un substrat unaire facile à préparer. L'enjeu de ces études est de pouvoir faire varier la stœchiométrie et la structure de la surface quasiment à volonté pour modifier ses propriétés chimiques et physiques mais avec des volumes d'alliages extrêmement faibles [27] ; le prolongement naturel de ces systèmes modèles étant les revêtements de fonctionnalisation des surfaces.

Dans ce paragraphe, un degré supplémentaire de complexité est introduit car l'adsorption du métal A intervient sur un alliage ternaire de structure complexe. Cependant, nous l'avons démontré dans le chapitre II et c'est une caractéristique connue des surfaces d'alliages icosédriques, les plans de surface sont riches en Al. Pour *i*-Al-Cu-Fe et *i*-Al-Pd-Mn, la surface correspond à une troncature du volume et présente des terrasses constituées d'un plan riche en Al, suivi à 0,042 nm, d'un plan de composition proche de Al(50)Pd(50) [28-31]. La densité de cette terminaison est similaire à celle de la surface de l'Al(111). On propose alors de comparer les résultats obtenus en adsorbant un métal A sur un QC riche en Al, à ceux obtenus pour les systèmes binaires du type métal A sur Al. On reproduit à partir de [32], le Tableau 2 qui regroupe les longueurs d'interdiffusion mesurées dans la plupart des systèmes binaires Al-métal de transition (TM). Ces longueurs d'interdiffusion ont été obtenues à partir de mesures de réflectivité X en incidence rasante sur des bicouches Al sur TM et TM sur Al, déposées à température ambiante par pulvérisation cathodique magnétron (200 W, 350 V,  $P_{Ar} = 0,27$  Pa). Grâce à cette technique, on obtient l'épaisseur de l'interface entre les couches minces métalliques, à laquelle on retranche la rugosité topologique en étudiant l'intensité diffuse autour de la tâche spéculaire. L'épaisseur restante correspond à la longueur d'interdiffusion. On remarque que les longueurs d'interdiffusion sont assez importantes pour beaucoup de systèmes, notamment pour Co sur Al, Cu sur Al et Au sur Al [32]. Nous allons voir que, pour ces trois systèmes au moins, la comparaison entre TM sur Al et TM sur QC riche en Al est largement justifiée.

Shimoda *et al.* ont étudié la croissance d'un film mince d'or sur la surface d'ordre 10 d'un échantillon *d*-Al-Ni-Co et sur la surface d'ordre 5 d'un QC *i*-Al-Pd-Mn [33, 34]. Sous la monocouche (ML pour *monolayer* en anglais) et à température ambiante, il y a formation de domaines maclés d'Al<sub>2</sub>Au(110) de structure type CaF<sub>2</sub>. Pour des taux de couverture plus élevés

(~10 ML), le même alliage de surface peut être formé sur les deux substrats, en utilisant l'indium comme surfactant et un recuit à basse température (350-400 K). Donc, comme attendu à partir du Tableau 2, un alliage binaire Al-Au peut être formé à la surface d'un QC riche en Al.

**Tableau 2.** Longueurs d'interdiffusion, en Å, pour des films minces de métaux de transition déposés sur de l'aluminium et de l'Al déposé sur des métaux de transition. Les bicouches sont synthétisées à température ambiante par pulvérisation cathodique magnétron (200 W, 350 V, Par=0,27 Pa). Tableau issu de [32].

Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu	
Al on	Ti on	Al on	V on	Al on	Cr on	Al on	Mn on	Al on	Fe on	Al on	Co on	Al on	Ni on	Al on	Cu on
17	50	26	94	5	33	104	151	9	21	8	68	14	79	28	168
Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag	
Al on	Zr on	Al on	Nb on	Al on	Mo on			Al on	Ru on	Al on	Rh on	Al on	Pd on	Al on	Ag on
10	51	8	36	13	34			8	52	4	47	48	56	25	45
Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au	
Al on	Hf on	Al on	Ta on	Al on	W on	Al on	Re on	Al on	Os on	Al on	Ir on	Al on	Pt on	Al on	Au on
20	44	1	9	1	35	21	86	1	71	2	54	19	45	52	63

Le dépôt de Co sur un alliage *i*-Al-Pd-Mn a été réalisé par Weisskopf *et al.* [35]. A bas taux de couverture (<2 ML) et à température ambiante, la phase  $\beta$ -AlCo(110) se forme. Cinq domaines tournés de 72° les uns par rapport aux autres donnent naissance à un cliché de LEED de symétrie pseudo-décagonale. Au-delà de 2 ML, le Co croît en épitaxie sur l'interface AlCo, adoptant la structure cc(110). Cet exemple correspond exactement au genre d'interface pouvant accommoder les différences entre le QC et le métal et illustre encore une fois la bonne correspondance entre les systèmes TM-Al et TM-QC.

Enfin, Biemann *et al.* ont montré que la phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> était formée par adsorption et recuit (623 K) de Cu sur la surface d'ordre 5 du QC *i*-Al-Pd-Mn [36]. La phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> est une phase intéressante parce qu'elle est décrite comme une phase approximante de la phase quasicristalline *i*-Al-Cu-Fe [37].

C'est une phase cubique formée de 3x3x3 mailles CsCl à lacunes ordonnées. A la différence des phases de type CsCl présentées plus haut, sa concentration en électron de valence est similaire à celle du QC *i*-Al-Cu-Fe et ses plans (110) contiennent des configurations locales pseudo-pentagonales. La concentration de lacunes est de 2 lacunes/maille ce qui permet d'obtenir un ratio *e/a* menant à la création d'un pseudogap au niveau de Fermi. De plus, elles sont placées de telle sorte qu'elles stabilisent localement les arrangements géométriques pseudo-pentagonaux [37]. Ces éléments en font un alliage de choix pour une interface entre un quasicristal et un métal, afin



de promouvoir de bonnes relations d'orientation et une bonne adhérence. Le paragraphe suivant présente nos résultats expérimentaux, qui incluent la formation de cette phase sur la surface d'ordre 5 du QC *i*-Al-Cu-Fe. L'approche proposée consiste à former un échantillon modèle multicouches de type / QC / Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> / Métal / et d'étudier les relations d'orientation pour chacune des interfaces. Cet assemblage est une première approche dans l'utilisation d'Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> comme alliage d'accommodation.

### III-B Alliages de surface sur un substrat *i*-Al-Cu-Fe

#### 1) Détails expérimentaux

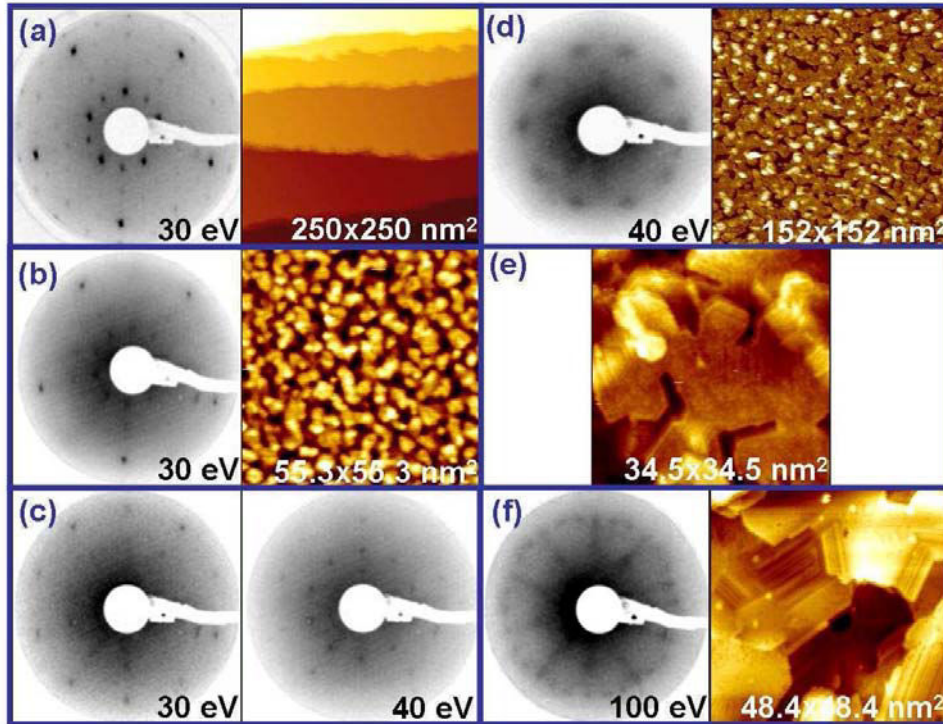
La surface du quasicristal est préparée par des cycles répétés de bombardement (Ar<sup>+</sup>, 2 kV) et recuit (1090 K), avec une pression de base de  $\sim 5 \cdot 10^{-11}$  mbar. L'ordre quasicristallin de la surface propre est vérifié grâce aux deux techniques utilisées : la diffraction d'électrons lents (LEED) et la microscopie à effet tunnel (STM). Un évaporateur équipé d'un creuset à bombardement électronique a été utilisé pour déposer le Cu. L'Al a été déposé grâce à une source à bords froids. La pureté des éléments déposés est de 99,999% et la pression de travail des sources est maintenue inférieure à  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar. Enfin, les flux ont été calibrés grâce aux images STM pour des taux de couverture inférieurs à 1 monocouche (ML). On trouve  $0,002 \text{ ML} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le Cu et  $0,05 \text{ ML} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le l'Al. Comme pour les expériences décrites dans le chapitre précédent, le réseau réciproque a été calibré à partir des clichés de diffraction du Cu(111) à chacune des énergies considérées. Les échantillons ont été recuits sur un porte échantillon équipé d'un four à bombardement électronique. La température a été calibrée grâce à un thermocouple placé sur une plaquette porte échantillon vide, la pyrométrie optique ne pouvant pas être utilisée pour les expériences *in situ* devant le LEED. Cette température est donc probablement un peu surestimée par rapport à la température de la surface de l'échantillon. Par exemple, pendant les recuits de préparation de la surface, la température calibrée est de 1090 K alors que le pyromètre optique ( $\epsilon = 0,35$ ) indique 913 K.

#### 2) Croissance du Cu à température ambiante

Les dépôts sont réalisés à température ambiante. Douze taux de couverture différents sont examinés entre 0 et 20 ML (0, 0,5, 1, 2, ..., 8, 12, 20). La Figure 3 montre l'évolution des clichés de LEED et les images STM associées, pour une sélection de taux de couverture.

La surface propre (Figure 3a) présente de grandes terrasses planes séparées par des marches. Le LEED est compatible avec une surface d'ordre 5 présentant un ordre quasicristallin à grande distance.

Après avoir déposé 0,5 ML de Cu (Figure 3b), les images STM révèlent la formation d'îlots de hauteur monoatomique (0,2 nm). La taille moyenne de ces îlots est estimée à 25 nm<sup>2</sup>. Le LEED correspondant présente toujours une symétrie d'ordre 5 mais le nombre de taches est réduit. Sharma *et al.* avaient fait la même observation sur la même surface et à ce taux de couverture [38].



**Figure 3.** Clichés LEED et images STM de la surface propre (a) et après dosage de 0,5 ML (b) de Cu sur la surface d'ordre 5 du QC *i*-Al-Cu-Fe. (c) montre deux LEED obtenus après avoir déposé 1 ML, avec l'apparition de nouvelles taches de diffraction. Puis on montre un cliché LEED typique d'un taux de couverture compris entre 2 et 8 ML, accompagné d'une image STM à 5ML (d) et à 8 ML (e). Enfin, (f) présente les résultats obtenus pour des taux de couverture de 8 à 20 ML.

A partir de 1 ML (Figure 3c), l'intensité des taches de diffraction est différente de celle des taches correspondant à la surface propre et de nouvelles taches apparaissent. Cette modification est attribuée à l'apparition d'une nouvelle phase en relation d'orientation avec le substrat. Elle se manifeste plus clairement sur le LEED de la Figure 3d (5 ML) montrant un anneau de 10 spots élargis. On peut interpréter ce cliché en superposant 5 domaines rectangulaires tournés à  $\sim 72^\circ$  les uns des autres.

Les mesures réalisées dans le réseau réciproque indique la formation d'une phase dont les paramètres de surface sont :  $a = 0,291$  et  $b = 0,410 \pm 0,01$  nm. En comparant ces valeurs aux données cristallographiques de l'alliage ternaire Al-Cu-Fe, on attribue cette maille de surface à l'orientation (110) de la phase  $\beta$ -Al(Cu, Fe) dont le paramètre de volume est compris entre  $a = 0,2902$  et  $0,2908$  nm [39].

La largeur des taches de diffraction s'explique par le fait que deux domaines (110) sont orientés à  $70,53^\circ$  l'un de l'autre et donc qu'au moins deux familles de domaines accommodent le désaccord d'orientation avec les axes d'ordre 5 du QC, qui eux sont orientés à  $72^\circ$  les uns des autres. Ce cliché LEED est identifiable pour des taux de couverture allant de 2 à 8 ML avec une intensité du fond continu augmentant avec le taux de couverture. Cette dernière observation est cohérente avec l'image STM associée (Figure 3d) qui montre une morphologie de croissance pratiquement couche par couche à 5 ML, alors que pour une épaisseur plus élevée, la croissance est davantage tridimensionnelle. L'image STM de la Figure 3e (8 ML) présente de grands domaines facettés dont les arrêtes sont orientées à  $\sim 125^\circ$ . Cet angle est probablement issu de la géométrie pseudo-hexagonale de la surface cc(110).

Enfin, pour un taux de couverture compris entre 8 et 20 ML (Figure 3f), un nouveau cliché de diffraction est observé. Il est formé d'un anneau de 30 taches dont le diamètre équivalent dans l'espace direct correspond exactement au paramètre de maille du Cu ( $a_{111} = 0,256$  nm). En conséquence, les 30 taches correspondent à la formation de domaines de Cu(111) selon 5 orientations possibles, à  $72^\circ$  les uns des autres.

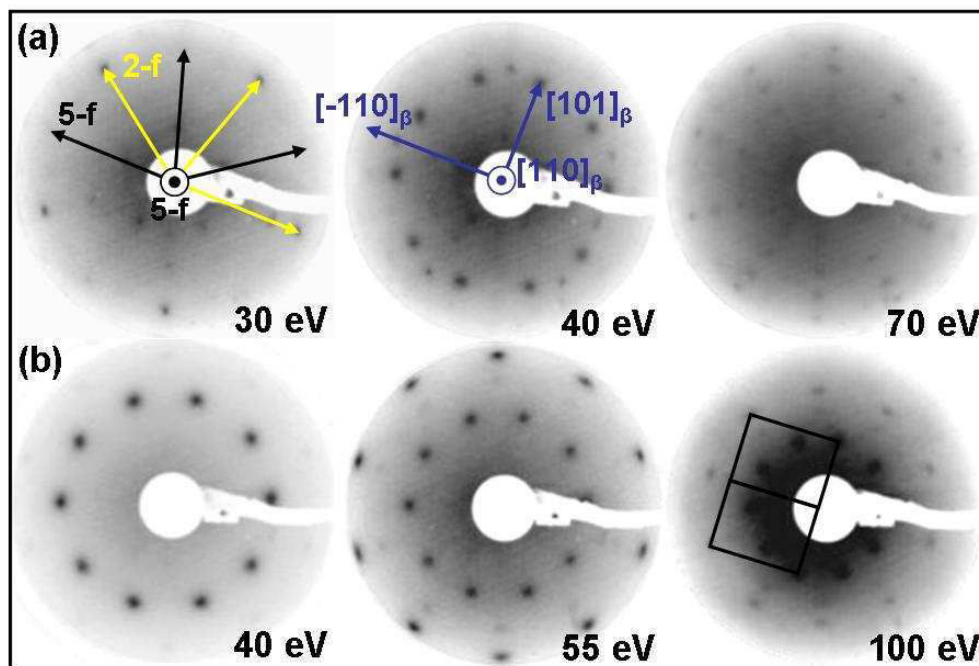
Sur les images STM acquises au-delà de 8 ML, on observe des lignes atomiques, à l'origine des traits d'intensité diffractante observés dans les 5 directions de l'espace réciproque en LEED. La qualité médiocre des images STM pour ces épaisseurs n'a permis de mesurer ni les distances séparant les lignes, ni l'éventuelle périodicité le long de ces lignes. De même, le fond continu intense des clichés de LEED n'a pas apporté davantage de précisions sur ces domaines. Plus d'expériences sont donc requises pour les identifier et les comparer avec des observations similaires faites par Ledieu *et al.* pour le système Cu sur *i*-Al-Pd-Mn [40, 41]. Dans ce cas, les lignes atomiques à l'intérieur des domaines de Cu suivent une séquence de Fibonacci. La différence fondamentale entre les deux expériences réside dans la couche d'interface entre les domaines de Cu et le QC. Dans notre cas, le Cu est déposé sur la phase  $\beta$  alors que dans [40, 41] l'adsorption du Cu se fait directement sur les plans quasicristallins.

Il est surprenant que la phase  $\beta$  se forme à température ambiante sur la surface du QC *i*-Al-Cu-Fe et pas sur *i*-Al-Pd-Mn. Le LEED obtenu à 1 ML suggère qu'une nouvelle phase se forme. L'interdiffusion est donc déjà activée pour ce taux de couverture sur la surface de *i*-Al-Cu-Fe. On prédisait d'ailleurs ce résultat à partir des longueurs de diffusion du couple Cu-Al reportées dans le Tableau 2. Une expérience de LEED plus ancienne menée dans des conditions similaires d'ultravide avait d'ailleurs déjà mis en évidence l'interdiffusion du Cu et de l'Al en déposant du Cu sur la surface (111) de l'Al [42]. Il se pourrait également que la source utilisée pour les dépôts donne naissance à des particules chargées qui arrivent en surface avec une énergie cinétique non négligeable, supérieure à l'énergie d'activation nécessaire à l'interdiffusion. A la différence de cette étude, Ledieu *et al.* avaient déposé du Cu sur *i*-Al-Pd-Mn avec une cellule de Knudsen qui n'émet que des vapeurs métalliques [40, 41].

### 3) Recuit des films de Cu

D'après les études antérieures réalisées sur des multicouches Cu/Al préparées par dépôt physique en phase vapeur, il est admis qu'une épaisseur critique de Cu doit être déposée afin de faire croître l'alliage  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> lors d'un recuit [43, 44]. Dans le système Cu/*i*-Al-Cu-Fe, l'analogie consiste à dire qu'une épaisseur critique de Cu doit être déposée pour stabiliser une interface de germination et croissance de  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> qui évitera la diffusion rapide du Cu dans le volume. Ainsi, la surface contiendra encore assez de Cu pour assurer la croissance de  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. Afin de déterminer cette épaisseur critique, on décide de recuire des films de Cu/*i*-Al-Cu-Fe d'épaisseur  $\theta = 5, 8$  et 20 ML.

La Figure 4 montre les clichés de LEED acquis après recuit des films de Cu d'épaisseur 5 et 8 ML.



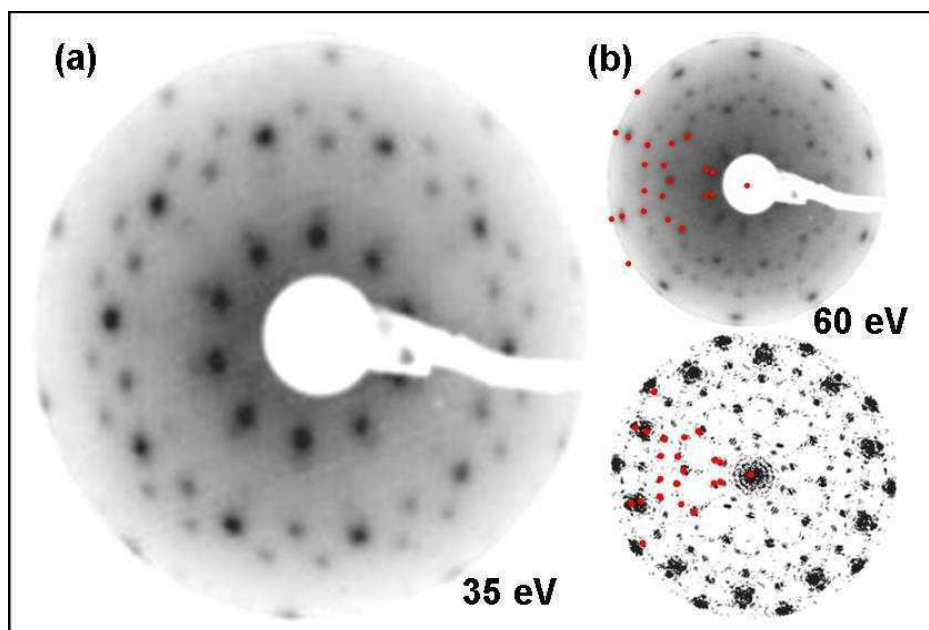
**Figure 4.** Clichés LEED après recuit de 5 ML (a) et 8 ML (b) de Cu sur la surface d'ordre 5 du quasicristal *i*-Al-Cu-Fe.

Le recuit est réalisé devant le LEED, et stoppé dès lors qu'un changement est observé sur le cliché de diffraction. Pour l'échantillon de 5 ML recuit jusqu'à 640 K (Figure 4a), les taches de diffraction correspondant à la phase  $\beta$ -(110) sont plus intenses et mieux résolues qu'à température ambiante. Conjointement, les taches correspondant au substrat réapparaissent, indiquant la désorption du Cu ou -plus probablement- la diffusion du Cu dans le volume. On

profite de cette coexistence des deux réseaux réciproques pour souligner l'épitaxie rotationnelle de la phase  $\beta$  sur le QC. Les relations d'épitaxie sont donc  $(110)_\beta \parallel (5-f)_{QC}$ ,  $[-110]_\beta \parallel [5-f]_{QC}$  et  $[1-10] \parallel [2-f]_{QC}$  pour les 5 domaines de phase  $\beta$ . Les LEED à 30 et 40 eV de la Figure 4a ne sont pas indexés en 2 dimensions pour mettre en évidence ces relations d'orientation entre l'alliage de surface et le QC.

Pour le film mince de 8 ML recuit à 640 K, le LEED 'pseudo-décagonale' est mieux résolu et les taches sont plus intenses. Cette caractéristique des films recuits indique que la surface s'ordonne avec une élévation modérée de la température. De même que précédemment, les clichés de LEED de la Figure 4b sont cohérents avec la formation de domaines de phase  $\beta$  avec les mêmes relations d'épitaxie rotationnelle. Sur le LEED de la Figure 4b à 100 eV, on superpose deux mailles élémentaires du réseau réciproque.

La Figure 5 montre un cliché expérimental obtenu après recuit à 620 K de 20 ML de Cu sur la surface d'ordre 5 du QC *i*-Al-Cu-Fe.

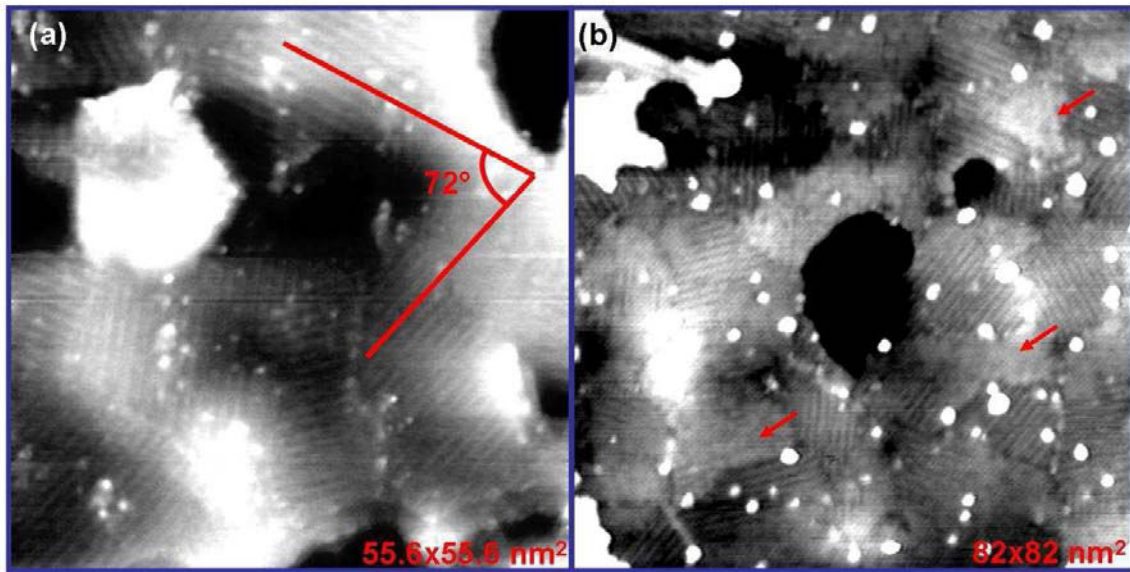


**Figure 5.** (a) Cliché LEED de 20 ML de Cu déposé sur la surface d'ordre 5 du QC *i*-Al-Cu-Fe et recuit à 620 K. (b) montre la correspondance entre le LEED expérimental à 60 eV et la transformée de Fourier de cinq domaines de  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>(110).

Les clichés de diffraction sont interprétés comme la diffraction de 5 domaines de phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> orientés selon [110]. Ces domaines sont orientés suivant cinq directions à 72° les uns des autres. On montre ensuite une méthode permettant de confirmer la formation de l'alliage  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> à la surface (Figure 5c). On calcule la transformée de Fourier de cinq domaines de phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>(110) à 72° les uns des autres et on superpose les intensités au LEED expérimental. La

correspondance est presque parfaite, hormis pour certaines taches de diffraction, situées loin de l'origine. Ces taches sont attribuées à la phase  $\beta$  qui n'a pas totalement disparue au profit de  $\gamma$ .

Les domaines de phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>(110) se manifestent sur les images STM (Figure 6) par des grains, séparés par des joints de grains, et contenant des lignes atomiques séparées de 1,23 nm. Le long des lignes, la périodicité est de 0,88 nm. Ces deux valeurs sont en accord avec le modèle proposé. En effet,  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>(110) possède une maille de surface dont les paramètres sont  $a = 0,87$  nm et  $b = \sqrt{2}.a = 1,23$  nm [39]. De plus, il existe effectivement 5 familles de domaines orientés à 72° les unes des autres.



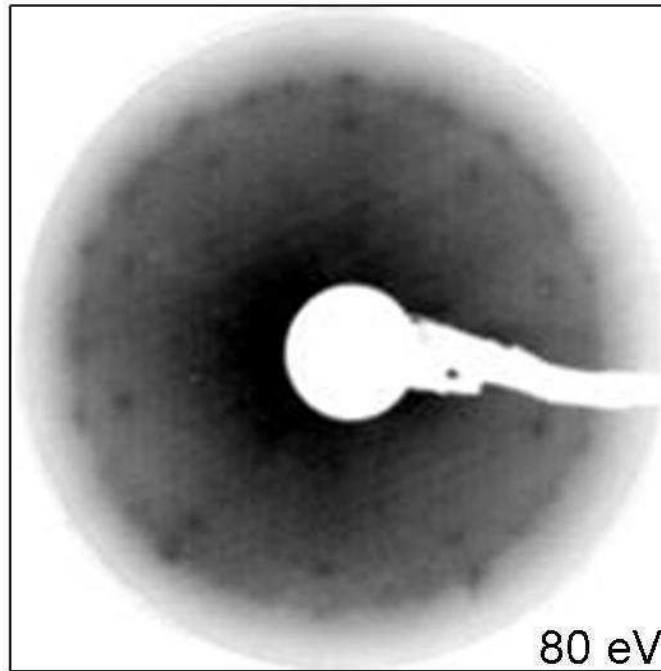
**Figure 6.** Images STM de 20 ML de Cu déposé sur la surface d'ordre 5 du QC *i*-Al-Cu-Fe et recuit à 620 K. Des lignes atomiques sont visibles au sein des domaines (110) de phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. En (b), les flèches indiquent la position de grains de phase  $\beta$ .

On note également la présence de domaines dont la résolution et le contraste sont différents sur les images STM (flèches sur la Figure 6b). La surface est donc probablement biphasée. On attribue ces domaines à la phase  $\beta$ , déjà identifiée par diffraction électronique.

#### 4) Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> utilisée comme interface d'accommodation

Nous avons montré qu'on peut faire croître l'alliage  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> à la surface des QC par recuit de films minces d'épaisseur suffisante. Les films doivent être suffisamment épais pour enrichir la surface en Cu avant que la diffusion ne dilue le Cu adsorbé dans le volume. En plus, des relations d'épitaxie rotationnelle sont observées avec l'alignement des directions denses de l'alliage et du QC. Cette orientation est caractérisée par les relations d'orientation suivantes:  $(110)_\gamma \parallel (5-f)_{QC}$ ,  $[-110]_\gamma \parallel [5-f]_{QC}$  et  $[1-10]_\gamma \parallel [2-f]_{QC}$ .

On étudie maintenant la formation d'un film d'aluminium sur le système  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  / *i*-Al-Cu-Fe pour déterminer les relations d'orientation de l'interface modèle Al/ $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ /QC. La Figure 7 présente le cliché de LEED pour un tel système.



**Figure 7.** Cliché LEED de 10 ML d'aluminium déposé sur  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ /*i*-Al-Cu-Fe. L'anneau de 30 taches correspond à cinq réseaux réciproques de domaines  $cfc(111)_{\text{Al}}$  de paramètre  $a_{\text{Al}(111)} = 0,283$  nm, alors que l'anneau de 10 taches à l'intérieur provient de la phase  $\beta$ .

Le cliché de diffraction est formé de deux anneaux. L'anneau le plus externe est constitué de 30 taches de diffraction et son diamètre correspond à une distance de  $0,283 \pm 0,01$  nm dans l'espace direct. Le paramètre de l'Al(111) étant de  $a = 0,286$  nm, on attribue cet anneau à la croissance de 5 domaines d'Al(111) dans 5 orientations différentes à  $72^\circ$  les unes des autres. L'anneau interne correspond une fois de plus à la phase  $\beta$  qui coexiste avec l'Al. La phase  $\beta$  est probablement formée de l'enrichissement de l'interface de phase  $\gamma$  par de l'Al. Ou bien, l'Al croît de manière tridimensionnelle en ne masquant que partiellement la phase  $\beta$  déjà existante. Néanmoins, cette dernière hypothèse paraît peu probable pour un taux de couverture de 10 ML d'Al.

Il a donc été démontré que faire croître une interface cohérente entre un substrat quasicristallin et un métal donnait naissance à un système ordonné. Ceci se manifeste par des relations d'épitaxie à l'interface telles que  $\text{Al}(111) \parallel \gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9(110) \parallel i\text{-Al-Cu-Fe}(5\text{-f})$ .

### III-C Conclusion

Beaucoup d'exemples ont été présentés ici quant à la formation de phases complexes à la surface des quasicristaux. Deux mécanismes conduisent à la transformation de ces surfaces. La première consiste à déstructurer et changer la composition chimique de surface en modifiant les conditions de préparation par bombardement ionique et recuit. Cette première méthode n'en est pas vraiment une car elle a souvent été appliquée par accident et parce que peu de contrôle existe sur l'apparition de telle ou telle phase. En revanche, une méthode a été proposée pour contrôler la formation d'alliages de surface sur les QC riches en aluminium. Elle part du constat simple qu'une surface de QC riche en Al est proche, en termes de densité et de concentration, de la surface de l'Al(111). Donc grâce aux données expérimentales de diffusion dans les couples Al-TM, il est possible de choisir un système qui donnera lieu à la formation d'alliages de surface par diffusion réactive des atomes du métal de transition avec l'Al de la surface quasicristalline. Enfin, de manière empirique, on contrôle plus ou moins la formation des phases du système pseudo-binaire considéré, en faisant varier l'épaisseur des films minces déposés.

Dans le cas du système Cu/*i*-Al-Cu-Fe, les films minces de Cu d'épaisseur inférieure à 1 ML forment de petits îlots de hauteur monoatomique. La destruction du LEED indique qu'ils sont désordonnés ou que la largeur des îlots est plus petite que la largeur de cohérence du LEED. Puis de 2 à 8 ML, un alliage de type  $\beta$ -Al(Cu, Fe) croît à température ambiante. Enfin, pour  $\theta > 8$  ML, des domaines de Cu(111) croît selon 5 orientations différentes, avec le paramètre de maille du cuivre cubique à faces centrées.

Après recuit, on observe qu'une épaisseur minimale est requise pour former l'alliage  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. Pour 5 et 8 ML, la surface formée de  $\beta$ -Al(Cu, Fe)(110) s'ordonne. Pour 20 ML, le recuit donne lieu à la croissance de 5 familles de domaines  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>(110) alignés dans les directions denses du substrat (axes 2-f et 5-f).

Enfin, pour simuler une interface d'accommodation entre un revêtement QC et un substrat métallique, on élabore un système cohérent dont la structure est décrite normalement à la surface par Al(111) ||  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>(110) || *i*-Al-Cu-Fe(5-f).

Cette dernière observation est une bonne indication en faveur de l'utilisation de la phase approximante  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> pour améliorer l'adhérence des revêtements QC sur les substrats métalliques.



### Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Dubois J M 2005 *Useful Quasicrystals* (Singapore: World Scientific)
- [2] Park J Y and Thiel P A 2008 *Journal of Physics Condensed Matter* **20** 314012
- [3] Balbyshev V N, Khramov A N, King D J, Phillips B S, Kasten L S and Donley M S 2003 *Progress in Organic Coatings* **47** 357
- [4] Belin-Ferré E and Dubois J M 2006 *International Journal of Materials Research* **97** 985
- [5] Dubois J M 2001 *Journal of Physics Condensed Matter* **13** 7753
- [6] Dubois J M, Fourné V and Belin-Ferré E 2003 Wetting and friction on quasicrystals and related compounds. In: *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, p 287
- [7] Kang S S, Dubois J M and von Stebut J 1993 *Journal of Materials Research* **8** 2471
- [8] Dubois J M, Kang S S and Von Stebut J 1991 *Journal of Materials Science Letters* **10** 537
- [9] Sales M, Merstallinger A, Brunet P, De Weerd M C, Khare V, Traxler G and Dubois J M 2006 *Philosophical Magazine* **86** 965
- [10] Sales M, Merstallinger A, Brunet P, De Weerd M C, Khare V, Traxler G and Dubois J M 2005 Quasicrystals - New type of material to prevent cold welding. In: *European Space Agency, (Special Publication) ESA SP*, p 1339
- [11] Dubois J M, Brunet P, Costin W and Merstallinger A 2004 *Journal of Non-Crystalline Solids* **334-335** 475
- [12] Boudard M 2000 *Quasicrystals: Current Topics* (Singapore: World Scientific)
- [13] Dong C 1995 *Scripta metallurgica et materialia* **33** 239
- [14] Stadnik Z M 1999 *Physical properties of quasicrystals* (Berlin: Springer)
- [15] Trambly de Laissardiere G, Nguyen-Manh D and Mayou D 2005 *Progress in Materials Science* **50** 679
- [16] Ebert P, Feuerbacher M, Tamura N, Wollgarten M and Urban K 1996 *Physical Review Letters* **77** 3827
- [17] Ledieu J, McGrath R, Diehl R D, Lograsso T A, Delaney D W, Papadopolos Z and Kasner G 2001 *Surface Science* **492**
- [18] Barrow J A, Fourné V, Ross A R, Thiel P A, Shimoda M and Tsai A P 2003 *Surface Science* **539** 54
- [19] Naumovic D 2004 *Progress in Surface Science* **75** 205
- [20] Shen Z, Kramer M J, Jenks C J, Goldman A I, Lograsso T, Delaney D, Heinzig M, Raberg W and Thiel P A 1998 *Physical Review B* **58** 9961
- [21] Shi F, Shen Z, Delaney D W, Goldman A I, Jenks C J, Kramer M J, Lograsso T, Thiel P A and Van Hove M A 1998 *Surface Science* **411** 86
- [22] Naumovic D, Aebi P, Schlapbach L, Beeli C, Kunze K, Lograsso T A and Delaney D W 2001 *Physical Review Letters* **87**
- [23] Ledieu J, Muryn C A, Thornton G, Cappello G, Chevrier J, Diehl R D, Lograsso T A, Delaney D and McGrath R 2000 *Materials Science and Engineering A* **294-296** 871
- [24] Fourné V, Ross A R, Lograsso T A, Anderegg J W, Dong C, Kramer M, Fisher I R, Canfield P C and Thiel P A 2002 *Physical Review B* **66** 165423
- [25] Yurechko M, Grushko B and Ebert P 2005 *Physical Review Letters* **95** 256105
- [26] Bardi U 1994 *Reports on Progress in Physics* **57** 939

- [27] Woodruff D P 2002 *Surface Alloys and Alloys Surfaces* vol 10 (Amsterdam-Boston-London-New York-Oxford-Paris-San Diego-San Francisco-Singapore-Sydney-Tokyo: Elsevier)
- [28] Cai T, Fournée V, Lograsso T, Ross A and Thiel P A 2002 *Physical Review B* **65** 140202
- [29] Gierer M, Van Hove M A, Goldman A I, Shen Z, Chang S L, Pinhero P J, Jenks C J, Anderegg J W, Zhang C M and Thiel P A 1998 *Physical Review B* **57** 7628
- [30] Sharma H R, Fournée V, Shimoda M, Ross A R, Lograsso T A, Tsai A P and Yamamoto A 2004 *Physical Review Letters* **93** 165502
- [31] Zheng J-C, Huan C H A, Wee A T S, Van Hove M A, Fadley C S, Shi F J, Rotenberg E, Barman S R, Paggel J J, Horn K, Ebert P and Urban K 2004 *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **69** 134107
- [32] Buchanan J D R, Hase T P A, Tanner B K, Chen P J, Gan L, Powell C J and Egelhoff W F 2002 *Physical Review B* **66** 104427
- [33] Shimoda M, Guo J Q, Sato T J and Tsai A P 2001 *Surface Science* **482-485** 784
- [34] Shimoda M, Sato T J, Tsai A P and Guo J Q 2000 *Physical Review B* **62** 11288
- [35] Weisskopf Y, Burkardt S, Erbudak M and Longchamp J N 2007 *Surface Science* **601** 544
- [36] Biemann M, Barranco A, Ruffieux P, Gröning O, Fasel R, Widmer R and Gröning P 2005 *Advanced Engineering Materials* **7** 392
- [37] Dong C 1996 *Philosophical Magazine A* **73** 1519 - 28
- [38] Sharma H R, Shimoda M, Fournée V, Ross A R, Lograsso T A and Tsai A P 2005 *Applied Surface Science* **241** 256
- [39] Villars P and Calvert L D 1998 *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* vol 1 (Materials Park: ASM International)
- [40] Ledieu J, Hoelt J T, Reid D E, Smerdon J A, Diehl R D, Ferralis N, Lograsso T A, Ross A R and McGrath R 2005 *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **72** 035420
- [41] Ledieu J, Hoelt J T, Reid D E, Smerdon J A, Diehl R D, Lograsso T A, Ross A R and McGrath R 2004 *Physical Review Letters* **92** 135507
- [42] Barnes C J, Asonen H, Salokatve A and Pessa M 1987 *Surface Science* **184** 163
- [43] Jiang H G, Dai J Y, Tong H Y, Ding B Z, Song Q H and Hu Z Q 1993 *Journal of Applied Physics* **74** 6165
- [44] Vandenberg J M and Hamm R A 1982 *Thin Solid Films* **97** 313

## CHAPITRE IV

*Formation d'alliages de surface dans le système modèle Al sur Cu(111)*



## CHAPITRE IV

<i>Formation d'alliages de surface dans le système modèle Al sur Cu(111)</i> .....	107
<b>IV-A Détails expérimentaux</b> .....	<b>108</b>
<b>IV-B Croissance des films à température ambiante</b> .....	<b>109</b>
1) Morphologie de croissance : STM.....	109
2) Structure cristallographique : LEED.....	111
3) Scénario de croissance à température ambiante.....	112
<b>IV-C Transformations de phase par recuit</b> .....	<b>112</b>
<b>IV-D Recuits in situ</b> .....	<b>120</b>
<b>IV-E Calculs de structure électronique</b> .....	<b>122</b>
1) Principe des calculs de DFT .....	122
2) Détails des calculs.....	124
3) Densité d'états électroniques et bande de valence.....	125
<b>IV-F Simulation d'images STM de <math>\gamma</math>-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>(110)</b> .....	<b>128</b>
<b>IV-G Conclusion</b> .....	<b>132</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre IV</b> .....	<b>134</b>



# Chapitre IV

## Formation d'alliages de surface dans le système modèle Al sur Cu(111)

Dans le chapitre précédent, l'alliage métallique complexe  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> a été formé sur la surface d'un quasicristal icosaédrique Al-Cu-Fe par diffusion réactive de Cu, adsorbé en surface à température ambiante puis recuit. De manière générale, nous avons montré que la diffusion d'un métal de transition (TM) déposé sur une surface quasicristalline riche en Al était propice à la formation de phases binaires ou ternaires Al-TM(-TM). Dans beaucoup de cas, ces systèmes peuvent être assimilés à des multicouches de diffusion TM/Al. Etant donnée la propension des alliages Al-TM à former des alliages métalliques complexes, et parce qu'ils croissent en relation d'épitaxie sur les quasicristaux, cette méthode peut être utilisée pour étudier, sous ultravide, des phases complexes difficiles à obtenir sous forme de monograins.

Parmi ces phases complexes, la phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> est intéressante dans le cadre de la problématique de l'adhérence des revêtements quasicristallins sur les substrats métalliques. En effet, avec la phase orthorhombique  $\zeta$ -Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>, elle est décrite comme une phase approximante des quasicristaux *i*-Al-Cu-Fe et *d*-Al-Mn. Avec leurs phases quasicristallines parentes, elles partagent une concentration en électrons de valence similaire et un empilement de plans complexes selon certaines directions présentant des configurations atomiques locales de symétrie pentagonale [1-4]. De plus, elles sont partiellement stabilisées par un effet électronique de type Hume-Rothery, tout comme la phase *i*-Al-Cu-Fe [5-8]. Nous avons donc proposé d'utiliser la phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> comme alliage d'interface pour créer un gradient de structure et de propriétés permettant d'améliorer l'adhérence entre un métal et un quasicristal [9].

Afin d'étudier la croissance de ces alliages de surface, on se place dans les conditions idéales de l'ultravide avec un système réduit aux deux éléments Al et Cu. Le choix du substrat a été déterminé par les longueurs de diffusion respectives des systèmes Al sur Cu et Cu sur Al [10]. La diffusion du Cu dans un substrat d'Al étant trop rapide, on choisit donc de déposer des films d'Al sur un substrat de Cu(111) [11]. La force motrice de cette interdiffusion a été attribuée à la relaxation des contraintes, induites par un important désaccord de paramètres de maille de -10,5%

entre l'Al et le Cu ( $a_{\text{Al}} = 0,405 \text{ nm}$ ,  $a_{\text{Cu}} = 0,361 \text{ nm}$ ) [11, 12]. Ces phénomènes d'interdiffusion ont été étudiés dans des multicouches Al/Cu ou Al/Cu/Fe par exemple. Grenet *et al.* ont réalisé des expériences de diffraction par rayonnement synchrotron pendant le recuit *in situ* de multicouches Al/Cu/Fe [13]. Les couches d'Al et de Cu s'allient toujours en premier, y compris lorsqu'elles sont séparées par du Fe. La séquence de transformation de phases correspondante est alors :  $\text{Al} + \text{Cu} \rightarrow \beta\text{-AlCu}_3 \rightarrow \beta'\text{-Al}_x\text{Cu} \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{Cu} \rightarrow \eta_2\text{-AlCu}$ . La formation des phases  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ ,  $\text{AlCu}_3$  and  $\text{Al}_x\text{Cu}$  a aussi été observée dans des expériences similaires [14-17]. En particulier, Jiang *et al.* ont montré que la formation de  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  et  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$  était contrôlée par la diffusion interfaciale et la diffusion aux joints de grains. Des énergies d'activation d'environ 0,8 eV ont été déterminées pour les deux phases formées par ces mécanismes diffusionnels. Ces valeurs obtenues pour les systèmes multicouches sont beaucoup plus faibles que les énergies déterminées pour la formation par diffusion volumique [16]. On en déduit que beaucoup de phases intermétalliques et notamment deux phases complexes peuvent être formées par diffusion réactive dans le couple Al-Cu et que l'énergie d'activation correspondante est faible. Ceci conforte notre choix d'étude : la formation d'alliages complexes dans le système modèle Al sur Cu(111).

Les résultats de notre étude sont présentés de la manière suivante. Les expériences mises en œuvre sont d'abord détaillées. Puis les résultats expérimentaux sont analysés, pour des films formés à température ambiante puis recuits à différentes températures. La détermination structurale des alliages de surface est basée sur l'analyse des clichés de diffraction électronique, des images de microscopie à effet tunnel et des spectres de photoémission. Puis, après un bref paragraphe introductif à propos de la théorie de la fonctionnelle de la densité, des calculs *ab initio* réalisés sur ces structures, sont présentés. Ils nous permettent de décrire la structure électronique et de simuler des images de densité d'états locales qui sont comparées aux images expérimentales obtenues par STM.

## IV-A Détails expérimentaux

Les expériences sont réalisées dans une enceinte ultravide dont la pression de base est d'environ  $5.10^{-11}$  mbar. La surface du Cu(111) est préparée par des cycles de bombardement ( $\text{Ar}^+$ , 2 keV) et recuit (900 K). La propreté de la surface est contrôlée par spectroscopie de photoélectrons X (XPS pour *X-ray photoelectron spectroscopy* en anglais). Les films minces d'Al (99,999%) sont déposés à l'aide d'une source à bords froids à une pression de travail inférieure à  $2.10^{-10}$  mbar. Le flux -fixe- est estimé à  $0,05 \text{ ML.s}^{-1}$ . Les taux de couverture étudiés sont compris entre 0,6 et 35 monocouches (ML). La croissance est suivie par microscopie à effet tunnel (STM pour *scanning tunneling microscopy* en anglais) et diffraction d'électrons lents (LEED pour *low energy electron diffraction* en anglais) à tous les taux de couverture ( $\theta$ ) considérés. Les paramètres tunnels de la



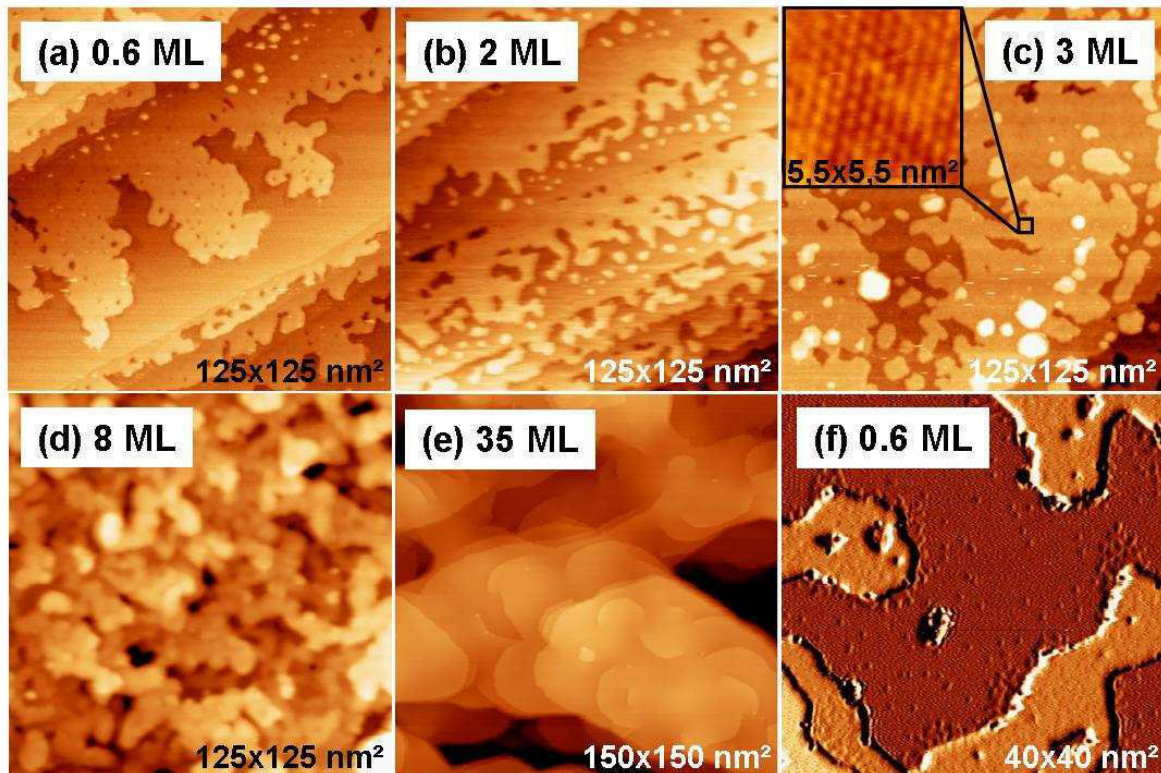
pointe STM sont fixés à +1,5 V et 0,2 nA. Les clichés de LEED sont analysés à l'aide du logiciel LEEDpat v.2.1 [18]. Les bandes de valences sont mesurées par spectroscopie de photoélectrons ultra-violets (UPS pour *ultra-violet photoelectron spectroscopy* en anglais) grâce à une source d'He I (21,2 eV) et à un analyseur hémisphérique. La composition de la surface est déterminée par analyse des spectres des niveaux de cœur obtenus par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) avec une source Mg K $\alpha$  (1253,6 eV). L'angle d'émission entre la normale à la surface et l'analyseur est fixé à 45°. Les recuits sont réalisés soit par bombardement électronique (pour la préparation du substrat et les recuits *in situ* devant le LEED) soit par chauffage résistif (pour les recuits *in situ* dans la chambre de STM). Les températures ont été calibrées grâce à un thermocouple soudé à la surface d'un porte échantillon en Ta. La température de la surface de l'échantillon est donc probablement un peu surestimée.

Enfin, deux échantillons polycristallins massifs de composition atomique Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> and Al<sub>2</sub>Cu ont été élaborés par fusion à l'arc et frittage à chaud. Ils ont ensuite été caractérisés par diffraction des rayons X et identifiés comme la phase cubique  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> (groupe d'espace P $\bar{4}$ 3m, a = 0,871 nm) et la phase quadratique  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu (groupe d'espace I4/mcm, a = 0,606 nm; c = 0,487 nm) [19]. Des surfaces propres ont été obtenues après plusieurs cycles de bombardement (Ar<sup>+</sup>, 2 keV) et recuit (900 K) sous ultravide. La pulvérisation préférentielle de l'Al pouvant conduire à la formation d'une surface appauvrie en Al, nous avons vérifié que la composition de la surface est identique à celle du volume après le recuit à 900 K. On trouve des concentrations mesurées par XPS égales à Al<sub>67 $\pm$ 5</sub>Cu<sub>33 $\pm$ 5</sub> pour  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu et Al<sub>32 $\pm$ 5</sub>Cu<sub>68 $\pm$ 5</sub> pour  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>, c'est-à-dire dans les domaines de composition des phases du diagramme stable.

## IV-B Croissance des films à température ambiante

### 1) Morphologie de croissance : STM

La surface de Cu(111) présente de grandes terrasses séparées par des marches de hauteur constante égale à 0,21  $\pm$  0,01 nm, correspondant à la distance interréticulaire d<sub>111</sub> du Cu cubique faces centrées (*fcc*). La Figure 1 montre la morphologie des films pour des taux de couverture ( $\theta$ ) croissants. On observe une croissance presque couche par couche jusqu'à 3 ML avec une adsorption préférentielle des adatoms en bords de marche. Quelques îlots croissent également sur les terrasses (Figure 1a et b). Pour  $\theta = 3$  ML, des images de résolution atomique révèlent la formation d'un réseau hexagonal de paramètre égal à 0,52  $\pm$  0,01 nm (Figure 1c). Ce paramètre de réseau suggère la formation d'une reconstruction en p(2x2) sur la surface (111). Pour des taux de couverture plus élevés, les marches ne sont plus visibles et la nucléation des îlots se fait exclusivement au sein des terrasses, suivie d'une croissance plus tridimensionnelle que précédemment (Figure 1c et d).



**Figure 1.** Morphologie de croissance des films d'Al pour un taux de couverture croissant. L'insert dans la vignette (c) montre la surstructure en  $p(2 \times 2)$  sur la troisième monocouche  $fcc(111)$ .

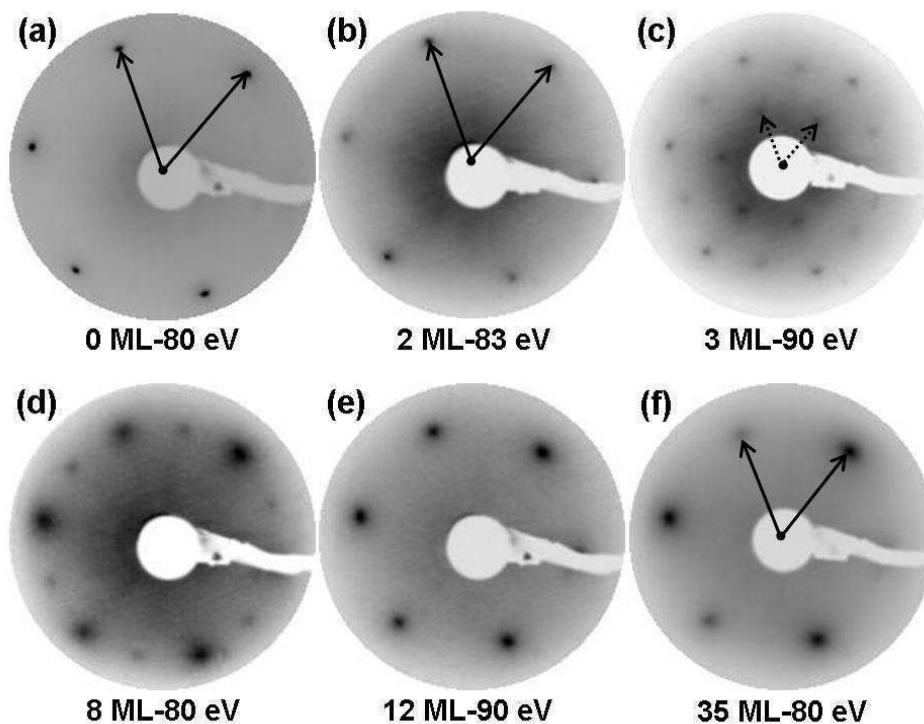
Pour un taux de couverture supérieur à 8 ML, les îlots coalescent. Une forte densité de dislocations vis est observée pour 35 ML (Figure 1e). Donc les films croissent selon un mécanisme de Stranski-Krastanov sur la surface du Cu(111) avec une transition 2D/3D située aux alentours de 3 ML. Cependant, de l'interdiffusion est déjà observée sous la monocouche, comme le montre la dérivée de l'image STM de 0,6 ML présentée Figure 1f. En dérivant cette image, on exagère les différences de contraste. Ainsi, on remarque des défauts sur la terrasse du substrat et davantage de défauts en bord de marche. Ces défauts pourraient correspondre à un phénomène d'interdiffusion résultant en la présence d'Al sous la surface et/ou à des lacunes résultant de la consommation de Cu au voisinage du film. C'est très probablement une conséquence du grand désaccord de paramètre de maille entre le Cu et l'Al : une croissance épitaxiale sans interdiffusion donnerait naissance à un champ de contraintes très élevé. Par exemple, dans le modèle de Van der Merwe [20], l'épaisseur critique d'un film épitaxié avant qu'un réseau de dislocations d'accommodation soit formé, serait nulle pour un désaccord paramétrique de 15% [21]. Cependant, même avec de l'interdiffusion, le film atteint une épaisseur critique de 3 ML avant la transition vers un mode de croissance 3D. Un modèle, élaboré par Müller et Saúl [22], prévoit que la différence d'énergie libre ( $\Delta F$ ) entre un film 2D totalement contraint et un film mixte 2D/3D partiellement relaxé –autrement dit l'énergie d'activation pour la transition de

Stranski-Krastanov [21, 23]- est proportionnelle au cube de l'excès d'énergie de surface correspondant à la formation des facettes latérales des cristaux 3D. Un minimum de  $\Delta F$  est déterminé pour un film totalement relaxé : pour des valeurs élevées du désaccord paramétrique  $m$ , il est proportionnel à  $1/m^4$  et de l'ordre de quelques  $k_B T$ .

Le désaccord paramétrique  $m = (a_{Cu} - a_{Al}) / (a_{Al}) = -10,5\%$  correspondant à notre étude est relativement grand, on peut alors estimer, d'après [22], que l'énergie d'activation est de l'ordre de quelques  $k_B T$ . A température ambiante,  $k_B T$  vaut  $1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 \approx 4 \cdot 10^{-21}$  J ou 25 meV.

## 2) Structure cristallographique : LEED

On utilise les clichés du Cu propre pour calibrer le réseau réciproque à toutes les énergies incidentes considérées. Les clichés de LEED obtenus à différents taux de couverture sont présentés sur la Figure 2.



**Figure 2.** Clichés LEED des films d'Al déposés à température ambiante sur le Cu(111), pour une épaisseur croissante comprise entre 0 et 35 ML de (a) à (f). Les bases de vecteurs du réseau réciproque sont représentées pour chacune des différentes phases de surface {a : Cu(111), b :  $\alpha$ -Cu(111), c : p(2x2) et f : Al(111)}.

Pour  $\theta < 3$  ML, on observe un réseau hexagonal (1x1) dont le paramètre ramené dans l'espace direct correspond à celui du Cu(111) ( $a = 0,255 \pm 0,01$  nm). On note que l'intensité du fond continu augmente avec le taux de couverture. A 3 ML, le cliché de diffraction correspond à une reconstruction en p(2x2) sur un réseau (111) dont le paramètre est égal à  $0,265 \pm 0,01$  nm, ce qui

correspond à une valeur intermédiaire entre le paramètre de réseau du Cu(111) et de l'Al(111). Cette observation est en accord avec l'image STM de la Figure 1c. Cette surstructure disparaît progressivement entre 8 et 12 ML au profit d'un nouveau réseau (1x1) dont le paramètre mesuré ( $0,280 \pm 0,01$  nm) à 35 ML correspond à celui de l'Al(111) ( $a_{111}=0,286$  nm).

### 3) Scénario de croissance à température ambiante

L'analyse conjointe des images STM et des clichés de diffraction conduit au scénario de croissance suivant. D'abord, l'Al croît en épitaxie sur le Cu(111) jusqu'à 3 ML. Il adopte alors la structure Al(111) avec un paramètre de maille égal à celui du substrat. Cette configuration est très défavorable énergétiquement en raison d'un désaccord de paramètre de maille important entre les deux métaux ( $m = -10,5\%$ ). Comme le film ne peut pas emmagasiner des contraintes à l'infini, elles sont relaxées par interdiffusion des atomes à l'interface. Cette interdiffusion est déjà visible sur les images STM pour une épaisseur de film inférieure à 1 ML. Le film croissant à partir de ce stade est donc un film de solution solide  $\alpha$ -(Al) contenant du Cu. Malheureusement, avec notre installation expérimentale, l'épaisseur minimale sondée par XPS est d'environ 3 ML ce qui ne nous permet pas de nous affranchir de la contribution du substrat au signal. Nous n'avons donc pas pu estimer la quantité de Cu contenue dans cette solution solide. A 3 ML, la surface présente une reconstruction en  $p(2 \times 2)$  sur laquelle croissent des îlots tridimensionnels d'Al(111) dont le paramètre correspond à de l'Al *cfc*. Au-delà d'un taux de couverture critique compris entre 8 et 12 ML, seules les taches de diffraction de l'Al(111) sont observées. Ce taux de couverture critique ( $\theta_c$ ) correspond donc à l'épaisseur minimale de l'interface d'accommodation nécessaire à la croissance de l'Al(111) de paramètre de maille identique à celui de l'Al volumique. Cette valeur est en accord avec le système inverse pour lequel 10 ML de Cu sur Al(111) sont nécessaires pour retrouver le paramètre du Cu volumique [11, 12].

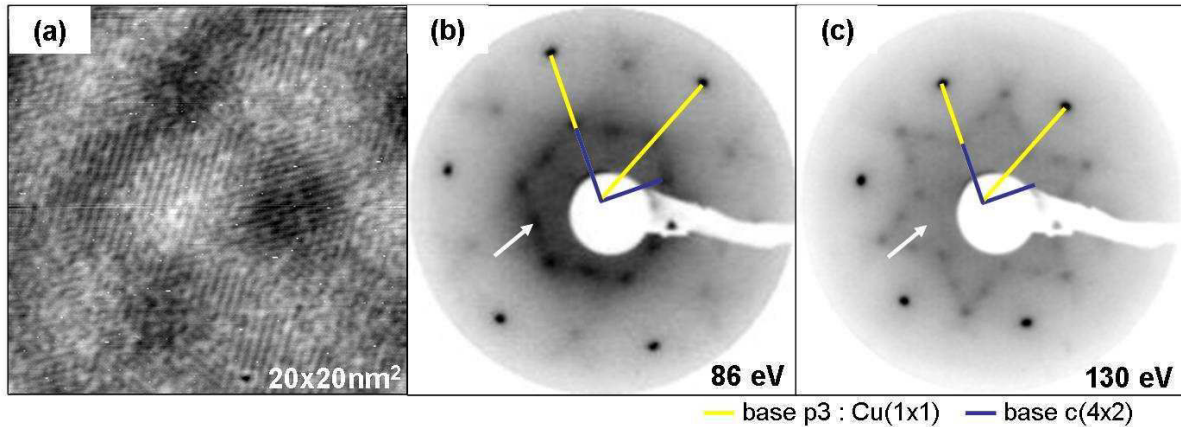
La disparition des spots de la reconstruction  $p(2 \times 2)$  s'accompagne de la coalescence des îlots entre 8 et 16 ML. L'origine de cette disparition progressive des spots est attribuée au recouvrement total de la troisième monocouche par les îlots 3D d'Al qui coalescent au-delà de 8 ML.

## **IV-C Transformations de phase par recuit**

Des films de différentes épaisseurs ont été recuits en utilisant systématiquement les mêmes conditions expérimentales. La température de l'échantillon est portée à 510 K en 10 min, maintenue pendant 10 min supplémentaires à cette température, puis ramenée à 293 K.

La Figure 3 montre la structure de la surface obtenue après recuit de films dont l'épaisseur est comprise entre 8 et 12 ML. L'image STM de la Figure 3a présente une surface ondulée. La

période de l'ondulation est d'environ 10 nm. Elle est probablement due à la présence d'un réseau de dislocations d'accommodation à l'interface substrat-film.



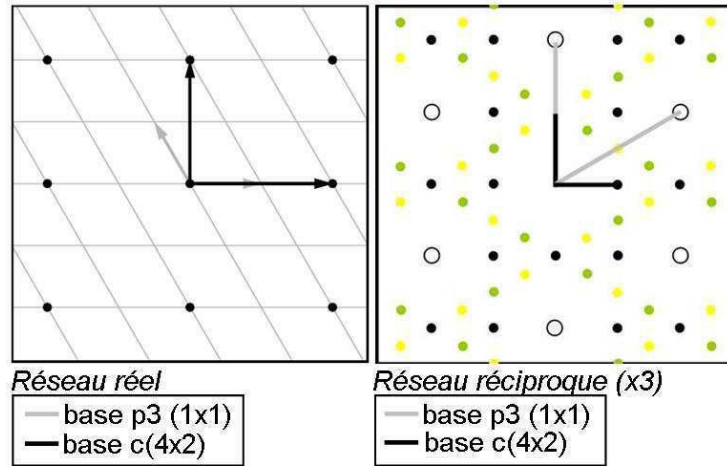
**Figure 3.** Surface des films d'épaisseur comprise entre 8 et 12 ML après recuit à 510 K. (a) Image STM montrant la morphologie de surface. (b) et (c) Deux clichés de LEED à deux énergies différentes montrant certaines extinctions de taches comme celle repérée par la flèche blanche. Les vecteurs de base de la superstructure  $c(4 \times 2)$  sont en contraste foncé (bleu) alors que ceux du substrat sur lequel elle repose sont montrés en contraste clair (jaune).

La force motrice de création de ces dislocations est la contrainte élastique emmagasinée dans le film. En effet, un paramètre de maille plus grand (ou plus petit) que celui du Cu contraint le film dans les deux dimensions du plan d'interface. De manière simplifiée, pour conserver son volume, le film doit se déformer dans la troisième direction en donnant naissance à des dislocations vis. Quand ces dislocations s'équilibrent de manière homogène, on obtient une ondulation telle que celle observée par STM.

La Figure 3a montre que la surface contient un grand nombre de défauts. On distingue néanmoins des lignes atomiques superposées avec le réseau d'ondulation. Il existe trois orientations de ces lignes tournées de  $120^\circ$  les unes par rapport aux autres. La distance moyenne qui les sépare est mesurée à la fois dans l'espace direct, et dans l'espace réciproque calculé par la transformée de Fourier de l'image STM. Elle est égale à  $0,46 \pm 0,03$  nm. Cette information unique n'est pas suffisante pour identifier la structure de la surface.

Sur la Figure 3(b et c) sont montrés deux clichés de LEED à deux énergies différentes. Les taches de diffraction les plus intenses définissent un réseau hexagonal correspondant à une structure (111) dont la distance entre plus proches voisins est égale à  $0,26 \pm 0,01$  nm, très proche de celle du Cu(111). Toutes les autres taches correspondent exactement à trois domaines d'une reconstruction rectangulaire en  $c(4 \times 2)$ . Le réseau de l'espace réel, ainsi que le réseau réciproque correspondant à trois domaines de la reconstruction  $c(4 \times 2)$  tournés de  $120^\circ$ , sont montrés sur la Figure 4. Dans le réseau réel les dimensions de la maille rectangulaire de surface, à partir d'un réseau hexagonal de paramètre 0,26 nm, correspondrait  $a = 2 \times 0,26 = 0,52$  nm et  $b = 2 \times 0,26 \cos 30^\circ \approx 0,45$  nm ; b est très proche de la distance déterminée à partir des images STM ( $0,46 \pm 0,03$  nm). L'analyse du cliché simulé de la Figure 4 permet de voir que certaines

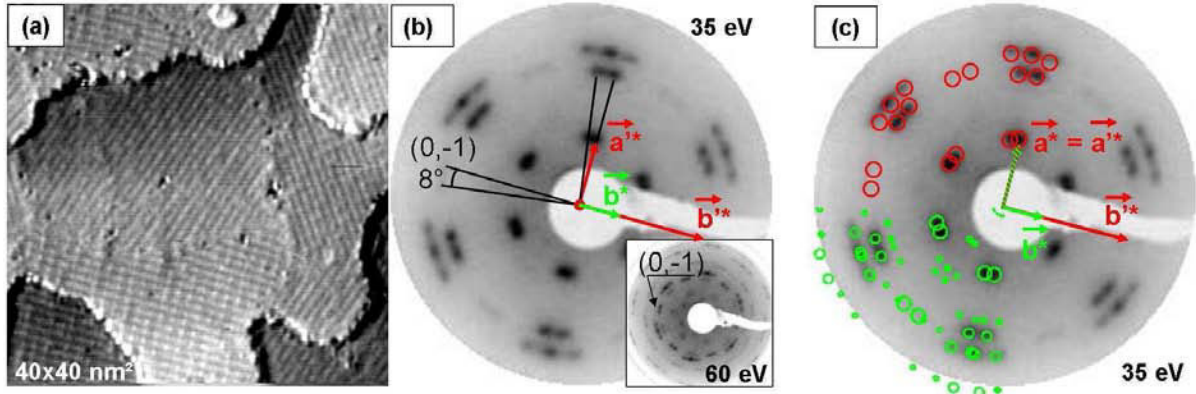
intensités sont expérimentalement très dépendantes de l'énergie. Un exemple d'extinction entre 86 eV et 130 eV est repéré par la flèche blanche sur la Figure 3b et c.



**Figure 4.** Réseau réel et réciproque de la reconstruction  $c(4 \times 2)$ . Dans le réseau réciproque, trois domaines sont inclus et représentés par des contrastes (couleurs) différents. Les cercles vides représentent le réseau réciproque du réseau  $(1 \times 1)$  sur lequel est basée la reconstruction.

La composition chimique de la surface a été calculée grâce aux spectres XPS, à partir de l'aire sous les pics des niveaux de cœur Al 2s et Cu 3s, pondérés par leur section efficace de photoionisation. Cette composition ne reflète pas nécessairement la composition du plan de surface puisqu'un gradient de composition est probablement présent le long de la normale à la surface. La profondeur significative (ID pour *information depth* en anglais) en XPS est définie comme l'épaisseur de l'échantillon à partir de laquelle provient un certain pourcentage du signal détecté [24, 25]. Elle peut être estimée par la formule  $ID = -\lambda_i \cos \phi \ln[1-P/100]$ , où  $\lambda_i$  est le libre parcours moyen des photoélectrons,  $\phi$  est l'angle d'émission ( $45^\circ$  dans notre cas) et P est le pourcentage du signal détecté. Le libre parcours moyen  $\lambda_i$  pour les photoélectrons Al 2s et Cu 3s peut être déterminé en utilisant la formule proposée par Tanuma *et al.* [26]. Pour cela, il faut connaître la densité du solide analysé et le nombre d'électrons de valence par atome. On encadre donc  $\lambda_i$  entre sa valeur dans le cuivre pur (avec la densité du Cu et  $1 e^-_{\text{valence/at.}}$ ) et celle calculée pour l'Al pur (avec la densité de l'Al et  $3 e^-_{\text{valence/at.}}$ ). On trouve alors des valeurs de  $\lambda_i$  comprises entre 2,56 et 3,11 nm. Il en résulte que 90 (resp. 95%) du signal provient d'une profondeur de 4,1 à 5,0 nm (resp. 5,4 à 6,6 nm). En prenant une distance interréticulaire de 0,21 nm, la profondeur significative est alors comprise entre 20 et 25 ML (resp. 25 à 30 ML). La composition de cette région de surface après recuit de 8 ML d'Al sur le Cu(111) est estimée à  $\text{Al}_{22 \pm 5} \text{Cu}_{78 \pm 5}$ , ce qui indique que la reconstruction en  $c(4 \times 2)$  est formée sur une phase riche en Cu.

La Figure 5 présente la structure de surface obtenue après le recuit de 35 ML d'Al dans les mêmes conditions que celles mentionnées précédemment. L'image STM de la Figure 5a montre une morphologie en terrasses bordées par des marches.



**Figure 5.** Image STM de la surface après recuit à 510 K pendant 10 min de 35 ML d'Al sur Cu(111) (a) et clichés LEED correspondant à 35 et 60 eV (b). Deux indexations sont proposées : l'une en contraste clair (vert) représente la maille rectangulaire (110) de la phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>, l'autre en contraste foncé (rouge) représente la base du réseau réciproque d'une maille rectangulaire réduite  $a' = a_{\text{Al}_4\text{Cu}_9}$ ,  $b' = b_{\text{Al}_4\text{Cu}_9} / 3$ . Cette dernière est utilisée pour simuler un cliché de diffraction incluant 2 familles de 3 domaines à 120° tournées de 8° l'une par rapport à l'autre, montré en contraste foncé (rouge) en (c), sans tenir compte des facteurs de structure. Enfin, à titre de comparaison, on montre les intensités expérimentales relevées sur un cliché de LEED à la même énergie acquis sur un monocristal propre de phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. Ce cliché est reproduit 6 fois pour inclure la présence de 2x3 domaines rotationnels à 120° et désorientés de 8°.

Au sein d'une même terrasse, plusieurs domaines, séparés par des joints de grains, coexistent. Chacun de ces domaines possède les mêmes dimensions de cellule unitaire de surface, mais dans des orientations différentes. Les dimensions de cette maille rectangulaire, déduites des images STM, sont égales à  $a = 0,87 \pm 0,03$  nm et  $b = 1,23 \pm 0,03$  nm. Ces valeurs sont très proches de celles attendues pour une surface (110) de la phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> [19].

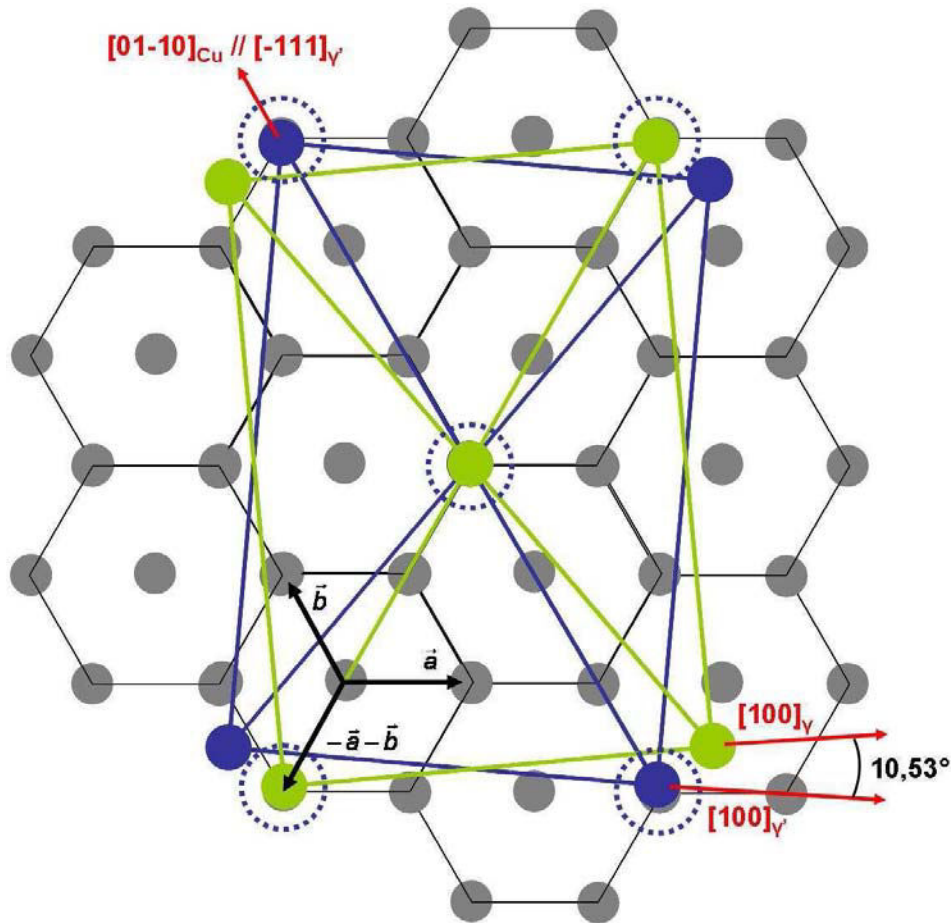
Des images de résolution atomique sont montrées sur la Figure 12. Ces deux images sont caractéristiques des deux types de terminaisons observées à la surface de l'alliage. Ces deux terminaisons possèdent la même maille rectangulaire mais le contraste à l'intérieur de la maille est différent. Le type de terminaison de la Figure 12d est celui qui est le plus observé expérimentalement. Le LEED complexe de la Figure 5b a été enregistré pour une énergie incidente de 35 eV alors que celui montré dans l'insert correspond à une énergie incidente de 60 eV. Les clichés peuvent être expliqués en considérant 2 familles de 3 domaines (à 120°) d'un réseau de surface rectangulaire, les deux familles étant tournées de 8° l'une par rapport à l'autre. Les vecteurs de base du réseau rectangulaire sont dessinés sur la Figure 5b et c. Ils correspondent à une maille rectangulaire de l'espace direct de dimensions  $a' = a = 0,84 \pm 0,03$  nm et  $b' = b/3 = 0,41 \pm 0,03$  nm. Sur la Figure 5c, on superpose deux réseaux réciproques. L'un correspond à 6 réseaux réciproques de la maille  $a' \times b'$  incluant 2 familles de 3 domaines à 120° tournées de 8° l'une par rapport à l'autre et ne tenant pas compte des facteurs de structure pour les intensités.

L'autre correspond aux intensités expérimentales relevées sur un cliché de LEED à la même énergie acquis sur un monocristal propre de phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> exhibant un plan de surface de type {110}. Le cliché a été reproduit 6 fois pour inclure la présence de 2x3 domaines rotationnels à 120°. Comme ces deux réseaux sont intimement liés, certains nœuds du réseau réciproque simulé se superposent parfaitement. On note par ailleurs le long de b\* que seuls les spots (0, -3) (ou 0, -1 dans la base de la maille réduite) ont une intensité expérimentale appréciable. Ceci est en accord avec le fait de diviser la maille en trois mailles plus petites. Les taches (0, -3) sont mesurées à 3,17 Å<sup>-1</sup> de l'origine, ce qui correspond bien aux réflexions les plus intenses (3 $\bar{3}$ 0) relevées en diffraction des rayons X sur un échantillon volumique de phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> et pour lesquelles Q = 3,062 Å<sup>-1</sup> [2]. Le fait que les taches de faible intensité, présentes sur le cliché de diffraction du monocristal de phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>, ne soient pas observées sur les clichés de LEED de l'alliage de surface  $\gamma$  indique un certain désordre par rapport au monograin. On note par ailleurs que ce cliché de diffraction est similaire à ceux montrés pour l'alliage  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>(110) formé à la surface des quasicristaux icosaédriques *i*-Al-Pd-Mn et *i*-Al-Cu-Fe [27, 9].

La composition de la région proche de la surface a été déterminée par XPS après le recuit de 16 et 35 ML d'Al sur Cu(111). Dans les deux cas, la composition est de Al<sub>27±5</sub>Cu<sub>73±5</sub>. Cette composition est proche du domaine de composition stable de la phase  $\gamma$  mais présente un taux de Cu élevé. Une fois de plus, les compositions des alliages de surface doivent être considérées avec prudence puisque la composition n'est sûrement pas homogène dans l'épaisseur sondée. Cela dit, la combinaison des techniques expérimentales (STM, LEED et XPS) indique clairement la formation de la phase  $\gamma$  avec une orientation de type {110}.

Les clichés de LEED ainsi que les images STM montrent qu'il existe deux familles de domaines (110) en épitaxie rotationnelle. Les clichés de diffraction du substrat et du film indiquent que la phase  $\gamma$  est tournée de  $\pm 4^\circ$  ( $\pm 1$ ) par rapport au substrat. Cette désorientation provient très probablement de relations d'épitaxie du type Kurdjumov-Sachs (KS) [28, 29]. Ces relations sont reportées sur la Figure 6 où les mailles du Cu(111) et d'Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>(110) ont été dessinées à l'échelle. Ce type de relations d'orientation a été décrit pour la croissance d'un métal cubique centré (110) soit sur une surface (111) d'un métal cubique à faces centrées soit sur une surface (0001) d'un métal hexagonal. Dans tous les cas, par construction, les deux domaines équivalents, en relation de type KS avec le substrat, sont désorientés de 10,53° l'un de l'autre. Sur la Figure 6, les relations d'orientation s'expriment : (0001)<sub>Cu</sub> || (110)<sub>Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub></sub>, [01-10]<sub>Cu</sub> || [-111]<sub>Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub></sub> et [10-10]<sub>Cu</sub> || ([100]<sub>Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub></sub>  $\pm 5,26^\circ$ ), avec la maille *fcc*(111) du cuivre indexée dans le réseau hexagonal, dont les vecteurs de base sont définis par  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $-\vec{a}-\vec{b}$  et  $\vec{c}$ .



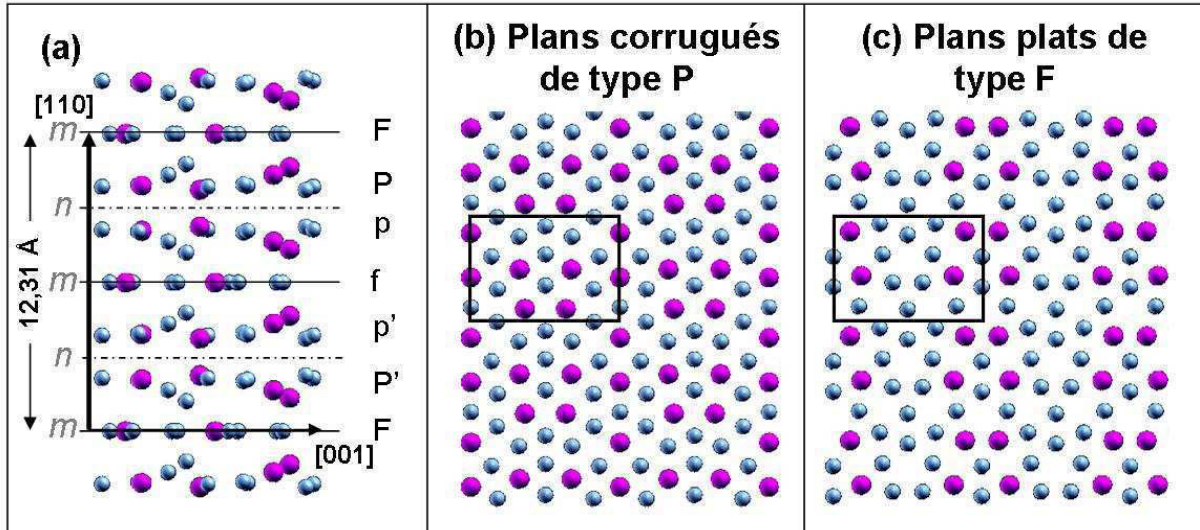


**Figure 6.** Relations d'orientation proposées pour expliquer la présence de deux familles de domaines  $\gamma$ -(110) sur le Cu(111). Ces relations d'orientation particulières, dites de Kurdjumov-Sachs sont connues dans le cas classique d'un métal cc(110) en épitaxie sur un métal cfc(111) ou hexagonal (0001).

Le groupe d'espace de la phase  $\gamma$ - $Al_4Cu_9$  (phase de type  $\gamma$ -laiton ou  $\gamma$ -brass en anglais) est  $P\bar{4}3m$ . La maille élémentaire cubique contient 52 atomes et le paramètre de maille  $a$  vaut 0,87 nm. Le modèle de structure proposé par Dong [2] est reproduit sur la Figure 7 à partir des positions atomiques de [19]. Ce modèle consiste à décrire la structure comme un empilement de plans plats (F pour *flat* en anglais) et de plans corrugués (P pour *puckered* en anglais) dans la direction [110] et séparés par une distance moyenne de 0,205 nm. Deux types de miroir relient les plans entre eux : les miroirs purs notés  $m$  et les miroirs de type  $n$  qui impliquent l'addition des deux opérations de symétrie qui sont un miroir et une translation de  $\frac{1}{2}[1-10]$ . Les miroirs de type  $n$  relient les plans P avec les plans p. Il existe trois terminaisons non-équivalentes (deux corruguées et une plate), dont nous détaillerons les caractéristiques dans la paragraphe 2 de la partie IV-E.

Expérimentalement, on mesure par STM, une hauteur de marche unique de 0,2 nm correspondant à la distance interréticulaire prévue par le modèle. Cependant, ceci n'implique en rien que deux

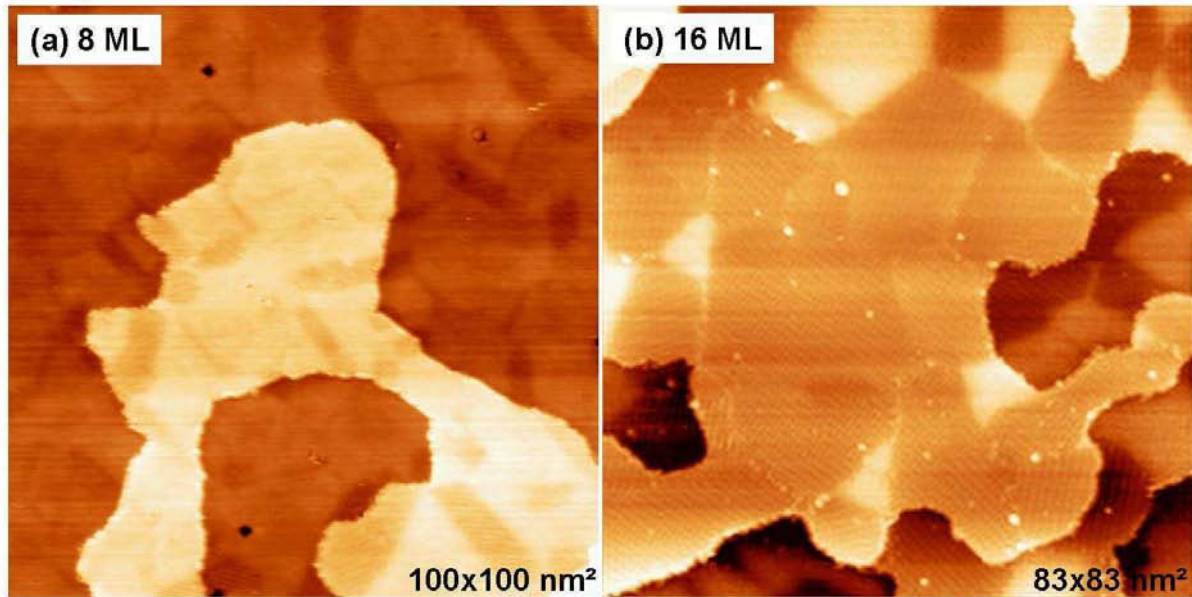
terrasses séparées par une telle marche correspondent à deux terminaisons successives du modèle. En effet, on peut imaginer que les joints de grain coïncident avec les bords de marche.



**Figure 7.** Structure de la phase cubique  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$  le long de l'axe  $[110]$  (a) et familles de plans  $\{110\}$  corrugués de type P (pour *puckered* en anglais) (b) et plats de type F (pour *flat* en anglais) (c).

Une indication de ce phénomène est l'observation expérimentale de domaines différents (donc tournés de  $120^\circ$ ) séparés par une marche (donc aussi un joint de grain). La seule et unique façon de montrer que plusieurs types de terminaisons sont présents en surface est de se placer à l'échelle de la cellule unitaire de surface. La décoration chimique des cellules étant différente, elle conduit expérimentalement à des images STM de contrastes différents. Ces contrastes permettent d'obtenir une correspondance correcte entre le modèle des plans P et p et les images de STM (Figure 12). On note qualitativement que le contraste correspondant aux plans P apparaît plus fréquemment que celui des plans p. Des images de haute résolution de ces terminaisons seront comparées à des images simulées dans le paragraphe IV-F afin d'obtenir plus d'information sur la décoration chimique des mailles de surface.

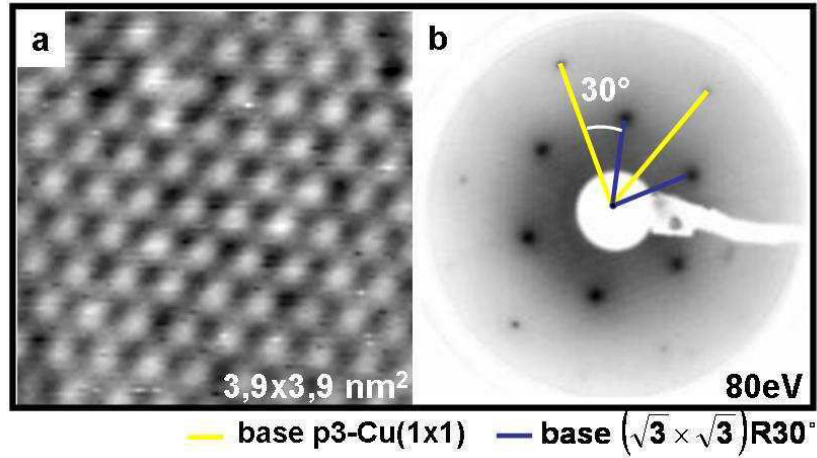
La phase  $\gamma$  a été formée en recuisant des films dont l'épaisseur était comprise entre 16 et 35 ML. On mentionne cependant que pour des taux de couverture inférieurs, tels que ceux présentés sur la Figure 8 (8 et 16 ML),  $\gamma$  coexiste avec la reconstruction en  $c(4 \times 2)$ .



**Figure 8.** Images STM acquises après le recuit à 510 K de 8 ML (a) et 16 ML (b) d'Al sur du Cu(111). Les domaines de contrastes foncés correspondent à la phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>, alors que ceux de contraste clair correspondent à la reconstruction en c(4x2).

Sur ces images, la phase  $\gamma$  apparaît avec un contraste plus foncé que la reconstruction. On remarque également que l'aire occupée par la phase  $\gamma$  augmente avec l'augmentation du taux de couverture initial. Aucune autre phase n'a été identifiée au cours de ces expériences. Des paramètres expérimentaux différents (taux de couverture, rampe de montée en température, etc...) auraient peut être pu conduire à la formation d'autres phases comme les phases stables riches en Al du diagramme de phases (Al<sub>2</sub>Cu, AlCu, Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>...).

En revanche, les films d'épaisseurs comprises entre 3 et 35 ML recuits à plus haute température (640 K au lieu de 510 K) ou les films très minces de 0,6 ML recuit à 510 K, ont invariablement donnés naissance à la structure de surface montrée sur la Figure 9. L'analyse conjointe des images STM atomiquement résolues (Figure 9a) et des clichés de LEED (Figure 9b) conduit à indexer cette structure comme une reconstruction en  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  sur un substrat cfc(111). La taille de la cellule unitaire de la superstructure est égale à  $0,430 \pm 0,015$  nm, c'est-à-dire assez proche de  $\sqrt{3} \times NN_{111}(\text{Cu}) = 0,442$  nm, avec  $NN_{111}$  la distance entre plus proche voisin des plans (111). Une reconstruction similaire a été observée sur deux solutions solides  $\alpha$ -(Cu) contenant respectivement 9% [30-32] et 16% [33] atomiques d'Al. La diffusion du Cu dans les films d'Al est donc très rapide à 640 K donnant lieu à la formation d'une solution solide diluée  $\alpha$ -(Cu).



**Figure 9.** Structure de la surface après le recuit à 640 K de films minces Al/Cu(111) d'épaisseur  $3 < \theta < 35$  ML ou après le recuit de 0,6 ML à 510 K.

#### IV-D Recuits in situ

Afin de tenter d'identifier d'autres phases, des films ont été recuits *in situ* devant l'écran de LEED. Ils ont été préparés à température ambiante dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment. L'élévation de la température suit une rampe moyenne de  $1,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Pour les films dont l'épaisseur est comprise entre 3 et 12 ML, la séquence de transformation de phases observée est la suivante : Al(111)  $\rightarrow$  p(2x2)  $\rightarrow$  c(4x2)  $\rightarrow$   $\alpha$ -(Cu)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°. Pour les films d'épaisseurs plus grandes (16 à 35 ML), cette séquence devient : Al(111)  $\rightarrow$  p(2x2)  $\rightarrow$   $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>(110)  $\rightarrow$  c(4x2)  $\rightarrow$   $\alpha$ -(Cu)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°. Aucune autre phase n'a pu être détectée sur les clichés de LEED. Le Tableau 1 indique la gamme de température pour laquelle chaque phase a été observée sur les clichés LEED pour les films d'épaisseur  $\theta = 3, 8, 12$  et 35 ML. La température ambiante est notée RT dans le tableau.

**Tableau 1.** Domaines de température dans lesquels les différentes phases sont observées, en fonction du taux de couverture. RT correspond à la température ambiante (293 K).

Epaisseur (ML)	Al(1x1)	$\alpha$ -(Al)-(2x2)	$\gamma$ -Al <sub>4</sub> Cu <sub>9</sub> (110)	c(4x2)	$\alpha$ -(Cu)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°
Gamme de température (K)					
3	<i>non observé</i>	[RT-407]	<i>non observé</i>	[388-583]	$\geq 583$
8	[RT-376]	[RT-431]	<i>non observé</i>	[431-628]	$\geq 628$
12	[RT-388]	[RT-444]	[444-544]	[444-615]	$\geq 615$
35	[RT-409]	$\geq 401$	[436-443]	Peut-être à 431	<i>Autre série d'exp. <math>\geq 641</math></i>

La cinétique de transformation de phase ralentit avec le taux de couverture. Effectivement, la température associée à chaque transformation de phase a tendance à augmenter avec  $\theta$ . Au cours du recuit, la diffusion des deux éléments est activée mais l'étude de Buchanan *et al.* indique une longueur de diffusion du Cu dans l'Al environ 6 fois plus élevée que celle de l'Al dans le cuivre [10]. C'est une bonne indication en faveur d'une diffusion majoritaire des atomes de Cu du substrat dans les films d'Al. Les transformations de phase observées correspondraient alors à un enrichissement des films d'Al par du Cu. Etant donné que la rampe de température utilisée est identique pour tous les cas étudiés, on s'attend à ce que l'apparition d'une phase donnée soit retardée pour des films plus épais et donc qu'elle soit observée à plus haute température.

La reconstruction en (2x2) est observée à tous les taux de couverture. C'est également la première phase qui se forme à la surface. Le cliché de diffraction permettant de l'identifier est observé dès la température ambiante pour des taux de couverture allant de 3 à 12 ML et à une température un peu plus élevée pour les films plus épais. Pour 8 et 12 ML, les taches de diffraction sont très mal résolues et le fond continu est intense. Dans le paragraphe IV-B, nous avons attribué cette superstructure à la surface d'une solution solide  $\alpha$ -(Al) et nous avons proposé que cette solution solide soit formée par incorporation de Cu à l'interface pour relaxer les contraintes. La composition de surface déduite des spectres XPS des niveaux de cœur Al 2s et Cu 3s après le dépôt à température ambiante de 8 et 12 ML d'Al est respectivement de  $\text{Al}_{51\pm5}\text{Cu}_{49\pm5}$  et  $\text{Al}_{66\pm5}\text{Cu}_{34\pm5}$ . En considérant que l'épaisseur significative (ID) est plus importante que l'épaisseur de l'Al, le taux d'Al devrait être beaucoup plus grand. Donc la surface réduite à la région alliée correspond à une phase riche en Al, appuyant l'idée que la phase p(2x2) est formée sur une solution solide  $\alpha$ -(Al). Cette hypothèse est confortée par la mesure du paramètre du réseau hexagonal (1x1) sur lequel la p(2x2) se forme. Ce paramètre est en moyenne de  $0,265 \pm 0,01$  nm, c'est-à-dire une valeur intermédiaire entre le paramètre du Cu(111) et de l'Al(111). Ce paramètre de maille tend à diminuer avec l'augmentation de la température, conséquence du taux croissant de Cu en provenance du substrat. L'exemple le plus frappant est celui du recuit *in situ* de 12 ML d'Al sur le Cu(111) : dans ce cas le paramètre vaut  $0,282 \pm 0,01$  nm à température ambiante (293 K), puis  $0,275 \pm 0,01$  nm à 358 K et enfin  $0,266 \pm 0,01$  nm à 388 K.

Pour  $3 \leq \theta < 12$  ML, la structure observée après la p(2x2) en augmentant la température, est la c(4x2) qui correspond à une phase riche en Cu, suivie de la reconstruction en  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , formée sur une solution solide  $\alpha$ -(Cu). Pour les films suffisamment épais ( $\theta \geq 12$  ML), la phase  $\gamma$  est formée pour une température comprise entre les températures de formation de la p(2x2) et de la c(4x2).

## IV-E Calculs de structure électronique

Ce paragraphe est consacré à l'étude de la structure électronique du volume et de la surface (110) de la phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. On présente en premier lieu les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour *density functional theory* en anglais) utilisée pour les calculs. Puis les détails de calculs sont explicités. Ensuite, les densités d'états électroniques calculées sont comparées aux bandes de valence expérimentales mesurées par UPS. Finalement, des images STM sont simulées puis comparées aux différentes terminaisons de surface de l'alliage. Tous ces calculs ont été réalisés par E. Gaudry, maître de conférences à l'Ecole des Mines de Nancy et membre de notre équipe à l'Institut Jean Lamour.

### 1) Principe des calculs de DFT

On commence par considérer un système à M atomes et N électrons dont l'énergie totale s'exprime comme la somme des énergies cinétiques et potentielles selon (1):

$$E_{totale} = \sum_{k=1}^M E_{cinétique}^k \text{ noyaux} + \sum_{l=1}^N E_{cinétique}^l \text{ électrons} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M E_{int \text{ eraction}}^{kl} \text{ noyau-noyau} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N E_{int \text{ eraction}}^{kl} \text{ électron-électron} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^M E_{int \text{ eraction}}^{kl} \text{ électron-noyau} + V_{champs \text{ externes}} \quad (1)$$

où  $V_{champs \text{ externes}}$  est un terme représentant l'interaction des particules avec un champ extérieur appliqué (magnétique ou électrique).

On fait alors une première approximation, dite de Born-Oppenheimer, qui consiste à considérer les noyaux fixes. Il en résulte que l'énergie cinétique des noyaux est nulle. Consécutivement, l'énergie d'interaction noyau-noyau – qui est inversement proportionnelle à la distance entre noyaux- devient constante. On la retire pour alléger l'écriture. On considère par ailleurs qu'aucun champ extérieur n'est appliqué. La nouvelle énergie totale s'écrit alors :

$$E_{totale} = \sum_{l=1}^N E_{cinétique}^l \text{ électrons} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N E_{int \text{ eraction}}^{kl} \text{ électron-électron} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^M E_{int \text{ eraction}}^{kl} \text{ électron-noyau} \quad (2)$$

L'équation (2) peut être écrite de manière complètement équivalente en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ . On dit alors que l'énergie est une fonctionnelle de la densité. Seulement dans ce système où les interactions multiélectroniques (N corps) sont prises en compte, on ne peut pas résoudre l'équation de Schrödinger. Köhn et Sham ont donc montré qu'une manière équivalente de traiter le problème était de considérer un système fictif dans lequel N électrons indépendants se déplacent dans le potentiel du nuage électronique et des noyaux. Les solutions de ce nouveau système sont donc calculées en résolvant N équations de Köhn et Sham à 1 corps au lieu de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps. Un minimum d'énergie calculé dans ce système

fictif correspond à une densité (solution) égale à celle qui serait calculée dans le système à N corps.

Dans le système sans interaction, la nouvelle énergie totale s'écrit :

$$E_{totale} = E_{cinétique} + (E_H + E_{xc} + E_{interaction\ electron-noyau}) = E_{cinétique} + V_{effectif} \quad (3)$$

où le potentiel de Hartree  $E_H = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr'$  représente l'énergie potentielle d'interaction entre l'électron et le nuage des autres électrons.

Le terme le plus complexe de (3) est  $E_{XC} = E_{cinétique} - E_{cinétique}^s + V^{e^-e^-}[\rho] - E_H$ , terme d'échange et de corrélation, où  $V^{e^-e^-}$  représente l'énergie des interactions multiélectroniques du système réel (interagissant) auquel on retranche  $E_H$  pour ne pas compter deux fois ces interactions.  $E_{cinétique}^s$  correspond à N fois l'énergie cinétique de l'électron dans le système sans interaction. On remarque alors que  $E_{XC}$  est en fait un terme correctif qui permet de prendre en compte l'énergie potentielle des interactions multiélectroniques dans l'énergie totale du système fictif. C'est seulement avec ce terme correctif que l'on peut considérer que le système interagissant est équivalent au système sans interaction. Jusqu'ici, les calculs sont donc exacts. Malheureusement, il est relativement difficile de prévoir correctement l'énergie d'échange et de corrélation. Il existe alors plusieurs approximations dont deux sont principalement utilisées : l'approximation de la densité locale (LDA pour *local density approximation* en anglais) et l'approximation du gradient généralisé (GGA pour *generalized gradient approximation* en anglais). La première découpe l'espace réel en volumes finis dans lesquels la densité électronique est supposée constante. La seconde considère un gradient de la densité  $\rho(\vec{r})$  autour des points de coordonnées repérées par  $\vec{r}$ . L'approximation GGA est généralement plus précise mais demande plus de temps de calcul.

La suite des calculs se fait de manière auto-cohérente. On résout l'équation de Köhn et Sham (4) qui s'exprime :

$$(V^{eff} - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta)\Phi_i = E_i\Phi_i \quad (4)$$

Les orbitales  $\Phi_i$ , solutions de (4), permettent ensuite de calculer la densité  $\rho(\vec{r})$  qui est injectée dans le potentiel effectif  $V^{eff}$  pour recalculer l'équation (4). Les itérations se poursuivent ainsi jusqu'à obtenir une valeur convergente de  $\rho(\vec{r})$ . Le processus est ensuite répété autant de fois que nécessaire en faisant varier les positions atomiques. Quand un minimum de l'énergie totale est obtenu, on dit que la structure a été relaxée (et on considère que cette nouvelle structure est la plus proche de la réalité).

Dans les codes PWscf et VASP utilisés pour cette étude, les orbitales sont projetées dans une base d'ondes planes. Avec les conditions aux limites périodiques, les solutions du système sont donc des fonctions de Bloch. La taille de la base d'ondes planes (fixée dans le calcul) correspond alors à une énergie de coupure  $E_{cut}$  telle que  $\frac{\hbar^2}{2m}(k + G)^2 \leq E_{cut}$ .

D'autres variables d'entrées doivent être choisies, tels que le nombre de points  $k$  pris en compte dans l'espace réciproque ou le type de pseudopotentiels utilisé. Les pseudopotentiels permettent de s'affranchir des variations importantes du potentiel au voisinage des noyaux. En effet, le voisinage des noyaux est une région qui importe peu pour la description des liaisons chimiques (ou physiques). Le potentiel est donc en quelque sorte lissé, mais converge avec le potentiel réel à partir d'un rayon critique. Ce rayon est déterminé par le dernier niveau électronique de cœur qui est considéré figé autour du noyau. Les électrons de valence se déplacent donc finalement dans un réseau d'ions constitués des noyaux et des niveaux électroniques de cœur : le pseudopotentiel. Le choix des pseudopotentiels porte alors sur les approximations que l'on consent à faire en fonction des niveaux d'énergie qui importent pour les propriétés étudiées.

## 2) Détails des calculs

Les calculs qui suivent ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité grâce (i) au logiciel Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [34] afin de déterminer la géométrie de la surface en minimisant les forces interatomiques, (ii) au code PWscf pour les calculs de DOS et les simulations d'images STM [35]. Ces deux codes résolvent les équations de Kohn et Sham dans une base d'ondes planes. Nos calculs sont réalisés dans l'approximation PW91 pour ce qui est de la fonction d'échange et de corrélation. L'énergie de coupure est fixée à 400 eV et la zone irréductible de Brillouin a été modélisée par 84 points  $k$  pour les calculs de DOS volumique et 16 points  $k$  pour les simulations STM.

La DOS de la phase volumique  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> est calculée à partir du modèle structural de [36]. Pour générer la surface (110) d'Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>, on utilise la technique de la supercellule : des blocs constitués de 6 couches atomiques (104 atomes) empilés suivant  $z$ , sont séparés par une région de vide d'épaisseur 1,09 nm. L'épaisseur du vide a été fixée de telle sorte qu'aucune interaction n'apparaisse entre les cellules successives selon  $z$ . Le paramètre de maille de surface utilisé est celui qui a été mesuré expérimentalement.

Le modèle utilisé se résume donc à une superstructure orthorhombique construite à partir des vecteurs  $\vec{a}$  ( $\vec{a} = [1 \bar{1} 0]$ ,  $a = 1,231$  nm),  $\vec{b}$  ( $\vec{b} = [001]$ ,  $b = 0,870$  nm) et  $\vec{c}$  ( $c = 2,13$  nm). Trois terminaisons de surface différentes ont été considérées. Elles correspondent à une troncature du volume suivant différents plans le long de l'axe [110]. Dans le modèle de supercellule F, la couche atomique plane est sélectionnée comme terminaison de surface. Dans le modèle P<sub>p</sub> (l'indice correspond au type de plan sous la surface), les plans de type P et p' sont choisis comme terminaisons de surface. Enfin, dans le modèle P<sub>F</sub>, la terminaison de surface correspond à un plan corrugué de type P' ou p (voir les notations de la Figure 7). Il est nécessaire de différencier ces



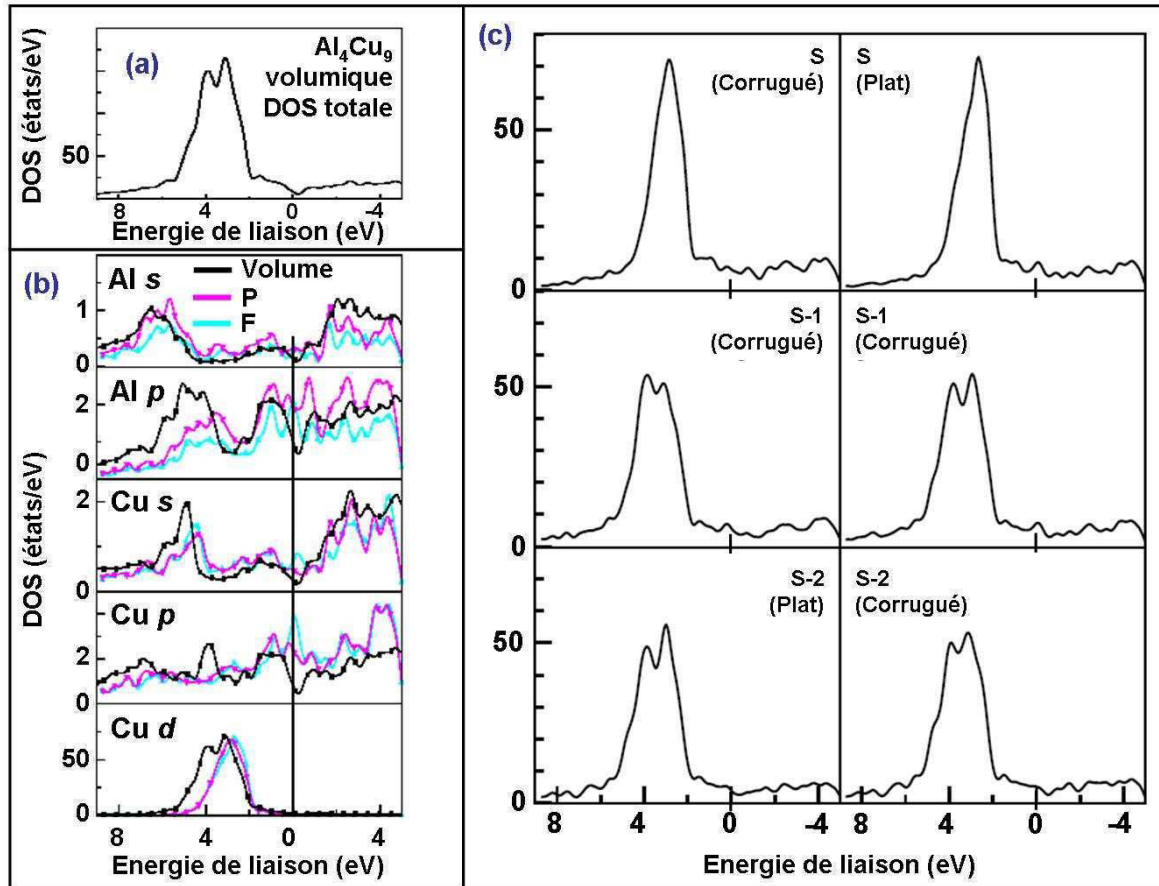
deux types de plans corrugués car ils ne sont pas équivalents. Dans le modèle P<sub>P</sub>, la position moyenne des atomes d'Al (resp. de Cu) se trouve 0,008 nm au-dessus (resp. 0,004 nm en-dessous) de la position verticale moyenne du plan. Dans le modèle P<sub>F</sub>, la position moyenne des atomes d'Al (resp. de Cu) se trouve 0,008 nm en-dessous (resp. 0,004 nm au-dessus) de la position verticale moyenne du plan. Les surfaces P<sub>P</sub> et P<sub>F</sub> se différencient également de la surface F car ils contiennent deux atomes d'Al de plus ; elles sont donc plus denses et plus riches en Al que la surface F.

Pendant la relaxation de la structure, les atomes des 4 premières couches atomiques (ceux situés dans les plans de surface (S) et sous la surface (S-n) avec n = 1 à 3) sont libres de se déplacer alors que ceux des deux dernières couches (S-4) et (S-5) sont fixés pour imiter la structure du volume.

### 3) Densité d'états électroniques et bande de valence

La Figure 10 présente la densité d'états électroniques (DOS pour *density of states* en anglais) calculée pour la phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> volumique et les DOS calculées pour les modèles F et P<sub>P</sub>. Les DOS ont été modulées par une fonction de Methfessel-Paxton [37], avec une largeur de Gaussienne fixée à 0,27 eV. Le choix de ce paramètre permet de prendre en compte l'élargissement expérimental des pics de photoémission tout en faisant attention à ne pas perdre d'information.

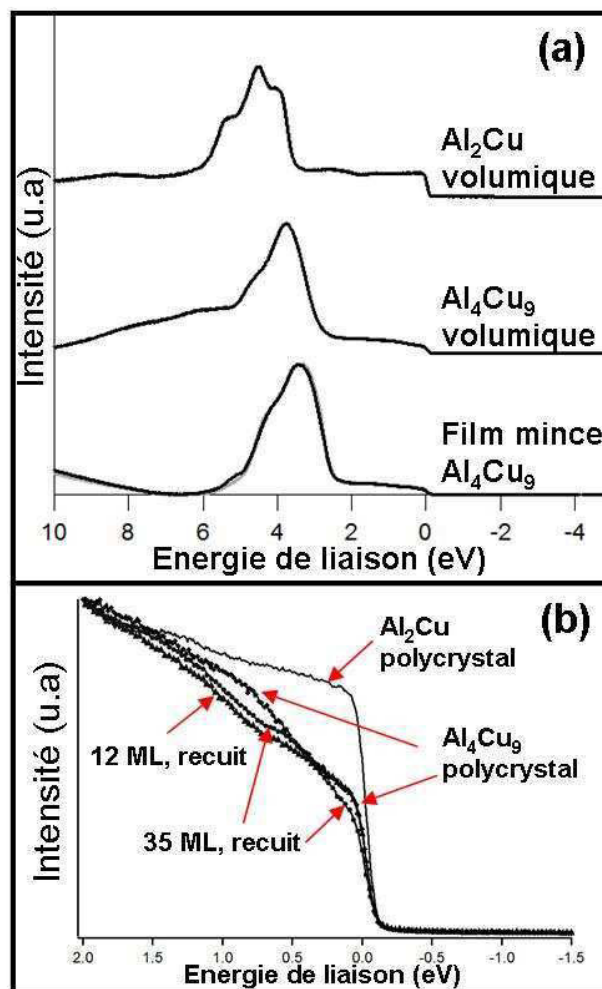
La structure électronique de la phase volumique est montrée sur la Figure 10a. On montre également sur la Figure 10b les DOS partielles de la structure volumique avec celles des supercellules F ou P<sub>P</sub>. On choisit de prendre le niveau de Fermi comme origine des énergies de liaisons. Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs de Mizutani *et al.* [38, 6]. Les états d du Cu sont les états dominants et leur contribution à la DOS totale est formée de pics intenses localisés entre 1,9 et 5,4 eV. En revanche, les états Al p, s et Cu s sont délocalisés, avec une densité à peu près constante sur toute la gamme d'énergie (états occupés et inoccupés). La bande d du Cu est décalée d'environ 2 eV vers les énergies de liaisons plus élevées quand on compare la bande de valence de l'alliage à celle du Cu métallique pur (non présentée ici). La DOS totale comporte enfin un minimum au voisinage proche du niveau de Fermi. Cette dernière observation est cohérente avec le fait que la phase Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> est un alliage de type Hume-Rothery.



**Figure 10.** (a) Densité d'états électronique calculée (DOS) de volume de la phase  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ . (b) DOS partielles volumique en noir (contraste foncé) et DOS partielles pour les deux surfaces inéquivalentes dont les terminaisons sont soit de type P en violet (contraste moyen), soit de type F en bleu (contraste clair). (c) DOS locales des plans de surface (S) et de subsurface (S-n) pour les deux terminaisons.

La Figure 10c présente les DOS locales de surface, calculées à partir des deux supercellules de terminaisons F et P. Pour chacune de ces surfaces, les DOS locales ont été calculées pour le plan de surface (S) et les deux plans suivants (S-1 et S-2). La largeur à mi-hauteur de la bande de valence décroît de 2,2 eV pour le volume à 1,6 eV pour la surface S, conséquence directe de la coordination réduite des atomes de surface. L'effet de la surface est principalement confiné aux couches atomiques de surface. En effet, la largeur des bandes d ainsi que leur position dans les DOS locales des couches S-1 et S-2 sont pratiquement équivalentes à celles de la DOS de volume. Par ailleurs, on note la disparition du pseudogap au niveau de Fermi dans les DOS locales des couches de surface. Cette disparition est attribuée à la contribution des états (principalement de caractère p) du Cu et de l'Al au niveau de Fermi. La contribution des états d des atomes de Cu de surface n'est pas modifiée à proximité du niveau de Fermi, en revanche la forme et la position de la bande Cu d entière change. On observe un décalage d'environ 0,5 eV vers les énergies inférieures par rapport à la bande Cu d de la DOS de volume. Ces modifications de la DOS à la

surface par rapport à celle du volume sont similaires à celles observées par Kracji *et al.* pour le quasicristal *i*-Al-Pd-Mn, montrant également un décalage des bandes d des atomes de métal de transition et une disparition du pseudogap à la surface [39]. Ces dernières observations à propos de l'effet de la surface sur la position du spectre doivent être modérées car nous ne sommes pas sûrs de la bonne convergence en énergie de nos calculs. Il est possible que le nombre de plans pris pour réaliser les supercellules ne soit pas assez important, notamment pour conserver la symétrie de la structure. La disparition du pseudogap et le décalage de la bande d du Cu pourrait correspondre à un décalage du spectre dans son ensemble. Un calcul pour estimer la convergence est prévu prochainement. En revanche, lorsque la densité est intégrée sur une plage d'énergie, comme c'est le cas pour les images STM, on peut considérer que le décalage éventuel du spectre en énergie devient négligeable.



**Figure 11.** (a) Spectres UPS de l'alliage métallique polycristallin  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$  et de l'alliage approximant  $\gamma$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  polycristallin et sous forme de film mince. (b) Voisinage du niveau de Fermi pour mettre en évidence la présence d'un pseudogap (diminution localisée de la densité électronique) au niveau de Fermi pour la phase  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ .

Les expériences d'UPS ont été utilisées pour sonder la bande de valence des films minces de la phase  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ . Pour comparer cette bande de valence à celles d'échantillons dont la composition et la structure sont bien connues, des polycristaux des phases  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$  et  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  ont également été caractérisés. La Figure 11 montre les spectres UPS des films et de l'alliage massif  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , obtenus à l'aide d'une source He I (21,2 eV). Les spectres ont été corrigés en soustrayant un fond continu de type Shirley [40]. La section efficace de photo-ionisation des états d du Cu étant largement supérieure aux autres états, les spectres sont dominés par ces états dans la région [3 ; 6eV] en deçà du niveau de Fermi. Du fait de l'hybridation, la bande Cu d se décale d'environ 2 eV pour les deux alliages par rapport à celle du Cu pur (non présentée ici), en accord avec la DOS calculée. Les états électroniques de l'Al contribuent essentiellement à l'intensité du côté des hautes énergies (par rapport à la bande Cu d) et à l'intensité autour du niveau de Fermi.

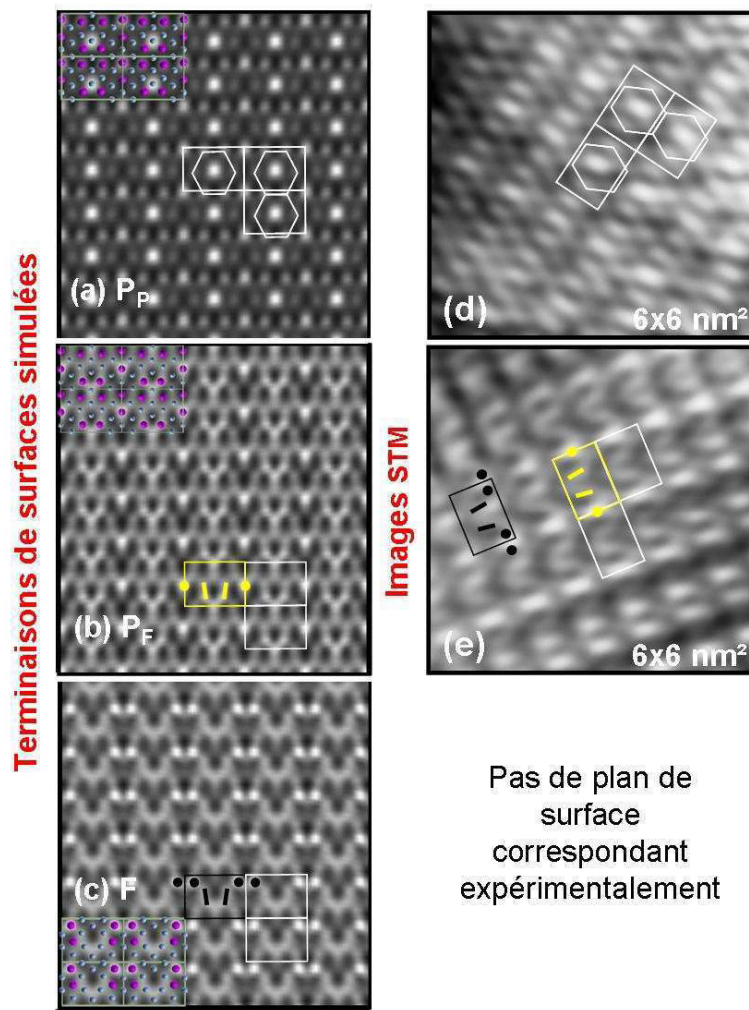
Quelques différences existent entre la position de la bande Cu d expérimentale et la position calculée pour la phase  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ . Le centre de la bande se décale de  $0,3 \pm 0,1$  eV (resp.  $0,6 \pm 0,1$  eV) dans le film (resp. dans le polycristal) par rapport à la DOS calculée. Plusieurs raisons peuvent être invoquées comme une différence de composition chimique entre le film et le polycristal pour les différences entre les deux bandes expérimentales ou par des effets d'état final pour les différences entre les bandes expérimentales et la DOS calculée. Ces effets sont inhérents aux expériences de photoémission [41]. Dans ce travail, on compare un calcul de DOS correspondant au système dans son état fondamental, à un spectre expérimental correspondant au système auquel un électron a été retiré. La correspondance calcul-expérience présentera donc toujours une différence fondamentale.

La Figure 11b montre le spectre UPS acquis dans une fenêtre d'énergie réduite au voisinage du niveau de Fermi. Les quatre spectres correspondent aux deux polycristaux de phase  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  et  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$  et à deux films minces recuits de 12 et 35 ML de phase  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ . La forme des spectres au niveau de Fermi montre que l'échantillon  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  est purement métallique avec une pente abrupte à  $E_F$ . En revanche, une réduction nette de l'intensité spectrale est observée pour la phase  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ , et ceci qu'elle soit sous forme de polycristal ou de film mince. C'est la signature de la présence du pseudogap, caractéristique des alliages de Hume-Rothery. Pour comparer ces résultats aux calculs de DOS de surface, il faut prendre en compte le fait que la profondeur sondée par UPS est plus importante que le modèle de 6 couches utilisé pour les calculs. Par conséquent, la disparition du pseudogap potentiellement prévu par les calculs ne peut pas être observée avec nos conditions expérimentales.

#### **IV-F Simulation d'images STM de $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9(110)$**

Les images STM ont été simulées à partir du modèle de Tersoff-Hamann, dans lequel le courant tunnel est assimilé à l'intégrale de la DOS locale entre  $E_F$  et  $E_F+V$ , avec  $V$  la différence de

potentiel entre l'échantillon et la pointe STM [42]. Dans ce modèle, l'interaction entre la pointe et la surface, ainsi que la forme particulière de la pointe ne sont pas pris en compte. La polarisation  $V$  a été fixée à +1,5 V, égale à celle utilisée expérimentalement. Dans ce cadre, la DOS locale intégrée  $I(V, d, \mathbf{r}_{//})$  est proportionnelle au courant tunnel, avec  $d$  la distance pointe-échantillon et  $\mathbf{r}_{//}$  le vecteur position dans le plan. Les images ont été simulées avec une distance pointe-échantillon de 0,3 nm. Les images simulées à partir de la structure relaxée sont présentées sur la Figure 12a, b et c pour les trois terminaisons (P, p et F) possibles (donc calculées avec les 3 modèles  $P_P$ ,  $P_F$  et F).



**Figure 12.** Images STM simulées (colonne de gauche) et images STM expérimentales (colonne de droite) obtenues pour la surface (110) de  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ . Les images simulées correspondent à des cartes de densité électronique locales calculées à partir des trois terminaisons de surface possibles pour l'alliage :  $P_P$ ,  $P_F$  et F. On met en correspondance les images caractéristiques obtenues expérimentalement (d et e). En superposition des images simulées, la maille de surface est représentée avec les positions des atomes d'Al (grand diamètre, violets) et de Cu (petit diamètre, bleus). On ajoute la maille rectangulaire (en blanc) pour montrer la correspondance entre les images simulées et expérimentales, à l'intérieur desquelles est représenté le motif utilisé pour l'identification (hexagone blanc (a), motif jaune (b) et motif noir (c)).

On remarque que les cartes de densité électronique obtenues pour les trois surfaces sont différentes les unes des autres. Cette caractéristique permet alors de faire correspondre ces images avec les contrastes obtenus expérimentalement sur les images STM. Par STM, seuls deux contrastes distincts ont été observés. Les images STM de la Figure 12d et e sont deux exemples caractéristiques de la surface scannée avec un courant constant de 0,3 et 0,12 nA et une polarisation de +1,5 V.

L'attribution de l'image expérimentale de la Figure 12d à un plan de surface de type P repose sur les critères suivants :

- des points très brillants sont séparés par deux points d'intensité plus faible sur les deux images, selon la direction [1-10]
- chaque point présentant de l'intensité sur l'image simulée est observé expérimentalement (en revanche les intensités relatives présentent des différences).
- un motif hexagonal peut être dessiné sur les deux images.
- aucune autre terminaison simulée ne correspond mieux que la surface de terminaison P.

En ce qui concerne la mauvaise correspondance des intensités relatives simulées avec celles observées par STM, on peut l'attribuer à la présence de désordre sur la surface ; désordre qui a été mis en évidence lors de l'analyse des clichés de LEED. Un contraste électronique un peu différent de celui prévu par les calculs pour une surface parfaitement ordonnée n'est donc pas surprenant.

L'attribution de la deuxième image expérimentale (Figure 12e) à un plan p est plus délicate. En effet, le motif en forme de 'V' observé expérimentalement, est prévu par les calculs pour les deux terminaisons des modèles P<sub>F</sub> et F. Cependant :

- les terminaisons F présentent une double intensité à chaque coin de la maille de surface. Expérimentalement, on ne l'observe pas.
- La position du motif en 'V' par rapport aux points les plus intenses est plus correcte si l'on considère une maille de plan p (voir motif jaune sur la Figure 12b pour le plan p et motif noir sur la Figure 12c pour le plan F).

Il apparaît donc que la surface (110) de l'alliage  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> n'est formée que des deux terminaisons corruguées p et P. Une raison possible pour cette sélection pourrait être d'origine énergétique. Les mailles corruguées (p et P) sont plus denses : elles contiennent 2 atomes d'Al de plus que les mailles de type F. L'énergie de surface est donc abaissée pour deux raisons : (i) une densité plus élevée (2 atomes de plus) et (ii) une concentration plus élevée en élément dont l'énergie de surface élémentaire est la plus faible (l'énergie de surface de l'Al est environ 2 fois plus faible que celle du Cu). Par ailleurs, l'étude récente, par notre équipe de recherche, de la surface d'un

échantillon monocristallin d' $\text{Al}_4\text{Cu}_9(110)$  a montré la même sélection des terminaisons p et P après des cycles de préparation par bombardement et recuit. La forte dépendance du contraste avec la polarisation a également facilité l'identification des plans de surface, en très bon accord avec l'étude de l'effet de la polarisation sur les images simulées.

A partir de ces résultats, on peut attribuer la densité électronique observée à la position des éléments chimiques dans les plans de surface. Pour la surface du modèle  $P_P$ , la maille de surface est formée d'hexagones distordus dont quatre sommets sont occupés par un atome d'Al. Les deux sommets restants -correspondant à des atomes de Cu- sont alignés avec le centre des hexagones, où la présence d'un autre atome de Cu à 0,054 nm au-dessus du plan moyen est responsable du point de contraste le plus intense. Toutes ces intensités sont étirées dans la même direction. Cette élongation est probablement causée par la présence de Cu à proximité des positions de fort contraste (voir décoration chimique de la maille sur l'image simulée de la Figure 12a).

L'intensité expérimentale la plus forte observée sur les plans du modèle  $P_F$  est due à la présence de deux atomes d'Al à 0,032 nm au-dessus du plan moyen et situés à la moitié de l'arrête a de la maille rectangulaire a x b. A l'intérieur, les bâtonnets qui forment le motif en 'V' sont constitués d'un atome d'Al à leur base et d'un atome de Cu à l'autre extrémité. On note également que le type de terrasses observé le plus fréquemment correspond au modèle  $P_P$ , pour lequel la position moyenne des atomes d'Al se situe au-dessus du plan moyen, à l'inverse des plans  $P_F$ .

Il faut insister sur le fait que les intensités observées expérimentalement sont très dépendantes de la polarisation, et donc qu'elles représentent la densité électronique de surface et pas nécessairement la topographie. Pour reconstruire la topographie de surface, il faut réaliser une étude en fonction de la polarisation (cartographie de spectroscopie à effet tunnel). On peut alors attribuer l'intensité pour des conditions de balayage données, aux éléments Al ou Cu. Cependant, il est impossible de dire si la surface expérimentale correspond à une troncature du volume ou si une réorganisation chimique a eu lieu. D'après nos résultats, les positions correspondent à celles prévues par le modèle et de la densité électronique est présente à des positions prévues par le calcul. La donnée manquante ici pourrait être obtenue par des mesures spectroscopiques (spectroscopie à effet tunnel) ou par des méthodes de diffraction (LEED I(V), diffraction d'ions  $\text{He}^+$ ...).

## IV-G Conclusion

Une étude détaillée de la croissance de films minces d'Al sur la surface du Cu(111) a été présentée. Le recuit des films déposés à température ambiante a conduit à la formation d'espèces de surface ; alliages ou surstructures.

Jusqu'à 2 ML déposé à température ambiante, les films croissent en épitaxie avec une structure (111) et un paramètre de maille proche de celui du Cu(111). Les images STM montrent que de l'interdiffusion est déjà activée à température ambiante. Ceci est interprété comme un mécanisme de relaxation des contraintes induites par le fort désaccord de paramètres de mailles entre le Cu et l'Al. A 3 ML, on observe une reconstruction  $p(2 \times 2)$  formée sur une surface (111) qui est interprétée comme une solution solide  $\alpha$ -(Al). Plus d'Al conduit à une croissance tridimensionnelle. Le paramètre de maille de l'Al est retrouvé pour une épaisseur de film comprise entre 8 et 12 ML. Les films de taux de couverture plus élevé (16 à 35 ML) présentent une densité très élevée de dislocations vis.

Par recuit des films d'Al, on mesure une concentration en Cu de plus en plus élevée, ce qui provoque parallèlement la formation de différentes structures de surface, identifiées par STM et LEED. Pour des films suffisamment épais ( $>12$  ML), on observe la séquence de transformations de phases suivante :  $Al(111) \rightarrow p(2 \times 2) \rightarrow \gamma-Al_4Cu_9(110) \rightarrow c(4 \times 2) \rightarrow \alpha-(Cu)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Nous avons conjecturé que la reconstruction  $p(2 \times 2)$  était formée à la surface d'un substrat  $cfc(111)$  riche en Al et que la reconstruction en  $c(4 \times 2)$  était formée à la surface d'un substrat  $cfc(111)$  riche en Cu. Un enrichissement plus important de la surface par du Cu entraîne l'apparition de la reconstruction en  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Très probablement, les surstructures  $p(2 \times 2)$  et  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  correspondent aux deux extrêmes du diagramme de phases : les solutions solides  $cfc$   $\alpha$ -(Al) et  $\alpha$ -(Cu).

La phase  $\gamma$  est le seul alliage métallique complexe qui a pu être formé en utilisant cette méthode. Sa formation a exclusivement été observée pour des films dont l'épaisseur est supérieure à 12 ML. Dans le cas contraire, la reconstruction  $p(2 \times 2)$  est directement transformée en  $c(4 \times 2)$ . La phase  $\gamma$  présente une terminaison de surface de type  $\{110\}$ . Il existe deux ensembles de trois domaines en épitaxie rotationnelle. Les trois domaines sont désorientés de  $120^\circ$  les uns par rapport aux autres et les deux familles sont à  $\pm 4^\circ$  par rapport aux directions denses du substrat. Ces relations d'épitaxie sont identiques aux relations de type Kurdjumov-Sachs qui décrivent les interfaces entre deux surfaces compactes  $cfc(111)$  et  $cc(110)$ .

La structure électronique de la phase  $\gamma-Al_4Cu_9$  a été étudiée grâce à la combinaison de la spectroscopie de photoémission avec des calculs de DFT. Un pseudogap proche du niveau de Fermi est identifié dans la DOS calculée. Il se traduit expérimentalement par une diminution importante de l'intensité spectrale au voisinage du niveau de Fermi sur les spectres UPS.



Finalement, les images STM expérimentales de la surface de  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$  (110) ont été interprétées à partir des images simulées. Celles-ci ont été obtenues en relaxant trois cellules modèles, représentant les trois types de terminaisons possibles pour cette surface. Les images simulées montrent que seuls deux types (p et P) de terminaisons sont formés en surface. Ces surfaces seraient vraisemblablement sélectionnées en raison d'une densité et d'un taux d'Al un peu plus élevés que ceux qui correspondraient à une terminaison de type F.

Dans ce chapitre nous avons montré qu'il était possible de former des alliages métalliques complexes sous forme d'alliages de surface par simple diffusion entre un métal A déposé sur un substrat de métal B pour en étudier leur surface.

Dans le chapitre précédent, le même alliage,  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$ , avait été formé à la surface d'un quasicristal avec l'axe [110] perpendiculaire à la surface. En combinant les résultats des chapitres III et IV sur les systèmes  $\text{Al}_4\text{Cu}_9(110)/\text{QC}$  et  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9(110)/\text{Cu}(111)$ , on peut imaginer que cet approximant pourrait réaliser une interface d'accommodation entre un métal simple et un film quasicristallin. On se propose d'étudier la faisabilité de cet assemblage dans des conditions moins idéales (polycristaux, vide secondaire...) dans le chapitre suivant.

## Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] Dong C 1995 *Scripta metallurgica et materialia* **33** 239
- [2] Dong C 1996 *Philosophical Magazine A* **73** 1519 - 28
- [3] Dong C, Zhang Q H, Wang D H and Wang Y M 1998 *European Physical Journal B* **6** 25
- [4] Dong C, Zhang Q, Wang D and Wang Y 2000 *Micron* **31** 507
- [5] Mizutani U 1998 *Journal of Physics Condensed Matter* **10** 4609
- [6] Mizutani U, Takeuchi T and Sato H 2004 *Progress in Materials Science* **49** 227
- [7] Trambly de Laissardière G, Dankházi Z, Belin E, Sadoc A, Duc N M, Mayou D, Keegan M A and Papaconstantopoulos D A 1995 *Physical Review B* **51** 14035
- [8] Trambly de Laissardiere G, Nguyen-Manh D and Mayou D 2005 *Progress in Materials Science* **50** 679
- [9] Duguet T, Ledieu J, Dubois J M and Fournée V 2008 *Journal of Physics Condensed Matter* **20** 314009
- [10] Buchanan J D R, Hase T P A, Tanner B K, Chen P J, Gan L, Powell C J and Egelhoff W F 2002 *Physical Review B* **66** 104427
- [11] Asonen H, Barnes C J, Salokatve A and Pessa M 1985 *Surface Science* **152-153** 262
- [12] Barnes C J, Asonen H, Salokatve A and Pessa M 1987 *Surface Science* **184** 163
- [13] Grenet T, Giroud F, Joulaud J L and Capitan M 2002 *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties* **82** 2909
- [14] Cekada M, Panjan P, Dolinsek J, Zalar A, Medunic Z, Jaksic M and Radic N 2007 *Thin Solid Films* **515** 7135
- [15] Ene C-B, Schmitz G, Al-Kassab T and Kirchheim R 2007 *Ultramicroscopy* **107** 802
- [16] Jiang H G, Dai J Y, Tong H Y, Ding B Z, Song Q H and Hu Z Q 1993 *Journal of Applied Physics* **74** 6165
- [17] Vandenberg J M and Hamm R A 1982 *Thin Solid Films* **97** 313
- [18] Hermann K and Van Hove M A 2009 LEEDpat v.2.1 software, available online at <http://w3.rz-berlin.mpg.de/hermann/LEEDpat/>.
- [19] Villars P and Calvert L D 1998 *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* vol 1 (Materials Park: ASM International)
- [20] Van der Merwe F 1949 *Proceedings of the Royal Society of London* **a198** 205
- [21] Andrieu S and Müller P 2005 *Les surfaces solides: concepts et méthodes* (Les Ulis: EDP Sciences)
- [22] Müller P and Saúl A 2004 *Surface Science Reports* **54** 157
- [23] Tassev V L and Bliss D F 2008 *Journal of Crystal Growth* **310** 4209
- [24] Jablonski A and Powell C J 2009 *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* **27** 253
- [25] Powell C J and Jablonski A *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*
- [26] Tanuma S, Powell C J and Penn D R 1994 *Surface and Interface Analysis* **21** 165
- [27] Biemann M, Barranco A, Ruffieux P, Gröning O, Fasel R, Widmer R and Gröning P 2005 *Advanced Engineering Materials* **7** 392
- [28] Bauer E and Van Der Merwe J H 1986 *Physical Review B* **33** 3657
- [29] Kurdjumov G and Sachs G 1930 *Zeitschrift für Physik* **64** 325
- [30] Yoshitake M, Bera S and Yamauchi Y 2003 *Surface and Interface Analysis* **35** 824

- [31] Yu Y, Sagisaka K and Fujita D 2008 *Japanese Journal of Applied Physics* **47** 6096
- [32] Napetschnig E, Schmid M and Varga P 2008 *Surface Science* **602** 1750
- [33] Baird R J, Ogletree D F, Van Hove M A and Somorjai G A 1986 *Surface Science* **165** 345
- [34] Kresse G and Furthmüller J 1996 *Physical Review B* **54** 11169
- [35] Baroni S, Dal Corso A, De Gironcoli S, Giannozzi P and Cavazzoni C  
<http://www.pwscf.org>.
- [36] Bradley A J 1951 *Nature* **168** 661
- [37] Methfessel M and Paxton A T 1989 *Physical Review B* **40** 3616
- [38] Mizutani U 2005 Hume-Rothery rule in structurally complex alloy phases. In: *TMS Annual Meeting*, p 1
- [39] Krajci M and Hafner J 2005 *Physical Review B* **71** 054202
- [40] Végh J 2006 *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **151** 159
- [41] Cardona M and Ley L 1978 *Photoemission in Solids* vol 1 (Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag)
- [42] Tersoff J and Hamann D R 1985 *Physical Review B* **31** 805



## CHAPITRE V

*Synthèse de revêtements Al-Cu(-Fe) par pulvérisation cathodique magnétron*



## CHAPITRE V

<i>Synthèse de revêtements Al-Cu(-Fe) par pulvérisation cathodique magnétron</i> .....	141
<b>V-A Principe de base des dépôts par pulvérisation magnétron</b> .....	<b>142</b>
1) La pulvérisation cathodique magnétron .....	142
2) La polarisation radio-fréquence .....	144
<b>V-B Procédé d'élaboration des revêtements Al-Cu</b> .....	<b>145</b>
1) Le réacteur de PVD .....	145
2) Détails expérimentaux .....	146
<b>V-C Caractérisation des revêtements</b> .....	<b>149</b>
1) Revêtements binaires Al-Cu .....	149
2) Difficultés liées à la synthèse des revêtements ternaires Al-Cu-Fe .....	155
<b>V-D Etude par microscopie électronique en transmission d'un revêtement <math>\gamma</math>-Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> formé sur la surface 5-f <i>i</i>-Al-Pd-Mn</b> .....	<b>156</b>
1) Préparation de la lame mince .....	156
2) Caractérisation .....	157
3) Relations d'orientation .....	160
4) Confirmation des relations interfaciales en axe de zone A <sub>2</sub> à partir des projections stéréographiques .....	163
<b>V-E Conclusion</b> .....	<b>167</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre V</b> .....	<b>168</b>





# Chapitre V

## Synthèse de revêtements Al-Cu(-Fe) par pulvérisation cathodique magnétron

L'utilisation des quasicristaux (QC) sous forme de revêtements est l'une des applications les plus prometteuses, car sous forme massive ils sont généralement durs et fragiles [1-3]. Sous forme de revêtements, leurs propriétés de protection contre la corrosion [4, 5], de réactivité spécifique de surface [6], ou encore de frottement [7-11], permettent d'envisager beaucoup d'applications. Cependant, leur propriété d'anti-adhésion [12-14] entraîne nécessairement une faible adhérence des films minces sur les substrats conventionnels. Afin d'améliorer cette adhérence, nous avons proposé dans les chapitres précédents, de créer un gradient de complexité entre un substrat purement métallique et un revêtement quasicristallin. La couche d'interface serait alors formée d'une phase approximante, dont les propriétés structurales et électroniques sont intermédiaires entre les deux matériaux. Les approches de science des surfaces, développées dans les chapitres précédents, ont démontré qu'il était possible de faire croître au moins un approximant sous forme d'alliage de surface. Cette phase ( $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>) a été observée dans deux expériences distinctes : à la surface d'ordre 5 d'un monocristal icosaédrique (*i*-)Al-Cu-Fe (cf. chapitre III) et à la surface d'un monocristal de Cu(111) (cf. chapitre IV). Dans les deux cas, la croissance de  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> s'est faite en relation d'orientation avec le substrat suivant :  $(110)_{\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9} \parallel (5\text{-f})_{i\text{-Al-Cu-Fe}}$  et  $(110)_{\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9} \parallel (111)_{\text{Cu}}$ , respectivement. On peut espérer de la conclusion de ces deux études, que  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> est un bon candidat pour l'interface d'accord entre le substrat métallique et le revêtement quasicristallin. Le but de cette étude est donc de prouver la faisabilité d'un revêtement qui aurait cette architecture.

Pour synthétiser un revêtement aussi complexe, on se propose de réaliser des dépôts de multicouches Al / Cu et Al / Cu / Fe par pulvérisation cathodique magnétron multicibles. Afin de respecter la perspective d'une viabilité industrielle, on prendra l'acier comme substrat car c'est le matériau le plus communément fonctionnalisé par des traitements de surface au sens large.

Le chapitre est organisé de la façon suivante. Une partie introductive présente les mécanismes de base gouvernant les dépôts par pulvérisation cathodique magnétron et la polarisation

radiofréquence. Ensuite, on donne les détails expérimentaux de synthèse des revêtements et on décrit l'étude paramétrique permettant de déterminer les conditions d'élaboration. On détermine notamment la vitesse de dépôt et la morphologie des couches minces en fonction de la distance interélectrode et de la durée de dépôt. Puis une troisième partie présente les résultats de caractérisation des films. On montre la possibilité de faire croître la plupart des phases stables du diagramme Al-Cu, qui sont caractérisées par diffraction des rayons X en incidence rasante (DRX-IR), par microscopie électronique à balayage (MEB) et par deux techniques semi-quantitatives : la spectroscopie de dispersion en énergie (EDS pour *energy dispersive spectroscopy* en anglais) et la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS pour *secondary ion mass spectrometry* en anglais). Les difficultés liées à la production de revêtements ternaires Al-Cu-Fe font également l'objet d'un paragraphe explicatif. Enfin, une analyse détaillée de microscopie électronique en transmission (MET) est réalisée sur un revêtement de phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> synthétisé sur la surface d'ordre 5 d'un monocristal de phase *i*-Al-Pd-Mn dans l'optique de créer une interface d'accommodation dans des conditions réelles. La composition chimique et l'orientation du film à l'interface sont déterminées (i) par spectroscopie de perte en énergie des électrons (EELS pour *electron energy loss spectroscopy* en anglais) et (ii) par l'analyse des clichés de diffraction en sélection d'aire (SAEDP pour *selected area electron diffraction pattern* en anglais).

## V-A Principe de base des dépôts par pulvérisation magnétron

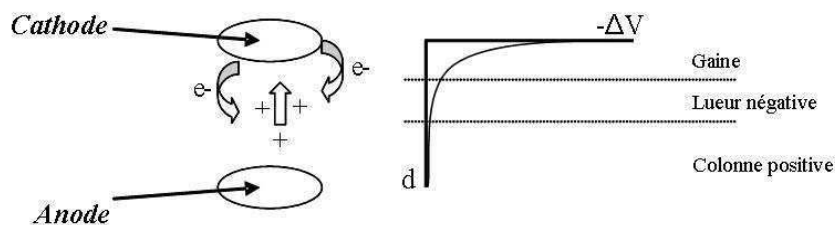
### 1) La pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique appartient à la famille des procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD pour *physical vapor deposition* en anglais). Elle se décompose en plusieurs étapes. Un plasma (on peut considérer un plasma comme un gaz ionisé électriquement neutre) est généré, dans lequel circulent des charges positives (ions) et négatives (électrons). Les ions ainsi produits sont accélérés vers une cible et en arrachent des atomes par transfert de quantité de mouvement ; ces atomes sont éjectés vers le substrat et se condensent pour former un film [15]. Pour créer le plasma, on utilise en général un gaz neutre comme l'argon afin d'éviter qu'il réagisse avec la cible ou le substrat. Néanmoins, on peut utiliser volontairement un gaz réactif pour réaliser un dépôt de composé ; on parle alors de pulvérisation cathodique réactive [16].

D'un point de vue technique, on dispose deux électrodes (l'anode (+) et la cathode (-)) entre lesquelles on applique une différence de potentiel continue, dans une enceinte sous vide secondaire. La loi de Paschen établit qu'il existe une tension minimale ( $U$ ) pour laquelle un plasma peut être créé à pression ( $p$ ) et distance ( $d$ ) interélectrodes données ( $U=f(p, d)$ ). Cette tension, dite de claquage, correspond à l'énergie minimale qu'il faut transmettre aux électrons afin d'atteindre l'équilibre entre ionisations d'une part et recombinaisons et pertes aux parois d'autre part. Lorsque l'énergie des électrons n'est pas suffisante pour assurer l'ionisation, les

atomes peuvent être excités sur des niveaux radiatifs ou métastables. Ces derniers émettent des photons lors de leur relaxation. C'est pour cette raison que le plasma est luminescent [15]. Les ions créés sont accélérés vers la cathode (la cible). Ce bombardement provoque l'émission d'électrons secondaires et d'atomes de la cathode. Les premiers participent à l'ionisation du gaz et les seconds sont éjectés suivant une distribution cosinusoidale qui conduit à des flux maximaux normalement à la surface de la cible. C'est pour cette raison que les substrats à traiter sont en général situés en vis-à-vis de la cible.

Ce que l'on nomme communément plasma diode en courant direct (DC pour *direct current* en anglais) est constitué de plusieurs zones entre les deux électrodes [17]. Ces régions sont représentées schématiquement sur la Figure 1.



**Figure 1.** Représentation schématique d'une décharge DC.

Les électrons acquièrent de l'énergie dans la gaine, siège de la différence de potentiel. Puis ils dissipent cette énergie dans la lueur négative. Dans la colonne positive, la perte d'énergie des électrons est égale au gain d'énergie des ions, ainsi le potentiel de cette zone est constant.

Afin d'atteindre la tension de claquage à basse pression, on utilise un dispositif particulier, nommé magnétron. Des aimants, placés sur la cathode, derrière la cible, concentrent le flux d'ions sur la cible et permettent de travailler dans une gamme de pressions plus faible. D'un point de vue microstructural, les films minces déposés à plus faible pression sont de meilleure qualité, en termes de porosité par exemple. En revanche, une contrainte apparaît lorsqu'il s'agit de déposer un matériau magnétique. La cible placée au-dessus des aimants sature le champ magnétique et annule l'effet magnétron. Dans ce cas, il n'y a plus de pulvérisation de la cible et donc plus de dépôt. Dans le réacteur utilisé ici, on dispose de trois magnétrons équipés respectivement d'une cible d'Al, de Cu et de Fe. Pour ce dernier (ferromagnétique), plusieurs dispositifs expérimentaux ont été testés. Finalement, des pièces magnétiques ont été placées au-dessus de la cible, en regard des aimants situés sous la cible. Le rôle de ces éléments est de relayer les lignes de champ afin qu'elles traversent la cible de Fe. Néanmoins, il a quand même fallu réduire l'épaisseur de la cible à 1 mm, au lieu de 3 mm pour l'Al et le Cu. Avec cette modification, la vitesse de dépôt du Fe est comparable à celles des autres magnétrons.

## 2) La polarisation radio-fréquence

Dans un plasma DC, chaque fois qu'un certain nombre d'ions est neutralisé par la cathode, un électron secondaire est émis, avec un coefficient d'émission secondaire  $\gamma$ . La pulvérisation se fait en régime  $\gamma$ . Dans le cas d'un isolant, aucun électron ne peut être émis et la cathode se charge positivement. La tension diminue donc jusqu'à l'extinction du plasma lorsqu'elle atteint une valeur inférieure à la tension de claquage. Il apparaît donc que le dépôt d'isolant est impossible en décharge DC. Pour résoudre ce problème, on applique une tension alternative entre l'anode et la cathode, avec une fréquence élevée, généralement de 13,56 MHz (cette fréquence particulière permet de ne pas perturber les communications aéronautiques notamment).

En courant alternatif, les électrodes se comportent comme deux cathodes émettrices d'électrons, à chaque demi-période. L'espace inter électrodes est alors constitué de deux gaines suivies de deux lueurs négatives encadrant la colonne positive. Quand la fréquence est élevée, la pression minimale pour obtenir une décharge diminue à tension et distance donnée. Ceci indique qu'il existe une autre source d'ionisation, différente du régime  $\gamma$ . En fait, l'oscillation des gaines de part et d'autre du plasma chauffe les électrons qui acquièrent assez d'énergie pour ioniser. Ce régime d'ionisation est appelé « wave-riding » ou régime  $\alpha$  [15, 18]. Lors de l'augmentation de la tension, dans la phase montante du signal sinusoïdal, la gaine s'étend et les électrons acquièrent de l'énergie cinétique qu'ils relaxent par la suite en ionisant le gaz.

Avec la géométrie particulière du plasma RF, on peut considérer maintenant les électrodes comme deux impédances essentiellement capacitives. C'est-à-dire comme un isolant séparant deux milieux conducteurs. On peut alors écrire l'impédance  $Z$  comme :

$$Z = \frac{1}{jC\omega}$$

On voit ici que lorsque la fréquence tend vers l'infini, l'impédance tend vers 0. C'est la raison pour laquelle les isolants laissent passer les charges en radiofréquence.

Une précaution nécessaire est que la puissance RF délivrée au système soit accordée avec l'impédance du plasma pour ne pas détériorer le générateur alternatif. Pour comprendre, on peut faire l'analogie avec le circuit en courant continu de la Figure 2 reproduite à partir de [19], où  $R$  représente la résistance de l'espace interélectrode.

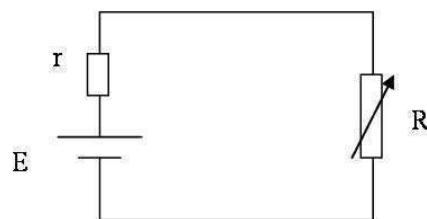


Figure 2. Analogie entre un plasma RF et un circuit DC pour expliquer le rôle de la boîte d'accord.

Dans ce circuit, le courant s'exprime :

$$I = \frac{E}{(r + R)} \quad (1)$$

avec I l'intensité du courant, E la tension du générateur, r la résistance interne du générateur, et R la résistance de la décharge.

La puissance s'écrit alors à partir de (1) comme :

$$P = \frac{E^2 R}{(r + R)^2} \quad (2)$$

avec P la puissance du générateur.

Le maximum de cette puissance correspond à la dérivée nulle de (2), ce qui entraîne :

$$\frac{dP}{dR} = 0 \Leftrightarrow R = r$$

La boîte d'accord permet donc d'accorder la résistance du générateur (r) avec celle de la décharge (R) et ainsi de dissiper le maximum de puissance dans la décharge. Si les impédances ne sont pas accordées, une partie de la puissance est réfléchiée vers le générateur ; ce qui peut entraîner sa détérioration.

Enfin, si l'on insère une capacité de charge dans le circuit électrique extérieur, les charges s'accumulent alors plus d'un coté que de l'autre (en régime transitoire) à cause de la différence de mobilité des ions et des électrons dans le plasma. Une tension continue dite d'auto polarisation s'établit alors en régime permanent [17]. Cette tension continue est à l'origine du bombardement de la cathode par les ions.

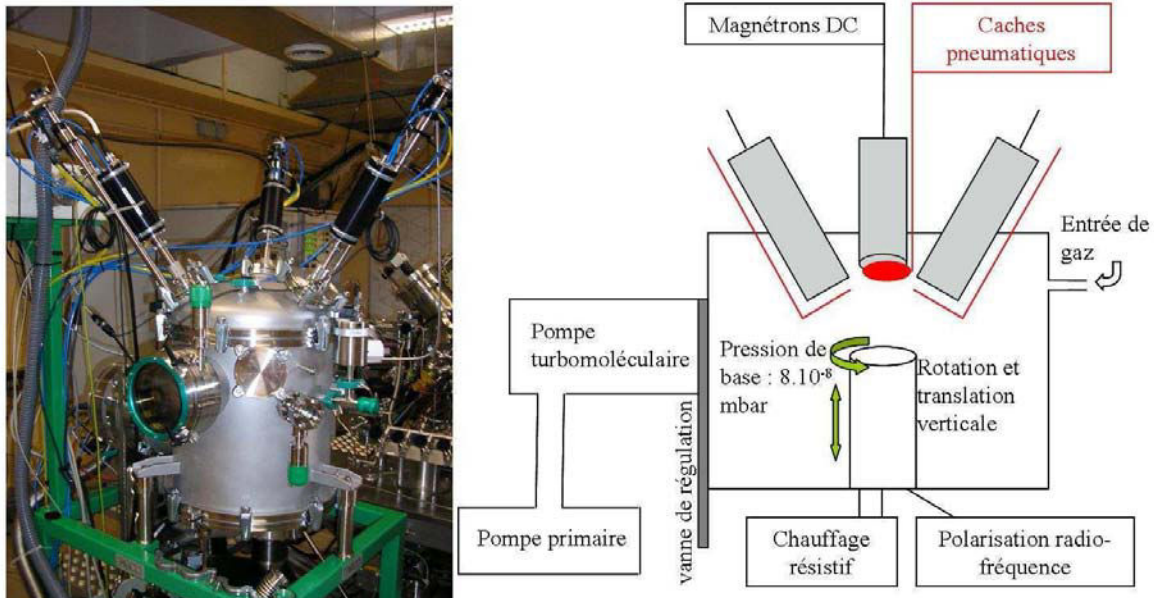
Dans le réacteur de notre étude, nous utiliserons la polarisation pour effectuer des bombardements ioniques, en vue du nettoyage des substrats. Dans ce cas, le substrat devient la cathode et c'est lui qui est pulvérisé. On s'affranchit ainsi des oxydes et autres contaminants présents à la surface du substrat.

## **V-B Procédé d'élaboration des revêtements Al-Cu**

### **1) Le réacteur de PVD**

Le réacteur dans lequel sont réalisés les dépôts est présenté sur la Figure 3. Il est équipé de trois magnétrons reliés à des générateurs de courant DC. Les magnétrons sont disposés de telle sorte que le maximum d'émission de vapeur métallique se situe au centre du porte-substrat. Celui-ci

présente diverses fonctionnalités, telles que la rotation et la translation (verticale) du porte-substrat, un four de recuit (résistance en nitrure de bore pyrolytique, PBN pour *pyrolytic boron nitride* en anglais) et la possibilité de polariser l'échantillon en radio-fréquence (RF). La pression minimale atteinte dans la chambre est de  $8.10^{-8}$  mbar.



**Figure 3.** Réacteur de pulvérisation magnétron multicibles.

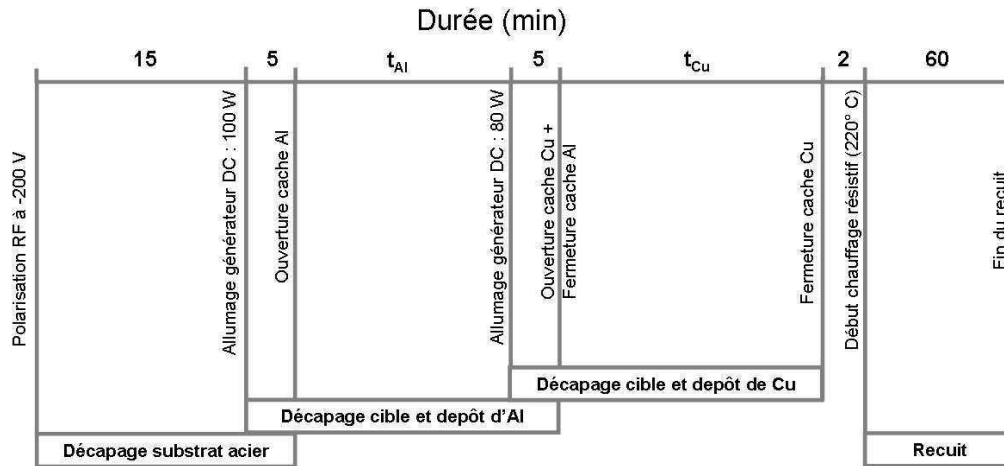
## 2) Détails expérimentaux

Trois substrats différents ont été utilisés pour les dépôts. Le premier est un wafer de Si(100) dont l'oxyde natif a été volontairement conservé pour prévenir la diffusion du Si dans les revêtements. Le second est un morceau d'acier inoxydable de surface  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  et d'épaisseur 0,5 mm. Le troisième substrat ainsi que sa préparation seront décrits plus loin dans ce chapitre. Les surfaces d'acier sont d'abord polies en utilisant une pâte diamantée de granulométrie 1 micron puis elles sont nettoyées dans un bain ultrasonique d'acétone pendant 3 min. La dernière étape de nettoyage avant d'insérer les substrats dans la chambre de PVD est réalisée à l'aide de papier optique imbibé de méthanol puis d'éthanol. Avant d'introduire le mélange gazeux, la chambre est pompée environ 15 min. La pression résiduelle est d'environ  $1.10^{-7}$  mbar. Les conduites de gaz sont purgées trois fois à l'Ar avant d'atteindre la pression minimale. Un flux de gaz de  $50 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$  est ensuite introduit. Il est composé de 90% d'Ar et de 10% d'H<sub>2</sub>. Les débits de gaz sont régulés à 45 et  $5 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$  respectivement, par l'intermédiaire de débitmètres massiques. Etant donné que les échantillons sont voués, à terme, à être introduits dans une chambre sous ultravide (UHV pour *ultra-high vacuum* en anglais), on prend la précaution de se placer dans une atmosphère réductrice grâce à l'hydrogène. Celui-ci est d'autant plus réducteur qu'il est dissocié

dans le plasma, et permet de réaliser des dépôts sans oxygène. La pression de travail est réglée grâce à une vanne tiroir, à  $2.10^{-2}$  mbar.

La chambre est équipée de trois magnétons indépendants focalisés sur le centre du porte-échantillon. Ils sont inclinés de  $30^\circ$  par rapport à la verticale Z.

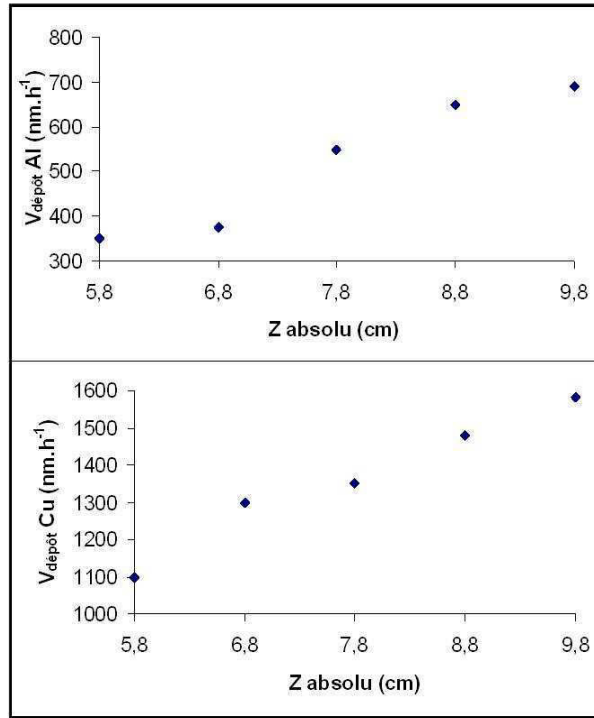
Les bicouches Al / Cu sont déposées à température ambiante en suivant systématiquement le même procédé. Il est décrit de manière synthétique sur le schéma de la Figure 4.



**Figure 4.** Procédé de dépôt utilisé pour l'élaboration des revêtements Al-Cu. La pression de travail est réglée à  $2.10^{-2}$  mbar, la distance interélectrodes est comprise entre 8,4 et 14,8 cm, la vitesse de rotation du substrat est de 28 rpm et l'atmosphère est constituée d'Ar et d' $H_2$  dans un rapport de 10 : 1.

En premier lieu, on applique une polarisation RF aux substrats en acier inoxydable pour retirer la couche de passivation et retrouver une surface métallique. Déposer un revêtement métallique directement sur une surface métallique permet de promouvoir un peu d'interdiffusion entre la surface métallique et les espèces déposées [20], ce qui améliore très probablement l'adhérence des revêtements. On passe cette étape pour les substrats de Si afin de conserver l'oxyde natif présent en surface. Une tension d'autopolarisation de  $-200 V_{DC}$  est mesurée sur le porte-échantillon pour une puissance injectée de  $43 W_{RF}$ . Avant la fin de l'étape qui précède chaque dépôt, un nettoyage des cibles est également réalisé pour supprimer les couches de contaminants et/ou d'oxydes formés lorsque le réacteur était ouvert. Pour cela, on initie un plasma entre la cible et son obturateur, pendant 5 min à  $80 W_{DC}$  et  $100 W_{DC}$  pour le Cu et l'Al respectivement. La pureté des cibles est respectivement de 99,99% et 99,95% pour l'Al et le Cu. On note  $t_{Al}$  et  $t_{Cu}$  les durées respectives de dépôt pour l'Al et le Cu (obturateur ouvert). L'épaisseur visée est systématiquement de 1 micron pour l'ensemble Al / Cu. Le substrat tourne à une vitesse constante de 28 rpm. Enfin, les films sont recuits à l'aide d'un four PBN situé sous le porte-échantillon. La température est maintenue à  $220^\circ C$  pendant 60 min. Dix minutes sont nécessaires pour atteindre cette température. Les recuits sont réalisés dans un flux d'Ar avec une pression réglée à  $2.10^{-2}$  mbar. La température a été calibrée de 20 à  $400^\circ C$  grâce à un thermocouple

scellé à l'intérieur d'un échantillon de Cu d'épaisseur 3 mm. Chaque mesure a été relevée après un maintien d'une heure à température afin d'atteindre l'équilibre thermique.



**Figure 5.** Vitesse de dépôt de l'Al (en haut) et du Cu (en bas) en fonction de la distance interélectrodes. Dépôts réalisés par pulvérisation magnétron DC avec des cibles de 2 pouces, à une pression de  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar et une puissance de 100 W pour l'Al et 80 W pour le Cu. La distance interélectrode la plus courte est pour  $Z = 9,8$  et correspond à 8,4 cm. Les magnétrons sont inclinés de  $30^\circ$  par rapport à la normale au plan de surface.

Pour déterminer les vitesses de dépôt, l'épaisseur des films a été mesurée sur la tranche d'échantillons Al / Cu / Si(100), clivés dans l'azote liquide. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un MEB Philips XL30 en mode électrons secondaires. Les vitesses sont déterminées pour différentes distances interélectrodes en moyennant les mesures faites d'un bout à l'autre de la fracture. Elles sont regroupées dans les graphes de la Figure 5.

Grâce à la rotation du substrat au cours du dépôt et à la petite taille des échantillons, la dispersion des mesures le long de la section est négligeable. Cependant, les films d'Al montrant une croissance sélective, certains grains croissent plus rapidement dans la direction normale à la surface et la dispersion sur les mesures d'épaisseurs est plus élevée. Pour un  $Z$  constant de 8,8 (distance interélectrode de 10 cm), des vitesses respectives de dépôts reproductibles de 650 et 1480  $\text{nm.h}^{-1}$  ont été déterminées pour l'Al et le Cu respectivement.

Afin d'identifier la structure cristallographique des phases formées après le recuit des films, on utilise la diffraction des rayons X en incidence rasante ( $3^\circ$ ). Le diffractomètre est équipé d'une



cathode de Co ( $\lambda_{K\alpha} = 1.78897 \text{ \AA}$ ,  $I = 20 \text{ mA}$ ,  $V = 35 \text{ kV}$ ) et d'un détecteur courbe en configuration  $\theta$ - $2\theta$ . Les spectres sont ainsi collectés pour un angle  $2\theta$  compris entre  $0$  à  $120^\circ$ . Les spectres sont présentés dans une fenêtre réduite de  $15$  à  $65^\circ$  pour améliorer la clarté des figures. Les pics principaux sont contenus dans ce domaine angulaire, cependant certaines identifications ont été validées grâce à des pics de diffraction situés à l'extérieur. C'est notamment le cas pour les phases isostructurales comme  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$  et  $\delta\text{-Al}_2\text{Cu}_3$  par exemple.

La composition des revêtements a été déterminée à partir de deux techniques : l'EDS (à  $15 \text{ keV}$  pour éviter d'intégrer la contribution du substrat) et le SIMS (pour avoir une information sur les profils de composition normalement à la surface).

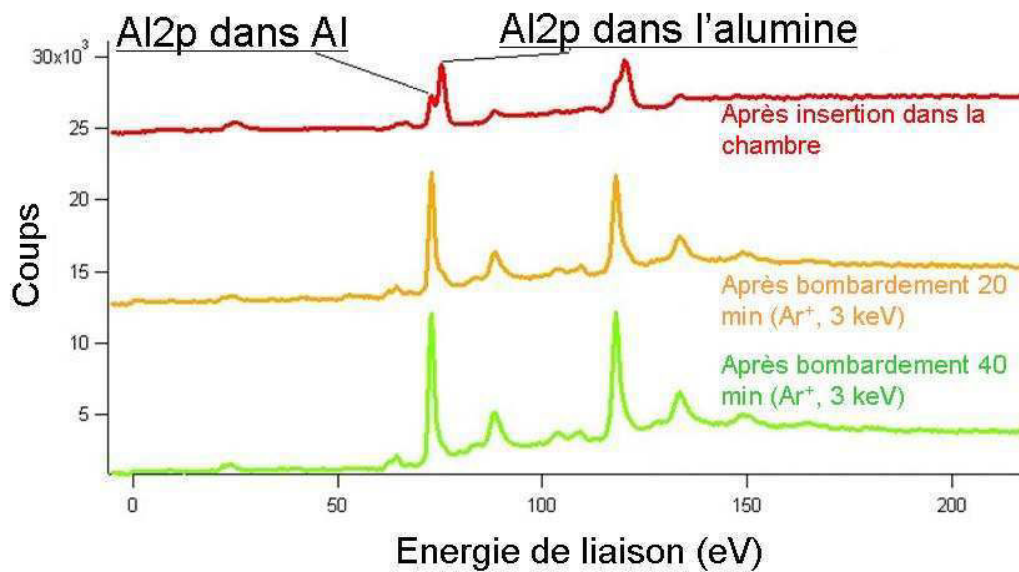
Enfin, des expériences de MET ont été réalisées dans un microscope Philips CM200 sur un échantillon dont la préparation fera l'objet d'un paragraphe dans la partie consacrée au MET.

## V-C Caractérisation des revêtements

### 1) Revêtements binaires Al-Cu

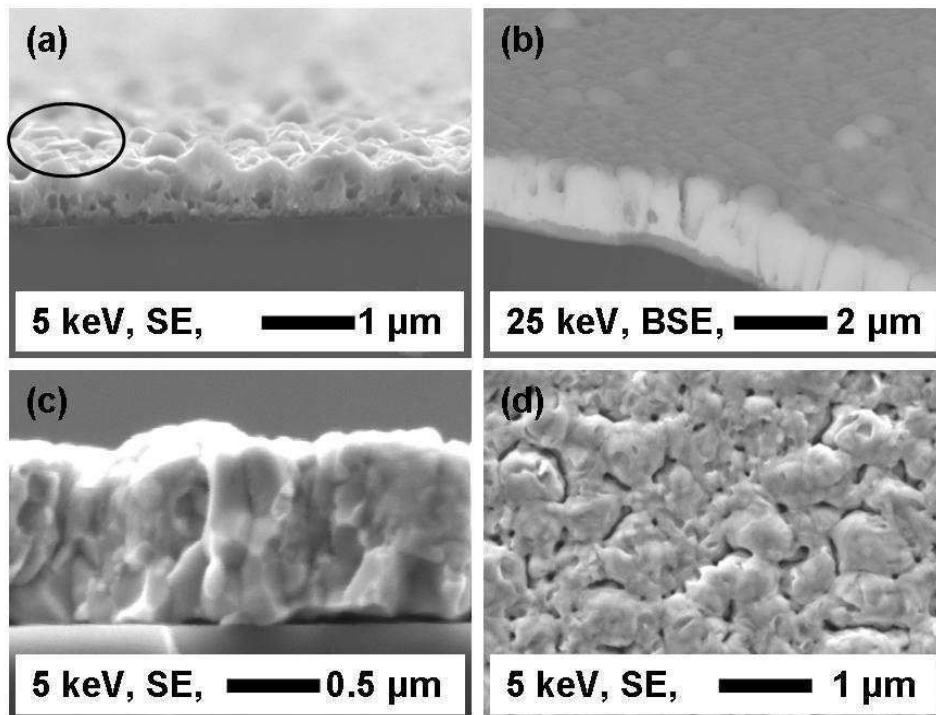
Les films d'Al et de Cu, déposés à température ambiante présentent une concentration nulle en contaminants ou en oxygène, dans les limites de détection de l'EDS. Chacun d'eux possède la structure stable cubique à face centrées (*fcc*) avec un paramètre de maille égal à celui mesuré sur des spectres de diffraction sur poudre d'échantillons volumiques. Etant donné que les films d'Al étaient blancs à l'œil nu, une possible contamination a été vérifiée par XPS. Un film d'Al d'épaisseur égale à  $1 \mu\text{m}$  a été exposé brièvement à l'air pour être transféré dans une chambre ultravide équipée d'un canon à rayons X et d'un analyseur hémisphérique. La Figure 6 montre les résultats obtenus.

Après insertion dans la chambre ultravide, le spectre XPS de l'échantillon présente un dédoublement du pic correspondant au niveau de cœur Al2p. Ce dédoublement est causé par la présence d'oxygène au voisinage d'atomes d'Al, c'est-à-dire par la présence d'un oxyde d'Al. Ainsi, un pic Al2p correspond à l'Al métallique alors qu'un second présente un déplacement chimique correspondant à de l'alumine. Après un bombardement ionique ( $\text{Ar}^+$ ,  $3\text{kV}$ ) peu intense dans une pression partielle d'Ar de  $7.10^{-7} \text{ mbar}$ , le pic correspondant à l'alumine disparaît. Ceci indique que l'oxyde était limité aux couches atomiques de surface et qu'il avait probablement été formé lors de la courte exposition de la surface à l'air ambiant. La couleur blanche, toujours présente en surface est donc attribué à un phénomène optique du à la texturation des grains.



**Figure 6.** Revêtement d'aluminium pur analysé par XPS après exposition à l'air (spectre rouge) et après bombardement ionique (spectres orange et vert) pour éliminer les premières couches atomiques de contamination.

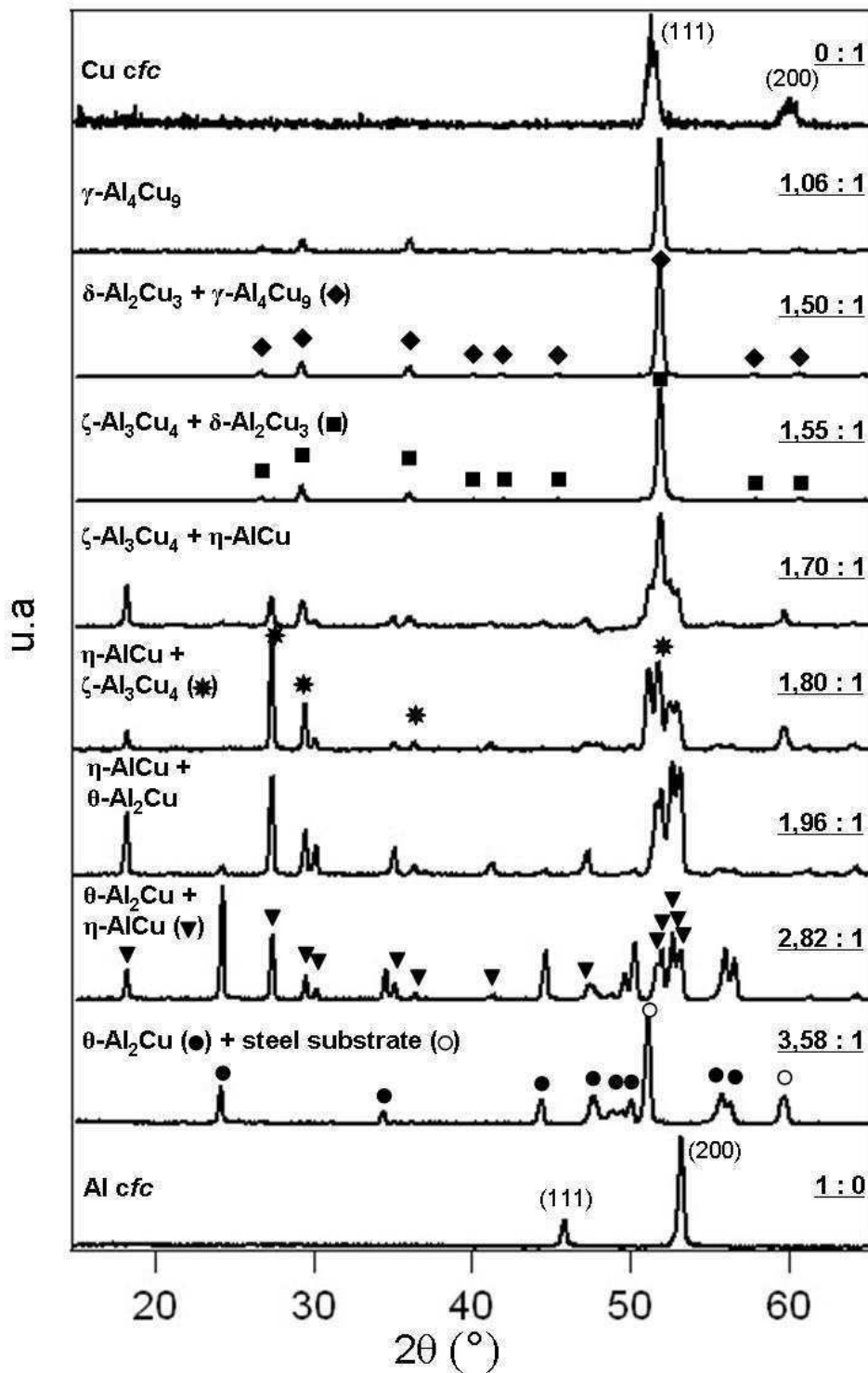
Une sélection d'images MEB est proposée sur la Figure 7 pour montrer la morphologie des films minces. Une indication claire de la formation d'une texture est montrée sur la Figure 7a qui correspond à un film d'Al pur. La région encerclée montre des grains facettés dont la surface émergente est presque parallèle à la surface du substrat. Les films de Cu pur ne sont pas montrés car ils présentent la morphologie colonnaire classique des films minces métalliques déposés par PVD dans ces mêmes conditions de pression et de température. Néanmoins, les grains de Cu sont visibles sur la Figure 7b ; ce sont les gros grains colonnaires de contraste brillant. La Figure 7b montre l'assemblage bicouche déposé à température ambiante puis recuit pour former les revêtements (Figure 7c et d). On reproduit ce type d'échantillons pour différents rapports d'épaisseurs  $e_{Al} : e_{Cu}$ .



**Figure 7.** Sections transverses de films minces déposés sur substrat de Si(100) oxydé. (a) montre un film d'Al d'épaisseur moyenne 650 nm. La région encadrée montre le facettage des grains d'Al. (b) est l'image en mode électrons rétrodiffusés d'une bicouche constituée de 550 nm d'Al et de 1350 nm de Cu. (c) est obtenue après le recuit d'un échantillon Al(530 nm) / Cu(500 nm) (identifié par DRX comme étant la phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>) et d'épaisseur 1  $\mu$ m après recuit. Sa surface est montrée en (d).

Certains des revêtements synthétisés sur silicium ont été clivés à 77 K (bain d'azote liquide) à l'aide d'une pointe diamant. La section transverse d'un revêtement de phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> obtenu de cette façon est montré sur la Figure 7c. Le ratio d'épaisseurs correspondant est de 1.06 : 1. On déduit de la morphologie de ce faciès de rupture (et des autres non présentés ici) que les alliages Al-Cu sont fragiles. De plus, aucune différence significative entre l'épaisseur totale des couches Al / Cu et l'épaisseur du film allié n'a été mesurée, ce qui indique que les couches minces déposées sont relativement denses. La morphologie de la surface du film  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> est montrée sur la Figure 7d.

Les expériences sont reproduites sur des wafers de Si et sur des substrats d'acier recuits, avec des ratios  $e_{Al} : e_{Cu}$  de 3,58, 2,82, 1,96, 1,8, 1,7, 1,55, 1,5 et 1,06. La Figure 8 présente les spectres de DRX correspondants.



**Figure 8.** Diagrammes de diffraction des rayons X ( $\lambda_{K\alpha} = 1.78897 \text{ \AA}$ ,  $I = 20 \text{ mA}$ ,  $V = 35 \text{ kV}$ ) des revêtements Al-Cu formés par diffusion réactive à l'état solide de bicouches Al / Cu recuites pendant 1h à 220° C, soit sur substrat d'acier soit sur substrat de Si(100) oxydé, pour des ratios d'épaisseurs Al : Cu allant de Al à Cu pur. L'échantillon dont le ratio est de 3.58 : 1 fait 0,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

La première remarque est que le choix du substrat entre le wafer de Si et son oxyde natif ou le substrat d'acier décapé n'est pas déterminant pour la croissance des alliages Al-Cu à une température de recuit aussi basse. Avec les techniques utilisées pour caractériser les échantillons, aucune espèce provenant des substrats n'a été détectée. Donc le choix du substrat repose essentiellement sur le critère de l'adhérence. Qualitativement, l'adhérence des revêtements a été estimée en faisant des observations simples. Les revêtements d' $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  et  $\text{Al}_3\text{Cu}_4$  se décolent spontanément du Si oxydé. Les autres revêtements de phases binaires ont pu être retirés à l'aide d'un ruban adhésif collé puis décollé de la surface revêtue du wafer. D'ailleurs, cette méthode a permis d'obtenir des films autosupportés pour les analyses MET, en dissolvant la colle dans un bain d'acétone. Les films synthétisés sur les substrats d'acier ont quand à eux montrés une adhérence correcte y compris lors des essais tribologiques effectués par la suite. Ces essais ont été réalisés par un partenaire de ce projet, dans un autre laboratoire, et ne seront pas présentés ici.

La composition chimique des revêtements est reportée dans le Tableau 1 pour chacun des ratios  $e_{\text{Al}} : e_{\text{Cu}}$  considérés.

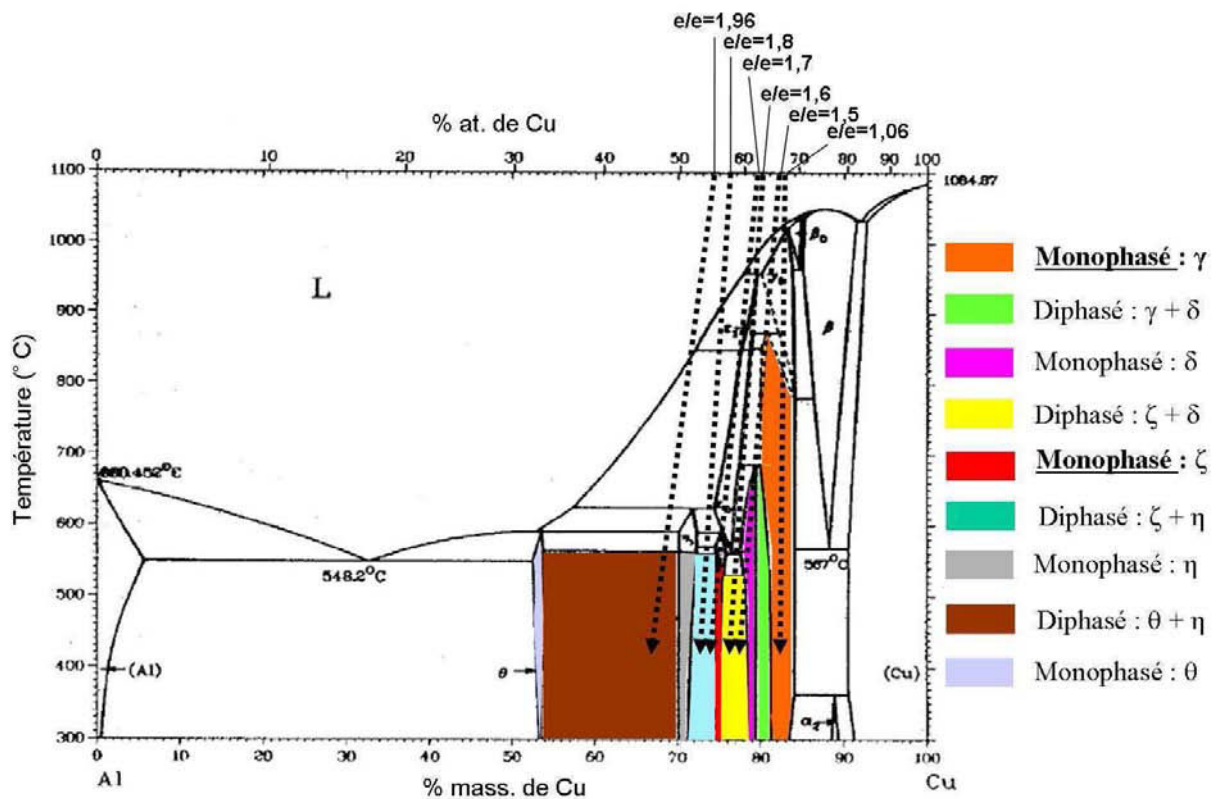
**Tableau 1.** Analyse semi-quantitative de la composition chimique des revêtements en fonction du ratio des épaisseurs  $e_{\text{Al}} : e_{\text{Cu}}$ . L'EDS est utilisée pour estimer la composition moyenne sur une épaisseur sondée d'environ 1  $\mu\text{m}$  alors que le SIMS permet d'obtenir la composition dans une région limitée à 0,4  $\mu\text{m}$  à partir de la surface. Chaque composition est donnée avec les domaines de composition des phases identifiées par DRX, issus de [21].

ratio $e_{\text{Al}} : e_{\text{Cu}}$	DRX	EDS (Cu at%)	Composition de surface déterminée par SIMS (Cu at%)	Cu at.% from Murray <i>et al.</i>
3,58	$\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$	<i>donnée manquante, domaine monophasique</i>	$\theta\text{-Al}_2\text{Cu} \rightarrow$	31,9 to 33
2,82	$\theta\text{-Al}_2\text{Cu} + \eta\text{-AlCu}$	49,3	51,5	33 to 49,8
1,96	$\theta\text{-Al}_2\text{Cu} + \eta\text{-AlCu}$	55,8	47,3	
			<i>domaine monophasique</i> $\theta\text{-AlCu} \rightarrow$	49,8 to 52,3
1,80	$\zeta\text{-Al}_3\text{Cu}_4 + \eta\text{-AlCu}$	58,7	51,5	52,3 to 55,2
1,70	$\zeta\text{-Al}_3\text{Cu}_4 + \eta\text{-AlCu}$	62,1	51,5	
			<i>domaine monophasique</i> $\zeta\text{-Al}_3\text{Cu}_4 \rightarrow$	55,2 to 56,3
1,60	$\zeta\text{-Al}_3\text{Cu}_4 + \delta\text{-Al}_2\text{Cu}_3$	62,6	57,0	56,3 to 59,3
			<i>domaine monophasique</i> $\delta\text{-Al}_2\text{Cu}_3 \rightarrow$	59,3 to 61,9
1,50	$\delta\text{-Al}_2\text{Cu}_3 + \gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$	67,6	63,0	61,9 to 62,5
1,06	$\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$	68,1	62,3	62,5 to 69

Les phases inscrites en gras sont majoritaires

Une première technique semi-quantitative (l'EDS) est utilisée pour sonder la totalité de l'épaisseur du revêtement. L'énergie des électrons incidents a été réglée de telle sorte (15 keV) qu'aucune contribution du substrat ne s'ajoute au signal. Cependant, la mauvaise correspondance entre les compositions déterminées par EDS et la composition des phases stables du diagramme de phases a nécessité l'utilisation d'une deuxième technique pouvant donner des informations sur le profil de composition suivant la direction normale à la surface. Le SIMS a donc également été

utilisé. On observe, sur les profils, que certains échantillons (de ratios 2,82 ; 1,7 et 1,6) ne sont pas homogènes, probablement à cause d'un recuit trop court ou d'un mauvais contact avec le porte-échantillon. En effet, les échantillons sont simplement posés sur le manipulateur, ce qui peut entraîner une mauvaise conduction de la chaleur entre le porte-échantillon et le substrat. A partir de ce constat, on choisit de montrer dans le Tableau 1, la composition chimique dans une région limitée d'épaisseur 0,4  $\mu\text{m}$  à partir de la surface. Cette valeur a été choisie à partir des profils de composition car c'est l'épaisseur minimum pour laquelle tous les échantillons sont homogènes en composition. La correspondance entre la composition déterminée de cette manière et les domaines stables est meilleure, mais on insiste sur le fait que des recuits optimisés seraient requis pour obtenir la composition correspondant à un rapport  $e_{\text{Al}} : e_{\text{Cu}}$  donné. En conséquence, comme les compositions chimiques ne suivent pas toutes la variation des ratios d'épaisseurs, ils sont donnés de manière indicative pour identifier les échantillons. Finalement, les résultats sont reportés dans le diagramme de phases du système Al-Cu montré sur la Figure 9.



**Figure 9.** Diagramme de phases stable du système binaire Al-Cu [21] sur lequel sont reportées les compositions (point de départ des flèches) et les phases (extrémité des flèches) déterminées respectivement par EDS et DRX.

On voit qu'avec cette méthode il est possible d'obtenir, sous forme de revêtements, toutes les phases stables à basse température du diagramme de phase binaire Al-Cu. Hormis les résultats contrastés obtenus pour certains films, on peut désormais synthétiser les revêtements d'alliages approximatifs  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  et  $\text{Al}_3\text{Cu}_4$  grâce à ce procédé. Bien entendu, la formation d'intermétalliques

par PVD n'est pas une nouveauté et des études antérieures avaient déjà montré la possibilité de faire croître ces phases [22, 23]. Notre objectif est différent : il consiste à tenter de former une interface cohérente entre un métal et un quasicristal. Pour cela,  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  a déjà été formé à la surface de l'acier avec une bonne tenue en frottement. L'étude suivante devrait donc consister à synthétiser un revêtement ternaire Al-Cu-Fe quasicristallin sur  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ . Plusieurs problèmes s'additionnent alors.

## 2) Difficultés liées à la synthèse des revêtements ternaires Al-Cu-Fe

Les quelques tentatives de synthèse de revêtements quasicristallins *i*-Al-Cu-Fe ont été infructueuses. Il faut dire que les efforts engagés ici n'ont pas été aussi importants que ceux pour la formation de revêtements Al-Cu, qui représentaient un des objectifs du projet REVMET (Projet d'élaboration et de caractérisation du mouillage et des propriétés tribologiques de revêtements métalliques complexes). Cependant, comme le système est équipé pour déposer jusqu'à trois éléments, il paraissait naturel de faire des expériences sur les revêtements ternaires, pour, au moins, montrer leur faisabilité. Nous allons d'ailleurs voir que dans la perspective de tout réaliser *in situ*, quelques modifications expérimentales seront sûrement nécessaires.

Les essais réalisés ont donné lieu à la formation de films polyphasés, contenant jusqu'à 6 phases. Les vitesses de dépôt des magnétrons Al, Cu et Fe ont préalablement été calibrées grâce à la prise de masse des échantillons mesurée *ex situ* sur une microbalance à quartz. Al(59)Cu(29)Fe(12) est la composition atomique du film mince synthétisé dont la composition fut la plus proche de celle de la phase *i*- $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ . Les spectres de DRX correspondants contiennent les pics principaux de la phase quasicristalline (intensité faible) avec ceux des phases  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\gamma$ -Fe,  $\gamma$ - $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ ,  $\{\beta$ -Al(Cu, Fe) ou  $\beta$ - $\text{AlCu}_3\}$ ,  $\eta$ -AlCu et une phase approximante oI- $\text{Al}_3\text{Cu}_4$  [24] orthorhombique de groupe d'espace Immm. La présence de phases binaires Al-Cu et de Fe non allié suggère que la température atteinte dans le réacteur lors du recuit *in situ* n'était pas assez élevée (450° C maximum pendant 4h) pour homogénéiser la composition. Donc l'échantillon a été recuit *ex situ* dans un four à rayonnement thermique à une température de 628° C pendant 1h et à l'air (température mesurée sur la surface à l'aide d'un thermocouple). Après recuit, l'intensité des pics de diffraction de la phase icosaédrique disparaissent au profit de ceux de la phase  $\beta$ -Al(Cu, Fe) qui est probablement formée par diminution de la concentration en Al liée à la formation d'alumine [25, 26]. De toute façon, l'écart à la composition nominale était initialement trop élevé. Après ce dernier recuit, un pic exacerbé de Si indique que la barrière de diffusion (l'oxyde natif) entre le film et le substrat n'est plus efficace. C'est pourtant une température correcte pour faire croître la phase icosaédrique, car son domaine de composition stable est large. Des expériences similaires effectuées dans ce réacteur mais pour la synthèse de revêtements *i*-Al-Pd-Mn ont montrés un comportement équivalent. Après le recuit *ex situ*, leur composition chimique déterminée par XPS présentait un taux excessif d'oxygène.

En perspectives, il est proposé, (i) pour s'affranchir de la contamination *ex situ*, (ii) éviter la diffusion des éléments du substrat dans les revêtements et (iii) atteindre une température de recuit *in situ* plus élevée que l'actuelle température maximale (450° C), d'utiliser une lampe halogène placée en regard de l'échantillon et qui permettrait d'atteindre environ 1000° C en quelques secondes. L'hypothèse faite ici consiste à penser que la diffusion ne sera activée que pour les espèces présentes en surface et que l'inertie thermique sera limitée par un temps de recuit très court.

En l'état actuel, la synthèse des revêtements *i*-Al-Cu-Fe nécessite une étude plus approfondie et sort du calendrier imparti pour la thèse. Par prolongement, l'étude de l'interface d'accommodation semble difficile. L'idée est donc de retourner le problème, et d'étudier l'interface qui est formée lorsqu'on fait croître l'alliage Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> sous forme de revêtements à la surface d'un substrat quasicristallin. Cette approche s'apparente à la méthode utilisée dans le chapitre IV, mais le film est cette fois synthétisé dans des conditions réelles et pour une épaisseur environ 300 fois supérieure. Le paragraphe suivant détaille la préparation de l'échantillon et l'analyse des relations d'orientation, de la structure et de la composition des grains Al-Cu à l'interface.

## **V-D Etude par microscopie électronique en transmission d'un revêtement $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> formé sur la surface 5-f *i*-Al-Pd-Mn**

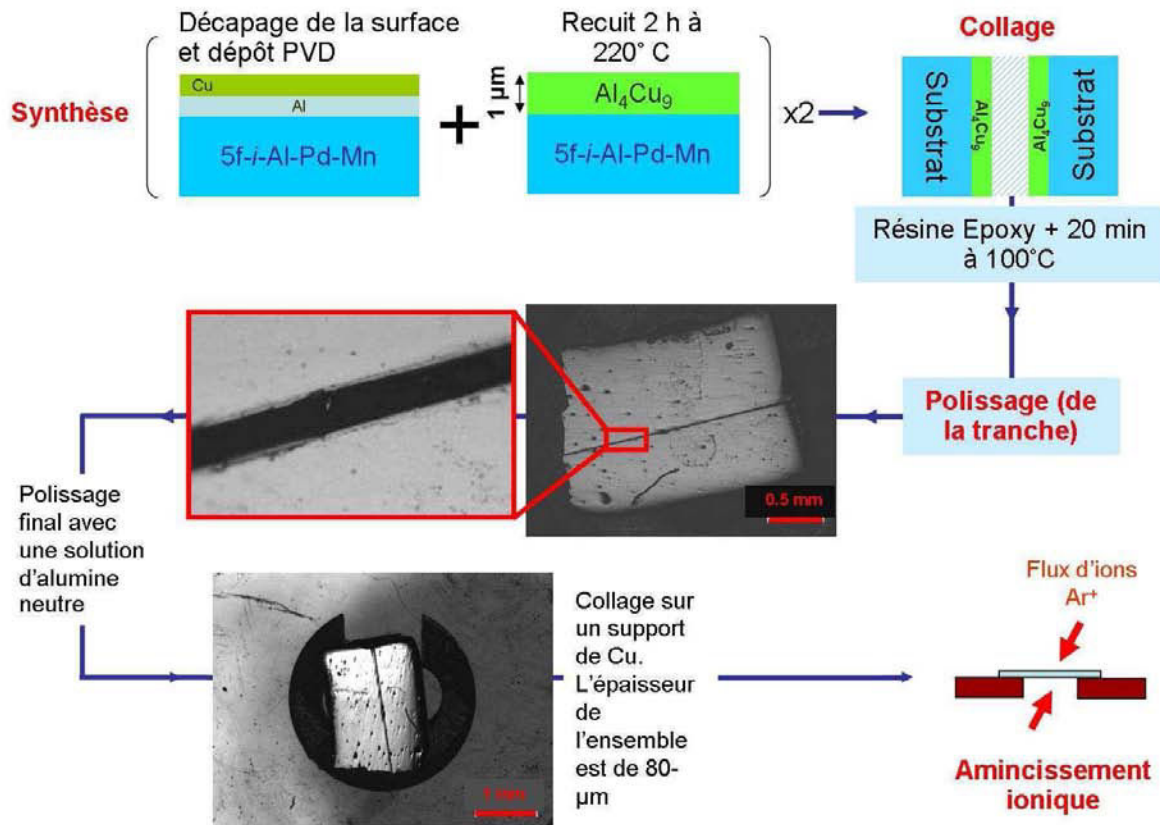
Les expériences de MET et EELS ont été réalisées par S. Kenzari (post-doctorant dans notre équipe de recherche) et V. Demange (chargée de recherche CNRS, Unité Sciences Chimiques de Rennes UMR 6226 CNRS-Université de Rennes 1).

### **1) Préparation de la lame mince**

La préparation de la lame mince est réalisée suivant la procédure illustrée par la Figure 10. Le revêtement de phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> est synthétisé selon le procédé décrit sur la Figure 4 et pour un ratio de 1,1 : 1, après décapage par polarisation RF de deux substrats monocristallins de phase icosaédrique Al-Pd-Mn, orientés et polis (1/4 micron) suivant un axe d'ordre 5. Après le recuit, les deux surfaces revêtues sont collées puis polies en sens travers. Cette méthode permet d'observer une plus grande zone mince correspondant à l'interface à analyser et sert également à prévenir le décollement du revêtement lors de l'étape de polissage. L'assemblage, dont l'épaisseur est réduite à environ 40  $\mu$ m par polissage, est collé sur un support en Cu dont une partie a été coupée pour ne pas pulvériser du Cu sur la lame mince lors de l'amincissement ionique (PIPS Gatan). Celui-ci est réalisé avec des ions Ar<sup>+</sup> dans des conditions de bombardement de moins en moins drastiques : 4 h à [5 kV; 10°] puis 5 min à [3 kV; 10°], 5 min à [3 kV; 9°] et enfin 5 min à [3 kV;



8°]. Le mode utilisé permet de bombarder les parties supérieure et inférieure de l'échantillon de manière discontinue, chaque fois que le support présente la portion sectionnée en regard du faisceau.

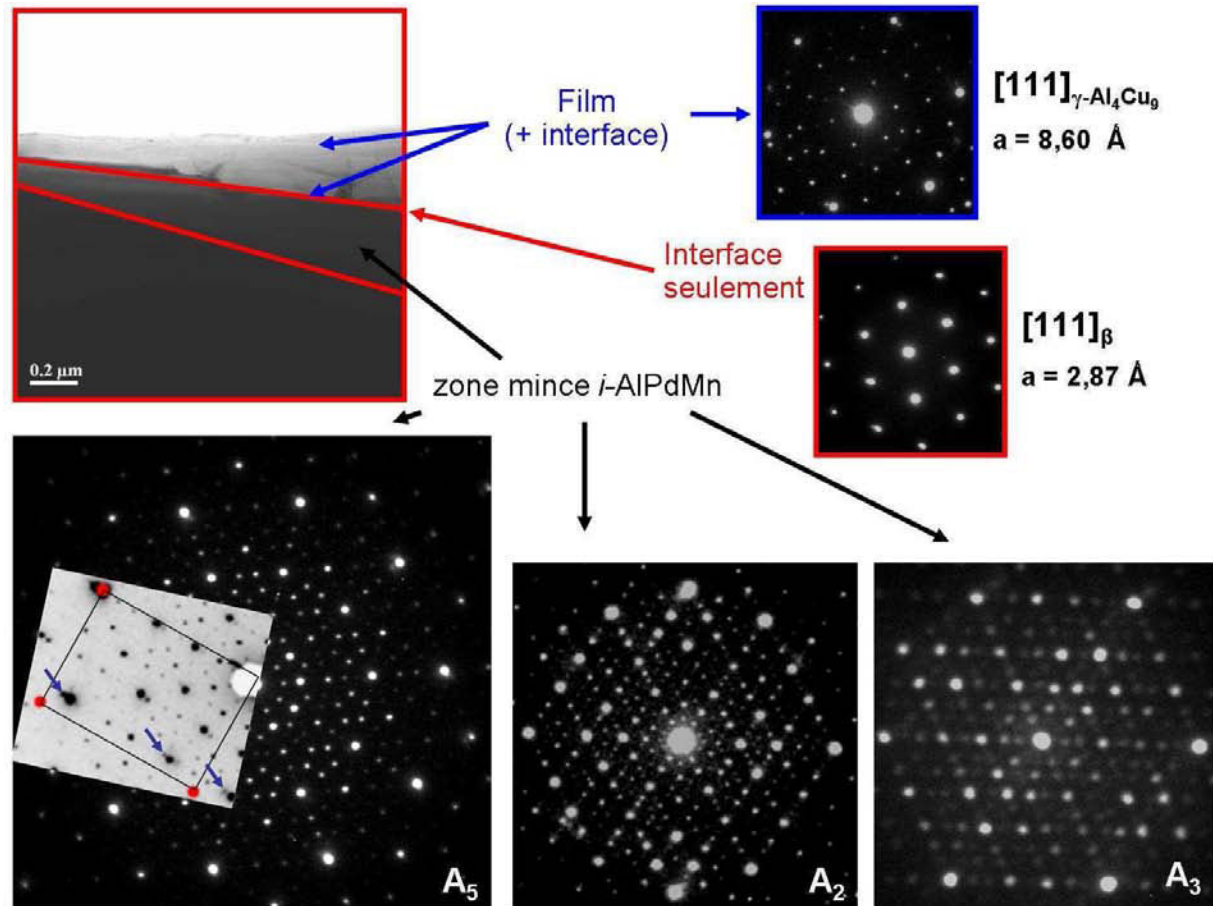


**Figure 10.** Préparation de la lame mince pour l'étude MET du revêtement  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> / 5-f *i*-Al-Pd-Mn.

## 2) Caractérisation

En premier lieu, on caractérise la lame mince en identifiant les phases en présence. La Figure 11 montre une micrographie en champ clair et les résultats de diffraction en sélection d'aire. Cette zone a été choisie car elle est représentative de la microstructure du film et de l'interface. Sur la micrographie, on distingue trois zones présentant un contraste différent, délimitées schématiquement par les lignes rouges. La zone la plus claire correspond au film mince. La forme en arc de cercle du bord du film résulte du trou formé lors de l'amincissement ionique. Des clichés de diffraction sont réalisés dans chacune de ces zones. On détermine alors la présence de trois structures :  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> ( $a_{\text{mesuré}} = 0,860$  nm) dans le film et parfois à l'interface, une phase  $\beta$ -CsCl ( $a_{\text{mesuré}} = 0,287$  nm) de composition indéterminée et uniquement à l'interface et enfin le substrat *i*-AlPdMn dont trois axes de zone sont représentés. L'interface entre le film et le substrat

n'est pas plane, ce qui indique la présence d'interdiffusion. Cette observation est cohérente avec la formation de la phase  $\beta$  à l'interface.



**Figure 11.** Micrographie en champ clair du film Al-Cu formé sur la surface d'ordre 5 de *i*-Al-Pd-Mn, accompagnée de clichés de diffraction réalisés dans les zones délimitées par un trait rouge sur l'image. Trois phases sont identifiées :  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> dans le film et parfois à l'interface, une phase  $\beta$  (aussi nommée CsCl ou encore B2) à l'interface et le substrat *i*-Al-Pd-Mn. Un insert en contraste inversé dans le cliché de diffraction d'axe de zone A<sub>5</sub> montre un élargissement des pics de Bragg, un dédoublement de certaines taches (indiqué par des flèches bleues) et un nouveau réseau rectangulaire (de paramètre *a* environ égal à 0,3 nm). L'insert correspond aux clichés de diffraction réalisés dans les zones très minces de la lame.

Le cliché de diffraction de la phase quasicristalline selon l'axe de zone A<sub>5</sub> présente une certaine quantité de défauts selon l'endroit de l'échantillon considéré. L'insert en contraste inversé montre une portion d'un second cliché enregistré dans une zone très mince du quasicristal, au bord du trou. Les flèches bleues indiquent un dédoublement de certains spots intenses et alignés. Ce peut être une conséquence de l'amincissement ionique qui peut dégrader l'échantillon et conduire à la formation d'une structure aperiodique de plus basse symétrie [27, 28]. Pour la phase icosaédrique, cette transition est possible vers des structures dont le groupe ponctuel est sous-groupe du groupe icosaédrique (phase pentagonale, tétraédrique ou trigonale) mais également vers la phase décagonale [29]. Il est également possible que ce défaut soit issu de l'étape d'élaboration du

quasicristal. Dans tous les cas, un tel dédoublement provient d'une déformation de phase linéaire. Dans l'espace réciproque, elle se traduit par le déplacement des pics de diffraction selon  $Q'_{\text{par}} = Q_{\text{par}} - \varepsilon Q_{\text{per}}$ , avec  $\varepsilon$  le taux de déformation [29]. D'autres taches apparaissent sur le cliché. Elles définissent un réseau rectangulaire de paramètre de maille égal à 0,301 nm, ce qui pourrait correspondre à une phase  $\beta$ -Al(Pd, Mn). En réalité, ces défauts sont présents partout à la surface de la lame mince : la raison pour laquelle on les observe mieux dans une zone très mince du substrat provient de la contribution relative entre l'intensité diffractée par ces phases, limitées à la région de surface, et celle du cœur de la lame mince qui, lui, ne semble pas avoir été dégradé. On insiste sur le fait que la phase de type  $\beta$ -Al(Pd, Mn) (de paramètre 0,301 nm) est issue du procédé d'amincissement de la lame alors que la phase  $\beta$  (de paramètre 0,287 nm) identifiée à l'interface film-substrat a pu être formée, soit lors du décapage du substrat par bombardement ionique avant le dépôt PVD, soit par interdiffusion pendant le recuit (ou les deux). Pour en savoir plus sur l'origine de la présence de la phase  $\beta$  à l'interface, des analyses de spectroscopie de perte en énergie des électrons sont réalisées. Cette technique consiste à recueillir les électrons qui ont traversé l'échantillon et à les collecter en fonction de leur énergie. La structure des spectres montrent alors des pics qui correspondent à des excitations de plasmons (pertes faibles) ou à des transitions électroniques (seuils), caractéristiques des éléments en présence. Les résultats obtenus sur cet échantillon sont très vite limités en raison de son épaisseur. Les paramètres d'amincissement ionique semblent devoir être optimisés pour éviter la formation rapide d'un trou bordé par une zone insuffisamment mince. Cependant, on trouve que le substrat ne contient que de l'Al, du Pd et du Mn, et que le film et les grains d'interface contiennent de l'Al et du Cu. En raison de la superposition des seuils et de l'épaisseur trop importante de l'échantillon, il est cependant impossible d'exclure la présence de Pd et/ou de Mn à l'interface film/substrat. Le fait le plus intéressant est donc que le Cu est identifié à la fois à l'interface et dans le film, avec une intensité des seuils Cu  $L_{2,3}$  et  $M_{2,3}$  plus faible à l'interface. Donc : (i) la phase  $\beta$  contient du Cu et (ii) sa concentration en Cu est plus faible que celle du film d' $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  ([Cu]  $\sim$  69% at.). Par conséquent, on peut exclure la phase binaire  $\text{AlCu}_3$ , qui est une phase A2 (structure cc désordonnée de paramètre  $a = 0,295$  nm) et qui présente une composition de 75% at. de Cu. D'autres phases cubiques centrées de paramètre de maille proche de 0,3 nm peuvent être trouvées dans les systèmes Al-Mn, Al-Pd, Al-Pd-Mn, Al-Cu-Pd et Al-Cu-Mn [30]. Etant donné qu'environ 15 analyses chimiques par EELS ont révélé la présence de Cu dans des grains de phase  $\beta$ ,  $\beta$ -AlCuPd<sub>2</sub> (phase HT,  $a = 0,3003$  nm) et  $\beta$ -Al<sub>20</sub>CuMn ( $a = 0,2984$  nm) sont les deux seules possibilités restantes pour les phases binaires ou ternaires. On peut néanmoins envisager que cette phase soit quaternaire ou encore métastable et inconnue...

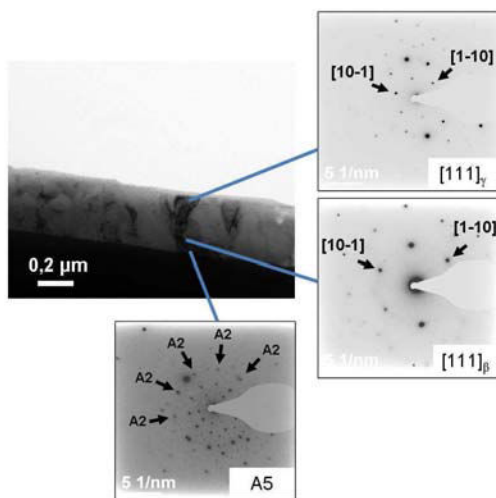
Bielmann *et al.* ont étudié la formation d'alliages de surface par recuit de films minces de Cu déposés sous ultravide sur un monocristal *i*-Al-Pd-Mn. Après un recuit à 350° C -c'est-à-dire bien au delà de la température de recuit utilisé dans notre étude (220° C)- le Pd n'est pas détecté par spectroscopie Auger. En revanche, la phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> est formée sous forme d'alliage de surface, par diffusion de l'Al du substrat dans le film de Cu [31]. Le Pd pourrait donc être plus difficile à

faire diffuser à partir du substrat par rapport à l'Al. De même, l'Al et le Cu formeront préférentiellement  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$  en raison d'une enthalpie de formation faible ( $\Delta H_f(\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9) = -23,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  par rapport à l'ordre de grandeur des enthalpies de formation des phases Cu-Pd ; par exemple  $\Delta H_f(\beta\text{-CuPd}) = -13,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) [32]. Dans notre étude, avant recuit, le Cu et le substrat sont séparés par une couche d'Al d'environ 500 nm d'épaisseur. A  $220^\circ \text{ C}$ , on peut former des alliages Al-Cu (cf. paragraphe V-C-1) ou Al-Mn ( $\lambda\text{-Al}_4\text{Mn}$ ,  $\mu\text{-Al}_{4,12}\text{Mn}$ ,  $\varphi\text{-Al}_{10}\text{Mn}_3$ ) par diffusion réactive de multicouches Al/Cu (cf. paragraphe V-C-1) ou Al/Mn [33]. A température ambiante, ces deux éléments déposés sur l'Al, ou revêtus par de l'Al par PVD, montrent à peu près les mêmes longueurs d'interdiffusion (elles sont d'ailleurs bien supérieures à celle des systèmes Al/Pd et Pd/Al) [20]. Par conséquent, un alliage ternaire Al-Cu-Mn, formé par des flux de diffusion provenant de la couche de Cu et du Mn du substrat, semble être une des possibilités envisageables pour la formation de la phase  $\beta$  à l'interface film-substrat. La limitation de la taille des grains à l'interface serait alors causée par un flux incident d'atomes de Cu bien supérieur à celui des atomes de Mn, qui eux proviendraient d'un substrat allié contenant peu de Mn. De plus, ceux-ci proviendraient d'un substrat monocristallin alors que le Cu pourrait utiliser des canaux de diffusion rapide comme les joints de grains du film polycristallin. Nous ne pouvons pas aller plus avant dans l'interprétation du mécanisme de formation de la phase  $\beta$  ; premièrement parce qu'elle pourrait être formée avec un chemin réactionnel complexe (par une transition de second ordre après la formation de deux phases binaires Al-Mn et Al-Cu par exemple) et deuxièmement parce que nous ne possédons pas assez de données thermodynamiques et cinétiques.

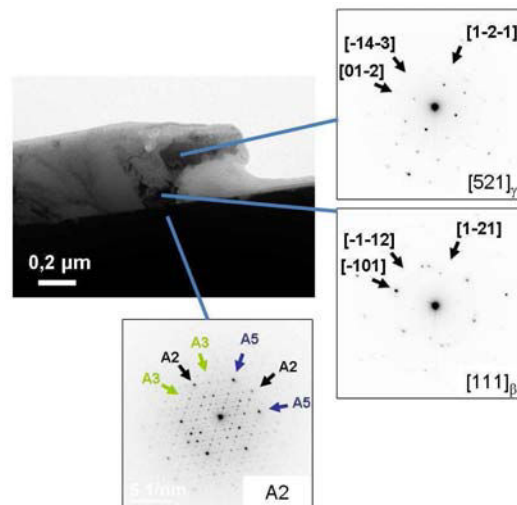
La suite de l'étude concernera donc essentiellement les relations d'orientation entre les différentes phases du système.

### 3) Relations d'orientation

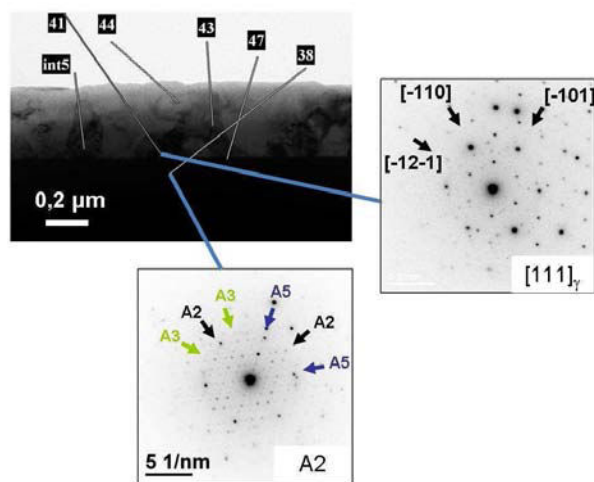
Les relations d'orientation ont été déterminées à partir des figures 12, 13, 14 et 15, regroupées sur la page suivante. Les micrographies ont été réalisées en champ clair. Le substrat, orienté suivant un axe de zone apparaît donc en contraste sombre, ainsi que les grains du film orientés selon un axe cristallographique ou proche d'un axe. S'il existe réellement une texture, c'est-à-dire si les grains du film sont en épitaxie rotationnelle sur le substrat, on devrait voir environ 20% des grains en contraste sombre. En effet, l'épitaxie rotationnelle de la phase  $\beta\text{-CsCl}$  ou  $\gamma\text{-Al}_4\text{Cu}_9$  implique que deux directions denses du film soient alignées avec les directions denses du substrat [31, 34-37]. On ne s'attend donc pas à voir un film de contraste complètement sombre : les grains apparaissant clairs peuvent ainsi posséder une relation d'orientation avec un autre axe du substrat. La Figure 12 présente une micrographie caractéristique du film quand le substrat est en axe de zone  $A_5$ , accompagnée des clichés de diffraction électronique réalisés dans les trois zones indiquées sur la micrographie. Le cliché de diffraction du film montre un axe [111] d'un grain de structure  $\gamma$  distordue.



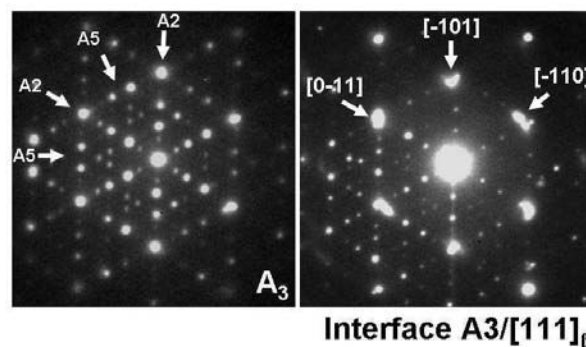
**Figure 12.** Micrographie en champ clair accompagnée des clichés de diffraction en sélection d'aire réalisés dans les zones indiquées. Le substrat est orienté avec un axe de zone d'ordre 5.



**Figure 14.** Le substrat est orienté suivant un axe d'ordre 2.



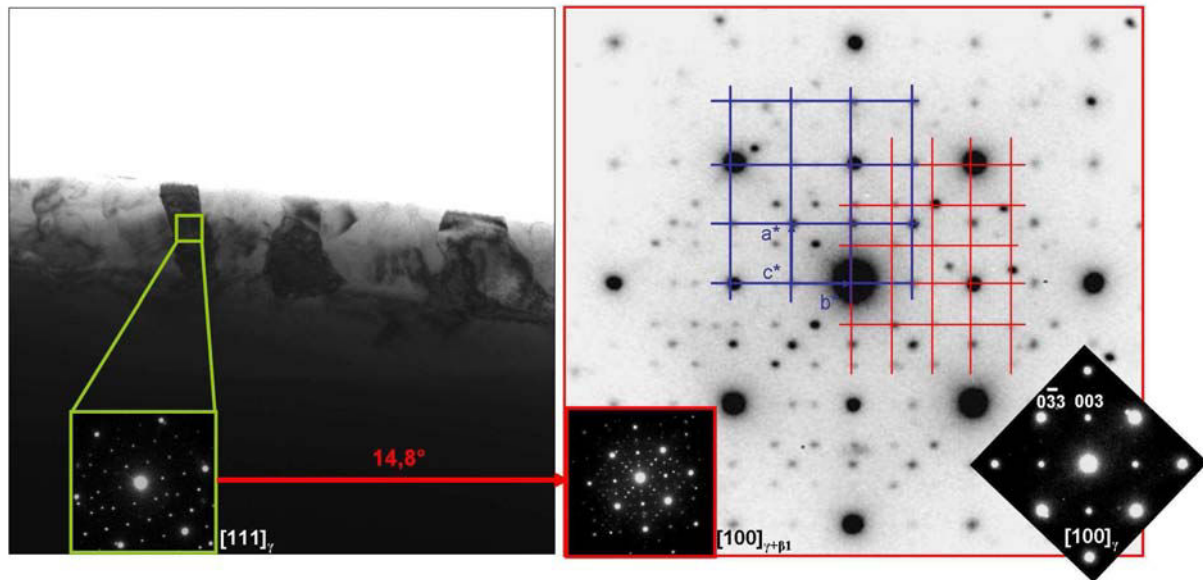
**Figure 13.** Le substrat est orienté suivant un axe d'ordre 2.



**Figure 15.** Relations interfaciales entre un grain de phase  $\beta$  et le substrat en axe de zone  $A_3$ .

Les angles théoriques de  $60^\circ$  entre les plans  $\{110\}$  ont pour valeurs expérimentales  $62.5^\circ$  et  $57.5^\circ$ , ce qui correspond à une déformation de 4% (élongation dans la direction  $[-110]$ ). Cette déformation pourrait être induite par les contraintes d'origine thermique (différence de coefficient de dilatation entre film et substrat) ou interne (incommensurabilité, bombardement ionique, piégeage d'atomes d'Ar, microstructure colonnaire...). Ceci semble en accord avec le paramètre de maille mesuré ( $a = 0,860$  nm) qui diffère de 1,3% de celui de la phase  $\gamma$  volumique

( $a = 0,871 \text{ nm}$ ). Le diagramme observé à l'interface film/substrat correspond à l'axe  $[111]$  de la phase  $\beta$ . Le diagramme de diffraction correspondant au substrat montre les relations d'orientation de ce dernier avec la phase  $\beta$ .



**Figure 16.** Micrographie en champ clair du revêtement Al-Cu selon un axe de zone A5 et cliché de diffraction dans la zone indiquée par un carré (à gauche). Cliché de diffraction enregistré dans le même grain tourné de  $14,8^\circ$  (à droite).

Un autre grain de phase  $\gamma$ , orienté suivant la direction  $[111]$  parallèle à l'axe d'ordre 5 (figure 16 à gauche), a été tilté de  $14,8^\circ$  afin d'observer l'axe de zone  $[100]$ . Deux contributions sont observées dans le diagramme de diffraction : l'une provenant de  $\gamma$ , et l'autre provenant d'une phase cubique de paramètre de maille  $a = 0,572 \text{ nm}$  (soit  $2a_\beta$  ou  $2/3a_\gamma$ ). Cette phase métastable, nommée  $\beta_1$ , possède une maille cubique contenant 16 atomes [30]. Elle a déjà été observée à la suite d'un recuit à  $750^\circ \text{ C}$  d'alliages Al-Cu avec 40-50%at. de Cu obtenus par solidification rapide [38]. Les phases  $\beta_1$  et  $\gamma$  sont en relation d'orientation selon  $[100]_\gamma \parallel [100]_{\beta_1}$ . Au vu des relations déjà établies entre le QC, la phase  $\beta$  et la phase  $\gamma$ , d'une part, et entre la phase  $\gamma$  et la phase  $\beta_1$ , d'autre part, on constate que le paramètre de maille évolue de l'interface vers la surface du film en prenant les valeurs  $a_\beta = 0,287 \text{ nm}$  puis  $a_{\beta_1} = 2a_\beta = 0,574 \text{ nm}$  et enfin  $a_\gamma = 3a_\beta = 0,861 \text{ nm}$ . Ceci ranime également la discussion à propos de la composition chimique de la phase  $\beta$  à l'interface qui pourrait simplement être une phase binaire  $\beta$ -AlCu métastable...

La Figure 13 montre respectivement un axe  $[111]$  de  $\gamma$  et un cliché mixte de  $[111]_\gamma$  avec l'axe 2 du substrat. De même, sur un autre grain et dans les zones indiquées sur la micrographie de la Figure 14, les clichés de diffraction correspondent à l'interface entre la phase  $\beta$  et le substrat. Ici, on donne également les directions parallèles du grain de phase  $\gamma$  situé en haut du film, mais ne présentant pas de relation d'orientation particulière avec l'interface ou le substrat. On remarque

par ailleurs que les axes du substrat et de la phase  $\beta$  ne sont parallèles qu'à l'interface uniquement. En s'éloignant de celle-ci vers le substrat ou vers le film, le désaccord d'alignement des directions denses, mesuré à partir des clichés de diffraction est d'environ  $6^\circ$ . Ceci indique que l'interface accommode le désaccord entre les deux structures. Enfin, la Figure 15 montre deux clichés de diffraction du substrat et de l'interface substrat-film, obtenus en axe de zone  $A_3$ .

Les relations d'orientation issues des diagrammes de diffraction des figures 12, 13, 14 et 15 sont regroupées dans le tableau 2.

**Tableau 2.** Relations d'orientation déterminées par MET entre le revêtement Al-Cu et le substrat icosaédrique Al-Pd-Mn

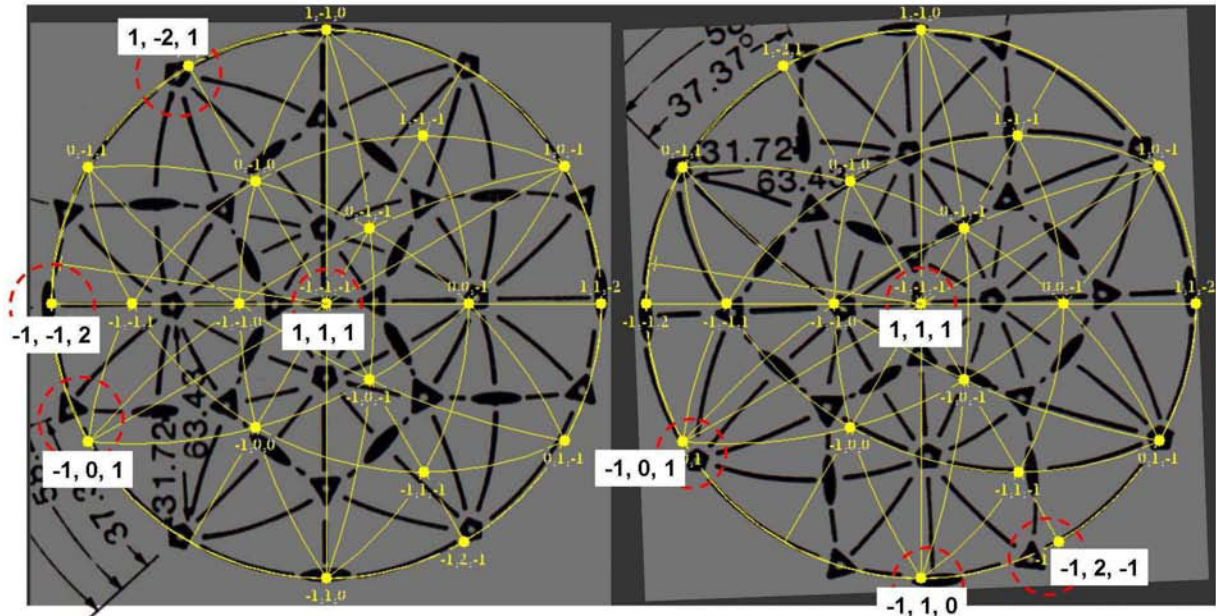
Axe de zone	Relations interfaciales		Grain du film
	$\beta$	$\gamma$	$\gamma$
$A_2$		$[111]_\gamma$ $A5_{sub} \parallel [-101]_\gamma$ $A2_{sub} \parallel [-110]_\gamma$ $A3_{sub} \parallel [-12-1]_\gamma$	
		$[111]_\beta$ $A5_{sub} \parallel [1-21]_\beta$ $A2_{sub} \parallel [-1-12]_\beta$ $A3_{sub} \parallel [-101]_\beta$	$[521]_\gamma^*$ $A5_{sub} \parallel [1-2-1]_\gamma$ $A2_{sub} \parallel [-14-3]_\gamma$ $A3_{sub} \parallel [01-2]_\gamma$
$A_5$		$[111]_\beta$ $A2_{sub} \parallel [10-1]_\beta$ $A2_{sub} \parallel [1-10]_\beta$	$[111]_\gamma$ $A2_{sub} \parallel [10-1]_\gamma$ $A2_{sub} \parallel [1-10]_\gamma$
$A_3$		$[111]_\beta$ $A2_{sub} \parallel [0-11]_\beta$ $A2_{sub} \parallel [-101]_\beta$ $A2_{sub} \parallel [-110]_\beta$	

\*Ce grain n'est pas en relation d'orientation avec  $\beta$

#### 4) Confirmation des relations interfaciales en axe de zone $A_2$ à partir des projections stéréographiques

Afin de confirmer les relations d'orientation entre le film et le substrat, on utilise la projection stéréographique proposée par D. Schechtman pour la phase icosaédrique [39], ainsi que la projection de la phase cubique ( $\beta$  ou  $\gamma$ ), générée dans le logiciel de cristallographie CaRine 3.1 à partir des données de [30]. La Figure 17 montre la superposition des deux projections avec la phase cubique en axe de zone  $[111]$ . La projection stéréographique de la phase icosaédrique a été

dessinée par Shechtman *et al.* [39] de telle sorte que la forme des axes soit représentative de leur symétrie (ellipse pour l'ordre 2, pentagone pour l'ordre 5 et triangle pour l'ordre 3).



**Figure 17.** Projections stéréographiques de la phase icosaédrique et de la phase cubique montrant deux relations d'orientation possible à l'interface entre les deux structures pour une structure cubique en axe de zone de type  $\langle 111 \rangle$ .

La projection stéréographique des phases cubiques autour de leurs axes de zone a été tournée afin de placer un maximum d'axes en relation avec ceux de la phase icosaédrique. De cette manière, on détermine les relations d'orientation possibles à l'interface entre les deux structures. Seules les traces des plans déterminés expérimentalement ont été dessinées, ce qui n'implique pas l'absence de relations d'orientation avec d'autres axes non représentés ici. Finalement, parmi les possibilités pour l'axe  $[111] \parallel A_2$ , on trouve à partir de la Figure 17 :

- $A_{2_{\text{sub}}} \parallel [111]$
- $A_{5_{\text{sub}}} \parallel [-101]$
- $A_{2_{\text{sub}}} \parallel [-110]$
- $A_{3_{\text{sub}}} \parallel [-12-1]$

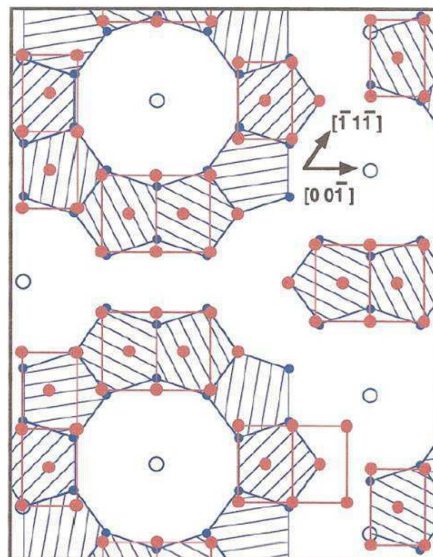
et :

- $A_{2_{\text{sub}}} \parallel [111]$
- $A_{3_{\text{sub}}} \parallel [-101]$
- $A_{2_{\text{sub}}} \parallel [-1-12]$
- $A_{5_{\text{sub}}} \parallel [1-21]$



Ce résultat correspond exactement aux relations déterminées expérimentalement à partir des Figure 13 et 15, respectivement. Cette méthode qui peut paraître un peu redondante avec la détermination des relations d'orientation à partir des clichés de SAEDP, nous permet d'affirmer qu'il existe bien une texture : les grains de phase  $\beta$  ou  $\gamma$  présentent une épitaxie dite 'rotationnelle' qui est prévue par les modèles structuraux des phases présentes à l'interface.

Les relations établies ici sont également prévues par les différents modèles de relations interfaciales entre une phase icosaédrique et une phase de type CsCl [40]. Pour la phase  $\beta$  en particulier, on prévoit une accommodation renforcée par un désaccord géométrique faible à l'interface  $A5_{QC}/[110]_{\beta}$ . En effet, sur la surface d'ordre 5 du quasicristal, la distance interatomique est de 0,2964 nm et la hauteur des pentagones vaut 0,4561 nm. On voit sur la Figure 18, tirée de [41], que la correspondance est très bonne avec le paramètre de maille de  $\beta$ -AlPd ( $a = 0,305$  nm) et avec  $1,5 \times a = 0,4575$  nm qui correspond à la distance séparant le grand coté de la maille rectangulaire au centre de la maille adjacente.



**Figure 18.** Modèle atomique de l'interface entre la surface d'ordre 5 de la phase icosaédrique  $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$  et la surface (110) de la phase cubique centrée  $\beta$ . Les distances interatomiques sont dessinées à l'échelle. Figure reproduite de [41].

Il est également utile à ce stade de rappeler les résultats principaux de l'analyse bibliographique et du travail expérimental exposé dans le chapitre III. Nous avons alors montré que de manière générale, une couche cohérente de phase cubique pouvait être formée par déstabilisation de la surface des quasicristaux icosaédriques, soit par un traitement thermique inapproprié après bombardement (voir Tableau 1, Chap.III), soit par adsorption puis recuit d'un film mince de métal de transition. Dans tous les cas, on observe un alignement des directions denses du substrat et du film mince. Cette situation représente probablement l'énergie totale minimale, même si jusqu'à présent, aucune donnée quantitative n'a été calculée. Il semble que nous ayons confirmé

une fois de plus cette règle empirique, avec un petit bémol concernant les relations d'orientation déterminées en axe de zone  $A_5$ . Pour ce dernier cas, il n'existe pas de référence faisant état d'une telle relation ( $A_5 \parallel [111]_{cc}$ ). De plus, on voit bien à partir des autres orientations du substrat (voir Tableau 1) que l'on devrait trouver un axe  $A_5$  parallèle à une direction du type  $\langle 110 \rangle$  ou  $\langle 121 \rangle$ . L'interface substrat-film dans ce cas ( $A_5 \parallel [111]_{cc}$ ) ne correspond pas à l'accolement des deux surfaces les plus denses et pourrait alors être vu comme une configuration métastable de l'interface. Enfin, il faut souligner le fait que cet axe 5 est le seul que l'on ait pu atteindre avec le porte-échantillon utilisé dans l'étude. Il est très probable que d'autres relations auraient été déterminées sur les cinq autres axes 5 de la phase icosaédrique.

## V-E Conclusion

Nous avons montré la possibilité de faire croître des intermétalliques complexes Al-Cu et, dans une moindre mesure Al-Cu-Fe, par pulvérisation cathodique magnétron. Dans le premier cas, une méthode du type essai-erreur a été appliquée ; les deux revêtements CMA  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> et  $\zeta$ -Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub> ont été synthétisés de façon reproductible, ainsi que l'intégralité des phases stables du diagramme. Dans le système ternaire, une étude plus complète devra être réalisée. Dans la perspective de réaliser un gradient de complexité entre un revêtement quasicristallin et un métal pour améliorer son adhérence, nous avons alors choisi de préparer une lame mince  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> / *i*-Al-Pd-Mn. L'interface entre les deux matériaux a été étudiée par MET. Elle est cohérente pour un certain nombre de grains du film dont les relations d'orientation avec trois des axes denses du substrat ont été déterminées. En revanche, l'accommodation film-substrat passe par la formation d'une phase cubique centrée de type  $\beta$ , contenant de l'Al et du Cu, et potentiellement du Mn. Nous avons également observé la phase  $\beta_1$ , à l'interface  $\beta / \gamma$ . La formation des phases  $\beta$ ,  $\beta_1$  et  $\gamma$ , dans cet ordre, représente une transition entre une structure cc simple ( $\beta$  de paramètre de maille égal à 0,29 nm) vers deux structures cubiques de type CsCl à lacunes ordonnées ( $\beta_1$  correspond à 2x2 mailles CsCl et  $\gamma$  correspond à 3x3x3 mailles CsCl), dont les paramètres de mailles correspondent respectivement à 2 fois et 3 fois celui de la phase  $\beta$ . Se pose alors la question de savoir si oui ou non  $\gamma$  peut promouvoir une meilleure adhérence film-substrat en raison des similitudes structurales avec la phase icosaédrique, alors même qu'une phase plus simple est formée à l'interface, avec une texture avérée. La phase  $\beta$  ne serait t'elle pas une meilleure solution car plus simple à réaliser ? Une brève discussion sera proposée dans la conclusion générale à partir des résultats des chapitres III, IV et V...

## Références bibliographiques du chapitre V

- [1] Dubois J-M 1993 *Physica Scripta* **T49A** 17
- [2] Dubois J M 2005 *Useful Quasicrystals* (Singapore: World Scientific)
- [3] Dubois J M, Brunet P and Belin-Ferré E 2000 *Quasicrystals: Current Topics*, Eds. Belin-Ferré E, Berger C, Quiquandon M and Sadoc A (Singapore: World Scientific)
- [4] Balbyshev V N, Khramov A N, King D J, Phillips B S, Kasten L S and Donley M S 2003 *Progress in Organic Coatings* **47** 357
- [5] Dubois J M, Kang S S and Massiani Y 1993 *Journal of Non-Crystalline Solids* **153-154** 443
- [6] Tanabe T, Kameoka S and Tsai A P 2006 *Catalysis Today* **111** 153
- [7] Park J Y and Thiel P A 2008 *Journal of Physics Condensed Matter* **20** 314012
- [8] Ding Y, Northwood D O and Alpas A T 1997 *Surface and Coatings Technology* **96** 140
- [9] Dubois J M, Fournée V and Belin-Ferré 2003 Wetting and friction on quasicrystals and related compounds. In: *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, p 287
- [10] Kang S S, Dubois J M and von Stebut J 1993 *Journal of Materials Research* **8** 2471
- [11] Dubois J M, Kang S S and Von Stebut J 1991 *Journal of Materials Science Letters* **10** 537
- [12] Sales M, Merstallinger A, Brunet P, De Weerd M C, Khare V, Traxler G and Dubois J M 2006 *Philosophical Magazine* **86** 965
- [13] Sales M, Merstallinger A, Brunet P, De Weerd M C, Khare V, Traxler G and Dubois J M 2005 Quasicrystals - New type of material to prevent cold welding. In: *European Space Agency, (Special Publication) ESA SP*, p 1339
- [14] Dubois J M, Brunet P, Costin W and Merstallinger A 2004 *Journal of Non-Crystalline Solids* **334-335** 475
- [15] Bogaerts A, Neyts E, Gijbels R and Van Der Mullen J 2002 *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **57** 609
- [16] Sproul W D, Christie D J and Carter D C 2005 *Thin Solid Films* **491** 1
- [17] Koenig H R and Maissel L I 1970 *IBM Journal of Research and Development* **14** 168
- [18] Goujon M 2004 Modélisation et caractérisation expérimentale d'un procédé de dépôt de couches minces d'oxyde de silicium en plasma radiofréquence O<sub>2</sub>/HMDSO à basse pression. (Nancy: Institut National Polytechnique de Lorraine)
- [19] Chapman B 1980 *Glow discharge processes* (New York: Wiley)
- [20] Buchanan J D R, Hase T P A, Tanner B K, Chen P J, Gan L, Powell C J and Egelhoff W F 2002 *Physical Review B* **66** 104427
- [21] Murray J L 1985 *International metals reviews* **30** 211
- [22] Vandenberg J M and Hamm R A 1982 *Thin Solid Films* **97** 313
- [23] d'Heurle F, Alliota C, Angilello J, Brusica V, Dempsey J and Irmischer D 1977 *Vacuum* **27** 321
- [24] Dong C, Zhang Q H, Wang D H and Wang Y M 1998 *European Physical Journal B* **6** 25
- [25] Kenzari S 2006 Élaboration et caractérisation de nano-composites métal-intermétalliques complexes. (Nancy: Institut National Polytechnique de Lorraine)
- [26] Weisbecker P, Bonhomme G, Bott G and Dubois J M 2005 *Journal of Non-Crystalline Solids* **351** 1630
- [27] Bancel A and Heiney P A 1986 *Journal de Physique (Paris) Colloq.* **47** 341
- [28] Zhang Z and Kuo K H 1987 *Journal of Microscopy* **146** 313

- [29] Letoublon A 2000 Diffusion diffuse et phases dans les phases icosaédriques et icosaédriques modulées Al-Pd-Mn. (Grenoble: Institut National Polytechnique de Grenoble) p 226
- [30] Villars P and Calvert L D 1998 *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* vol 1 (Materials Park: ASM International)
- [31] Biemann M, Barranco A, Ruffieux P, Gröning O, Fasel R, Widmer R and Gröning P 2005 *Advanced Engineering Materials* **7** 392
- [32] Hultgren R, Desai P R, Hawkins D T, Gleiser M and Keiley K K 1973 *Selected values of the thermodynamic properties of selected binary alloys* (Metals Park: American Society for Metals)
- [33] Srivastava A, Yu-Zhang K, Kilian L, Frigério J and Rivory J 2007 *Journal of Materials Science* **42** 185
- [34] Barrow J A, Fournée V, Ross A R, Thiel P A, Shimoda M and Tsai A P 2003 *Surface Science* **539** 54
- [35] Duguet T, Ledieu J, Dubois J M and Fournée V 2008 *Journal of Physics Condensed Matter* **20** 314009
- [36] Shen Z, Kramer M J, Jenks C J, Goldman A I, Lograsso T, Delaney D, Heinzig M, Raberg W and Thiel P A 1998 *Physical Review B* **58** 9961
- [37] Shi F, Shen Z, Delaney D W, Goldman A I, Jenks C J, Kramer M J, Lograsso T, Thiel P A and Van Hove M A 1998 *Surface Science* **411** 86
- [38] Sastry G V S and Ramachandrarao P 1981 Transformation studies on vacancy ordered metastable phases in melt spun Al-Cu alloys. In: *4th International Conference on Rapidly Quenched Metals*, (Sendai)
- [39] Shechtman D, Blech I, Gratias D and Cahn J W 1984 *Physical Review Letters* **53** 1951
- [40] Widjaja E J and Marks L D 2008 *Journal of Physics Condensed Matter* **20** 314003
- [41] Bolliger B, Erbudak M, Vvedensky D D, Zurkirch M and Kortan A R 1998 *Physical Review Letters* **80** 5369



# Conclusion et Perspectives

L'étude des surfaces d'alliages métalliques complexes est d'une importance fondamentale dans la compréhension de leurs propriétés. Grâce aux techniques de science des surfaces utilisées pour caractériser la surface d'ordre 2 de la phase  $d$ -Al-Cu-Co, nous avons mis en lumière plusieurs résultats qui coïncident bien avec les résultats de la littérature à propos des autres surfaces quasicristallines.

La surface préparée par bombardement et recuit sous ultravide consiste en la coexistence de terrasses séparées par des marches de différentes hauteurs. Les hauteurs de marche et la séquence de hauteurs de marche sont en très bon accord avec le modèle structural, qui montre un empilement de blocs de plans séparés par des gaps de largeur 0,13 nm, dans la direction d'ordre 2 [10000]. Les terminaisons de surface sont sélectionnées à la surface de ces blocs en raison d'une densité surfacique et d'un taux d'Al élevés. Une forte densité de défauts de type phason est présente à la surface, ce qui distingue le système Al-Cu-Co des autres systèmes et qui pourrait faire l'objet d'une étude attentive du développement de ces défauts en fonction des conditions d'élaboration et de l'histoire thermique de l'échantillon. C'est également un indice fort en faveur d'une stabilisation de la phase par le terme entropique de l'énergie libre.

A la suite de ce travail, nous avons réalisé des dépôts de films minces d'Ag sur les surfaces d'ordre 2 et d'ordre 10, ainsi que des expériences de photoémission. La perspective de ce travail est donc naturellement d'analyser et de comprendre le comportement de l'Ag sur la surface, à la lumière des résultats du chapitre II.

Comme nous l'avons souligné dans l'introduction, les surfaces d'alliages métalliques complexes ont des propriétés très prometteuses mais les propriétés mécaniques des alliages massifs sont médiocres. De ce fait, il est nécessaire d'envisager de profiter de leurs propriétés sous forme de revêtements ou d'alliages de surface. Dans cette perspective nous avons d'abord réalisé deux études modèles de la croissance de films minces de Cu sur la surface d'ordre 5 du quasicristal  $i$ -Al-Cu-Fe et de la croissance de films d'Al sur le Cu(111). Ces deux études ont montré la grande flexibilité de l'approche utilisée pour faire croître des alliages de surface. Par recuit de films de différentes épaisseurs, pas moins de sept espèces (phases ou superstructures) ont été identifiées sur les deux surfaces.

La croissance d'alliages de surfaces par cette méthode représente une perspective considérable, notamment dans les centaines de systèmes Al/métaux de transition envisageables. De plus, c'est un bon moyen de contourner l'élaboration de monocristaux d'alliages métalliques complexes qui représente encore un challenge pour les métallurgistes.

Un fait bien établi maintenant est qu'en présence d'un excès de Cu, l'Al et le Cu forment préférentiellement l'alliage complexe  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>. Il est formé par recuit de 20 monocouches de Cu

déposées sur la surface de *i*-Al-Cu-Fe dans le chapitre III ; et par recuit de plus de 12 monocouches d'Al sur le Cu(111) dans le chapitre IV. La formation de cette phase de type CsCl à lacunes ordonnées se fait en relation d'orientation avec les deux substrats selon :  $(110)_\gamma \parallel (5-f)_{QC}$ ,  $[-110]_\gamma \parallel [5-f]_{QC}$  et  $[1-10]_\gamma \parallel [2-f]_{QC}$  et  $(0001)_{Cu} \parallel (110)_{Al_4Cu_9}$ ,  $[01-10]_{Cu} \parallel [-111]_{Al_4Cu_9}$  et  $[10-10]_{Cu} \parallel ([100]_{Al_4Cu_9} \pm 5,26^\circ)$ , avec la maille *fcc*(111) du cuivre indexée dans le réseau hexagonal. De plus, la phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> est un alliage de type Hume-Rothery qui présente des configurations locales pentagonales et un empilement de plans complexes dans la direction [110]. Ces similarités structurales et électroniques avec les phases icosaédriques d'une part, et les relations d'orientation établies avec les substrats quasicristallin et métallique d'autre part, nous ont amené à imaginer que  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> pourrait réaliser une interface d'accommodation entre un métal et un revêtement quasicristallin. Le gradient de complexité, imaginé du substrat vers la surface du revêtement, serait alors un moyen de répondre à la problématique de l'adhérence des revêtements quasicristallins.

Des expériences plus proches de la réalité industrielle ont alors été mises en œuvre. Dans le dernier chapitre, nous avons d'abord élaboré un procédé de synthèse de revêtements Al-Cu sur des substrats conventionnels : le Si(100) et l'acier. Toutes les phases stables du diagramme binaire ont été formées par recuit de multicouches avec des rapports d'épaisseurs différents. En ce qui concerne l'élaboration de revêtements ternaires, le manque de temps et les problèmes techniques n'ont pas permis d'aller très loin dans l'étude. En perspective, il a tout de même été proposé d'utiliser un système de recuit rapide pour mieux contrôler la composition des revêtements, éviter la contamination *ex situ* et enfin pouvoir atteindre une température plus élevée que la température maximale disponible actuellement. Donc, des avancées par rapport à la problématique de l'adhérence film quasicristallin-substrat métallique, ont été obtenues en réalisant des expériences de MET et d'EELS à partir d'un revêtement de phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> synthétisé sur la surface d'ordre 5 d'un monocristal *i*-Al-Pd-Mn.

C'est un système très complexe (i) parce que le film est polycristallin et (ii) parce qu'il y a potentiellement 4 éléments chimiques en présence. La préparation de la seule et unique lame mince fut la première étape compliquée de l'étude. Il semblerait d'ailleurs que d'autres essais devraient être réalisés en changeant par exemple les conditions d'amincissement ionique. La préparation d'une lame mince étant une méthode destructive, on imagine bien que multiplier les expériences avec des monocristaux n'est pas vraiment envisageable. Cependant, des résultats très encourageants ont été obtenus grâce à cet échantillon. Trois à quatre phases ont été identifiées par diffraction. L'interface film-substrat est cohérente pour un certain nombre de grains du film. En revanche, l'accommodation film-substrat passe par la formation d'une phase cubique centrée de type  $\beta$  (contenant de l'Al, du Cu, et probablement du Mn) entre le revêtement Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> et le substrat quasicristallin. Nous avons également observé une phase  $\beta_1$ , à l'interface  $\beta / \gamma$ . La formation des phases  $\beta$ ,  $\beta_1$  et  $\gamma$  représente une transition entre une structure cubique centrée



simple vers deux structures cubiques à lacunes ordonnées, dont les paramètres de mailles correspondent respectivement à 2 fois et 3 fois celui de la phase  $\beta$ .

Dans la conclusion du dernier chapitre, nous nous sommes alors interrogés sur la signification de ce résultat. Dans la littérature, il existe pour l'instant deux références faisant état de la formation de la phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> sur substrat icosaédrique. Sur la surface d'ordre 5 de *i*-Al-Pd-Mn il n'est pas mentionné qu'une phase  $\beta$  de type CsCl est formée à l'interface ; cependant l'étude ne comporte que les résultats pour un film épais de 20 monocouches de Cu. Sur la surface d'ordre 5 de *i*-Al-Cu-Fe en revanche, la phase  $\beta$  est formée à température ambiante et pour des films de Cu recuits d'épaisseurs inférieures à 20 monocouches. De même, dans une étude récente de notre équipe de recherche (article en préparation), la phase  $\beta$  a été formée à température ambiante au-delà d'une monocouche et par recuit de films d'épaisseurs inférieures à 10 monocouches de Cu sur l'approximant pseudo-décagonal Al<sub>13</sub>Co<sub>4</sub>. La phase  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> a été observée par recuit de films d'épaisseur supérieure à 10 monocouches.

La formation de la phase  $\beta$  à l'interface est-elle seulement une conséquence de la composition chimique de l'interface ou bien est-elle causée par une meilleure accommodation de l'interface par  $\beta$  que par  $\gamma$  ? L'interface étant un lieu d'interdiffusion entre les éléments du substrat et du revêtement, la phase binaire  $\gamma$  pourrait être déstabilisée lors du recuit par incorporation d'un troisième voire d'un quatrième élément. Comme la phase  $\beta$  peut être formée facilement dans beaucoup de systèmes ternaires Al-métaux de transition et qu'elle est intimement liée à la phase  $\gamma$ , il semble raisonnable de penser à un argument d'ordre chimique pour expliquer sa formation. Donc, en perspective du travail initié dans le chapitre V, on propose de commencer par recuire la lame mince pour voir l'évolution de l'interface et des fractions volumiques de chaque phase. Ceci apportera également une indication sur la façon d'optimiser les recuits pour des expériences futures.



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame Marie-Geneviève BARTHÉS-LABROUSSE, Directeur de Recherche, ICMMO-LEMHE,  
Université Paris-Sud, Orsay**

**Monsieur Dominique MANGELINCK, Chargé de Recherche, IM2NP, Marseille**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur DUGUET Thomas**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Surfaces et films minces d'alliages métalliques complexes"**

en vue de l'obtention du titre de :

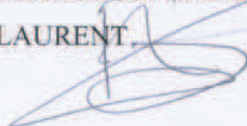
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : « **Science et Ingénierie des Matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 16 septembre 2009

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANDŒUVRE CEDEX





## **Surfaces et films minces d'alliages métalliques complexes**

Après un chapitre d'introduction à propos des alliages métalliques complexes et leurs surfaces, le manuscrit est divisé en deux parties distinctes. La première partie (Chap.II) porte sur la détermination structurale de la surface d'ordre 2 de la phase décagonale Al-Cu-Co par LEED et STM. Les conclusions de ce chapitre indiquent (i) que la surface observée expérimentalement correspond à des terminaisons denses et riches en l'élément de plus faible énergie de surface (Al) et (ii) que la phase serait stabilisée par le terme entropique de l'énergie libre de Helmholtz. Dans la deuxième partie de la thèse (Chap.III, IV et V), on applique une approche originale de science des surfaces pour résoudre un problème applicatif : l'adhérence des revêtements quasicristallins sur les substrats métalliques. On propose d'insérer une couche d'accrochage entre le revêtement et le substrat. L'alliage  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> est un bon candidat pour réaliser cette interface car il possède des propriétés structurales et électroniques intermédiaires entre un métal et un quasicristal. On élabore donc par MBE des interfaces modèles par adsorption puis recuit de Cu sur le quasicristal i-Al-Cu-Fe, puis d'Al sur Cu(111). Les expériences de photoémission, STM et LEED, ainsi que les calculs de DFT, démontrent la faisabilité d'une interface cohérente entre l'alliage de surface  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> et le Cu d'une part, et entre  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> et le quasicristal, d'autre part. Ces résultats fondamentaux sont reproduits avec succès dans le domaine applicatif, par l'élaboration de revêtements de phase  $\gamma$  par pulvérisation cathodique magnétron (Chap.V).

**Mots-clés :** alliages métalliques complexes, quasicristaux, approximants, alliages de surfaces, revêtements, surface, STM, LEED, XPS, UPS, MET, Calculs DFT, Al-Cu, Al-Cu-Co, Al-Cu-Fe.

## **Surfaces and thin films of complex metallic alloys**

After an introductory chapter on complex metallic alloys and surfaces, the thesis is divided into two distinct parts. The first part (Chap.II) concerns the structural determination of the 2-fold surface of d-Al-Cu-Co quasicrystal, by using LEED and STM. The results show (i) that the experimental terraces correspond to dense and Al-rich terminations -the element with the lowest surface energy- and (ii) that this decagonal phase could be entropically stabilized. In the second part of the manuscript (Chap.III, IV and V), we apply a surface science approach to solve a technological bottleneck: the adherence of quasicrystalline coatings on metallic substrates. We propose to grow a buffer layer that would accommodate the differences between the two materials. For that purpose, the  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> phase is a good candidate as it shares electronic and structural properties with both substrate and coating. Hence, we synthesize model interfaces by using MBE, first by adsorption and annealing of Cu on the 5-f surface of i-Al-Cu-Fe quasicrystal and then in the Al on Cu(111) system. Photoemission, STM and LEED experiments, along with DFT calculations show that a coherent interface can be grown between the  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub> surface alloy and both the Cu and the quasicrystal. Those fundamental results are successfully reproduced in the real world, by growing similar interfaces using magnetron sputtering (Chap.V).

**Key words:** complex metallic alloys, quasicrystals, approximants, surface alloys, coatings, STM, LEED, UPS, TEM, DFT calculations, Al-Cu, Al-Cu-Co, Al-Cu-Fe.

---

Discipline : Science et Ingénierie des Matériaux

---

**Institut Jean Lamour**

UMR 7198 CNRS – Nancy-Université – UPV-Metz, Parc de Saurupt, 54042 NANCY Cedex