

# Phonons et Phasons dans les quasicristaux de symétrie icosaedrique et dans leurs approximants 1/1 periodiques

Sonia Francoual

► **To cite this version:**

Sonia Francoual. Phonons et Phasons dans les quasicristaux de symétrie icosaedrique et dans leurs approximants 1/1 periodiques. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. <tel-00142770>

**HAL Id: tel-00142770**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00142770>**

Submitted on 21 Apr 2007

**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.





# Table des Matières

<b>Remerciements</b>	<b>7</b>
<b>Avant-propos</b>	<b>9</b>
<b>1. Introduction à la structure des phases quasicristallines de symétrie icosaédrique</b>	<b>13</b>
<b>1.1. Quasipériodicité 1D : la chaîne de Fibonacci et ses approximants périodiques</b>	<b>14</b>
<b>1.2. Généralisation au cas 3D : exemple de la phase icosaédrique i-Al-Pd-Mn</b>	<b>16</b>
<b>1.3. Symétrie icosaédrique et indexation des diagrammes de diffraction</b>	<b>18</b>
<b>1.4. Les trois grandes catégories de phases quasicristallines icosaédriques</b>	<b>21</b>
<b>2. Phasons dans les quasicristaux de symétrie icosaédrique</b>	<b>27</b>
<b>2.1. Modes de phason dans les quasicristaux de symétrie icosaédrique</b>	<b>27</b>
2.1.1. Approche hydrodynamique des modes de phason dans les quasicristaux	27
2.1.2. Théorie de l'élasticité dans les quasicristaux de symétrie icosaédrique	29
2.1.3. Matrice hydrodynamique	30
2.1.4. Aspects Dynamiques	31
2.1.5. Elasticité : Instabilités Thermodynamiques et Instabilités Hydrodynamiques	34
2.1.6. Conséquences des modes de phason sur le diagramme de diffraction	35
2.1.7. Comportement en température et aspects microscopiques; Scénario du pavage aléatoire vs Scénario du quasicristal idéal	38
2.1.8. Mises en évidence expérimentales des modes de phason : Littérature	40
- Facteur de structure RX et Neutrons dans la phase i-Al-Pd-Mn	40
- Propriétés mécaniques de la phase i-Al-Pd-Mn	41
- Diffusion atomique dans la phase i-Al-Pd-Mn	43
- Diffusion quasi – élastique des neutrons dans la phase i-Al-Pd-Mn	44
- Observations spatiales de sauts de phason : phases décagonales	44
<b>2.2. Etude en diffraction cohérente des rayons X de la dynamique en température des modes de phason dans la phase icosaédrique i-Al-Pd-Mn</b>	<b>46</b>
2.2.1. Etude de dynamiques à l'équilibre en diffraction cohérente des rayons X; XIFS : X-ray Intensity Fluctuation Spectroscopy ou XPCS : X-ray Photon Correlation Spectroscopy	46
- Formation des images en lumière cohérente	46
- Etude de processus dynamiques	47
- Dynamic light scattering (DLS) : extension aux rayons X	49
- Cohérences spatiale et temporelle	49
2.2.2. Etude de la dynamique des phasons en diffraction cohérente des Rayons X dans la phase i-Al-Pd-Mn : mise en œuvre sur la ligne ID20 de l'ESRF	50
- But de l'expérience	50
- Montage au niveau de la cabane optique	50
- Montage au niveau de la cabane expérimentale	51
- Echantillon et environnement échantillon	51
- Mesure en temps, caméra CCD, calcul des corrélations, degré de cohérence et cohérence en géométrie de réflexion	53
- Position dans l'espace réciproque et distribution de l'intensité diffuse sur les images CCD	54
2.2.3. Etude de la dynamique en température des modes de phason en diffraction cohérente des rayons X dans la phase i-Al-Pd-Mn	55
2.2.3.1. Résultats	55

2.2.3.2. Discussion des résultats ; allure de la dépendance en temps pour la fonction d'auto-corrélation en temps $F_{\text{corr}}^{(2)}(Q, t)$	59
2.2.3.3. Conclusions	61
<b>2.3. Mesures de diffusion diffuse dans les quasicristaux i-Zn-X-Sc (X = Mg, Ag, Co) et l'approximant cubique Zn-Sc</b>	<b>62</b>
2.3.1. Introduction	62
2.3.2. Echantillons et procédure d'élaboration	63
2.3.3. Mesures de diffusion diffuse en faisceau synchrotron et en laboratoire	65
2.3.4. Mise à l'échelle absolue des intensités diffuses et des intensités de Bragg	67
- Notations, symboles, constantes physiques et unités	67
- Expression de l'intensité intégrée mesurée associée au pic de Bragg (H, K, L)	67
- Expression de l'intensité diffuse mesurée	68
- Expression de l'intensité diffuse due aux vibrations du réseau (ordre 1)	68
- Expression de l'intensité diffuse due aux modes de phason (cas $K_3 = 0$ )	69
- Données numériques utilisées pour la normalisation des intensités	69
2.3.5. Mesures de diffusion diffuse dans le quasicristal i-Zn-Mg-Sc et l'approximant 1/1 Zn-Sc	70
2.3.6. Mesures de diffusion diffuse dans les quasicristaux i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Co-Sc	81
- Phase icosaédrique i-Zn-Ag-Sc	81
- Phase icosaédrique i-Zn-Co-Sc	88
2.3.7. Mesures de diffusion diffuse dans les quasicristaux i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Co-Sc	92
<b>3. Phonons dans les quasicristaux de symétrie icosaédrique et dans leurs approximants périodiques 1/1</b>	<b>99</b>
<b>3.1. Phonons dans un Quasicristal ; Introduction</b>	<b>99</b>
3.1.1. Phonons dans un système périodique 3D	99
3.1.2. Phonons dans un système quasipériodique 3D; Approche Théorique	101
- Quasi-centres de zone et quasi-bords de zone	101
- Ondes de Bloch dans l'espace de dimension supérieure; Problème aux valeurs propres	102
- Simulations numériques de la dynamique de réseau pour un quasicristal icosaédrique 3D	103
- Densité d'états de phonons pour les phases quasicristallines icosaédriques; résultats théoriques	104
- Nature des fonctions d'onde; Etats étendus, localisés, critiques	104
- Relations de dispersion pour les phases quasicristallines icosaédriques ; résultats théoriques	105
- Couplage phonon – phason	107
3.1.3. Phonons dans un système quasipériodique 3D ; Résultats Expérimentaux	107
- Courbes de dispersion $\omega(q)$ dans les phases quasicristallines icosaédriques	107
- Vitesses du son; Atténuation du son	108
- Densité d'états de phonons $g(\omega)$ dans les phases quasicristallines icosaédriques	108
- Mesures de chaleur spécifique $C_p(T)$	110
3.1.4. Notre approche : Etude de la dynamique vibrationnelle dans les phases quasicristallines i-Zn-Mg-Sc et i-Cd-Yb et dans leurs approximants périodiques 1/1 Zn-Sc et Cd-Yb	110
<b>3.2. Mesures de courbes de dispersion : Diffusion inélastique des Neutrons (mesures Trois - Axes) vs Diffusion inélastique des Rayons X</b>	<b>113</b>
3.2.1. Facteur de Structure Dynamique	113
Lois de conservation	113
Expression de la section efficace de diffusion	113
Expression du facteur de structure dynamique (ordre 1)	114
Expression du facteur de structure inélastique	114
Fonction réponse et anharmonicité; Oscillateur Harmonique Amorti	117
Cas particulier des phonons acoustiques; Facteur de structure inélastique & Norme	117
3.2.2. Diffusion inélastique des Neutrons : Spectromètre Trois – Axes	117
3.2.3. Diffusion inélastique des Rayons X : Spectromètre RX	122

<b>3.3. Dynamique de réseau dans le quasicristal i-Zn-Mg-Sc et son approximant 1/1 Zn-Sc</b>	<b>125</b>
- Mesures en diffusion inélastique des Rayons X ; Configuration expérimentale	125
- Mesures en diffusion inélastique des Neutrons; Configuration expérimentale	125
- Facteurs de structure statiques des phases i-Zn-Mg-Sc et 1/1-Zn-Sc	127
- Zones et Pseudo-zones de Brillouin	130
- Présentation des résultats; Avant-propos	132
- Excitations longitudinales dans le quasicristal i-Zn-Mg-Sc	133
- Excitations transverses dans le quasicristal i-Zn-Mg-Sc	140
- Excitations longitudinales dans l'approximant cubique 1/1 Zn-Sc	147
- Excitations transverses dans l'approximant 1/1 Zn-Sc	150
- Comparaison de la réponse dynamique $S(\mathbf{Q}, \omega, T)$ dans le quasicristal icosaédrique i-Zn <sub>85</sub> Mg <sub>5</sub> -Sc <sub>15</sub> et dans l'approximant cubique 1/1 Zn <sub>6</sub> Sc (Synthèse)	154
<b>3.4. Dynamique de réseau dans le quasicristal i-Cd<sub>5,7</sub>Yb et son approximant 1/1 Cd<sub>6</sub>Yb</b>	<b>157</b>
- Mesures en diffusion inélastique des rayons X ; configuration expérimentale	157
- Facteurs de structure statiques et Pseudo-zones de Brillouin	158
- Excitations longitudinales dans le quasicristal i-Cd <sub>5,7</sub> Yb	160
- Excitations transverses dans le quasicristal i-Cd <sub>5,7</sub> Yb	164
- Excitations longitudinales dans l'approximant cubique 1/1 Cd <sub>6</sub> Yb	169
- Excitations transverses dans l'approximant cubique 1/1 Cd <sub>6</sub> Yb	171
- Comparaison de la réponse dynamique $S(\mathbf{Q}, \omega, T)$ dans le quasicristal icosaédrique i-Cd <sub>5,7</sub> Yb et dans l'approximant cubique 1/1 Cd <sub>6</sub> Yb (Synthèse)	174
<b>3.5. Conclusions</b>	<b>176</b>
<b>Conclusions générales et perspectives</b>	<b>181</b>
<b>Annexes</b>	<b>187</b>
<b>A.2.1.1.</b> Diagonalisation de la matrice dynamique $C_{//,//}(\mathbf{q})$ dans un plan quelconque de l'espace réciproque	187
<b>A.2.1.2.</b> Expression de l'intensité associée à la diffusion diffuse thermique ; Réécriture de la relation (2.1.28)	188
<b>A.2.1.3.</b> Diagonalisation de la matrice dynamique $C_{\perp,\perp}(\mathbf{q})$ pour la direction $\mathbf{q} // (\tau, -1, 0)$	188
<b>A.2.3.1.</b> Distribution de l'intensité diffuse au pied des pics de Bragg suivant des directions de $\mathbf{q}$ particulières pour l'approximant 1/1 Zn <sub>85</sub> Sc <sub>15</sub> : représentation log-log des profils $I = f( q )$ et lissage au moyen d'une fonction en $1/q^2$	190
<b>A.2.3.2.</b> Distribution de l'intensité diffuse au pied des pics de Bragg suivant des directions de $\mathbf{q}$ particulières pour le quasicristal i-Zn-Mg-Sc zms97a: représentation log-log des profils $I = f( q )$ et lissage au moyen d'une fonction en $1/q^2$	193
<b>A.2.3.3.</b> Distribution de l'intensité diffuse au pied des pics de Bragg suivant des directions de $\mathbf{q}$ particulières pour le quasicristal i-Zn-Mg-Sc zms114: représentation log-log des profils $I = f( q )$ et lissage au moyen d'une fonction en $1/q^2$	195
<b>A.2.3.4.</b> Distribution de l'intensité diffuse au pied des pics de Bragg suivant des directions de $\mathbf{q}$ particulières pour le quasicristal i-Zn-Ag-Sc zasW04c1: représentation log-log des profils $I = f( q )$ et lissage au moyen d'une fonction en $1/q^2$	198
<b>A.2.3.5.</b> Distribution de l'intensité diffuse au pied des pics de Bragg suivant des directions de $\mathbf{q}$ particulières pour le quasicristal i-Zn-Co-Sc G05: représentation log-log des profils $I = f( q )$ et lissage au moyen d'une fonction en $1/q^2$	206
<b>Références ; classement par ordre alphabétique</b>	<b>213</b>
<b>Références ; classement par ordre d'apparition dans le texte</b>	<b>221</b>



## Remerciements

J'ai effectué ce travail au sein du groupe Physique du Métal (PM) au Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM) sur le campus de l'Université Grenoble I à St Martin d'Hères et au sein du groupe Spectromètre Trois - Axes (TAS) à l'Institut Laue Langevin (ILL) sur le Polygone Scientifique à Grenoble. Je tiens à remercier Jean-Marc Chaix, directeur du LTPCM, Marc de Boissieu, chef du groupe PM, Christian Vettier, directeur de la Division Sciences à l'ILL, Roland Currat et Jiri Kulda, chefs du groupe TAS. Leur accueil au LTPCM et à l'ILL m'a permis de bénéficier d'un environnement scientifique de très grande qualité, avec, d'un côté, une communauté de chercheurs impliqués en métallurgie physique où l'étude des matériaux implique la maîtrise de techniques de pointe dont la diffusion des rayons X en faisceau synchrotron et, de l'autre côté, une communauté de scientifiques impliqués dans des domaines très variés de la physique de ce début de siècle, physique où la diffusion neutronique occupe une place centrale. Mes remerciements à Marc de Boissieu et Roland Currat qui ont dirigé et encadré ce travail de recherche.

Les techniques employées au cours de cette thèse ne sont pas des techniques de laboratoire mais des techniques dites techniques en grands instruments. Nous avons réalisé des mesures en diffusion des neutrons et en diffusion des rayons X en faisceau synchrotron dans plusieurs grands centres de recherche parmi lesquels l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble, le Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay, le Japanese Atomic Energy Research Institute (JAERI) à Tokai au Japon, l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble et le Japan Synchrotron Radiation Research Institute (SPring-8, JASRI) à Hyogo au Japon. Je tiens ici à remercier les personnes en charge des instruments et des lignes de lumière sur lesquelles nous avons fait nos mesures pour l'aide technique qu'elles nous ont apportée lors de la mise en place des expériences et pendant leur déroulement. Je pense à Arno Hiess et Monica Jimenez Ruiz pour les mesures sur IN8 (ILL), à Louis-Pierre Regnault (CEA, Grenoble) et Arno Hiess (ILL) pour les mesures sur l'instrument CRG IN22 (ILL), à Franz Demmel pour les mesures sur IN3 (ILL), à Yvan Sidis et Bernard Hennion pour les mesures sur 1T et 2T (LLB), à Taku J. Sato pour les mesures sur 5G (ISSP, JAERI), à Taku J. Sato, Tetsuaki Takeda et Satoshi Sakurai pour les mesures sur TAS1 (JAERI). Je pense à Carsten Detlefs et Flora Yakhou pour les mesures sur ID20 (ESRF), à Jean-François Bérard et Nathalie Boudet (Laboratoire de Cristallographie, Grenoble) pour les mesures sur la ligne CRG D2AM (ESRF), à Alfred Q. R. Baron et Satoshi Tsutsui pour les mesures sur BL35XU (SPring-8), à Cristian Mocuta et Baerbel Krause pour les mesures sur ID1 (ESRF). Mes remerciements également à Pierre Bastie (Laboratoire de Spectrométrie Physique, St Martin d'Hères) et Catherine Menthonnex (ILL) pour les mesures en diffraction des rayons X durs au Service Optique des Neutrons à l'ILL, à Jean-Louis Chemin (LTPCM) pour la conception et le suivi technique des fours utilisés sur les lignes ID20 et ID1. Je tiens enfin à remercier mes co-pilotes : Marc de Boissieu, Kaoru Shibata (JAERI) et Roland Currat pour les mesures en diffusion inélastique des neutrons, Marc de Boissieu et Kaoru Shibata pour les mesures en diffusion inélastique des rayons X sur BL35XU, Marc de Boissieu pour les mesures de diffusion diffuse sur D2AM, ID1 et sur le diffractomètre 4 cercles du LTPCM et enfin Marc de Boissieu, Frédéric Livet (LTPCM), Flora Yakhou, Françoise Bley (LTPCM), René Caudron (ONERA-LEM, Chatillon), Antoine Létoublon (INSA, Rennes) pour les mesures en diffraction cohérente des rayons X sur ID20. Je tiens à

remercier, plus particulièrement, Marc de Boissieu, à qui je dois de savoir prendre en main de tels instruments aujourd'hui.

Je remercie Tsutomu Ishimasa, Yasushi Kaneko, Shiro Kashimoto, Chihiro Masuda, Ryo Maezawa (Research Group of Materials Physics, Sapporo, Japan) pour la synthèse d'échantillons des phases quasicristallines i-Zn-X-Sc ( $X = \text{Ag, Co, Mg}$ ) et de la phase approximante Zn-Sc, An Pang Tsai (IMRAM, Sendai, Japan) et Marc de Boissieu pour l'élaboration d'échantillons de la phase de Laves Zn<sub>2</sub>Mg, An Pang Tsai pour l'élaboration d'échantillons de la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc, Thomas Lograsso et Amy Ross (Ames Laboratory, USA) pour l'élaboration d'échantillons des phases quasicristallines et approximantes Cd-Yb et Joseph Gastaldi (CRMC2, Marseille) pour les recuits sous ultravide d'échantillons de la phase i-Al-Pd-Mn. Je tiens à remercier plus particulièrement le Professeur Tom Ishimasa pour m'avoir accueillie, en septembre 2004, dans son groupe de recherche à l'Université d'Hokkaido à Sapporo pour y être initiée aux techniques d'élaboration et de croissance des phases quasicristallines i-Zn-X-Sc.

Nous avons entrepris au cours de la thèse des calculs ab initio de la dynamique de réseau de la phase de Laves Zn<sub>2</sub>Mg. Je remercie Mark Johnson (ILL) et Krzysztof Parlinski (Institute of Nuclear Physics, Kraków, Poland) pour les calculs utilisant VASP et PHONONS, Mark Johnson et Karine Schmalzl (ILL) pour les calculs utilisant ABINIT, Marek Mihalkovic (Institute of Physics, Bratislava, Slovakia) pour les calculs de dynamique à partir de potentiels EAM.

De 2002 à 2005, j'ai effectué des enseignements à l'IUT1 Mesures Physiques à Grenoble. Je remercie Jean - Louis Leviel, directeur de l'IUT, Mathieu Barthelemy (Laboratoire de planétologie, St Martin d'Hères) et Irène Courtilot (Laboratoire de spectrométrie physique, St Martin d'Hères), responsables d'enseignements à l'IUT, pour leur accueil. Mes remerciements à Françoise Lapierre (CRTBT, Grenoble) et Hlil el-Kébir (Laboratoire de cristallographie, Grenoble), mes collègues de travail, pour leur aide lors de mes débuts à l'IUT.

Je remercie les membres du Jury, Messieurs Ted Janssen (Institut de Physique, Université de Nijmegen, Pays- Bas) et Jens – Boie Suck (Institut de Physique, Université de Technologie, Chemnitz, Allemagne), rapporteurs, Mme Pascale Launois (Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris Sud, Orsay) et M. Joël Chevrier (Laboratoire d'Etude des Propriétés Electroniques du Solide, Grenoble), examinateurs, pour avoir accepté de juger et de rendre compte de la qualité scientifique du travail de recherche effectué et du mémoire de thèse.

Je remercie Roland Currat, Laetitia Francoual, Joël Sadeler, Marc Verdier, John Dunlop et Elizabeth Blackburn pour leur soutien lors de la rédaction de ce mémoire.

Cette thèse a été financée par le Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche – Université Joseph Fourier et par l'Institut Laue Langevin; les déplacements en France et à l'étranger à l'occasion de conférences internationales et d'expériences en Grands Instruments ont été financés par le Laboratoire de Thermodynamique et Physico-chimie Métallurgiques et par l'Institut Laue Langevin; mes séjours au Japon en février 2003, avril 2004 et octobre 2005 ont été financés en partie par la Japan Society for Promotion of Science (JSPS) dans le cadre du projet « Quasicrystals » dirigé par le Professeur An Pang Tsai (NIMS, Tsukuba et IMRAM, Sendai, Japon); mon séjour à Sapporo en Septembre 2005 a été financé par le Ministère de l'Education, de la Culture, des Sports, des Sciences et des Technologies du Japon – Université d'Hokkaido.

## Avant Propos

Les quasicristaux, les structures incommensurables modulées et les composés d'intercroissance incommensurables sont des structures cristallines aperiodiques. Les quasicristaux, en particulier, sont des alliages inter-métalliques quasipériodiques dont le diagramme de diffraction présente à la fois des pics de Bragg fins et des symétries de rotation interdites par la cristallographie classique (symétries de rotation 5 et 10).

L'existence d'un ordre à longue portée non périodique rend très intéressante l'étude des propriétés dynamiques dans les systèmes quasicristallins. La quasipériodicité conduit, d'une part, à l'émergence de nouveaux modes hydrodynamiques, les modes de phason. Les phasons sont des modes diffusifs associés dans l'espace physique à des réarrangements atomiques collectifs du type saut. A ce jour, il n'existe pas de modèle microscopique qui permette de se représenter la façon dont les atomes bougent lorsqu'une onde de phason se propage dans le quasicristal. Il n'est pas non plus de modèle microscopique, parmi ceux proposés, qui permettent de prédire précisément les lois de variation en température pour les temps de relaxation associés à ces excitations et de donner un ordre de grandeur de ces temps. La théorie hydrodynamique et la théorie de l'élasticité généralisée aux quasicristaux permettent néanmoins d'associer à ces modes des constantes élastiques généralisées, d'établir des relations entre le coefficient de diffusion des modes et leur vecteur d'onde et de prédire les conséquences de l'existence des modes de phason sur le diagramme de diffraction du quasicristal. La quasipériodicité a, d'autre part, des conséquences sur la dynamique des modes de phonon. L'absence de périodicité remet en effet en question la nature propagative des modes de vibration dans les phases quasicristallines ainsi que les concepts d'onde de Bloch et de zone de Brillouin dans ces structures. Elle conduit par ailleurs à un très grand nombre de modes de vibration dans un intervalle en fréquence étroit ce qui rend complexe l'analyse des facteurs de structure dynamiques calculés et mesurés.

Par le passé, l'existence des modes de phason a été mise en évidence dans la phase  $i\text{-Al-Pd-Mn}$  par des mesures de diffusion diffuse en diffraction des rayons X et des neutrons. Les phasons, au même titre que les phonons, conduisent à de l'intensité diffuse au pied des pics de Bragg dans l'espace réciproque du quasicristal. Une étude en température du diffus de phason a mis en évidence une activation thermique des fluctuations de phason au-dessus d'une certaine température. Dans la continuité de ces travaux, nous avons cherché à déterminer les temps de relaxation caractéristiques de ces fluctuations entre l'ambiante et  $650^\circ\text{C}$  en spectroscopie cohérente des rayons X en faisceau synchrotron.

En 2000 et 2001, les phases quasicristallines stables  $i\text{-Cd}_{5.7}\text{Yb}$  et  $i\text{-Zn}_{80}\text{Mg}_5\text{Sc}_{15}$  ont été découvertes. La structure locale de ces phases est, d'une part, très différente de celle des autres phases quasicristallines connues jusqu'alors et, la phase  $i\text{-Cd-Yb}$  est, d'autre part, le premier exemple de phase quasicristalline binaire stable. Il est possible de synthétiser des monograins des phases  $i\text{-Cd}_{5.7}\text{Yb}$  et  $i\text{-Zn}_{80}\text{Mg}_5\text{Sc}_{15}$  mais également des monograins des phases approximantes cubiques parentes  $1/1 \text{ Cd}_6\text{Yb}$  et  $1/1 \text{ Zn}_6\text{Sc}$ . Un quasicristal et son approximant partagent un même ordre local et chimique sur des échelles de distance de  $10 \text{ \AA}$  mais l'ordre à longue portée est aperiodique dans le quasicristal et périodique dans l'approximant. Ces alliages offrent donc la possibilité de comparer expérimentalement, pour la première fois, les effets respectifs de l'ordre à grande

distance et de l'ordre local sur les propriétés physiques du quasicristal et, en particulier, sur ses propriétés dynamiques. Dans le cadre d'une étude des modes de phason, nous avons analysé et comparé les diagrammes de diffraction de la phase approximante  $1/1$   $\text{Zn}_6\text{Sc}$  et des phases quasicristallines iso-structurales parentes  $i\text{-Zn-Ag-Sc}$ ,  $i\text{-Zn-Mg-Sc}$  et  $i\text{-Zn-Co-Sc}$  mesurés en diffraction des rayons X en faisceau synchrotron à température ambiante. Dans le cadre d'une étude des modes de phonon, nous avons analysé et comparé les réponses dynamiques des phases  $1/1\text{-Zn}_6\text{Sc}$  et  $i\text{-Zn}_{80}\text{Mg}_5\text{Sc}_{15}$  mesurées en diffusion inélastique des rayons X et des neutrons ainsi que les réponses dynamiques des phases  $\text{Cd}_6\text{Yb}$  et  $i\text{-Cd}_{5.7}\text{Yb}$  mesurées en diffusion inélastique des rayons X.

Le présent manuscrit de thèse est structuré comme suit. Le chapitre 1 est une introduction à la structure des phases quasicristallines icosaédriques et à leur espace réciproque. Dans le chapitre 2, section 2.1, la physique des modes de phason dans les quasicristaux est présentée dans le cadre de la théorie hydrodynamique et de la théorie de l'élasticité généralisées aux phases quasicristallines icosaédriques. Y sont présentés les travaux expérimentaux mettant en évidence l'existence des modes et défauts de phason dans la phase  $i\text{-Al-Pd-Mn}$ . Section 2.2, nous présentons notre étude de la dynamique en température des modes de phason dans la phase  $i\text{-Al-Pd-Mn}$  en diffusion cohérente des rayons X. Section 2.3, nous présentons les résultats de mesures de diffusion diffuse à l'échelle absolue dans les phases quasicristallines  $i\text{-Zn-X-Sc}$  ( $X = \text{Mg}, \text{Ag}, \text{Co}$ ) et dans la phase approximante  $1/1$   $\text{Zn-Sc}$ . Dans le chapitre 3, section 3.1, nous présentons les études théoriques et expérimentales de la dynamique associée aux modes de vibration dans les phases quasicristallines de symétrie icosaédrique menées par le passé. Section 3.2, nous expliquons les techniques de mesures en diffusion inélastique des neutrons et en diffusion inélastique des rayons X. Nous présentons, section 3.3, notre étude de la dynamique de réseau dans les phases  $i\text{-Zn-Mg-Sc}$  et  $\text{Zn-Sc}$  et, section 3.4, notre étude de la dynamique de réseau dans les phases  $i\text{-Cd-Yb}$  et  $1/1$   $\text{Cd-Yb}$ .





# Chapitre 1

## Introduction à la structure des phases quasicristallines de symétrie icosaédrique

Les quasicristaux sont des systèmes aperiodiques. Ils sont parfaitement ordonnés à longue distance mais ils ne possèdent pas la symétrie d'invariance par translation. Leurs clichés de diffraction comportent des pics de Bragg très fins et des symétries de rotation interdites par la cristallographie classique, la symétrie de rotation 5 étant la caractéristique des phases quasicristallines ayant la symétrie icosaédrique. A la différence des systèmes aperiodiques tels que les structures incommensurables displacives modulées, il n'est pas possible de définir, pour le quasicristal, une structure périodique moyenne qu'une perturbation rendrait aperiodique. En ce sens, le quasicristal est un nouvel ordre à grande distance de la matière. Il est possible de déterminer la structure des quasicristaux en s'appuyant sur une cristallographie moderne (**de Boissieu 1994** [1], **Yamamoto 1996** [2]). Cette cristallographie introduite par P. M. de Wolff (**de Wolff 1974** [3]) pour traiter des structures modulées a été étendue très rapidement à l'analyse des structures quasicristallines. Elle permet de rendre compte des symétries particulières du quasicristal en définissant des groupes d'espace dans un espace dont la dimension est supérieure à celle de l'espace physique. La position de chaque pic de Bragg s'écrit alors comme la combinaison linéaire entière de  $n$  vecteurs unités non colinéaires,  $n$  étant supérieure à 3 où 3 est la dimension de l'espace physique. Les pics de Bragg sont sur les noeuds d'un réseau  $n$ -D et ils sont indexables avec  $n$  indices de Miller entiers où  $n > 3$ . Dans ce super espace, de dimension  $n$ , le quasicristal est un cristal  $n$ -D périodique sur les noeuds duquel sont placés des objets  $(n-3)$ D dimensionnels. Ces objets, appelés surfaces atomiques ou domaines atomiques, contiennent l'information sur la structure et la chimie du système. La structure dans l'espace physique est obtenue par coupe tridimensionnelle du  $n$ -D cristal.

La première phase quasicristalline a été découverte en 1984 par Shechtman *et al.* (**Shechtman 1984** [4]). C'est une phase métallique icosaédrique instable:  $i$ -Al-Mn. La phase  $i$ -Al-Cu-Fe est la première phase icosaédrique stable découverte par Tsai *et al.* en 1987 (**Tsai 1987** [5]). La première phase décagonale stable est reportée dans le système  $d$ -Al-Ni-Co par Edagawa *et al.* (**Edagawa 1992** [6]). Les phases décagonales sont particulièrement intéressantes en ce qu'elles sont 1-D périodiques suivant l'axe de rotation 10 et 2-D quasipériodiques dans le plan orthogonal. Nos travaux concernent les seules phases quasicristallines icosaédriques et, plus particulièrement, la phase  $i$ -Al-Pd-Mn (**Tsai 1990** [7]), la phase  $i$ -Cd-Yb (**Tsai 2000** [8]) et les phases  $i$ -Zn-X-Sc ( $X = \text{Mg, Ag, Co, Pd, Ni, Fe, Cu}$ ) (**Kaneko 2001** [9], **Kashimoto 2003** [10], **Ishimasa 2003** [11], **Lin 2004**). Il est possible de se représenter le quasicristal comme l'agencement quasipériodique compact d'amas atomiques icosaédriques de grande taille. Ces amas atomiques permettent de classer les phases quasicristallines de symétrie icosaédrique en trois grandes catégories. La phase  $i$ -Al-Pd-Mn appartient à la classe des phases  $i$ -Al-TM (TM = métaux de transition) ayant pour amas icosaédriques caractéristiques les amas de Mackay. La phase  $i$ -Zn-Mg-Y appartient à la classe des phases de Frank – Kasper caractérisées par les amas de Bergman. Les phases  $i$ -Cd-Yb et  $i$ -Zn-Mg-Sc définissent la 3<sup>ème</sup> classe. Pour ces dernières, une très faible variation dans la composition initiale des espèces atomiques mises en présence lors de l'étape de croissance permet de synthétiser les phases stables approximantes  $1/1$   $\text{Cd}_6\text{Yb}$  et  $\text{Zn}_{17}\text{Sc}_3$ . Ces phases sont périodiques, de symétrie cubique. Elles peuvent être décrites comme un agencement périodique compact des amas atomiques principaux identifiés dans les phases parentes  $i$ - $\text{Cd}_{5,7}\text{Yb}$  et  $i$ - $\text{Zn}_{80}\text{Mg}_5\text{Sc}_{15}$ .

Ce chapitre se veut une introduction brève à la structure des phases quasicristallines de symétrie icosaédrique. Pour une description plus détaillée, nous renvoyons le lecteur à C. Janot

(Janot 1992 [12]) et Audier *et al.* (Audier 1994 [13]). Dans la section 1.1, nous montrons comment il est possible d'obtenir le quasicristal 1D par une coupe 1D d'un réseau périodique 2-D décoré. Dans la section 1.2, nous présentons cette méthode, dite méthode de coupe et de projection, dans le cas de la phase i-Al-Pd-Mn pour laquelle un modèle structural simple a été proposé par Boudard *et al.* (Boudard 1991 [14]). Dans la section 1.3, nous présentons l'indexation des diagrammes de diffraction pour les phases quasicristallines de symétrie icosaédrique. Enfin, dans la section 1.4, nous présentons les amas atomiques représentatifs des trois grandes familles de quasicristaux de symétrie icosaédrique.

### 1.1. Quasipériodicité 1D : la chaîne de Fibonacci et ses approximants périodiques

La méthode dite de coupe et de projection consiste à restaurer la périodicité dans un espace de dimension supérieure à la dimension de l'espace. La chaîne de Fibonacci est un quasicristal 1D obtenue par coupe 1D d'un réseau périodique 2D. Le réseau direct 2D est un réseau carré ( $X, Y$ ) de période  $a$ . L'espace physique est une droite  $X_{//}$  orientée d'un angle  $\theta$  vis à vis du réseau ( $X, Y$ ). La direction  $X_{\perp}$ , perpendiculaire à l'espace physique, définit l'espace complémentaire (voir Fig. 1.1). Le réseau carré est décoré en ses nœuds par des objets de taille finie étendus le long de l'espace perpendiculaire  $X_{\perp}$ . Ces objets sont ici des segments de longueur  $L_{\perp}$ . L'intersection entre les domaines atomiques  $L_{\perp}$  et l'espace physique  $X_{//}$  permet de générer les positions atomiques dans l'espace physique. La valeur de l'angle  $\theta$  entre l'espace physique  $X_{//}$  et l'espace de dimension supérieure détermine l'ordre à longue portée pour l'arrangement atomique ainsi généré. Si  $(\cot(\theta))$  est rationnel, l'arrangement final est périodique. Si  $(\cot(\theta))$  est irrationnel, l'arrangement final est aperiodique. S'il vaut  $1/\tau$  où  $\tau$  est le nombre d'or égal à  $2 \times \cos(\pi/10) = (1+\sqrt{5})/2$ , l'arrangement final est la chaîne de Fibonacci, séquence quasipériodique de segments courts et de segments longs de longueurs irrationnelles entre elles  $(L/S) = \tau$ . Si  $(\cot(\theta)) = (1/\varepsilon)$  où  $\varepsilon = (1/1, 2/1, 3/2, 5/3, 8/5, 13/8, \dots)$ , nombres rationnels convergeant vers le nombre d'or, l'arrangement final est un approximant périodique du quasicristal 1D.

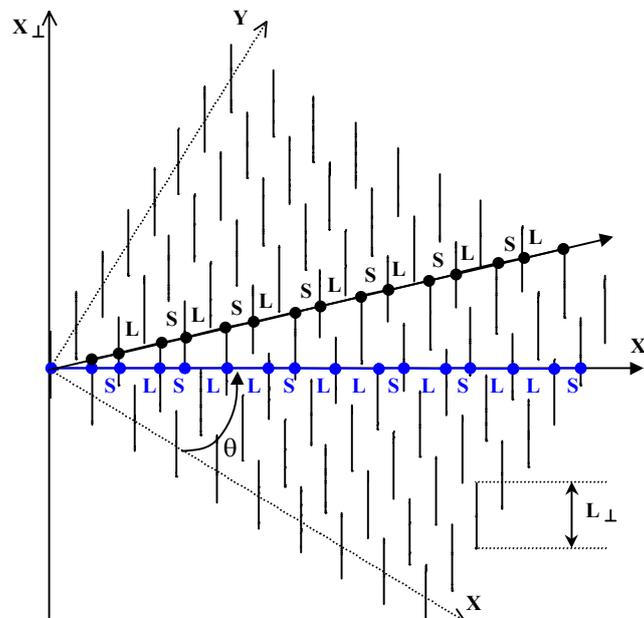


Fig. 1.1. Quasicristal 1D : chaîne de Fibonacci et son approximant périodique générés par la coupe 1D d'un réseau carré périodique ( $X, Y$ ).

La description 2-D de la chaîne de Fibonacci permet de calculer facilement sa transformée de Fourier. Le réseau direct est un réseau carré  $(X, Y)$  de période «  $a$  » convolué par la décoration en chacun de ses nœuds. La transformée de Fourier d'un produit de convolution est le produit des transformées de Fourier des termes impliqués dans le produit de convolution :  $TF(u * v) = TF(u) \times TF(v)$ . La transformée de Fourier d'un réseau carré de période «  $a$  » est un réseau carré de période  $2\pi/a$ . La transformée de Fourier de la décoration  $\rho(R_{\perp})$ , où  $\rho(R_{\perp})$  est une fonction créneau telle que  $\rho(R_{\perp}) = 1$  si  $R_{\perp} \in [-L_{\perp}/2, L_{\perp}/2]$  et  $\rho(R_{\perp}) = 0$  ailleurs, est une fonction Dirac  $\delta$  que multiplie la fonction  $G(Q_{\perp}) = L_{\perp} \times (\sin((L_{\perp} \times Q_{\perp})/2))/((L_{\perp} \times Q_{\perp})/2)$ . La transformée de Fourier de la figure 1.1 est par conséquent un réseau carré, décoré par des fonctions Dirac dont l'amplitude est modulée par la fonction  $G(Q_{\perp})$  et dont la position est repérée par les indices  $(n_1, n_2)$  comme illustré Fig. 1.2. La transformée de Fourier d'une opération de coupe dans l'espace direct est une opération de projection dans l'espace réciproque. La figure de diffraction de la chaîne de Fibonacci est donc obtenue par projection de la figure de diffraction du réseau carré décoré, Fig. 1.2., sur la droite définissant la direction de l'espace réciproque physique  $Q_{\parallel}$ . Le diagramme de diffraction, Fig. 1.3, est un réseau dense de pics  $\delta$  d'intensité proportionnelle à  $|G(Q_{\perp})|^2$  indexables par deux entiers  $(n_1, n_2)$ . Seuls les pics dont la composante  $Q_{\perp}$  est faible ont une intensité supérieure à une valeur seuil.

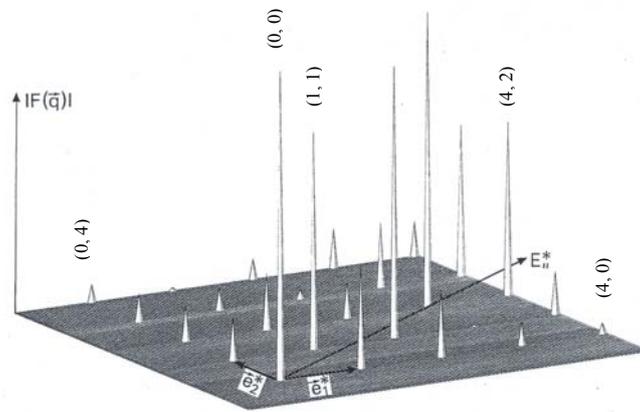


Fig. 1.2. Transformée de Fourier du réseau carré décoré de la figure 1.1. Les composantes de Fourier sont sur un réseau carré. Leur amplitude est proportionnelle à la fonction  $G(Q_{\perp})$ .

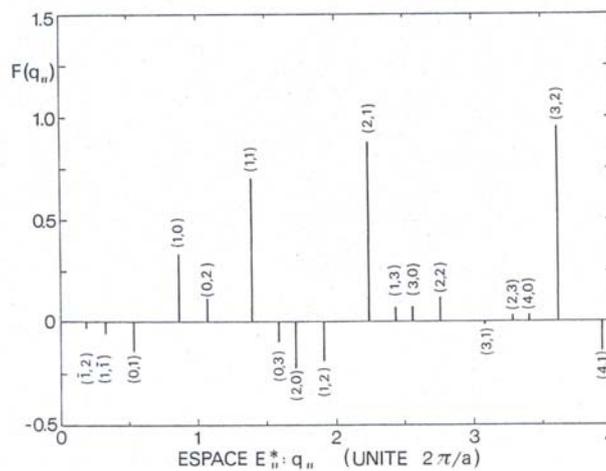
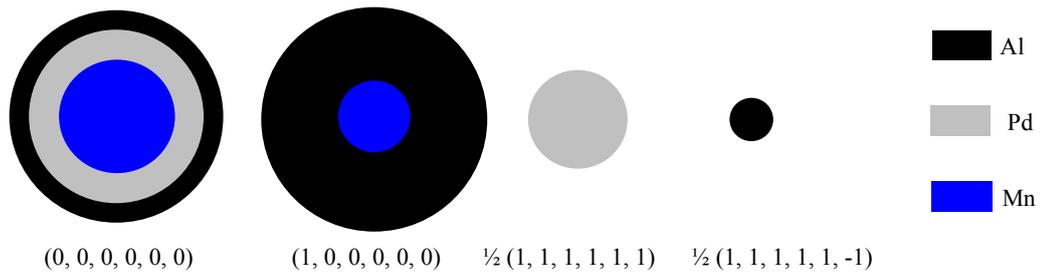


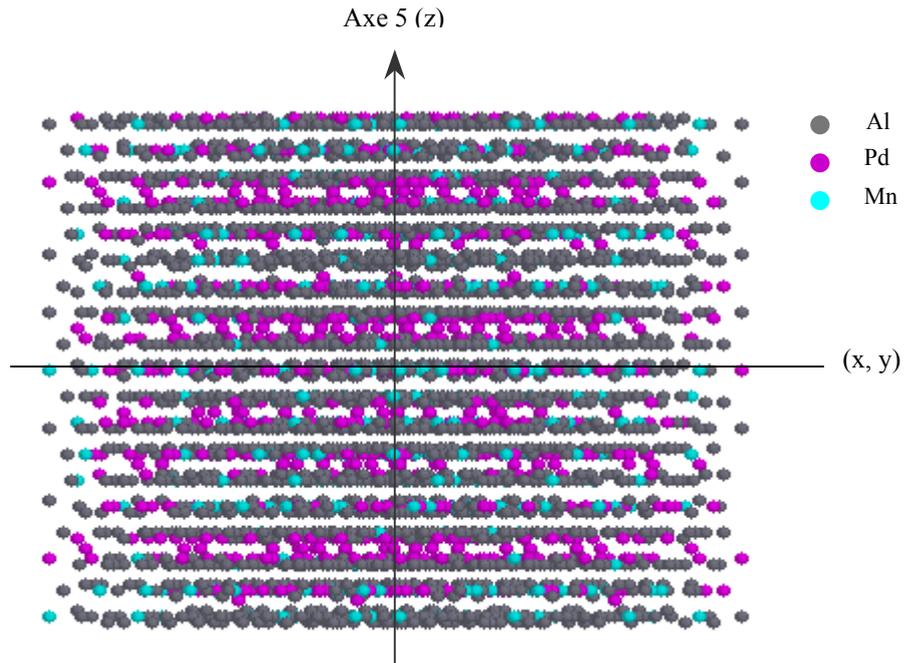
Fig. 1.3. Figure de diffraction de la chaîne de Fibonacci obtenue par projection des composantes de Fourier de la figure 1.2. sur l'espace réciproque physique  $E^*$  de la figure 1.2.

## 1.2. Généralisation au cas 3D : exemple de la phase icosaédrique i-Al-Pd-Mn

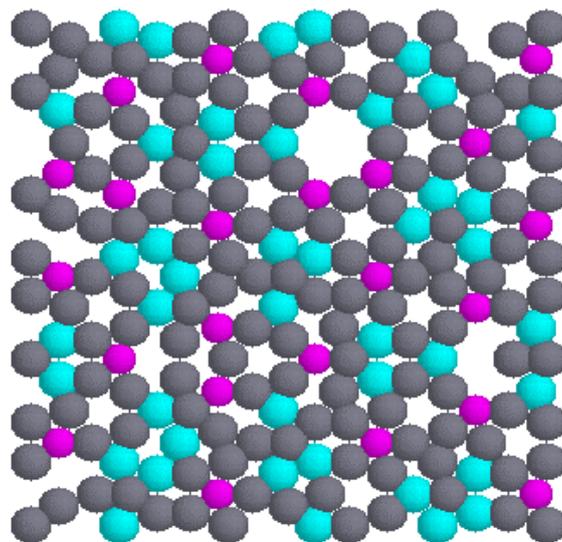
Dans le cas de la chaîne de Fibonacci, la décoration particulière du réseau 2D par des surfaces atomiques de taille finie de longueur  $L_{\perp}$  permet, par coupe de l'espace physique  $X_{//}$ , de générer la position des atomes. La forme des surfaces atomiques est déduite par projection de la cellule unité carrée sur l'espace perpendiculaire  $X_{\perp}$ . Dans le cas des phases quasicristallines icosaédriques, l'hyperespace est de dimension 6 et le réseau périodique qui lui est associé est un réseau cubique 6D. Les surfaces atomiques, équivalentes des segments  $L_{\perp}$ , qui décorent la maille du réseau cubique 6D sont des objets tridimensionnels plongés dans l'espace perpendiculaire  $E_{\perp}$ . La forme de ces objets est obtenue par projection de la cellule unité, ici un 6-cube de paramètre  $a_{6D}$ , sur l'espace perpendiculaire  $E_{\perp}$ . Le pavage de Penrose 3D est généré en plaçant un triacontaèdre (obtenu par projection du 6D-cube de paramètre  $a_{6D}$  sur  $E_{\perp}$ ) sur chacun des noeuds du réseau 6D. Dans le cas général, la détermination de la structure atomique totale reste un problème complexe puisqu'il faut déterminer à partir des données des facteurs de structure RX et neutrons le nombre de ces domaines atomiques, leur position, leur forme exacte et leur décoration chimique. La structure atomique de la phase quasicristalline i-Al-Pd-Mn a été résolue récemment par Yamamoto *et al.* (**Yamamoto 2003** [15]). Boudard *et al.* (**Boudard 1991** [14], **1993** [16]) ont proposé un modèle plus simple de la structure atomique de la phase i-Al-Pd-Mn, qui s'il génère des distances trop courtes entre atomes, permet néanmoins de reproduire assez bien les mesures de diffraction X et neutrons des pics de Bragg les plus intenses. Dans ce modèle, la phase icosaédrique i-Al-Pd-Mn est décrite dans l'espace  $E_{6D}$  par un réseau cubique primitif de paramètre  $a_{6D} = 6.45 \text{ \AA}$  pour lequel deux familles de noeuds sont décorées: les noeuds impairs et pairs. Les surfaces atomiques sont sphériques, composites et différentes selon leur position sur la cellule unité du 6-cube (voir **Fig. 1.4**). Une solution, proposée par Katz et Gratias (**Katz 1993** [17]) pour rendre compte correctement des distances entre atomes est de tronquer la surface extérieure de ces surfaces atomiques. La structure générée à partir de ce modèle est présentée **Figs. 1.5** et **1.6**. Perpendiculairement à l'axe 5, la phase i-Al-Pd-Mn est un agencement de plans atomiques denses. Ces plans expliquent le facettage préférentiel, perpendiculairement à l'axe 5, des monocristaux i-Al-Pd-Mn lors de la croissance.



**Fig. 1.4.** Forme et position sur le 6-cube des surfaces atomiques pour le quasicristal Al-Pd-Mn



**Fig. 1.5.** Structure atomique de la *i*-Al-Pd-Mn générée à partir de la méthode de coupe où l'espace  $E_{6D}$  comprend 25 cellules unités décorées en leurs noeuds par les surfaces atomiques déterminées pour Al-Pd-Mn (Fig. 1.4)

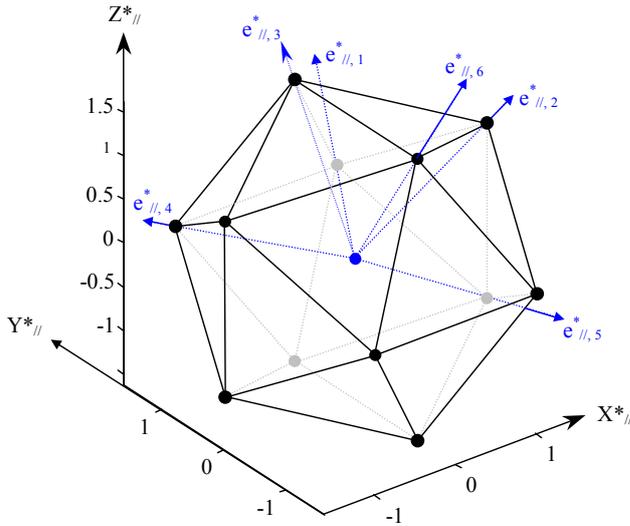


**Fig. 1.6.** Plan d'ordre 5 sélectionné dans la structure atomique de la phase *i*-Al-Pd-Mn de la figure 1.5. La symétrie de rotation 5 est visible : roues à 10 atomes, arrangements pentagonaux.

### 1.3. Symétrie icosaédrique et indexation des diagrammes de diffraction

Les quasicristaux de symétrie icosaédrique présentent six axes d'ordre 5, dix axes d'ordre 3 et quinze axes d'ordre 2. L'indexation d'un diagramme de diffraction de symétrie icosaédrique nécessite le choix de six vecteurs indépendants dans l'espace réciproque. Ces vecteurs, notés  $\mathbf{e}_{//,i}^*$ , pointent, depuis le centre de l'icosaèdre, les sommets de l'icosaèdre (voir **Fig. 1.7**). Ils sont suivant les axes de symétrie 5. Les axes de symétrie 2 et 3 pointent respectivement les milieux des arêtes et les milieux de face. Le choix d'une base orthonormée ( $\mathbf{i}_{//}^*$ ,  $\mathbf{j}_{//}^*$ ,  $\mathbf{k}_{//}^*$ ), où les vecteurs  $\mathbf{i}_{//}^*$ ,  $\mathbf{j}_{//}^*$  et  $\mathbf{k}_{//}^*$  sont suivant trois axes 2 orthogonaux, permet d'exprimer les vecteurs  $\mathbf{e}_{//,i}^*$  comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{lll} \mathbf{e}_{//,1}^* = \mathbf{c}^* \times (1, \tau, 0) & \mathbf{e}_{//,2}^* = \mathbf{c}^* \times (\tau, 0, 1) & \mathbf{e}_{//,3}^* = \mathbf{c}^* \times (0, 1, \tau) \\ \mathbf{e}_{//,4}^* = \mathbf{c}^* \times (-1, \tau, 0) & \mathbf{e}_{//,5}^* = \mathbf{c}^* \times (\tau, 0, -1) & \mathbf{e}_{//,6}^* = \mathbf{c}^* \times (0, -1, \tau) \end{array} \right\} \quad (1.1)$$



**Fig. 1.7.** Direction des vecteurs  $\mathbf{e}_{//,i}^*$  dans l'espace  $\mathbf{E}_{//}^*$

Cahn *et al.* (Cahn 1986 [18]) introduisent une indexation des pics de Bragg au moyen de six indices de Miller entiers ( $h, h', k, k', l, l'$ ) et de trois indices irrationnels ( $H, K, L$ ) tels que :

$$(H, K, L) = (h + h' \times \tau, k + k' \times \tau, l + l' \times \tau) = (h/h', k/k', l/l')$$

où les vecteurs  $\mathbf{e}_{//,i}^*$  s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{lll} \mathbf{e}_{//,1}^* = \mathbf{c}^* \times (1/0, 0/1, 0/0) & \mathbf{e}_{//,2}^* = \mathbf{c}^* \times (0/1, 0/0, 1/0) & \mathbf{e}_{//,3}^* = \mathbf{c}^* \times (0/0, 1/0, 0/1) \\ \mathbf{e}_{//,4}^* = \mathbf{c}^* \times (-1/0, 0/1, 0/0) & \mathbf{e}_{//,5}^* = \mathbf{c}^* \times (0/1, 0/0, -1/0) & \mathbf{e}_{//,6}^* = \mathbf{c}^* \times (0/0, -1/0, 0/1) \end{array} \right\} \quad (1.2)$$

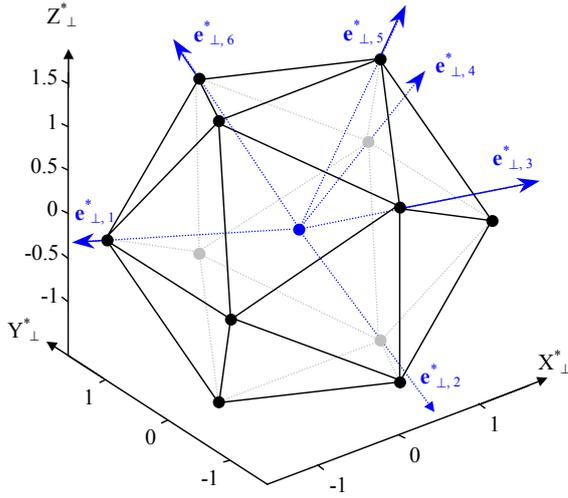
Tout vecteur du réseau réciproque se met sous la forme d'une combinaison linéaire de ces 6 vecteurs :

$$\mathbf{Q}_{//} = \sum_{i=1,\dots,6} n_i \times \mathbf{e}_{//,i}^*, \quad n_i \in \mathbb{N} \quad (1.3)$$

soit dans le repère ( $\mathbf{i}_{//}^*$ ,  $\mathbf{j}_{//}^*$ ,  $\mathbf{k}_{//}^*$ ):

$$\mathbf{Q}_{//} = (H_{//}, K_{//}, L_{//}) = ((n_1 - n_4)/(n_2 + n_5), (n_3 - n_6)/(n_1 + n_4), (n_2 - n_5)/(n_3 + n_6)) = (h/h', k/k', l/l') \quad (1.4)$$

Le diagramme de diffraction de la structure icosaédrique 3D peut être obtenu par projection sur l'espace réciproque physique  $\mathbf{E}_{//}^*$  de l'hyperespace 6D – cubique  $\mathbf{E}_{6D}^*$  périodique de paramètre  $a^* = 2\pi/a$ . Le 6-cube est orienté de telle façon que les vecteurs  $\mathbf{e}_{//,i}^*$  sont les projections des 6 vecteurs orthogonaux  $\mathbf{e}_i^*$  pointant les sommets du 6-cube. Dans l'espace réciproque perpendiculaire  $\mathbf{E}_{\perp}^*$ , les projections des vecteurs  $\mathbf{e}_i^*$  ont pour coordonnées les six vecteurs complémentaires  $\mathbf{e}_{\perp,i}^*$  (voir **Fig. 1.8**).



**Fig. 1.8.** Direction des vecteurs  $e_{\perp,i}^*$  dans l'espace  $E_{\perp}^*$

Tout vecteur  $\mathbf{Q}$  du réseau réciproque  $E_{6D}^*$  se décompose alors en un vecteur  $\mathbf{Q}_{//}$  et un vecteur  $\mathbf{Q}_{\perp}$  dans les espaces  $E_{//}^*$  et  $E_{\perp}^*$  respectivement :

$$\left\{ \mathbf{Q} = \begin{bmatrix} \mathbf{Q}_{//} \\ \mathbf{Q}_{\perp} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_{//} \\ K_{//} \\ L_{//} \\ H_{\perp} \\ K_{\perp} \\ L_{\perp} \end{bmatrix} = c^* \times \begin{bmatrix} h + h' \times \tau \\ k + k' \times \tau \\ l + l' \times \tau \\ h' - h \times \tau \\ k' - k \times \tau \\ l' - l \times \tau \end{bmatrix} = c^* \times \begin{bmatrix} 1 & \tau & 0 & \bar{1} & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & \tau & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & \tau & 0 & \bar{1} & \tau \\ \bar{\tau} & 1 & 0 & \tau & 1 & 0 \\ 1 & 0 & \bar{\tau} & 1 & 0 & \tau \\ 0 & \bar{\tau} & 1 & 0 & \tau & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \\ n_5 \\ n_6 \end{bmatrix} \text{ où } c^* = \frac{2\pi}{a_{6D} \times \sqrt{2 \times (2 + \tau)}} \right\} \quad (1.5)$$

Il est important de noter ici qu'à défaut de réseau de Bravais dans l'espace 3D par absence de périodicité, le paramètre de maille choisi pour définir la phase quasicristalline est celui de la cellule unité du 6-cube dans l'hypermpace  $E_{6D}$ . Les indices  $n_i$  repèrent la position du vecteur  $\mathbf{Q}$  dans l'espace  $E_{6D}^*$ . Les indices entiers  $h, h', k, k', l, l'$  permettent une indexation dans l'espace réciproque  $E_{//}^*$ . Les indices irrationnels  $H_{//}, K_{//}, L_{//}$  ( $H_{\perp}, K_{\perp}, L_{\perp}$ ) permettent une indexation dans l'espace  $E_{\perp}^*$  ( $E_{\perp}^*$ ). Il est possible de déterminer des règles d'extinction des pics de Bragg en fonction du type de réseau de Bravais considéré dans l'espace  $E_{6D}$  (voir **Tab. 1.1**).

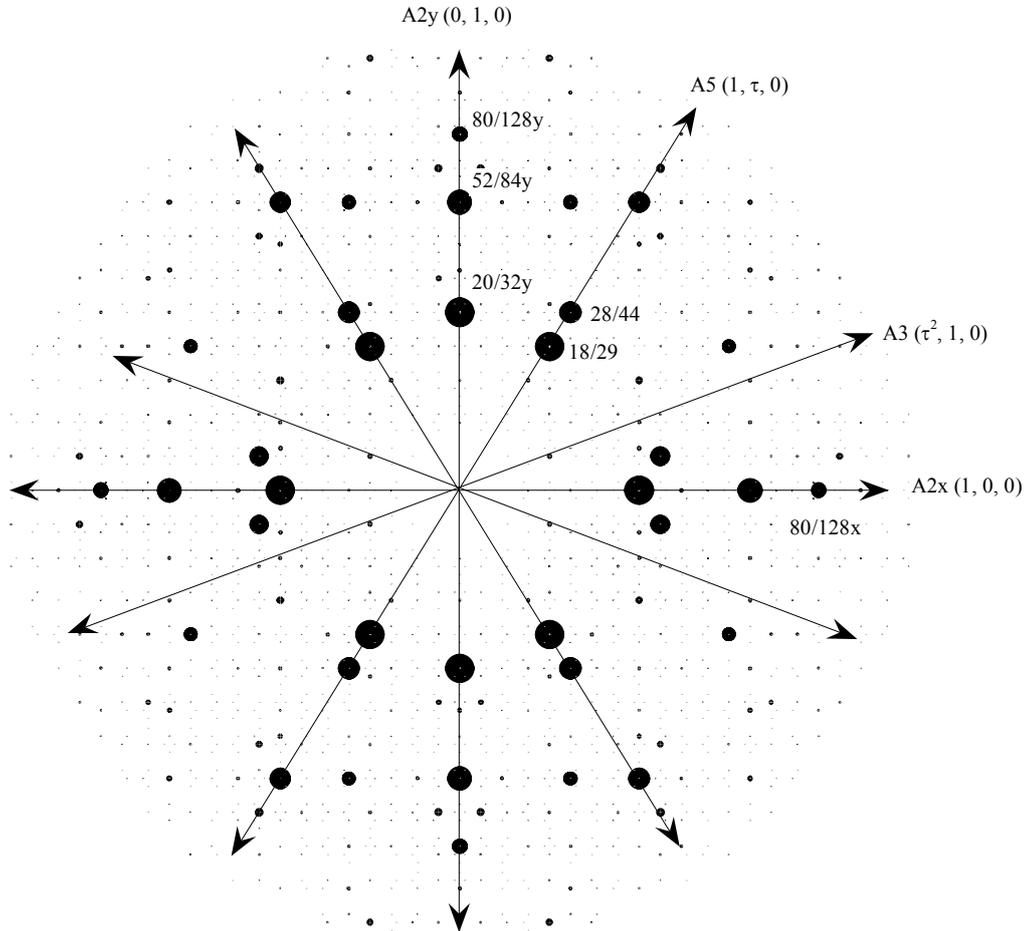
Un repérage rapide des réflexions est également possible par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{//} = c^* \times \sqrt{N + M \times \tau} \\ Q_{\perp} = c^* \times \sqrt{\tau \times (N \times \tau - M)} \\ N = h^2 + h'^2 + k^2 + k'^2 + l^2 + l'^2 \\ M = h^2 + k'^2 + l'^2 + (h \times h' + k \times k' + l \times l') \end{array} \right\}$$

A un doublet (N/M) peuvent correspondre plusieurs taches de diffraction. Cette notation doit donc être utilisée avec prudence.

Réseau direct 6D ( $E_{6D}$ )	Cubique simple (-P)	Cubique centré (-I)	Cubique faces centrées (-F)
Paramètre de maille	$a_{6D}$	$a_{6D}$	$a_{6D}$
Réseau réciproque 6D ( $E^*_{6D}$ )	- P	- F	- I
Paramètre de maille	$a_{6D}^* = 2\pi/a_{6D}$	$a_{6D}^* = 2\pi/(2 \times a_{6D})$	$a_{6D}^* = 2\pi/(2 \times a_{6D})$
Règles de parité sur les entiers $n_i$	Aucune	$\sum_i n_i = 2n$	Tous pairs ou tous impairs
Règles de parité sur les indices entiers $h, k, l, h', k', l'$	$h + k' = 2 \times n$ $k + l' = 2 \times n$ $l + h' = 2 \times n$	$h + k' = 2 \times n$ $k + l' = 2 \times n$ $l + h' = 2 \times n$ $h' + k' + l' = 2 \times n$	Tous pairs $h + k + h' + k' = 4 \times n$ $h + k + l' + k' = 4 \times n$

**Tab. 1.1.** Règles d'extinction des taches de Bragg en fonction de la symétrie de la phase quasicristalline icosaédrique considérée.



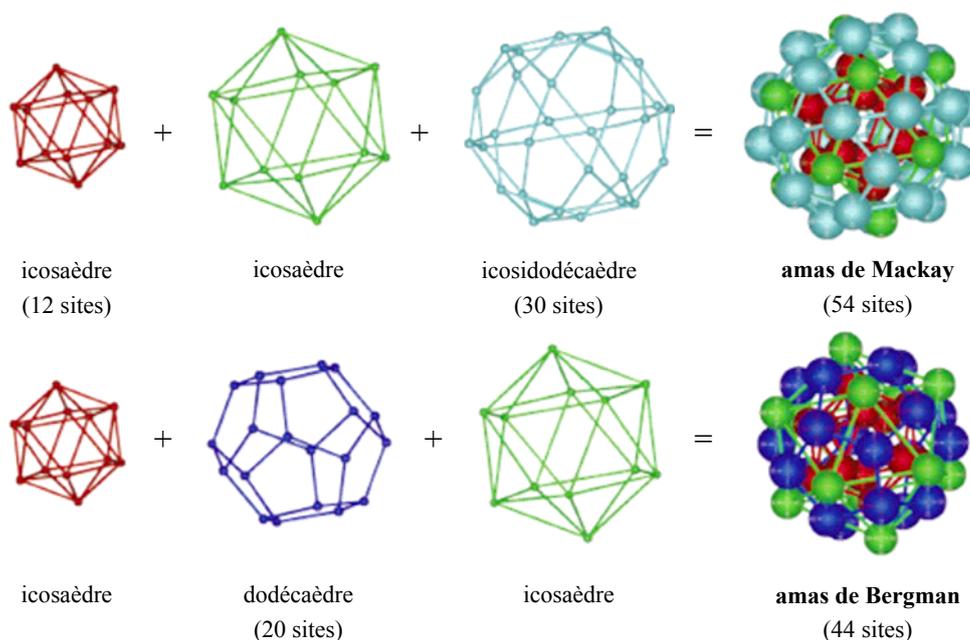
**Fig. 1.9.** Diagramme de diffraction de la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc de type -P dans un plan orthogonal à un axe d'ordre 2. Les axes A5 et A3 définissent avec les axes A2y et A2x des angles de 31.72° et de 20.90°, respectivement. Les pics de Bragg intenses sont indexés avec la notation N/M. Les réflexions d'axe A2y 20/32y, 52/84y et 80/128y ont pour coordonnées  $(H_{//}, K_{//}, L_{//})$  : (0, 3.1495, 0), (0, 5.096, 0) et (0, 6.2990, 0). Les réflexions d'axe A5 18/29 et 28/44 ont pour coordonnées (1.5748, 2.548, 0) et (1.9465, 3.1495, 0).

#### 1.4. Les trois grandes catégories de phases quasicristallines icosaédriques

Les phases quasicristallines icosaédriques connues sont classées en trois familles en fonction des amas atomiques principaux qui les constituent.

##### Les phases quasicristallines icosaédriques i-Al-TM (TM = Métaux de transition)

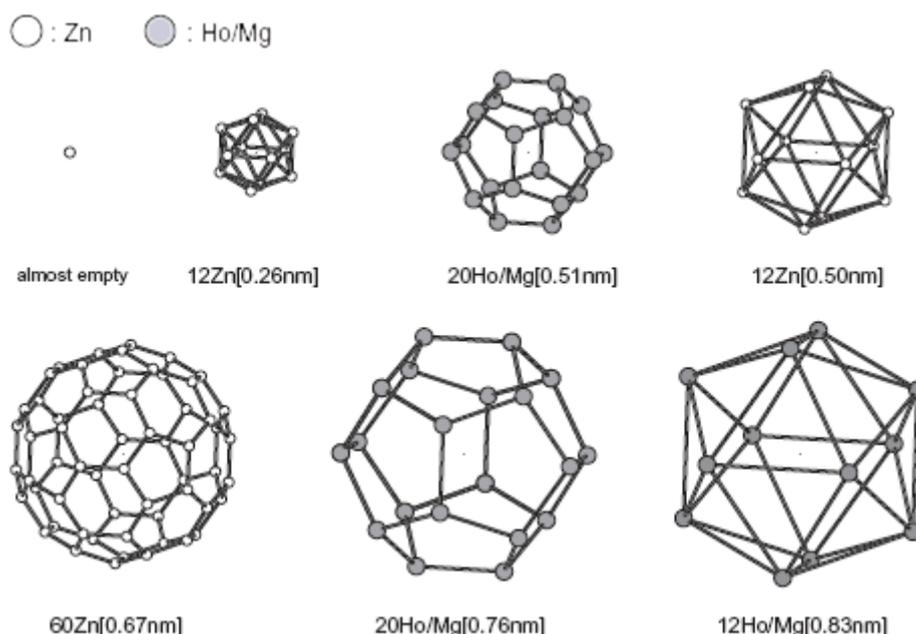
Entrent dans cette catégorie les phases  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{TM}_{10}$  (TM = Mn, Re) et  $i\text{-Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{TM}_{12}$  (TM = Fe, Ru, Os). Ces phases ont la symétrie F-53m. Des modèles structuraux ont été proposés pour les phases  $i\text{-Al-Pd-Mn}$ ,  $i\text{-Al-Cu-Fe}$  et  $i\text{-Al-Cu-Ru}$ . La structure atomique proposée par Yamamoto *et al.* (Yamamoto 2003 [15], Yamamoto 2004b [19]) fait intervenir deux clusters de 20 Å de diamètre positionnés sur les noeuds coordonnés 12 fois du pavage de Penrose 3D et quatre clusters de type Mackay. Les grands amas atomiques proposés dans ce modèle ont jusqu'à 12 couches atomiques successives. La structure atomique proposée par Elser *et al.* (Elser 1996 [20]) et Gratias *et al.* (Gratias 2001 [21]) pour la phase  $i\text{-Al-Cu-Fe}$  consiste à 95 % de clusters de type pseudo-Bergman à 33 atomes (un atome central, un icosaèdre et un dodécaèdre) et de clusters de type pseudo-Mackay à 50 atomes (un atome central, un dodécaèdre partiel, un icosaèdre et un icosidodécaèdre). Nous montrons **Fig. 1.10** les amas de Mackay (Mackay 1962 [22]) et de Bergman (Bergman 1957 [23]). La structure atomique proposée par Boudard *et al.* (Boudard 1991 [14], de Boissieu 1994 [1]) pour la phase  $i\text{-Al-Pd-Mn}$  consiste à 60 % de clusters de type pseudo-Mackay. Les autres atomes sont des atomes de liaison appelés souvent atomes de « glue ». Les pseudo-Mackay, dont le diamètre est de 10 Å, apparaissent avec deux décorations chimiques différentes. Un 1<sup>er</sup> cluster est composé d'un icosaèdre large décoré par des atomes Al + Mn et d'un icosidodécaèdre décoré par des atomes Pd + Al. Un 2<sup>ème</sup> cluster est composé d'un icosaèdre large d'atomes Mn + Pd et d'un icosidodécaèdre formé d'atomes Al.



**Fig. 1.10.** Couches atomiques successives pour les amas atomiques icosaédriques de Mackay et de Bergman (Puyraimond 2002 [24]).

## Les phases quasicristallines icosaédriques de Frank-Kasper : Classe Zn-Mg-Al

Entrent dans cette catégorie les phases stables  $i\text{-Al}_{56}\text{Li}_{33}\text{Cu}_{11}$  et  $i\text{-Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{RE}_{10}$  (RE = Terres rares = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), F – type, mais également les phases  $i\text{-Zn}_{75}\text{Mg}_{15}\text{RE}_{10}$  (RE = Er, Tm, Dy, Ho), p – type. Un modèle structural a été proposé pour les phases  $i\text{-Al-Li-Cu}$ ,  $i\text{-Zn-Mg-Y}$  F – type et pour la phase  $i\text{-Zn-Mg-Ho}$  p – type. Le cluster représentatif de ces phases est le complexe de Samson (Samson 1958 [25], Audier 1986 [26]), de diamètre 8.2 Å, formé de polyèdres successifs et contenant 136 atomes. Ce cluster dans la structure atomique proposée pour la phase  $i\text{-Al-Li-Cu}$  (de Boissieu [27]) est formé d'un icosaèdre Al-Cu, d'un dodécaèdre Li, d'un icosaèdre Al-Cu, d'un ballon de foot Al-Cu, d'un dodécaèdre Li et d'un icosaèdre Li. Pour la phase  $i\text{-Zn-Mg-Ho}$  (Takakura 2006 [28]), p – type, la décoration chimique diffère comme illustré Fig. 1.11. Les phases de Frank-Kasper sont, de façon plus générale, des phases métalliques complexes qui peuvent être décrites comme un assemblage compact d'amas atomiques sphériques facettés (Frank 1958 [29], 1959 [30]). La phase de Frank-Kasper la plus simple est la phase de Laves  $\text{Zn}_2\text{Mg}$ , structure hexagonale compacte, périodique, dont les amas caractéristiques sont des icosaèdres distordus autour des atomes de zinc et des polyèdres de Friauf doubles, tétraèdres tronqués partageant une face hexagonale, autour des atomes de magnésium.



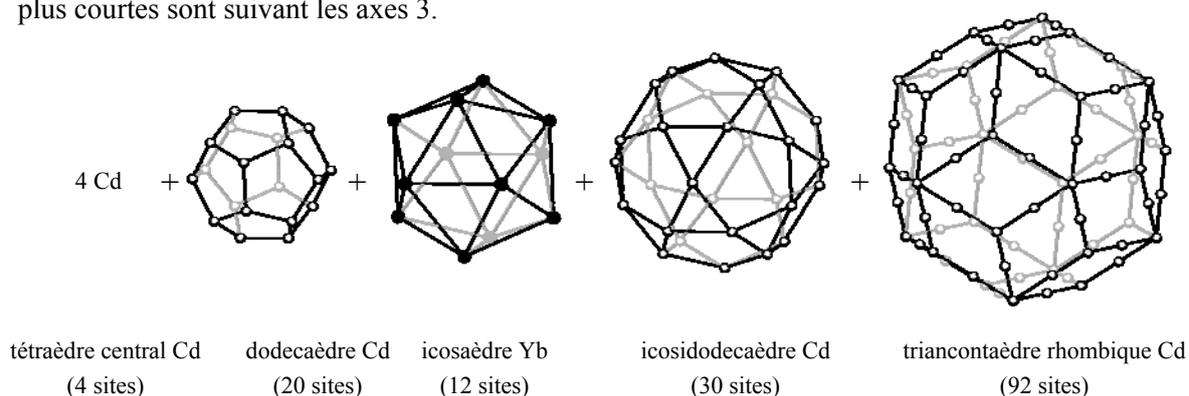
**Fig. 1.11.** Couches atomiques successives de l'amas atomique principal constitutif de la phase icosaédrique  $i\text{-Zn}_{75}\text{Mg}_{16}\text{Ho}_9$  (Takakura 2006 [28]). Les 1<sup>ère</sup>, 3<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> couches sont des icosaèdres ; les 2<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> couches sont des dodécaèdres et la 4<sup>ème</sup> couche est un ballon de foot. Les trois premières couches constituent le cluster de Bergman.

## Les phases quasicristallines $i\text{-Cd-Yb}$ et $i\text{-Zn-X-Sc}$ (X = Fe, Co, Pd, Ni, Ag, Cu)

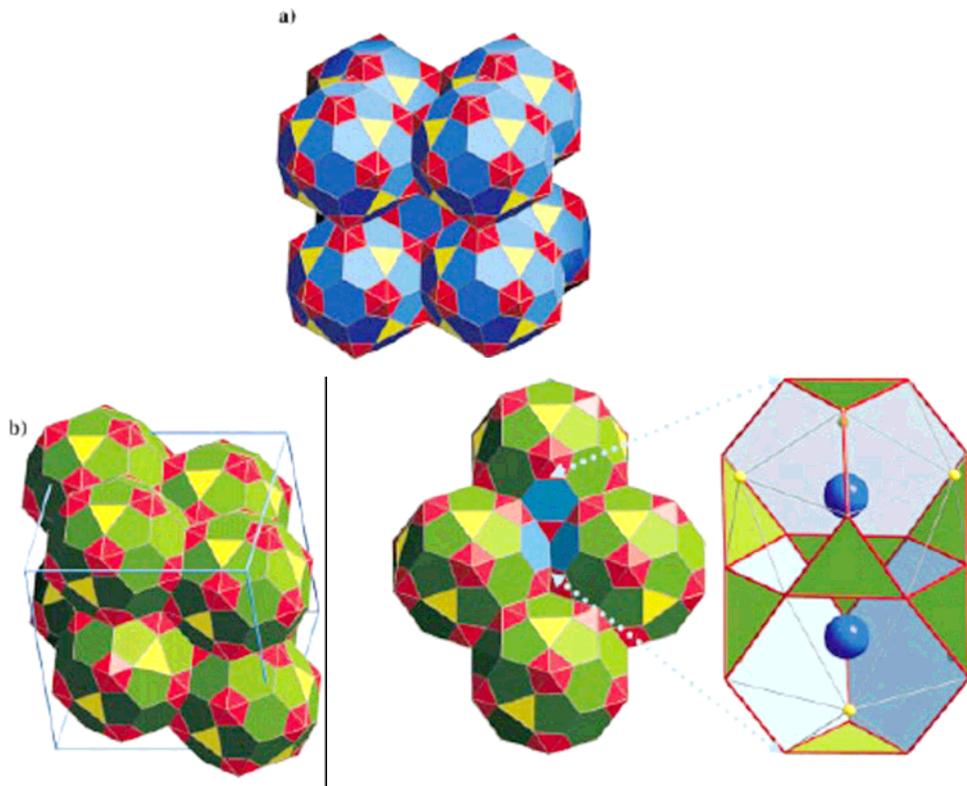
Entrent dans cette catégorie les phases stables  $i\text{-Cd}_{5,7}\text{Yb}$  et les phases  $i\text{-Zn-X-Sc}$ . Cette dernière classe de quasicristaux a pour cluster représentatif un triacontaèdre rhombique distordu contenant 158 sites atomiques. La couche centrale de ce cluster est un tétraèdre « désorienté » occupant aléatoirement les huit positions lui permettant de pointer les sommets d'un cube. Les couches suivantes sont un dodécaèdre, un icosaèdre, un icosidodécaèdre de diamètre 12.86 Å et un triacontaèdre rhombique de diamètre 15.64 Å (voir Fig. 1.12). Ces phases quasicristallines sont très bien ordonnées chimiquement, les atomes d'ytterbium (scandium) occupant les sites atomiques du seul icosaèdre, les atomes de cadmium (zinc) se distribuant sur les sites restants. Ce cluster

principal a d'abord été identifié dans les phases approximantes cubiques  $\text{Cd}_6\text{Yb}$  1/1, 2/1 (**Gómez 2001** [31], **Gómez 2003** [32]). La phase approximante 1/1  $\text{Cd}_6\text{Yb}$ , de paramètre de maille  $a = 15.64 \text{ \AA}$ , est un arrangement cubique centré de ces amas atomiques où les amas s'interpénètrent le long de la direction (1, 1, 1) (voir **Fig. 1.13.a**). La phase approximante 2/1  $\text{Cd}_{73}\text{Yb}_{16}$ , de paramètre de maille  $a = 25.30 \text{ \AA}$ , est un arrangement cubique compact de ces amas atomiques. Comme dans l'approximant 1/1, les amas s'interpénètrent suivant les directions (1, 1, 1) mais ils définissent un interstice supplémentaire (voir **Fig. 1.13.b**). Cet interstice est un double polyèdre de Friauf.

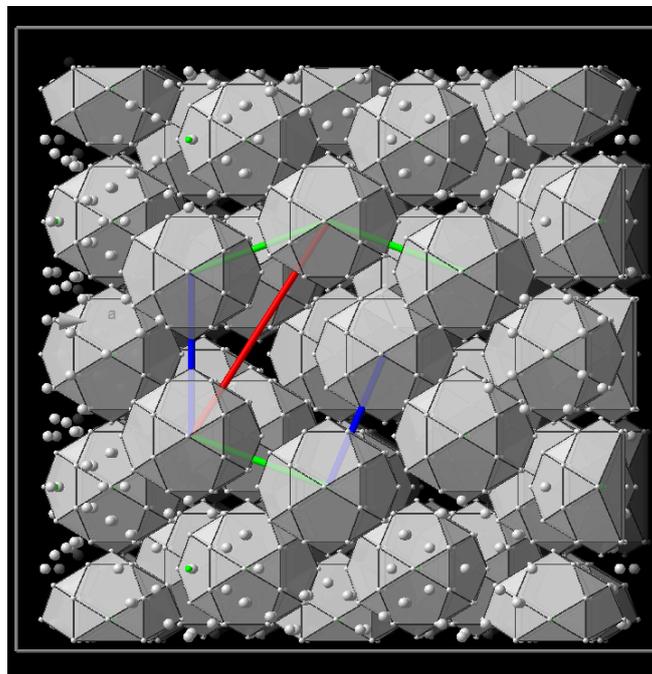
Il est possible de décrire la structure du quasicristal en décorant un pavage de Penrose 3D au moyen de trois amas: un triacontaèdre rhombique, un polyèdre de Friauf et un rhomboèdre (**Takakura 2005** [33]). L'agencement quasipériodique des clusters dans la phase quasicristalline est présenté **Fig. 1.14**, où l'amas principal considéré dans cette représentation n'est pas le triacontaèdre rhombique mais la couche qui précède juste *i.e.* l'icosidodécaèdre. Les distances entre amas les plus courtes sont suivant les axes 3.



**Fig. 1.12.** Couches atomiques successives pour l'amas atomique caractéristique de la structure  $i\text{-Cd}_{5,7}\text{Yb}$  (**Takakura 2005** [33]).



**Fig. 1.13.** Arrangement de l'amas atomique principal, triacontaèdre rhombique, pour l'approximant cubique centré 1/1  $\text{Cd}_6\text{Yb}$  en (a) et pour l'approximant 2/1  $\text{Cd}_{73}\text{Yb}_{16}$  en (b) (Gómez 2001 [31]). Dans l'approximant 2/1, les clusters s'interpénètrent. L'interstice commun est un polyèdre de Friauf formé de deux tétraèdres tronqués, partageant une face hexagonale, dont les sommets sont occupés par des atomes Cd et le centre par un atome Yb.



**Fig. 1.14** Arrangement des clusters icosidodécaédriques dans la phase quasicristalline  $i\text{-Cd}_{5.7}\text{Yb}$ . En vert : direction d'axe 3, en rouge direction d'axe 5 et en bleu direction d'axe 2.





## Chapitre 2

### Phasons dans les quasicristaux de symétrie icosaédrique

#### 2.1. Modes de phason dans les quasicristaux de symétrie icosaédrique

Comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre, il est possible de décrire la structure des phases a périodiques dans un espace de dimension supérieure. Dans cet hyperespace, la périodicité est restaurée et il est possible de définir des degrés de liberté appelés phasons. Dans les phases incommensurables displacives, les phasons sont des modes propagatifs (**Currat 1988**). Dans les phases quasicristallines, ce sont des modes diffusifs associés à des réarrangements atomiques internes. Dans la section 2.1.1, nous expliquons comment la théorie hydrodynamique appliquée aux structures quasicristallines permet de prédire l'existence et la nature des modes de phason. Dans les sections 2.1.2 à 2.1.5, nous présentons la théorie de l'élasticité généralisée aux quasicristaux de symétrie icosaédrique. Cette théorie permet de traiter les modes de phason comme des variables élastiques et de leur associer des constantes élastiques généralisées après considération des symétries ponctuelles de la phase. Elle permet par ailleurs de définir le lieu de stabilité du quasicristal vis à vis de la déformation élastique de phason. Dans la section 2.1.6, nous présentons les conséquences de l'existence des modes de phason sur le diagramme de diffraction des phases quasicristallines de symétrie icosaédrique. Dans la section 2.1.7, nous présentons les modèles microscopiques proposés pour prédire le comportement du quasicristal en température. Dans ces modèles, les modes de phason jouent un rôle prépondérant. Enfin, dans la section 2.1.8, nous faisons une revue des résultats expérimentaux qui permettent à ce jour de confirmer l'existence des modes de phason dans les phases quasicristallines icosaédriques.

##### 2.1.1. Approche hydrodynamique des modes de phason dans les quasicristaux

La théorie hydrodynamique est une théorie du milieu continu qui permet d'établir de manière phénoménologique le nombre et la nature des modes hydrodynamiques de grande longueur d'onde présents dans un système donné. Parmi les variables hydrodynamiques, il faut à la fois considérer celles qui obéissent à une loi de conservation et celles qui, dans les phases solides ordonnées, brisent une symétrie continue de l'énergie libre. Le nombre de ces variables une fois déterminé permet, de façon non triviale (**Martin 1972** [34], **de Boissieu 2005c** [35]), de déterminer le nombre de modes hydrodynamiques présents dans la phase considérée ainsi que leur nature. A N variables hydrodynamiques correspondront N modes.

Ainsi, considérant le cas du fluide (monoatomique), il existe trois lois de conservations : la conservation de la masse, la conservation des composantes de la quantité de mouvement et la conservation de l'énergie. Il en résulte cinq modes hydrodynamiques : un mode longitudinal acoustique qui compte pour deux modes en raison de sa nature propagative ( $1 \times 2$ )<sup>1</sup>, deux ondes de cisaillement dont la nature est diffusives ( $2 \times 1$ ) et un mode de diffusion de la chaleur ( $1 \times 1$ ). Considérons maintenant le cas du cristal monoatomique. Celui-ci a, vis à vis du fluide, la propriété supplémentaire d'être ordonné. Pour tout déplacement uniforme  $\mathbf{u}$ , nous avons au temps t :

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}) \neq \rho(\mathbf{r}) \quad (2.1.1)$$

---

<sup>1</sup> Un mode propagatif compte pour deux modes à raison d'un mode se propageant vers la droite (+  $\mathbf{q}$ ) et d'un mode se propageant vers la gauche (-  $\mathbf{q}$ ), où ces deux modes sont liés par l'opération de symétrie par renversement du temps (**Martin 1972** [34]).

où  $\rho$  est la densité massique et où nous avons  $\mathbf{u} \neq \mathbf{T}$ ,  $\mathbf{T}$  étant l'opérateur translation associé à la périodicité dans un cristal. La relation (2.1.1) nous indique qu'il est possible de discerner entre l'état du solide avant le déplacement  $\mathbf{u}$  et l'état du solide après ce déplacement. L'énergie libre,  $f_{el}$ , est, quant à elle, invariante vis à vis de  $\mathbf{u}$  :

$$f_{el}(\mathbf{r} + \mathbf{u}) = f_{el}(\mathbf{r}) \quad (2.1.2)$$

La relation (2.1.2) traduit une symétrie ou dégénérescence continue de l'énergie libre qui est brisée par l'état physique du système. A ce titre, le champ de déplacement  $\mathbf{u}$  est une variable hydrodynamique qui se rajoute aux cinq variables associées aux quantités conservées citées précédemment pour le fluide amenant à huit le nombre de variables hydrodynamiques dans un cristal. Les huit modes hydrodynamiques associés sont trois phonons acoustiques dont la nature est propagative : un mode longitudinal ( $1 \times 2$ ) et deux modes transverses ( $2 \times 2$ ), un mode de diffusion de la chaleur ( $1 \times 1$ ) et un mode de diffusion des lacunes ( $1 \times 1$ ).

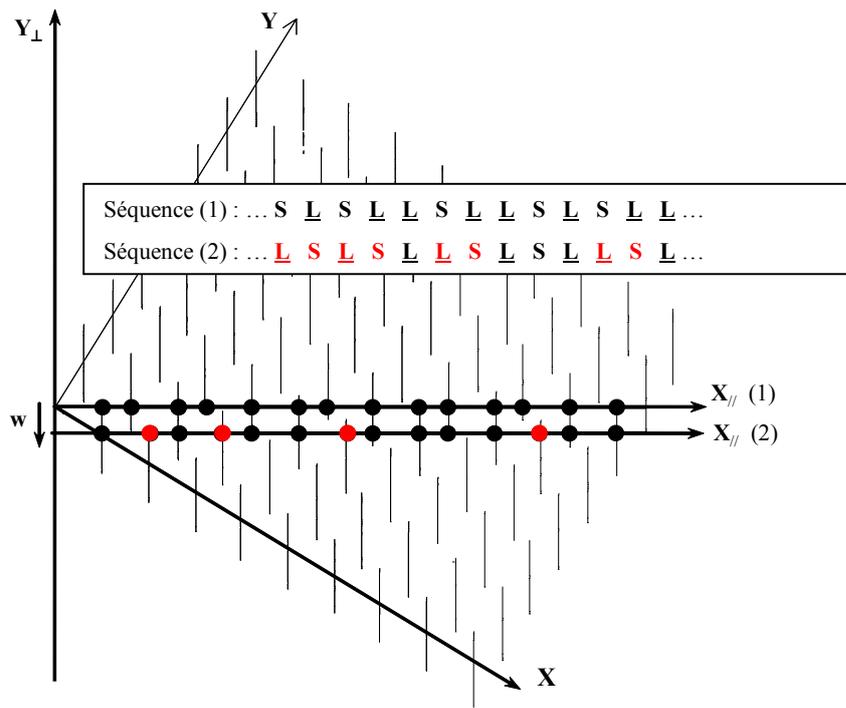
Si nous nous éclairons de la méthode de coupe et de projection pour discuter des symétries continues d'une phase quasicristalline 3D ayant la symétrie icosaédrique (**Bak 1985** [36]), cette théorie nous amène à envisager l'existence de 3 nouvelles variables hydrodynamiques (**Kalugin 1985a** [37]). Dans une telle description, l'hyperespace  $\mathbf{E}_{6D}$  est 6D périodique,  $\mathbf{E}_{//}$  (coordonnée atomique  $\mathbf{r}$ ) est l'espace physique 3D de pente irrationnelle vis à vis de  $\mathbf{E}_{6D}$ ,  $\mathbf{E}_{\perp}$  (coordonnée de phason  $\mathbf{h}_{\perp}$ ) est l'espace 3D complémentaire, orthogonal à  $\mathbf{E}_{//}$ , qui donne la direction d'extension des domaines atomiques. Dans cet hyperespace, le quasicristal a des degrés de liberté supplémentaires qui sont les trois déplacements rigides dans l'espace perpendiculaire  $\mathbf{E}_{\perp}$ . Un déplacement uniforme  $\mathbf{w}$  de l'espace de coupe le long de  $\mathbf{E}_{\perp}$  conduit à une structure quasicristalline non équivalente du point de vue des positions atomiques initiales et finales mais dont l'énergie libre n'est pas modifiée :

$$\rho(\mathbf{r} + \mathfrak{R}(\mathbf{w})) \neq \rho(\mathbf{r}) \quad (2.1.3)$$

$$f_{el}(\mathbf{r} + \mathfrak{R}(\mathbf{w})) = f_{el}(\mathbf{r}) \quad (2.1.4)$$

où  $\mathfrak{R}(\mathbf{w})$  est le déplacement dans l'espace physique  $\mathbf{E}_{//}$  induit par le déplacement  $\mathbf{w}$  dans l'espace  $\mathbf{E}_{\perp}$ . Les trois composantes du champ  $\mathbf{w}$  définissent 3 nouvelles variables hydrodynamiques et par conséquent, trois nouveaux modes hydrodynamiques : les modes de phason dont la nature est diffusive. Une illustration du déplacement  $\mathbf{w}$  pour la chaîne de Fibonacci est donnée **Fig. 2.1.1**. Dans le cas 1D, il n'y a qu'un mode de phason.

Pour que la théorie hydrodynamique soit applicable, il est nécessaire que les variables hydrodynamiques considérées soient continues et qu'elles varient lentement vis à vis de la coordonnée d'espace  $\mathbf{r}$ . De surcroît, les équations (2.1.3) à (2.1.4) ne sont licites que s'il est effectivement possible d'exprimer la densité et l'énergie libre comme des fonctions continues analytiques des déplacements atomiques induits par les variables  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{w}$ .



**Fig. 2.1.1.** La chaîne de Fibonacci est obtenue par une coupe 1D ( $X_{//}$ ) d'un réseau cubique 2D ( $X, Y$ ) dont les nœuds sont décorés par des surfaces atomiques allongées le long de l'espace perpendiculaire  $Y_{\perp}$ . Cette chaîne est une séquence quasipériodique de segments longs ( $\underline{L}$ ) et de segments courts ( $S$ ) dont le rapport des longueurs est irrationnel, égal à  $\tau$ , le nombre d'or. Un déplacement uniforme  $w$  de l'espace de coupe  $X_{//}$  le long de l'espace perpendiculaire  $Y_{\perp}$  conduit à des réarrangements atomiques (sauts d'atomes) et à des permutations  $S \underline{L} \rightarrow \underline{L} S$  dans la séquence de Fibonacci. La nouvelle séquence est quasipériodique et son énergie libre est égale à l'énergie libre de la chaîne initiale.

### 2.1.2. Théorie de l'élasticité dans les quasicristaux de symétrie icosaédrique

Dans la théorie de l'élasticité, seules sont considérées les déformations du solide qui varient lentement sur une échelle de distance déterminée par la portée des forces interatomiques. Les champs de déplacements  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{w}$ , traités comme des fonctions continues de la coordonnée  $\mathbf{r}$ , permettent de définir les variables élastiques. Le quasicristal a six variables élastiques : les trois phonons acoustiques et les trois modes de phason, modes de grandes longueurs d'onde, dont la fréquence caractéristique  $\omega \rightarrow 0$  quand  $q (= 2\pi / \lambda) \rightarrow 0$ . Les modes acoustiques conduisent à des déplacements continus collectifs des atomes. Depuis une position d'origine, les atomes se déplacent en phase dans une même direction. De la même façon, les modes de phason correspondent à des déplacements continus collectifs des surfaces atomiques le long de l'espace perpendiculaire. Dans l'espace physique, ils conduisent à des réarrangements atomiques discrets et collectifs (sauts d'atomes ou encore sauts de phason) comme illustré **Fig. 2.1.1**.

Dans la théorie élastique, l'énergie libre est développée en une série en puissances des gradients des variables élastiques  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{w}$ . Cette écriture traduit la réponse du quasicristal lorsqu'il est soumis à un champ de forces externes. L'approximation harmonique limite cette expansion à l'ordre  $2^2$ . L'énergie libre peut s'écrire comme la somme de trois termes (**Lubensky 1988** [38]) :

<sup>2</sup> « L'énergie libre s'écrit comme  $f_{el} = \alpha \times (\nabla \mathbf{u})^2 + \beta \times (\nabla \mathbf{w})^2 + \gamma \times \nabla \mathbf{u} \times \nabla \mathbf{w}$  où le terme  $\nabla \mathbf{u}$  est la déformation de phonon et  $\nabla \mathbf{w}$  la déformation de phason. Alors que  $\nabla \mathbf{u}$  correspond à la conception habituelle de déformation élastique, le terme  $\nabla \mathbf{w}$  est plus difficile à percevoir. Il peut être vu comme une rotation de l'espace de coupe vis à vis de l'espace  $\mathbf{E}_{6D}$ . Cette rotation amène à une orientation entre les espaces  $\mathbf{E}_{//}$  et  $\mathbf{E}_{6D}$  différente de celle qui définit le quasicristal. Alors qu'il est possible de produire physiquement, par compression ou par cisaillement, une déformation de phonon, la déformation de phason est plus hypothétique et ne peut être générée directement » (**de Boissieu 2005c** [35])

$$F_{el} = \int d\mathbf{r} \times f_{el}(\mathbf{r}) = F_{uu} + F_{ww} + F_{uw} \quad (2.1.5)$$

où les deux premiers termes séparent respectivement les énergies associées au champ de phonons et au champ de phasons et où le dernier terme traduit un couplage entre les champs de phonon et de phason.

Dans l'espace de Fourier, définissant les transformées de Fourier  $\mathbf{u}(\mathbf{q})$  et  $\mathbf{w}(\mathbf{q})$  des champs  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  et  $\mathbf{w}(\mathbf{r})$  comme :

$$\mathbf{u}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}) \times \exp(-i \times \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.1.6)$$

$$\mathbf{w}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} \cdot \mathbf{w}(\mathbf{r}) \times \exp(-i \times \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.1.7)$$

chacun des termes dans l'expression (2.1.5) peut s'écrire :

$$F_{uu} = \frac{1}{2} \times \frac{1}{(2\pi)^3} \times \int d\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{q}) \times \mathbf{C}_{//,//}(\mathbf{q}) \times \mathbf{u}(\mathbf{q}) \quad (2.1.8)$$

$$F_{ww} = \frac{1}{2} \times \frac{1}{(2\pi)^3} \times \int d\mathbf{q} \cdot \mathbf{w}(\mathbf{q}) \times \mathbf{C}_{\perp,\perp}(\mathbf{q}) \times \mathbf{w}(\mathbf{q}) \quad (2.1.9)$$

$$F_{uw} = \frac{1}{(2\pi)^3} \times \int d\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{q}) \times \mathbf{C}_{//,\perp}(\mathbf{q}) \times \mathbf{w}(\mathbf{q}) \quad (2.1.10)$$

où  $\mathbf{C}_{//,//}(\mathbf{q})$ ,  $\mathbf{C}_{//,\perp}(\mathbf{q}) = \mathbf{C}_{\perp,//}(\mathbf{q})$  et  $\mathbf{C}_{\perp,\perp}(\mathbf{q})$  sont les blocs  $3 \times 3$  de la matrice hydrodynamique  $6 \times 6$   $\mathbf{C}(\mathbf{q})$ , tenseur généralisé des constantes élastiques. Il est possible de déterminer le nombre des constantes élastiques en déterminant les invariants de l'énergie vis à vis des symétries ponctuelles de la phase. Pour la symétrie icosaédrique, dans l'approximation harmonique, seules cinq constantes élastiques généralisées sont requises (**Lubensky 1985** [39]). Les coefficients de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$  sont les 2 constantes élastiques associées aux phonons. La symétrie icosaédrique est une symétrie proche de l'isotropie: elle requiert donc moins de constantes élastiques que les phases cristallines qui en ont au moins trois. Les coefficients K1 et K2 sont les constantes élastiques associées aux phasons. Le coefficient K3 est la constante élastique de couplage entre les modes de phonon et les modes de phason.

### 2.1.3. Matrice hydrodynamique

Nous donnons par la suite les expressions des différents blocs de la matrice hydrodynamique :

$$\mathbf{C}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} \mathbf{C}_{//,//}(\mathbf{q}) & \mathbf{C}_{//,\perp}(\mathbf{q}) \\ \mathbf{C}_{\perp,//}(\mathbf{q}) & \mathbf{C}_{\perp,\perp}(\mathbf{q}) \end{pmatrix} \quad (2.1.11)$$

avec :

$$\mathbf{C}_{//,//}(\mathbf{q}) = \mu \times q^2 \times \mathbf{I} + (\lambda + \mu) \times \begin{pmatrix} q_x^2 & q_y \times q_x & q_z \times q_x \\ q_x \times q_y & q_y^2 & q_z \times q_y \\ q_x \times q_z & q_y \times q_z & q_z^2 \end{pmatrix} \quad (2.1.12)$$

où  $\mathbf{I}$  est la matrice identité  $3 \times 3$ ,

$$\mathbf{C}_{\perp,\perp}(\mathbf{q}) = \mathbf{K1} \times \mathbf{q}^2 \times \mathbf{I} + \mathbf{K2} \times \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}\mathbf{q}^2 - \frac{1}{\tau}\mathbf{q}_y^2 + \tau\mathbf{q}_z^2 & 2\mathbf{q}_y \times \mathbf{q}_x & 2\mathbf{q}_z \times \mathbf{q}_x \\ 2\mathbf{q}_x \times \mathbf{q}_y & -\frac{1}{3}\mathbf{q}^2 - \frac{1}{\tau}\mathbf{q}_z^2 + \tau\mathbf{q}_x^2 & 2\mathbf{q}_z \times \mathbf{q}_y \\ 2\mathbf{q}_x \times \mathbf{q}_z & 2\mathbf{q}_y \times \mathbf{q}_z & -\frac{1}{3}\mathbf{q}^2 - \frac{1}{\tau}\mathbf{q}_x^2 + \tau\mathbf{q}_y^2 \end{pmatrix} \quad (2.1.13)$$

$$\mathbf{C}_{//,\perp}(\mathbf{q}) = \mathbf{C}_{\perp,//}(\mathbf{q}) = \mathbf{K3} \times \begin{pmatrix} \mathbf{q}_x^2 - \tau\mathbf{q}_y^2 + \frac{1}{\tau}\mathbf{q}_z^2 & \frac{2}{\tau}\mathbf{q}_y \times \mathbf{q}_x & -2\tau\mathbf{q}_z \times \mathbf{q}_x \\ -2\tau\mathbf{q}_x \times \mathbf{q}_y & \mathbf{q}_y^2 - \tau\mathbf{q}_z^2 + \frac{1}{\tau}\mathbf{q}_x^2 & \frac{2}{\tau}\mathbf{q}_z \times \mathbf{q}_y \\ \frac{2}{\tau}\mathbf{q}_x \times \mathbf{q}_z & -2\tau\mathbf{q}_y \times \mathbf{q}_z & \mathbf{q}_z^2 - \tau\mathbf{q}_x^2 + \frac{1}{\tau}\mathbf{q}_y^2 \end{pmatrix} \quad (2.1.14)$$

où  $\tau$  est le nombre d'or égal à  $((1+\sqrt{5})/2)$ ,  $q_x, q_y, q_z$  sont les composantes du vecteur  $\mathbf{q}$ ,  $\lambda$  et  $\mu$  les coefficients de Lamé,  $\mathbf{K1}$ ,  $\mathbf{K2}$  les constantes élastiques de phason,  $\mathbf{K3}$  la constante de couplage phonon – phason.

#### 2.1.4. Aspects Dynamiques

Les phonons sont des modes propagatifs qui déplacent les atomes depuis une position d'équilibre. Les phasons sont des modes diffusifs : ils conduisent à des mouvements relatifs entre atomes (entre ondes de densité). En faisant l'hypothèse d'une absence de couplage entre les phasons et les phonons, dans l'espace des  $\mathbf{q}$  et des  $\omega$ , les équations du mouvement sont les suivantes (**Ashcroft 1976** [40], **Lubensky 1988** [38]) :

$$\rho_0 \times \omega^2 \times \mathbf{e}_{\mathbf{q}} = \mathbf{C}_{//,//}(\mathbf{q}) \times \mathbf{e}_{\mathbf{q}} \quad (2.1.15)$$

$$-i \times \omega \times \mathbf{e}_{\perp,\mathbf{q}} = \Gamma_w \times \mathbf{C}_{\perp,\perp}(\mathbf{q}) \times \mathbf{e}_{\perp,\mathbf{q}} \quad (2.1.16)$$

Où les champs  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{w}$  se mettent sous la forme d'une onde plane (**Janssen 2002** [41]), analytique en  $\mathbf{r}$  :

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \Re \left\{ \mathbf{e}_{\mathbf{q}} \times \exp(i \times \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - i \times \omega \times t) \right\} \quad (2.1.17)$$

$$\mathbf{w}(\mathbf{r}, t) = \Re \left\{ \mathbf{e}_{\perp,\mathbf{q}} \times \exp(i \times \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - i \times \omega \times t) \right\} \quad (2.1.18)$$

Nous considérons des modes de grande longueur d'onde tels que  $q = 2\pi/\lambda$  avec  $\lambda \gg a$  où  $a$  est une longueur caractéristique microscopique du système comme la distance de 1<sup>er</sup> voisin entre atomes par exemple. Les quantités  $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$  et  $\mathbf{e}_{\perp,\mathbf{q}}$  sont les vecteurs de polarisation associés aux modes de phonon et de phason, respectivement. Par les relations (2.1.15) et (2.1.16), ces vecteurs sont les vecteurs propres associés aux valeurs propres des matrices dynamiques  $\mathbf{C}_{//,//}(\mathbf{q})$  et  $\mathbf{C}_{\perp,\perp}(\mathbf{q})$ , respectivement. Les paramètres  $\rho_0$  et  $\Gamma_w$  sont la masse volumique et un coefficient cinétique.

Les phonons sont trois modes normaux,  $i = 1, 2, 3$ , définis chacun par leur fréquence  $\omega_i(\mathbf{q})$  et par le vecteur  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},i}$ . Une diagonalisation de la matrice  $\mathbf{C}_{//,//}(\mathbf{q})$  (voir annexe A.2.1.1) amène à deux premiers modes: les modes transverses acoustiques dont les vecteurs de polarisation  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},1}$  et  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},2}$  sont

orthogonaux entre eux et orthogonaux au vecteur de propagation  $\mathbf{q}$  et dont les fréquences sont dégénérées et linéaires en  $q$  :

$$\omega_1(\mathbf{q}) = \omega_2(\mathbf{q}) = q \times \sqrt{\frac{\mu}{\rho_0}} = q \times v_{TA} \quad (2.1.19)$$

avec  $(\mathbf{e}_{q,1} \perp \mathbf{q})$ ,  $(\mathbf{e}_{q,2} \perp \mathbf{q})$  et  $(\mathbf{e}_{q,1} \perp \mathbf{e}_{q,2})$ .

Le 3<sup>ème</sup> mode est le mode longitudinal acoustique dont le vecteur de polarisation  $\mathbf{e}_{q,3}$  est colinéaire à  $\mathbf{q}$  et dont la fréquence est linéaire en  $q$ :

$$\omega_3(\mathbf{q}) = q \times \sqrt{\frac{(2\mu + \lambda)}{\rho_0}} = q \times v_{LA} \quad (2.1.20)$$

avec  $(\mathbf{e}_{q,3} // \mathbf{q})$ .

Les relations (2.1.19) et (2.1.20) sont les relations de dispersion pour les modes acoustiques. Les quantités  $v_{LA}$  et  $v_{TA}$  sont les vitesses du son transverse et longitudinale. Dans un milieu isotrope ou de symétrie icosaédrique, elles sont indépendantes de la direction de  $\mathbf{q}$ . Un mode de phonon de grande longueur d'onde associé au champ  $\mathbf{u}$  module l'espace de coupe. Il déplace les atomes de la quantité  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  le long de la direction du vecteur de polarisation  $\mathbf{e}$  par rapport à leurs positions d'équilibre. La position d'un atome au site  $\mathbf{r}_j$  s'écrit au temps  $t$  :

$$\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{r}_{j,0} + \sum_{i=1,2,3} \mathbf{e}_{q,i} \times \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{j,0} - v_i \times q \times t) \quad (2.1.21)$$

Les phasons sont trois modes,  $i = 1, 2, 3$ , définis par leur fréquence  $\omega_i(\mathbf{q})$  et leur vecteur propre  $\mathbf{e}_{\perp,q,i}$ . La matrice  $\mathbf{C}_{\perp,\perp}(\mathbf{q})$  étant symétrique, elle accepte des valeurs propres réelles. Les fréquences  $\omega_i(\mathbf{q})$  sont donc imaginaires et  $\tau_i(\mathbf{q}) = i/\omega_i(\mathbf{q})$  est le temps de relaxation d'un mode. Les valeurs propres de la matrice  $\mathbf{C}_{\perp,\perp}(\mathbf{q})$  dépendent de la direction de  $\mathbf{q}$  et se mettent sous la forme :  $K_{\perp,i}(\mathbf{q}) = K_i(\hat{\mathbf{q}}) \times q^2$  où  $\hat{\mathbf{q}} = (\mathbf{q}/|\mathbf{q}|)$ . Pour chaque direction de  $\mathbf{q}$ ,  $K_i(\hat{\mathbf{q}})$  est une combinaison linéaire particulière des constantes  $K1$  et  $K2$ . Cette anisotropie est d'autant plus forte que le rapport  $|K2 / K1|$  est grand. Les relations de 'dispersion' pour les phasons, par analogie aux relations (2.1.19) et (2.1.20), s'écrivent :

$$-i \times \omega_i(\mathbf{q}) = \frac{1}{\tau_i(\mathbf{q})} = \Gamma_w \times K_i(\hat{\mathbf{q}}) \times q^2 \quad (2.1.22)$$

où nous avons la relation d'orthogonalité :  $(\mathbf{e}_{\perp,q,i} \cdot \mathbf{e}_{\perp,q,j}) = \delta_{i,j}$ .

Les vecteurs propres  $\mathbf{e}_{\perp,q}$  sont des polarisations définies dans l'espace perpendiculaire par la définition même du champ  $\mathbf{w}$  donnée section 2.1.1. Le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est défini dans l'espace physique  $\mathbf{E}_{//}$ . Il est difficile de donner du sens à cette appartenance des vecteurs  $\mathbf{e}_{\perp,q}$  et  $\mathbf{q}$  à deux espaces orthogonaux  $\mathbf{E}_{\perp}$  et  $\mathbf{E}_{//}$ . La relation entre  $\mathbf{e}_{\perp,q}$  et  $\mathbf{q}$  existe néanmoins via l'équation (2.1.16). Pour les directions de haute symétrie, les solutions sont connues (**Tab. 2.1.1**). Soit  $\mathbf{q}$  parallèle à un axe de haute symétrie (axe 2, 3 ou 5), la polarisation  $\mathbf{e}_{\perp,q}$  d'un des trois modes de phason est alors parallèle à un axe de haute symétrie dans l'espace perpendiculaire  $\mathbf{E}_{\perp}$ . Un mode de phason de grande longueur d'onde module également l'espace de coupe mais cette modulation est étendue le long de l'espace physique. Les déplacements atomiques induits sont des déplacements discrets en raison de la discontinuité des surfaces atomiques dans les structures quasicristallines.

Soit un champ de phasons de la forme :

$$\mathbf{w}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1,2,3} \mathbf{e}_{\perp,q,i} \times \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_i(\mathbf{q})}\right) \quad (2.1.23)$$

La position d'un atome au site  $\mathbf{r}_j$  s'écrira :

$$\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{r}_{j,0} + \mathfrak{Z}(\mathbf{w}(\mathbf{r}, t)) \quad (2.1.24)$$

où  $\mathfrak{Z}(\mathbf{w}(\mathbf{r}, t))$  est une fonctionnelle indéterminée du champ  $\mathbf{w}$  dont la forme exacte doit permettre de rendre compte de déplacements de type sauts dans l'espace des  $\mathbf{r}$ . Dans l'espace des temps, la

dynamique atomique reste celle d'une dynamique collective diffusive<sup>3</sup> avec pour temps caractéristiques les  $\tau_i(\mathbf{q})$ . Le coefficient de diffusion associé à un mode  $i$  est anisotrope et défini comme  $D_i(\hat{\mathbf{q}}) = q^{-2} \times \tau_i(\mathbf{q}) = \Gamma_{\mathbf{w}} \times K_i(\hat{\mathbf{q}})$ . La figure 2.1.2 illustre le concept d'onde de phason pour le cas de la chaîne de Fibonacci.

Il est important de signaler que nous avons considéré un cas très simple où les phonons et les phasons ne sont pas couplés. Dans le cas général où  $K_3 \neq 0$ , il faut considérer un vecteur  $(\mathbf{u}, \mathbf{w})$  à 6 composantes. Il n'est plus possible de parler d'un mode de nature purement diffusive (phason) ou purement propagative (phonon). Les phonons sont des modes « rapides » en comparaison des phasons. Il en résulte qu'un champ de phasons sera suivi d'un champ de phonons (analogie approximation adiabatique entre les phonons et les électrons). On s'attend donc à ce que le comportement des phonons acoustiques soit modifié (voir section 3.1.2).

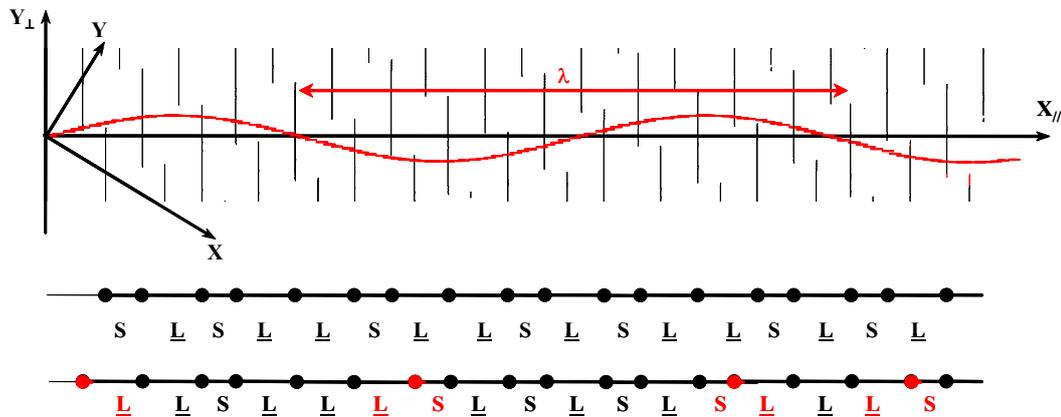


Fig. 2.1.2. Mode de phason vu comme une ondulation de l'espace de coupe  $X_{//}$  le long de l'espace perpendiculaire  $Y_{\perp}$ .

<sup>3</sup> Le mode de phason aurait l'allure d'une onde exponentiellement amortie dans le temps. Pour  $q \rightarrow 0$   $\tau \rightarrow \infty$ , l'onde met un temps infiniment long pour relaxer. Dans la limite des grandes longueurs d'onde, le concept d'onde de phason reste correct où schématiquement on se représente le mode de phason comme une ondulation sinusoïdale de l'espace de coupe. La périodicité spatiale de l'onde est caractérisée par le vecteur  $\mathbf{q}$  et son amplitude vectorielle est étendue dans l'espace perpendiculaire (« undulating cut approximation »).

<b>Axe 2x : <math>\mathbf{q} // (1, 0, 0)</math></b>	<b>Axe 5 : <math>\mathbf{q} // (1, \tau, 0)</math></b>
$K_{\perp,1} = [K1 - (1/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,1} // (1, 0, 0)$	$K_{\perp,1} = [K1 + (2/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,1} // (1, \tau, 0)$
$K_{\perp,2} = [K1 + (\tau - 1/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,2} // (0, 1, 0)$	$K_{\perp,2} = [K1 - (4/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,2} // (-\tau, 1, 0)$
$K_{\perp,3} = [K1 - (1/\tau + 1/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,3} // (0, 0, 1)$	$K_{\perp,3} = [K1 + (2/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,3} // (0, 0, 1)$
<b>Axe 2y : <math>\mathbf{q} // (0, 1, 0)</math></b>	<b>Orthogonal à l'axe 5 : <math>\mathbf{q} // (\tau, -1, 0)</math></b>
$K_{\perp,1} = [K1 - (1/\tau + 1/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,1} // (1, 0, 0)$	$K_{\perp,1} = [K1 + (\tau - 1/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,1} // (-1/2, 1, 0)$
$K_{\perp,2} = [K1 - (1/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,2} // (0, 1, 0)$	$K_{\perp,2} = [K1 - (1/\tau + 1/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,2} // (1, 1/2, 0)$
$K_{\perp,3} = [K1 + (\tau - 1/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,3} // (0, 0, 1)$	$K_{\perp,3} = [K1 - (1/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,3} // (0, 0, 1)$
<b>Axe 2z : <math>\mathbf{q} // (0, 0, 1)</math></b>	<b>Axe 3 : <math>\mathbf{q} // (\tau^2, 1, 0)</math></b>
$K_{\perp,1} = [K1 + (\tau - 1/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,1} // (1, 0, 0)$	$K_{\perp,1} = [K1 + (4/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,1} // (1, \tau^2, 0)$
$K_{\perp,2} = [K1 - (1/\tau + 1/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,2} // (0, 1, 0)$	$K_{\perp,2} = [K1 - (2/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,2} // (-\tau^2, 1, 0)$
$K_{\perp,3} = [K1 - (1/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,3} // (0, 0, 1)$	$K_{\perp,3} = [K1 - (2/3) K2] q^2 \Rightarrow \mathbf{e}_{\perp,3} // (0, 0, 1)$

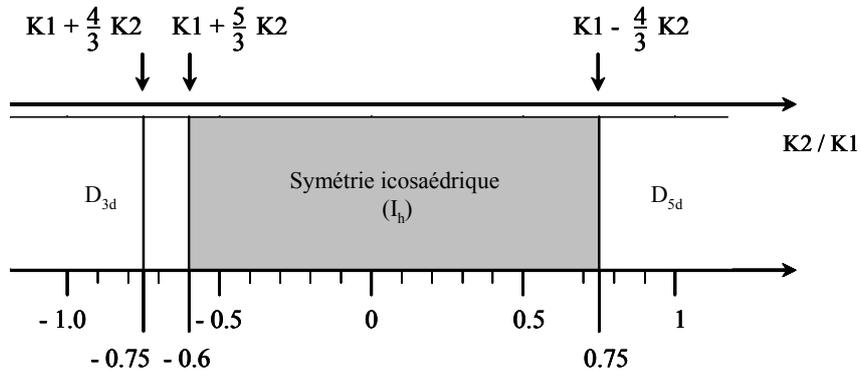
**Tab. 2.1.1.** Vecteurs propres et valeurs propres de la matrice  $C_{\perp, \perp}(\mathbf{q})$  pour les directions de haute symétrie et la direction  $(-\tau, 1, 0)$ . D'après Rochal (Rochal 2001 [42]) et d'après annexe A.2.1.3 pour la direction  $\mathbf{q} // (\tau, -1, 0)$ .

## 2.1.5. Elasticité : Instabilités Thermodynamiques et Instabilités Hydrodynamiques

Pour déterminer le lieu d'une instabilité thermodynamique, le quasicristal est soumis à une déformation élastique : ici une déformation de phason. Il s'agit ensuite de déterminer les conditions sur les constantes élastiques généralisées qui permettent de maintenir le quasicristal comme l'état stable ou état du minimum d'énergie libre vis à vis d'une phase de symétrie plus basse. Une déformation uniforme induit une transition structurale. Les phases vers lesquelles une transition est possible sont des structures aperiodes avec la symétrie ponctuelle des groupes  $D_{5d}$ ,  $D_{3d}$  ou bien  $T_h$  suivant la déformation élastique appliquée (Biham 1988 [43], Ishii 1989 [44]). Les symétries  $D_{5d}$  et  $D_{3d}$  seront, par exemple, la conséquence d'une déformation opérant le long d'un axe 5 et de l'un des 3 axes 3 de l'icosaèdre, respectivement. La symétrie cubique  $T_h$  requiert par contre une déformation simultanée suivant 3 axes 2. En incluant des termes d'ordre supérieur, à l'ordre 3, termes de lock – in, dans l'expansion de l'énergie libre, des distorsions sont possibles vers des phases qui sont commensurables dans une ou plusieurs directions. Les symétries sont alors les symétries décagonale  $D_{10h}$ , hexagonale  $D_{6h}$  et cubique centrée  $T_h$ . Les inégalités suivantes sont les conditions sur les constantes élastiques pour lesquelles le quasicristal est l'état stable thermodynamiquement (Widom 1991 [45]) :

$$\left(\lambda + \frac{2}{3} \times \mu\right) > 0, \left(K1 + \frac{5}{3} \times K2\right) > 0, \left(K1 - \frac{4}{3} \times K2\right) > 3 \times \frac{K3^2}{\mu} \quad (2.1.25)$$

Pour une constante de couplage  $K3$  négligeable, la 2<sup>ème</sup> et la 3<sup>ème</sup> inégalités définissent l'intervalle  $[-0.60, +0.75]$  pour les valeurs possibles du rapport  $K2/K1$  des constantes de phason.



**Fig. 2.1.3.** Instabilités thermodynamiques et hydrodynamiques pour le quasicristal de symétrie icosaédrique. En l'absence de couplage entre les phasons et les phonons ( $K_3 = 0$ ), le rapport des constantes élastiques définit un domaine d'existence pour la phase quasicristalline stable. Les transitions possibles sont  $I_h \rightarrow D_{3d}$  et  $I_h \rightarrow D_{5d}$  (voir texte).

Une instabilité hydrodynamique considère les conséquences sur le facteur de structure de l'existence de fluctuations spatiales pré-transitionnelles du champ de déformations  $\mathbf{w}$  (**Widom 1991** [45], **Ishii 1992** [46]). Les fluctuations caractéristiques seront celles amorcées par le changement de comportement d'un mode hydrodynamique. En particulier, le temps de relaxation d'un mode de phason « mou » est anormalement grand ( $\tau \rightarrow \infty$ ) et le coefficient de diffusion associé anormalement petit ( $D \rightarrow 0$ ). Les temps de relaxation extrêmes correspondent aux phasons dont le vecteur d'onde est colinéaire avec l'un des 3 axes de haute symétrie (2-, 3- ou 5-). Sur les 9 temps de relaxation extremum ainsi sélectionnés, il s'agit ensuite de considérer les valeurs possibles pour  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  qui favorisent l'existence d'un mode mou dans une direction plutôt que dans une autre. En l'absence de couplage entre les phonons et les phasons ( $K_3 = 0$ ), les instabilités hydrodynamiques définissent un intervalle  $[-0.75, 0.75]$  moins restrictif pour les valeurs du rapport  $K_2/K_1$ . Pour  $K_2/K_1 \rightarrow +0.75$ , le mode de phason le plus lent est suivant une direction 5 et suivant une direction 3 pour  $K_2/K_1 \rightarrow -0.75$ . Pour une valeur non nulle de  $K_3$ , il est possible de déterminer des inégalités entre les différentes constantes permettant un domaine d'existence du mode de phason mou suivant un axe 2. Un mode pour lequel le coefficient de diffusion  $D$  s'annule conduit à l'émergence d'une déformation de phason uniforme et à une instabilité structurale.

### 2.1.6. Conséquences des modes de phason sur le diagramme de diffraction

A une température donnée, le système à l'équilibre comporte une distribution de modes de phonons. Si on considère une distribution classique de type Boltzmann, ces modes conduisent à une modification du diagramme de diffraction vis à vis d'une phase idéale où les atomes sont immobiles. Ils conduisent d'une part à une atténuation de l'intensité des pics de Bragg par un facteur dit facteur de Debye-Waller et d'autre part à de la diffusion diffuse dite diffusion diffuse thermique (TDS) au pied des pics de Bragg dans l'espace réciproque. L'ordre à longue portée est conservé. Considérant une expérience en diffusion élastique des neutrons ou des rayons X, soit  $\mathbf{Q}_{//}$  la position d'un pic de Bragg dans l'espace réciproque et soit  $\mathbf{q}$  la distance à ce pic, l'intensité au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{//} + \mathbf{q}$  peut être décomposée au premier ordre en 2 termes : un premier,  $I_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q})$ , qui correspond à l'intensité de Bragg et un deuxième,  $I_{\text{TDS}}(\mathbf{Q})$ , qui correspond à l'intensité diffuse:

$$I(\mathbf{Q}) = I_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q}) + I_{\text{TDS}}(\mathbf{Q}) \quad (2.1.26)$$

avec :

$$I_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q}) = I_{\text{Bragg, idéal}}(\mathbf{Q}) \times \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_{//}) \times \exp(-2W_{\text{TDS}}(\mathbf{Q}_{//})) \quad (2.1.27)$$

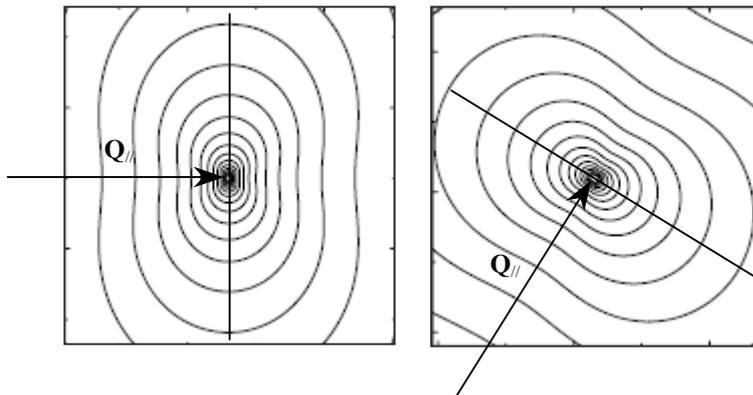
et :

$$I_{\text{TDS}}(\mathbf{Q}) = k_B \times T \times I_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q}_{//}) \times {}^t\mathbf{Q}_{//} \times \left[ \mathbf{C}_{//,//}(\mathbf{q}) \right]^{-1} \times \mathbf{Q}_{//} \quad (2.1.28)$$

où le pic de Bragg reste un pic delta non élargi.  $T$  est la température,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  ${}^t\mathbf{Q}_{//}$  est la matrice transposée de la matrice  $\mathbf{Q}_{//}$ .  $W_{\text{TDS}}(\mathbf{Q}_{//})$  est le terme de Debye Waller proportionnel<sup>4</sup> au déplacement carré moyen des atomes  $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$ , déplacement auquel contribuent majoritairement les phonons acoustiques. La relation (2.1.28) nous indique en particulier que l'intensité diffuse associée au désordre de phonons est d'autant plus forte qu'elle est mesurée au voisinage de pics de Bragg forts et qu'elle augmente comme  $Q_{//}^2$ . Egalement, chacun des coefficients de la matrice  $\mathbf{C}_{//,//}(\mathbf{q})$  étant proportionnel à  $q^2$ , les ailes du diffus suivent une loi en  $1/q^2$  autour des pics de Bragg. Comme nous l'avons vu précédemment, les vecteurs propres de la matrice  $\mathbf{C}_{//,//}(\mathbf{q})$  ont une relation vectorielle simple à  $\mathbf{q}$  : ils lui sont ou bien colinéaires (cas du mode longitudinal acoustique) ou bien orthogonaux (cas des modes acoustiques transverses). Il est possible de réécrire la relation (2.1.28) en faisant apparaître le produit scalaire  $(\mathbf{e}_q \cdot \mathbf{Q}_{//})$  (voir annexe A.2.1.2) où nous avons :

$$I_{\text{TDS}}(\mathbf{Q}_{//} + \mathbf{q}) = k_B \times T \times I_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q}_{//}) \times \sum_{i=1,2,3} \frac{(\mathbf{e}_{q,i} \cdot \mathbf{Q}_{//})^2}{\alpha_i(\mathbf{q})} \quad (2.1.29)$$

où l'indice  $i$  désigne l'un des trois phonons et où  $\alpha_{q,i}$  est la valeur propre associée au vecteur de polarisation  $\mathbf{e}_{q,i}$ . Le produit scalaire  $(\mathbf{e}_{q,i} \cdot \mathbf{Q}_{//})$  joue le rôle d'une règle de sélection. Parmi les trois modes qui participent à l'intensité diffuse, il permet de n'en sélectionner qu'un pour des directions particulières de  $\mathbf{q}$  vis à vis de  $\mathbf{Q}_{//}$ . Par ailleurs, deux valeurs seules sont possibles pour les valeurs propres  $\alpha_{q,i}$  de  $\mathbf{C}_{//,//}(\mathbf{q})$  et ce quelle que soit la direction de  $\mathbf{q}$  (annexe A.2.1.1). Il en résulte que pour  $\mathbf{q} // \mathbf{Q}_{//}$ , seul le mode longitudinal contribue à l'intensité diffuse à raison du poids  $(1/v_{\text{LA}})^2$  alors que pour  $\mathbf{q} \perp \mathbf{Q}_{//}$ , seul le mode transverse polarisé le long de  $\mathbf{Q}_{//}$  contribue à raison du poids  $(1/v_{\text{TA}})^2$ . Ceci conduit à la forme très particulière du TDS autour des pics de Bragg dans l'espace réciproque. Cette forme, commune à toutes les réflexions, est celle d'un ellipsoïde 3D allongé dans les directions transverses à  $\mathbf{Q}_{//}$  et aplati suivant  $\mathbf{Q}_{//}$  comme illustré **Fig. 2.1.4** autour d'une réflexion d'axe 2 et autour d'une réflexion d'axe 5.



**Fig. 2.1.4.** Les vibrations du réseau conduisent à de l'intensité diffuse appelée diffusion diffuse thermique autour des pics de Bragg dans l'espace réciproque. Ce signal diffus a la forme d'un ellipsoïde étendu dans la direction de  $\mathbf{q}$  transverse au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}_{//}$  comme illustré autour d'une réflexion d'axe 2,  $\mathbf{Q}_{//} // (1, 0, 0)$ , à gauche et autour d'une réflexion d'axe 5,  $\mathbf{Q}_{//} // (1, \tau, 0)$ , à droite.

<sup>4</sup>  $W_{\text{TDS}}(\mathbf{Q}_{//}) = \langle \mathbf{u}^2 \rangle \times \mathbf{Q}_{//}^2$  avec  $\langle \mathbf{u}^2 \rangle \sim \frac{q_{\text{max}} \times k_B \times T}{2 \times \pi^2 \times K}$  avec  $K \sim (\lambda + 2 \times \mu)$ .  $q_{\text{max}}$  est un vecteur d'onde de coupure  $\sim 2\pi/d$  avec  $d$  de l'ordre de grandeur de plusieurs distances inter-atomiques.

Les modes de phason, de la même façon que les phonons, conduisent, d'une part, à une atténuation de l'intensité des pics de Bragg par un facteur de type Debye-Waller associé aux phasons et d'autre part à de l'intensité diffuse (PDS, Phason Diffuse Scattering) au pied des pics de Bragg (**Jaric 1988** [47]). L'intensité au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{//} + \mathbf{q}$  se décompose comme précédemment avec, néanmoins, un terme d'intensité diffuse supplémentaire :

$$I(\mathbf{Q}) = I_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q}) + I_{\text{TDS}}(\mathbf{Q}) + I_{\text{PDS}}(\mathbf{Q}) \quad (2.1.30)$$

L'intensité de Bragg est désormais doublement atténuée :

$$I_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q}) = I_{\text{Bragg, idéal}}(\mathbf{Q}) \times \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_{//}) \times \exp(-2 \times W_{\text{TDS}}(\mathbf{Q}_{//})) \times \exp(-2 \times W_{\text{PDS}}(\mathbf{Q}_{\perp})) \quad (2.1.31)$$

Dans l'hypothèse où  $K3 = 0$ , chacun des termes reliés au PDS est fonction de la seule matrice  $3 \times 3$   $C_{\perp, \perp}(\mathbf{q})$  :

$$I_{\text{PDS}}(\mathbf{Q}) = k_B \times T \times I_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q}_{//}) \times {}^t \mathbf{Q}_{\perp} \times [C_{\perp, \perp}(\mathbf{q})]^{-1} \times \mathbf{Q}_{\perp} \quad (2.1.32)$$

où le pic de Bragg reste un pic delta non élargi. Le terme de Debye -Waller  $W_{\text{PDS}}(\mathbf{Q}_{\perp})$  est rattaché<sup>5</sup>, de la même façon, au déplacement moyen carré  $\langle \mathbf{w}^2 \rangle$  qui représente ici le déplacement carré moyen des surfaces atomiques le long de l'espace perpendiculaire ou encore l'amplitude carrée moyenne des fluctuations de phason autour de l'espace de coupe où les fluctuations sont gaussiennes. En l'absence de modèle microscopique, il est difficile d'associer  $\langle \mathbf{w}^2 \rangle$  à une quantité connue dans l'espace physique<sup>6</sup>.

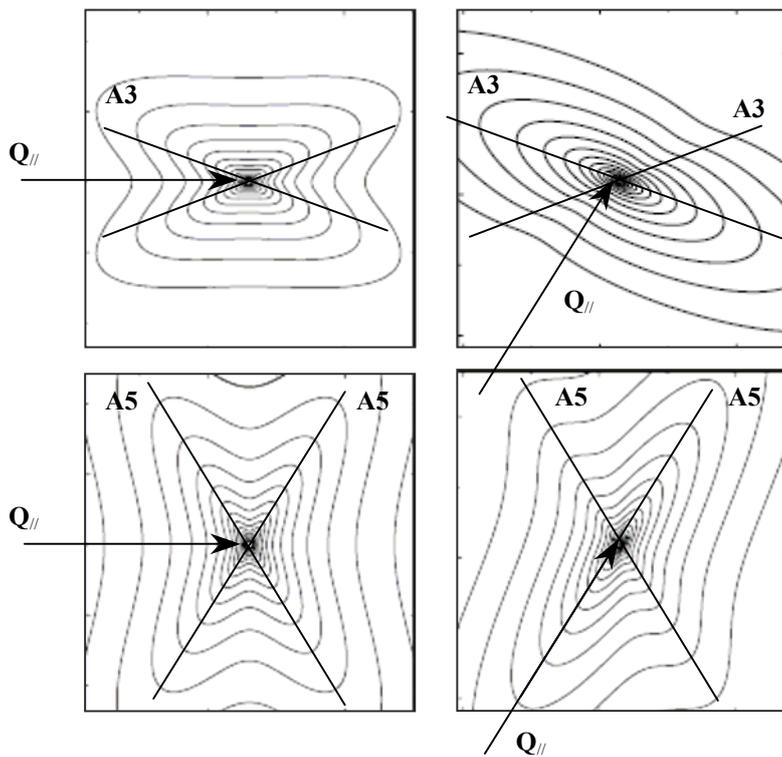
Ce qui distingue la réponse « phasons » de la réponse « phonons » est la dépendance en la coordonnée  $\mathbf{Q}_{\perp}$  conjuguée de  $\mathbf{Q}_{//}$  dans l'espace complémentaire plutôt qu'en la coordonnée  $\mathbf{Q}_{//}$ . L'intensité diffuse associée au désordre de phason est d'autant plus forte qu'elle est mesurée au voisinage de pics de Bragg forts et elle augmente comme  $\mathbf{Q}_{\perp}^2$ . Chacun des coefficients de la matrice  $C_{\perp, \perp}(\mathbf{q})$  étant du 2<sup>ème</sup> ordre en  $\mathbf{q}$ , les ailes du diffus de phason suivront également une loi en  $1/\mathbf{q}^2$  autour des pics de Bragg. Néanmoins, la distribution du diffus de phason est très anisotrope (voir **Fig. 2.1.5**). En effet, les trois valeurs propres de  $C_{\perp, \perp}(\mathbf{q})$  varient rapidement avec  $\mathbf{q}$ . Par ailleurs, les vecteurs propres  $\mathbf{e}_{\perp, \mathbf{q}}$  de  $C_{\perp, \perp}(\mathbf{q})$  n'ont pas une relation simple à  $\mathbf{q}$ . Comme pour les phonons, il est possible de faire apparaître une règle de sélection sous la forme d'un produit scalaire  $(\mathbf{e}_{\perp, \mathbf{q}} \cdot \mathbf{Q}_{\perp})$  dans la relation (2.1.32) où nous avons :

$$I_{\text{PDS}}(\mathbf{Q}_{//} + \mathbf{q}) = \sum_{i=1,2,3} I_{\perp, i}(\mathbf{q}) = k_B \times T \times I_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q}_{//}) \times \sum_{i=1,2,3} \frac{(\mathbf{e}_{\perp, \mathbf{q}, i} \cdot \mathbf{Q}_{\perp})^2}{K_{\perp, i}(\mathbf{q})} \quad (2.1.33)$$

Parmi les trois modes de phason qui participent normalement à l'intensité diffuse, en raison de cette règle de sélection, pour des directions particulières de  $\mathbf{q}$ , un seul mode contribuera à l'intensité diffuse. L'expression de  $I_{\text{PDS}}$  a été dérivée récemment par Rochal (**Rochal 2001** [42]) dans le cas plus général où la constante  $K3$  est non nulle. Elle y est donnée en fonction des valeurs propres de la matrice hydrodynamique et ce pour les seules directions de haute symétrie. Les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice  $C_{\perp, \perp}(\mathbf{q})$  sont donnés **Tab. 2.1.1** pour des directions de  $\mathbf{q}$  particulières.

<sup>5</sup>  $W_{\text{PDS}}(\mathbf{Q}_{//}) = \langle \mathbf{w}^2 \rangle \times \mathbf{Q}_{\perp}^2$  où  $\langle \mathbf{w}^2 \rangle$  a une expression similaire à  $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$  à ceci près que  $K \sim K1$  (voir note de bas de page précédente).

<sup>6</sup> Dans une description du quasicristal du type « pavage aléatoire » (voir section 2.1.7),  $\langle \mathbf{w}^2 \rangle$  grand (mais borné), s'il ne modifie pas substantiellement le nombre moyen de sauts atomiques, sélectionne un nombre plus grand de configurations différentes. La conséquence en est un désordre chimique et d'occupation étendu à plus de sites atomiques.



**Fig. 2.1.5.** Les modes de phason conduisent à de l'intensité diffuse au pied des pics de Bragg dans l'espace réciproque. La distribution de l'intensité diffuse présente une anisotropie très caractéristique. Près d'une instabilité hydrodynamique, l'intensité diffuse est allongée suivant la direction de  $\mathbf{q}$  parallèle au vecteur d'onde du mode mou de phason *i.e.* suivant un axe 3 pour  $K2/K1 = -0.6$  (en haut) et suivant un axe 5 pour  $K2/K1 = +0.6$  (en bas) où nous montrons la distribution du signal autour d'une réflexion d'axe 2,  $\mathbf{Q}_{//} // (0, 1, 0)$ , à gauche et autour d'une réflexion d'axe 5,  $\mathbf{Q}_{//} // (1, \tau, 0)$ , à droite.

Au voisinage d'une instabilité hydrodynamique (section 2.1.5), un mode de phason devient anormalement lent vis à vis des deux autres. Cette augmentation du temps de relaxation d'un mode de phason va coïncider dans l'espace réciproque avec une augmentation de la diffusion diffuse suivant la direction pointée par le vecteur d'onde du mode (**Widom 1991** [45], **Ishii 1992** [46]). Une élongation du diffus suivant les axes 3 (axes 5) traduira ainsi l'existence d'un mode mou suivant un axe 3 associé au changement de symétrie  $I_h \rightarrow D_{3d}$  ( $I_h \rightarrow D_{5d}$ ) et donnera une indication quant à la valeur du rapport  $K2/K1$ .

Nous avons discuté ici la conséquence sur le diagramme de diffraction des seuls modes de phason. A noter : une déformation de phason uniforme amène à un changement de symétrie vers des phases de symétrie moindre ce qui amène à une modification de la position des pics de Bragg dans l'espace réciproque. Une distribution de déformations de phason conduit, quant à elle, à un élargissement des pics de Bragg proportionnellement à  $\mathbf{Q}_{\perp}$ .

### 2.1.7. Comportement en température et aspects microscopiques; Scénario du pavage aléatoire vs Scénario du quasicristal idéal

Le concept de phason est primordial pour ce qui est de discuter de la stabilité du quasicristal. Pourquoi l'ordre quasicristallin serait-il favorisé vis à vis d'un ordre cristallin ? La théorie élastique permet de déterminer les degrés de liberté de la phase quasicristalline considérée et d'en donner le tenseur élastique en tenant compte de toutes ses symétries. Cette théorie ne permet cependant pas de prédire le comportement en température du quasicristal. Elle donne le paramètre d'ordre qui est la déformation de phason (ou encore le gradient de la coordonnée de phason). Ce paramètre d'ordre est nul, en moyenne, dans le cas du quasicristal alors qu'il a une valeur finie dans le cas du cristal (approximant). Si l'hypothèse est faite que l'état quasicristallin n'est stable que dans une plage en température bien déterminée, pour une certaine température de transition, le quasicristal va, ou bien, basculer dans un état cristallin, ou bien, devenir métastable. Deux modèles ont été proposés pour discuter de la stabilité en température du quasicristal. Dans ces deux modèles, le quasicristal est assimilé à un assemblage quasipériodique 3D de tuiles.

Le premier modèle, dit scénario énergétique ou encore, *scénario du quasicristal idéal*, suppose qu'à température nulle, l'état fondamental est une phase quasicristalline idéale, parfaitement ordonnée, et sans défaut de phason (hypothèse 1). Dans ce modèle, la quasipériodicité est imposée / forcée par l'existence de règles de connexion locales très strictes, les « vertex rules » entre les tuiles (hypothèse 2) (**Onoda 1988** [48]). Les fluctuations de phason sont activées thermiquement et conduisent, à l'échelle microscopique, à des modifications de l'organisation des tuiles. De tels réarrangements locaux ont un coût énergétique puisqu'ils vont à l'encontre des règles de connexion qui sont « la » force de rappel vers l'état quasicristallin idéal. A température finie, le quasicristal est un quasicristal imparfait comportant des défauts structuraux (défauts de pavage). Sur toute la plage en température, l'ordre à longue portée est néanmoins conservé. Ce modèle (**Dotera 1994** [49]) prédit une transition de type ordre (sans défaut de phason) – désordre (avec défauts de phason). L'état basse température est un état « locked », « hors hydrodynamique », pour lequel l'énergie libre de phason est non analytique (**Lubensky 1988** [38]) (hypothèse 3):

$$F_w \propto \left| \nabla \vec{w} \right| \quad T < T_c$$

La théorie de l'élasticité ici ne peut s'appliquer. L'état haute température est un état « unlocked » où les fluctuations de phason sont activées. Au dessus de  $T_c$ , le terme entropique, gouverné par l'activation des fluctuations, prévaut sur le terme énergétique, gouverné par le coût de violation d'une règle de connexion, et nous nous retrouvons alors dans un régime de type entropique où les fluctuations de phason sont hydrodynamiques. En ce qui concerne le diagramme de diffraction, ce modèle prédit que lorsque la température est abaissée, la diffusion diffuse associée au désordre de phason décroît, le nombre de défauts diminuant, jusqu'à disparaître totalement à température nulle. Le facteur de Debye-Waller correspondant décroît également quand  $T$  diminue. Ce comportement est celui observé classiquement pour la diffusion diffuse thermique et pour le facteur de Debye-Waller associé aux phonons.

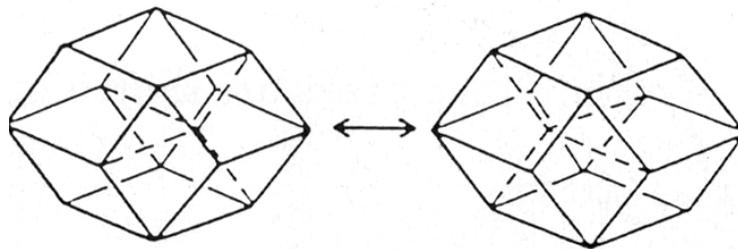
Le deuxième modèle, dit *scénario du pavage aléatoire* ou encore, scénario du quasicristal stabilisé par entropie, (**Shaw 1991** [50], **Strandburg 1991** [51], **Henley 1991** [52]) suppose, quant à lui, que le quasicristal n'est stable qu'à haute température. A basse température, l'état fondamental ou phase à l'équilibre est une phase cristalline. L'énergie libre de phason  $y$  est purement entropique (hypothèse 1) et elle est quadratique en la composante de la déformation de phason (hypothèse 2) :

$$F_w \propto (\nabla \vec{w})^2 \quad T > T_f$$

La théorie de l'élasticité s'applique quelle que soit  $T$ . Les fluctuations de phason  $y$  sont intrinsèques à l'état quasicristallin et se comprennent comme des fluctuations du champ continu  $\vec{w}$ , ce champ ayant sa propre distribution de probabilité autour d'une valeur moyenne nulle. Ce modèle se transporte très aisément dans l'espace de dimension supérieure, les fluctuations ayant lieu au voisinage de l'espace de coupe. L'espace de coupe en raison des fluctuations  $y$  prend un aspect de type « random staircase ». Dans l'état quasicristallin, la pente moyenne de l'espace de coupe est irrationnelle vis à vis de l'espace de dimension supérieure ( $\langle \vec{w} \rangle = 0$ ). La phase haute température est l'état le plus symétrique avec une entropie de configuration maximum. Les fluctuations du champ de phasons sont fortement activées mais elles  $y$  sont gaussiennes et bornées. La phase basse température est une phase verrouillée dans un état à déformation de phason uniforme non nulle,  $\langle \vec{w} \rangle \neq 0$ , où les fluctuations dans l'espace perpendiculaire sont supprimées. De l'état haute température à l'état basse température, il est une température de transformation  $T_f$  pour laquelle il se produit une instabilité et pour laquelle l'amplitude des fluctuations de phason, devenue très grande, tend à modifier la pente de l'espace de coupe c'est-à-dire la valeur moyenne du champ de phason. Du point de vue du diagramme de diffraction, ce modèle prédit que l'intensité des pics de Bragg augmente, que le facteur de Debye-Waller associé aux phasons s'atténue et que la diffusion

diffuse de phason diminue lorsque la température augmente. Ce comportement en température pour le facteur de Debye-Waller associé aux phasons va à l'encontre de celui observé pour le facteur de Debye-Waller associé aux phonons. Au voisinage de l'instabilité, la diffusion diffuse de phason tend à diverger. Ce scénario envisage également la possibilité que les fluctuations de phason soient gelées cinétiquement à basse température, la phase restant alors dans un état quasicristallin « hors équilibre ».

Ces deux modèles, pour être mis en œuvre, requièrent une description microscopique de la structure quasicristalline mais également une description microscopique des modes de phason. Ces deux modèles utilisent un même imaginaire. Le quasicristal est vu comme un réseau quasipériodique, un assemblage 3-D de  $n$  types de tuiles ( $n \geq 2$ ), les cellules unités. Ces tuiles sont rhomboédriques, oblate et prolata, si la structure peut-être décrite comme un pavage de Penrose 3D. Ce réseau est décoré ensuite par des amas atomiques de grande taille représentatifs de la structure. La longueur des côtés d'une tuile est de l'ordre des distances entre amas. La décoration atomique et chimique de ce réseau n'est cependant pas primordiale aux deux modèles, l'hypothèse étant faite que les contraintes et les corrélations se discutent essentiellement au niveau de la géométrie du pavage. Dans le cas du scénario entropique, en particulier, la statistique du pavage contiendrait toute la statistique des configurations atomiques possibles (**Henley 2000** [53]). Dans le cas de la chaîne de Fibonacci, une distorsion locale de l'espace de coupe génère des permutations LS  $\rightarrow$  SL dans la séquence quasipériodique des segments longs et des segments courts (**Fig. 2.1.3**). Dans le cas 3D, le défaut de phason est associé à un saut de tuiles. Pour le pavage de Penrose, un saut de tuile a lieu entre deux sites atomiques possibles à l'intérieur d'un dodécaèdre formé de plusieurs tuiles rhomboédriques. Ces deux sites sont reliés par une symétrie miroir le long d'un plan 2 comme illustré **Fig. 2.1.6**. A chaque nouveau saut de tuile correspond une nouvelle configuration du pavage. Dans le modèle du pavage aléatoire, toutes ces configurations sont équivalentes énergétiquement alors qu'elles ne le sont pas dans les cas du scénario énergétique pour lequel toute modification d'une configuration a un coût énergétique. Il est important de noter qu'aucun de ces 2 modèles n'apporte une image précise, au niveau microscopique, de comment il faut se représenter un mode de phason et de comment les atomes se comportent collectivement lorsqu'un tel mode est autorisé dans la structure. Parmi les indices : un important désordre d'occupation (certains sites ne sont occupés que partiellement) et l'existence de « split positions », sortes de double puits dont l'atome peut occuper les deux minima non préférentiellement (**Fig. 2.1.6**).



**Fig. 2.1.6.** Illustration d'un saut de tuiles à l'intérieur d'un dodécaèdre rhombique pour le pavage de Penrose 3D.

## 2.1.8. Mises en évidence expérimentales des modes de phason : Littérature

### Facteur de structure RX et Neutrons dans la phase i-Al-Pd-Mn

La phase i-Al-Pd-Mn est la phase quasicristalline pour laquelle à ce jour le plus de données expérimentales ont été collectées. C'est une structure face centrée dans l'espace 6D (symétrie F35m) avec un paramètre de maille  $a_{6D} = 6.451 \text{ \AA}$ . Des mesures en diffusion des neutrons ont permis de mettre en évidence la présence de diffusion diffuse aux pieds des pics de Bragg dans l'espace réciproque (**de Boissieu 1994a** [54], **1994b** [55]) mais également l'existence d'une dépendance exponentielle des intensités de Bragg en la coordonnée  $Q_{\perp}^2$  conformément à la relation (2.1.31)<sup>7</sup> où :

$$W_{PDS}(\mathbf{Q}_{\perp}) = \langle \mathbf{w}^2 \rangle \times Q_{\perp}^2 \quad (2.1.34)$$

avec une première estimation des fluctuations de la coordonnée de phason de l'ordre de  $\sqrt{\langle \mathbf{w}^2 \rangle} \sim 1.2 \text{ \AA}$ <sup>8</sup>. L'intensité du signal diffus<sup>9</sup> mesuré suit une dépendance en  $1/q^2$  où  $q$  est la distance au pic de Bragg. Cette intensité évolue linéairement avec la quantité  $I_{\text{Bragg}} \times Q_{\perp}^2$  pour des réflexions appartenant à un même axe de haute symétrie. Une anisotropie très caractéristique a également été mise en évidence. Une mise en œuvre numérique de la distribution de l'intensité diffuse à partir de la théorie de l'élasticité généralisée aux quasicristaux a permis de rendre compte de la distribution géométrique du signal diffus observé (**de Boissieu 1995** [57]). La figure 2.1.7 illustre cet accord. A partir de ce modèle et sur la base de mesures rayons X à l'échelle absolue, des constantes élastiques de phason ont été déterminées (**Létoublon 2001** [58]):

$$K2/(k_B \times T) = -0.052 \text{ atom}^{-1}, K1/(k_B \times T) = 0.01 \text{ atom}^{-1}, (K2/K1) = -0.52, K3 = 0$$

Ces études menées sur des échantillons ayant des qualités structurales très différentes (distribution de contraintes, passé thermique, précipités) ont montré que la quantité d'intensité diffuse mesurée n'en est en rien affectée. Ces résultats expérimentaux confortent la théorie de l'élasticité dans ses prédictions (section 2.1.6) et permettent de corréliser la diffusion diffuse observée aux modes de phason. Des études in situ ont par ailleurs été réalisées entre 200°C et 770°C (**Boudard 1996** [59]). Il est observé une diminution de l'intensité diffuse et une augmentation des intensités de Bragg de 600°C à 770°C. L'évolution en température du diffus de phason, réversible, a pu être associée à un adoucissement d'un facteur 1.3 de la seule constante de phason  $K2/(k_B \times T)$  donnant  $(K2/K1) = -0.4$  à 770°C. Ce comportement en température ( $I_{\text{PDS}} \downarrow, I_{\text{Bragg}} \uparrow, T \uparrow$ ) observé dans la phase i-Al-Pd-Mn est celui attendu dans le cas du scénario entropique (section 2.1.7). Il n'est pas observé de transition de phase vers un état de symétrie moindre<sup>10</sup>. Les fluctuations de phason sont comme

---

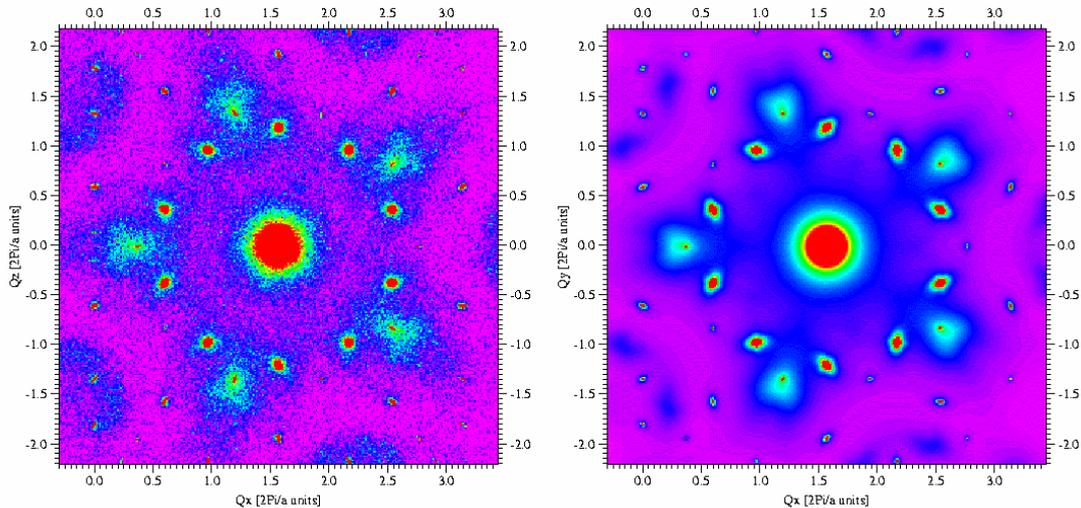
<sup>7</sup> Les intensités intégrées des pics de Bragg dans la phase i-Al-Pd-Mn sont mesurées en diffraction anormale des rayons X près du seuil du Palladium. Le facteur de structure mesuré se compare bien au facteur de structure calculé à partir du modèle sphérique (section 1.3) à la condition d'introduire un terme de Debye-Waller de type phason.

<sup>8</sup> Une détermination structurale récente de la phase i-Al-Pd-Mn a permis d'affiner  $\sqrt{\langle \mathbf{w}^2 \rangle}$  à  $1.2 \text{ \AA}$  (**Yamamoto 2005** [56]). Cette valeur est faible comparativement à la taille des surfaces atomiques les plus grandes  $\sim 10.2 \text{ \AA}$  mais néanmoins du même ordre de grandeur que les domaines d'occupation les plus petits. Il en résulte un fort désordre d'occupation et des distorsions pour les couches centrales des clusters de Mackay. Certains sites ne sont occupés que partiellement (taux d'occupation  $< 50 \%$ ) par le fait de distances inter-atomiques trop courtes.

<sup>9</sup> En diffusion élastique des neutrons (mesures Trois - axes), les phonons ne contribuent pas au signal élastique mesuré autour des pics de Bragg et ce pour des distances  $q > 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ . La diffusion diffuse thermique ne contribue donc pas au signal élastique mesuré contrairement à des mesures en diffusion des rayons X.

<sup>10</sup> Pour une composition chimique très voisine de celle du quasicristal, il a été identifié la phase  $F_{2M}$ -AlPdMn. Elle présente tous les pics de Bragg de la phase icosaédrique avec le long des axes 3 des pics de sur-structure supplémentaires. Cette phase est une phase quasicristalline modulée avec une modulation de période commensurable avec celle du réseau. Une transition de phase continue réversible a été observée entre la phase F2M basse température ( $T < 720^\circ\text{C}$ ) et la phase i- haute température (**de Boissieu 1998** [60]).

gelées cinétiquement en dessous de 600°C et activées thermiquement au dessus de 600°C. Elles sont interprétées comme des fluctuations pré - transitionnelles vers une phase de symétrie  $D_{3d}$  en raison d'une élongation caractéristique du diffus suivant les axes 3. Avec la température, les fluctuations thermiques  $\sqrt{\langle w^2 \rangle}$  sont notamment atténuées de quelques 0.35 Å entre 670°C et 770°C.



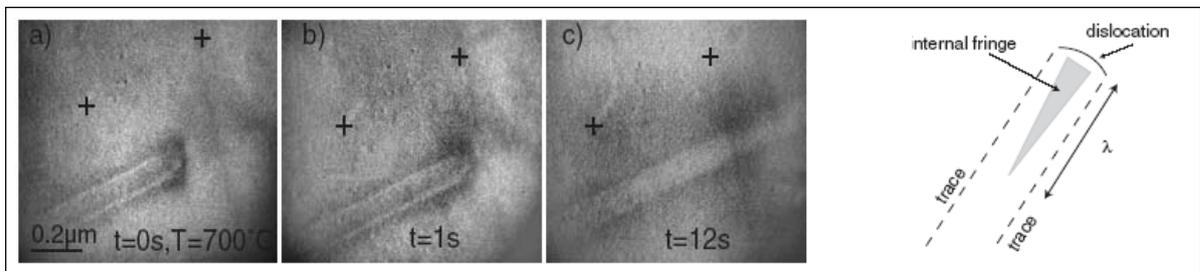
**Fig. 2.1.7.** Intensité diffuse dans le plan orthogonal à l'axe 5 (1,  $\tau$ , 0). La réflexion forte 18/29 est au centre de l'image (Francoual 2002 [61], de Boissieu 2005b [62]). Nous montrons, à gauche, l'intensité mesurée à température ambiante pour l'échantillon CZ15 i-Al-Pd-Mn sur le diffractomètre 4 cercles du LTPCM et, à droite, l'intensité diffuse simulée d'après le modèle de M. V. Jaric et D. R. Nelson (Jaric 1988 [47], de Boissieu 1995 [57]) où  $(K_2/K_1) = -0.53$  et  $K_3 = 0$ .

### Propriétés mécaniques de la phase i-Al-Pd-Mn

Les quasicristaux ont des propriétés mécaniques remarquables. Ils sont fragiles jusqu'à des températures très proches de la température de fusion et cette fragilité est extrême (clivage, fracture fragile). La transition fragile-ductile est quant à elle très abrupte. A haute température, la déformation plastique est corrélée à la présence d'une forte densité de dislocations. La plasticité observée est activée thermiquement et approche la superplasticité, aucun durcissement n'étant observé pour des contraintes appliquées très élevées. La mobilité des dislocations, les fluctuations de phase et la diffusion atomique ont très vite été désignées comme les paramètres clef de ce régime haute température (Bresson 1994 [63], Guyot 2003 [64]). Le concept de dislocation peut se généraliser au cas des quasicristaux en considérant la représentation structurale dans l'espace de dimension supérieure. Dans le cadre de la théorie de l'élasticité généralisée aux quasicristaux, chaque dislocation est entourée d'un champ de déformation de type « phonon » et d'un champ de déformation de type « phason ». Dans l'espace réciproque, cette distribution de déformations conduit, notamment, à des pics de Bragg élargis dont la largeur à mi-hauteur est linéaire en  $Q_{//}$  et en  $Q_{\perp}$ . Dans la phase i-Al-Pd-Mn, il a pu être observé en microscopie électronique en transmission des « murs de phason », défauts planaires, condensation de défauts points chimiques et structuraux, qui se matérialisent sur les images TEM sous la forme de franges brillantes et sombres, en forme de ruban, dans le sillage d'une dislocation coin (Caillard 2000 [65]) (voir Fig. 2.1.8). La mise en évidence de ces défauts, et en particulier leur étendue  $\lambda$ , dépend fortement de la vitesse de déplacement de la dislocation et de la température à laquelle est appliquée la contrainte ( $< 610^\circ\text{C}$ ). Le « mur de phason » est un objet instable ayant sa propre cinétique de reconstruction. Il est supputé que les fluctuations de phason, activées en température, conduisent à sa dissolution permettant de rendre parfaite la dislocation qu'il accompagne. Des observations TEM in situ entre 700 et 750° C

du mouvement des dislocations dans la phase i-Al-Pd-Mn ont permis très récemment de mettre en évidence cette cinétique de reconstruction (voir Fig. 2.1.8). A 700°C, un mur de phason disparaît totalement au bout de 12 s (Mompiau 2004 [66]). Il faut quelques 340 secondes à 650°C, l'énergie d'activation étant de 4 eV (Feuerbacher 2005 [67]). La longueur caractéristique associée à la dispersion dans le bulk de ces défauts structuraux est l'épaisseur de l'échantillon soit typiquement 100 nm pour des mesures TEM.

Par ailleurs, des mesures en spectroscopie mécanique ont mis en évidence deux types de processus relaxationnels à la suite de contraintes appliquées sur un échantillon i-Al-Pd-Mn (Damson 2000 [68]). Un premier processus ayant une énergie d'activation de 1eV est attribué à des réarrangements atomiques locaux « isolés » (lacunes ou sauts de phason). Le 2<sup>ème</sup> processus est attribué par les auteurs au mouvement des dislocations et à des mouvements collectifs d'atomes. Son énergie d'activation est de 4 eV. Le coefficient de diffusion associé à cette dynamique est de 2 à 3 ordres de grandeurs plus bas que le coefficient de diffusion associé à la diffusion atomique du manganèse dans la phase i-Al-Pd-Mn. Ces mesures ne permettent pas d'identifier clairement les origines microscopiques des pics observés sur les spectres mais seulement de faire des hypothèses aux vus des temps mis en évidence.



**Fig. 2.1.8.** Dissolution des “murs de phasons” observée à 700°C en microscopie électronique en transmission par Mompiau *et al* (Mompiau 2004 [66]).

### Diffusion atomique dans la phase i-Al-Pd-Mn

La dynamique associée aux phasons et la diffusion atomique<sup>11</sup>, lorsque celle-ci est assistée par des défauts (lacunes)<sup>12</sup>, font toutes deux intervenir à l'échelle microscopique des sauts d'atomes.

<sup>11</sup> Il est possible de définir plusieurs types de mécanismes de diffusion dans les solides, mécanismes qui diffèrent par la fréquence de saut, la distance de saut mais également par la taille des atomes mis en jeu dans le processus de saut et par la nature des défauts mis en jeu si le mécanisme est assisté par les défauts (Glicksman 2000 [69]). Les mécanismes de diffusion sont considérés comme des processus stochastiques de type marche aléatoire ne faisant intervenir aucune corrélation. Le déplacement moyen carré dans une structure 3D est par définition :  $\langle R^2 \rangle = \sqrt{6 \times D \times t} = n \times d^2$  avec D le coefficient de diffusion, n le nombre de sauts et d la distance de saut. Si des sauts successifs ne sont pas indépendants dans le temps, s'il y a « mémoire », cette approche n'est plus valide. En présence de corrélations, l'efficacité de la marche est réduite. La distance moyenne parcourue par un diffuseur est diminuée du facteur de corrélation f (marche de Markov):  $\langle R^2 \rangle = f \times n \times d^2$ . La dynamique associée aux modes de phason fait théoriquement intervenir des sauts d'atomes corrélés dans le temps et dans l'espace. Il est raisonnable de faire l'hypothèse que cette dynamique est lente comparativement à un mécanisme de diffusion atomique assisté par les lacunes (Lubensky 1988 [38]).

<sup>12</sup> La diffusion des atomes assistée par les lacunes procède par sauts élémentaires. Chaque saut peut être effectué vers les sites premiers voisins à condition que ces sites soient libres ( la distance de saut est de l'ordre des distances interatomiques). L'atome doit avoir une énergie suffisante pour migrer. La probabilité de saut est donc fonction de la concentration en lacunes, énergie de création d'une lacune, et de l'énergie thermique disponible ou énergie de migration de l'ordre de  $k_B.T$  (bain thermique associé aux phonons). Le coefficient de diffusion D est associé à un flux de matière directionnel, la loi de Fick étant elle-même définie vis à vis d'un gradient de concentration

Kalugin et Katz (**Kalugin 1993** [70]) ont proposé un mécanisme supplémentaire de diffusion atomique dans les quasicristaux. Ce mécanisme fait intervenir les modes de phason et en raison de la très faible énergie d'activation attribuée à un saut de phason, il dominerait à basse température sur les autres mécanismes de diffusion connus<sup>13</sup> et il se manifesterait par une augmentation du coefficient de diffusion à basse température. Les méthodes de diffusion de radiotraceurs ont été appliquées pour différentes espèces chimiques dans la phase i-Al-Pd-Mn (voir **Fig. 2.1.9**). A haute température, pour beaucoup de diffuseurs, la diffusion atomique ne diffère pas de celle observée dans l'aluminium pur ou dans d'autres alliages métalliques cristallins. Il existe deux grandes catégories de diffuseurs : les diffuseurs rapides et les diffuseurs lents, ces derniers incluant les métaux de transition (**Mehrer 2003** [71]). Le manganèse et le palladium appartiennent à la deuxième catégorie. La diffusion de l'élément <sup>54</sup>Mn étudiée entre 550°C et 850°C, est associée à une énergie d'activation de 1.9 eV avec des coefficients de diffusion  $D_{Mn}$  de  $7.0 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 550°C et de  $1.5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 650°C (**Zumkley 1996** [72]). Deux régimes sont observés pour l'élément <sup>103</sup>Pd. A haute température entre 450°C et 800°C, l'énergie d'activation est de 2.3 eV avec des coefficients de diffusion  $D_{Pd}$  de  $3.0 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 550°C et  $6.0 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 650°C. Au dessous de 450°C, l'énergie d'activation est différente et égale à 1.2 eV. Ce 2<sup>ème</sup> régime, pour lequel il n'est pas observé de déviation d'une loi en température de type Arrhenius, semble indiquer qu'un mécanisme différent opère à basse température. Les coefficients de diffusion associés, dans l'hypothèse où ce mécanisme dominerait à haute température, sont  $D_{Pd}$  :  $1.10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 550°C et  $1.10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 650°C (**Blüher 1998** [73]). Cette discontinuité vers 450°C dans le comportement en température du coefficient de diffusion n'a pas été observée pour des diffuseurs rapides tels que <sup>65</sup>Zn et <sup>114m</sup>In (**Galler 2000** [74]).

#### Diffusion quasi – élastique des neutrons dans la phase i-Al-Pd-Mn

Des mesures en diffusion quasi – élastique des neutrons dans la phase i-Al-Pd-Mn (**Coddens 2000** [75]) ont mis en évidence la présence de signaux quasi-élastiques dont les largeurs à mi-hauteur restent constantes en température: 200 et 400  $\mu\text{eV}$  à 430°C et 830°C et dont les intensités varient. Ce signal a été attribué à des sauts d'atomes assistés. Le temps de saut est très court  $\sim 1.10^{-12} \text{ s}$  et la distance de saut est estimée à  $\sim 3.8 \text{ \AA}$ .

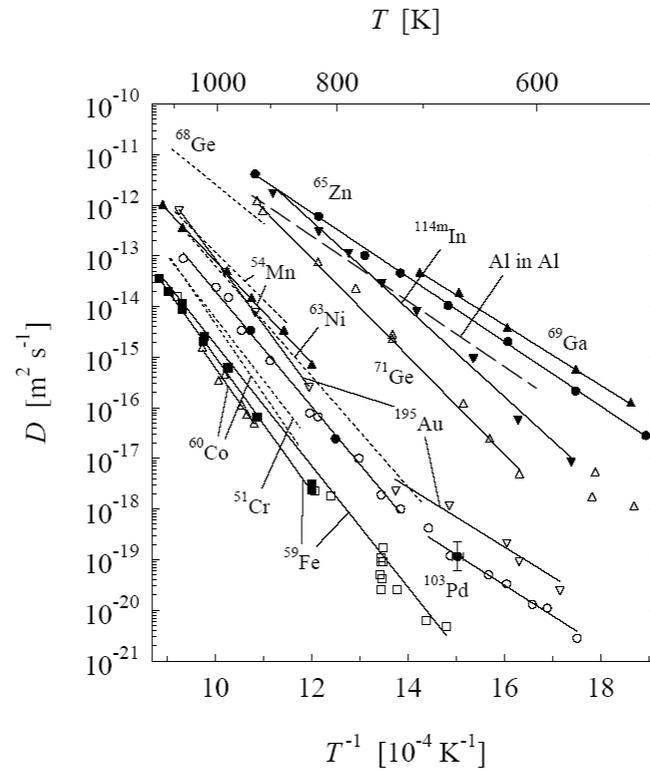
#### Observations spatiales de sauts de phason : phases décagonales

Il sera question ici très brièvement des phases décagonales d-Al-Ni-Co<sup>14</sup> et d-Al-Cu-Co, seules phases quasicristallines pour lesquelles ont été imagés, dans l'espace physique, des sauts de phason. Dans la phase d-Al-Cu-Co à 850°C, des images HRTEM ont permis de mettre en évidence dans le temps des réarrangements atomiques. Le temps écoulé entre deux configurations atomiques

<sup>13</sup> Dans ce modèle « microscopique », il est décrit l'ensemble des sites d'occupation possibles pour un atome à la suite d'une boucle d'amplitude suffisante opérée par l'espace de coupe  $E_{//}$  dans l'espace perpendiculaire  $E_{\perp}$ . Pour qu'il y ait diffusion et transport de matière sur de longues distances, il faut un nombre conséquent de sauts. Ceci n'est possible selon les auteurs que si l'amplitude du déplacement dans l'espace perpendiculaire est grande ce qui va à l'encontre d'une définition des modes de phason en termes de fluctuations bornées. Dans ce modèle, l'ensemble des sites d'occupation possibles, une fois déterminé, permet de mettre en place une séquence de sauts de site en site dont il est possible d'étudier la dynamique.

<sup>14</sup> Des études en technique de diffusion de radiotraceurs ont été faites dans la phase décagonale d-Al-Ni-Co sur une plage en température allant de 400°C à 1300°C. Elles n'ont pas permis de mettre en évidence un mécanisme de diffusion atomique autre que celui assisté par les lacunes. Les énergies d'activation sont de 2 eV pour <sup>63</sup>Ni et 2.5 eV pour <sup>57</sup>Co, tous deux diffuseurs lents (**Khoukaz 2001** [76]). Un changement dans le comportement en température est néanmoins observé pour la diffusion de l'élément Cobalt au-dessus de 820°C.

différentes va de 10 secondes à quelques minutes (Edagawa 2000 [77]). Par ailleurs, dans la phase d-Al-Ni-Co, à 830°C, des observations avec la technique « atomic-resolution annular dark-field-STEM » ont permis de mettre en évidence des anomalies en intensité ayant lieu en des sites bien particuliers au coeur d'un cluster de 20 Å de diamètre. Ces anomalies sont liées à un désordre d'occupation où l'atome d'aluminium peut occuper deux sites (Al- $\alpha$  et Al- $\beta$ ) séparés de seulement 1 Å et énergétiquement équivalents (Abe 2003 [78]).



**Fig. 2.1.9.** Diagramme de Arrhenius pour la diffusion atomique de différents éléments dans la phase i-Al-Pd-Mn (Mehrer 2003 [71]).

## 2.2. Etude en diffraction cohérente des rayons X de la dynamique en température des modes de phason dans la phase icosaoédrique i-Al-Pd-Mn

La théorie hydrodynamique appliquée aux phases quasicristallines de symétrie icosaoédrique prédit l'existence de nouveaux modes de grande longueur d'onde : les modes de phason (section 2.1.1). Ces modes conduisent à de la diffusion diffuse dans l'espace réciproque (section 2.1.6). Il est possible de différencier cette diffusion diffuse d'une diffusion diffuse thermique par l'anisotropie de sa distribution et par sa dépendance au vecteur conjugué  $\mathbf{Q}_\perp$ . Une première validation de la théorie de l'élasticité a été possible par la mise en évidence, au moyen de mesures en diffusion des rayons X et des neutrons, d'une diffusion diffuse de phason dans la phase i-Al-Pd-Mn (section 2.1.8), signal diffus dont le comportement en température est en accord avec un modèle de pavage aléatoire (section 2.1.7).

Etant donné ces résultats obtenus par le passé pour la phase i-Al-Pd-Mn, nous avons cherché à mettre en évidence l'existence d'une dynamique temporelle diffusive collective des modes de phason (section 2.1.4) dans cette phase. Pour cela, nous avons utilisé la diffraction cohérente des rayons X en rayonnement synchrotron. Dans les sections 2.2.1 et 2.2.2, nous présentons la technique et sa mise en œuvre sur la ligne ID20 à l'ESRF. Dans les sections 2.2.3 et 2.2.4, nous présentons et discutons les résultats obtenus.

### 2.2.1. Etude de dynamiques à l'équilibre en diffraction cohérente des rayons X; XIFS : X-ray Intensity Fluctuation Spectroscopy ou XPCS : X-ray Photon Correlation Spectroscopy

#### Formation des images en lumière cohérente

Lorsqu'un objet est éclairé par un faisceau de lumière cohérente, l'amplitude complexe totale  $\underline{\Psi}_s$  dans le plan image est la superposition des amplitudes complexes  $\underline{\Psi}_{s_j}$  des ondes diffusées par les centres diffuseurs  $\mathbf{OA}_j$  de l'objet. Chacune des ondes diffusées  $\underline{\Psi}_{s_j}$  est centrée sur l'image géométrique  $\mathbf{OB}_j$  du point objet conjugué  $\mathbf{OA}_j$  lui conférant le terme de phase  $\varphi_j = \mathbf{Q} \times \mathbf{R}_j$  où  $\mathbf{R}_j$  est la coordonnée position du centre diffuseur dans le plan objet (Pérez 1996 [79]) (voir Fig.2.1). L'intensité totale dans le plan image au point  $\mathbf{R}$  s'écrit comme le carré du module de  $\underline{\Psi}_s$  :

$$I_{s,\text{coh}}(\mathbf{R}) = \left| \sum_j \bar{\Psi}_{s_j}(\mathbf{R}) \right|^2 = \left| \sum_j \bar{\Psi}_{s_j}(\mathbf{R}, \mathbf{R}_j) \times \exp(-i \times 2\pi \times \mathbf{Q} \times \mathbf{R}_j) \right|^2 \quad (2.2.1)$$

En éclairage incohérent, l'intensité totale dans le plan image s'écrit comme la somme des carrés des modules des amplitudes complexes  $\underline{\Psi}_s$ . Soit :

$$I_s(\mathbf{R}) = \sum_j \left| \bar{\Psi}_{s_j}(\mathbf{R}) \right|^2 = \sum_j I_{s,j}(\mathbf{R}) \quad (2.2.2)$$

Ces deux intensités sont liées par la relation suivante :

$$I_{s,\text{coh}}(\mathbf{R}) = I_s(\mathbf{R}) \times \left\{ 1 + \frac{2}{N} \times \gamma \times \sum_{j=1}^N \sum_{i>j}^N \cos(\mathbf{Q} \times (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)) \right\} \quad (2.2.3)$$

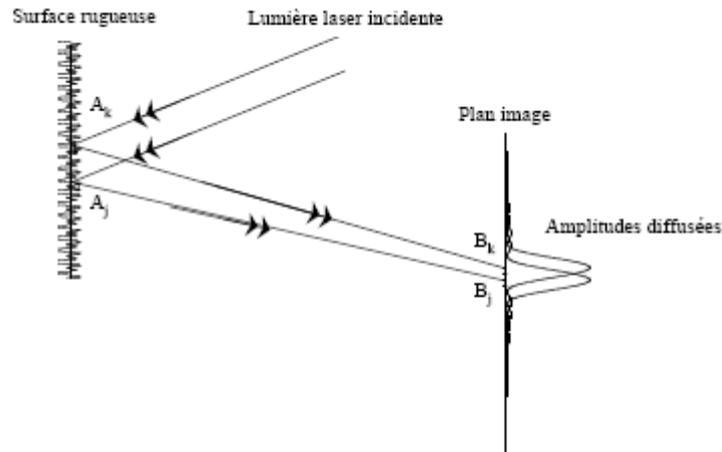
où  $N$  est le nombre de centres diffuseurs et où nous avons fait l'hypothèse que l'ensemble des amplitudes complexes diffusées ne diffèrent que par le terme de phase  $\varphi_j$ . Le coefficient  $\gamma$  est le facteur de visibilité des interférences (ou contraste). Le carré du facteur de visibilité est égal au degré de cohérence,  $\beta$ , du faisceau incident. Pour  $\beta = 0$  ( $\gamma = 0$ ), les expressions (2.2.2) et (2.2.3) sont égales et nous nous retrouvons en éclairage incohérent. Nous avons  $\beta = 1$  ( $\gamma = 1$ ) dans le cas d'un faisceau complètement cohérent et  $0 < \beta < 1$  dans le cas d'un faisceau partiellement cohérent. Le 2<sup>ème</sup> terme dans l'expression (2.2.3) est associé au déphasage entre les ondes diffusées et amène à l'observation d'interférences destructives et constructives sous la forme de petites taches lumineuses, les « speckles », dans le plan image. La taille des speckles dépend uniquement de la taille du diaphragme placé avant l'objet et de la distance objet – écran. Les speckles se

comprennent comme des variations en intensité autour de l'intensité moyenne  $I_s(\mathbf{R})$ , variations positives et négatives dont l'amplitude dépend du contraste  $\beta$ . En éclairage incohérent, ces speckles ne sont pas visibles, l'information sur la phase étant « brouillée » ( $\gamma = 0$ ).

Dans le cas où les centres diffuseurs sont en mouvement, les coordonnées  $\mathbf{R}_j$  sont fonction du temps  $\mathbf{R}_j(t)$ , et la distribution des speckles change. Il est possible d'écrire :

$$\langle I_{s,coh}(\mathbf{R}, t) \rangle_t = I_s(\mathbf{R}) \quad (2.2.4)$$

où  $\langle \rangle_t$  est une moyenne sur le temps. En l'absence de dynamique, nous avons des speckles statiques et l'expression (2.2.4) est incorrecte.



**Fig. 2.2.1.** Une surface rugueuse est éclairée par un faisceau de lumière parallèle monochromatique. Les amplitudes diffusées par les centres diffuseurs  $A_j, A_k, \dots$  sont centrées sur les centres géométriques  $B_j, B_k, \dots$  dans le plan image. L'intensité au point  $R$  dans le plan image est le carré de la somme des amplitudes diffusées.

### Etude de processus dynamiques

En éclairage cohérent, la figure de diffraction est parsemée de tavelures qui signent l'existence d'une distribution de diffuseurs à l'intérieur / à la surface de l'objet illuminé. La distribution statistique des speckles à l'instant  $t$  est une photographie de la configuration spécifique à l'instant  $t$  des diffuseurs. Une mise en mouvement de ces centres diffuseurs conduit à une variation temporelle de la distribution des speckles. La raison en est le terme de déphasage dans l'expression (2.2.3) qui lie le speckle à la position instantanée des centres diffuseurs. Une étude dans le temps de la distribution statistique des speckles permet de remonter à l'information sur la dynamique du système. Il s'agit de comparer cette distribution à l'instant  $t'$  et à un instant  $t' + t$  où  $t$  couvre une plage temporelle suffisamment grande pour que cette dynamique soit observable. Les speckles sont des fluctuations de l'intensité. Soit  $\mathbf{k}_i$  le vecteur d'onde des RX incidents,  $\mathbf{k}_F$  le vecteur d'onde des rayons X diffusés, la quantité statistique mesurée pour une position donnée du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q} = (\mathbf{k}_F - \mathbf{k}_i)$  est  $F_{corr}^{(2)}(\mathbf{Q}, t)$  dite fonction d'auto-corrélation en temps de l'intensité, fonction normalisée définie comme (Berne 1976 [80], Sutton 2001 [81]) :

$$F_{corr}^{(2)}(\mathbf{Q}, t) = \frac{\langle I(\mathbf{Q}, t') \times I(\mathbf{Q}, t'+t) \rangle_{t'}}{\langle I(\mathbf{Q}, t') \rangle_{t'}^2} \quad (2.2.5)$$

où  $\langle \rangle_{t'}$  exprime une moyenne sur le temps  $t'$ .

La fonction  $F_{corr}^{(2)}(\mathbf{Q}, t)$  peut être mise sous la forme :

$$F_{corr}^{(2)}(\mathbf{Q}, t) = 1 + g^{(2)}(\mathbf{Q}, t) \quad (2.2.6)$$

où  $g^{(2)}(\mathbf{Q}, t)$  est une fonction qui porte la dépendance en temps des fluctuations de l'intensité :

$$g^{(2)}(\mathbf{Q}, t) = \frac{\langle \delta I(\mathbf{Q}, t') \times \delta I(\mathbf{Q}, t'+t) \rangle_{t'}}{\langle I(\mathbf{Q}, t') \rangle_{t'}^2} \quad (2.2.7)$$

Les fluctuations ici considérées ne sont pas des fluctuations statistiques mais des fluctuations de l'intensité dues à des effets d'interférence. En faisceau cohérent, ces fluctuations, dites « speckles », ont une amplitude comprise entre 0 et la valeur moyenne de l'intensité :  $\langle I \rangle$  (cf. relation (2.2.3)). Pour  $t \rightarrow 0$ ,  $|g^{(2)}(\mathbf{Q}, t)| \rightarrow 1$ .

La fonction d'auto-corrélation  $F_{\text{corr}}^{(2)}(\mathbf{Q}, t)$  peut être relié au processus dynamique qui a lieu dans l'échantillon. On définit  $F_{\text{corr}}^{(1)}(\mathbf{Q}, t)$ , la fonction d'auto-corrélation en temps de l'amplitude diffusée, fonction normalisée, comme :

$$F_{\text{corr}}^{(1)}(\mathbf{Q}, t) = \frac{\langle \psi^*(\mathbf{Q}, t') \times \psi(\mathbf{Q}, t'+t) \rangle_{t'}}{|\langle \psi(\mathbf{Q}, t') \rangle_{t'}|^2} \quad (2.2.8)$$

où  $\psi(\mathbf{Q}, t) = \rho(\mathbf{R}, t) \times \exp(-i \times \mathbf{Q} \times \mathbf{R})$  avec  $\rho(\mathbf{R}, t)$  la densité électronique en  $\mathbf{R}$  au temps  $t$  et où le symbole « \* » vaut pour l'opération « complexe conjugué ».

Il est intéressant de noter la relation suivante entre les deux fonctions de corrélations :

$$\langle I(\mathbf{Q}, t') \times I(\mathbf{Q}, t'+t) \rangle = \langle \psi^*(\mathbf{Q}, t') \times \psi(\mathbf{Q}, t') \times \psi^*(\mathbf{Q}, t'+t) \times \psi(\mathbf{Q}, t'+t) \rangle \quad (2.2.9)$$

$F_{\text{corr}}^{(1)}(\mathbf{Q}, t)$  peut être mise sous une forme similaire à (2.2.6) :

$$F_{\text{corr}}^{(1)}(\mathbf{Q}, t) = 1 + g^{(1)}(\mathbf{Q}, t) \quad (2.2.10)$$

où  $g^{(1)}(\mathbf{Q}, t)$  est une fonction complexe qui porte la dépendance en temps des fluctuations de l'amplitude diffusée:

$$g^{(1)}(\mathbf{Q}, t) = \frac{\langle \delta \psi^*(\mathbf{Q}, t') \times \delta \psi(\mathbf{Q}, t'+t) \rangle_{t'}}{|\langle \psi(\mathbf{Q}, t') \rangle_{t'}|^2} \quad (2.2.11)$$

Cette fonction est liée aux fluctuations de la densité de la façon suivante :

$$g^{(1)}(\mathbf{Q}, t) = \exp(-i\omega t) \times \iint \langle \delta \rho(\mathbf{R}_1, t') \times \delta \rho(\mathbf{R}_2, t'+t) \rangle_{t'} \times \exp(i \times \mathbf{Q} \times (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)) \times d\mathbf{R}_1 \times d\mathbf{R}_2 \quad (2.2.12)$$

Dans le cas d'une dynamique relaxationnelle, elle décroît exponentiellement :

$$|g^{(1)}(\mathbf{Q}, t)| = \exp(-t/\tau_c(\mathbf{Q})) \quad (2.2.13)$$

où  $\tau_c$  est un temps caractéristique dont la dépendance en  $\mathbf{Q}$  est caractéristique du processus dynamique à l'étude. Pour une dynamique diffusive de type brownienne où des molécules sont en suspension dans un fluide (Thurn-Albrecht 1996 [82], 2003 [83]), nous avons  $(1/\tau_c(\mathbf{Q})) = D \times Q^2$  où  $D$  est un coefficient de diffusion. Dans l'hypothèse où l'amplitude diffusée suit une distribution gaussienne, *i.e.* s'il est un très grand nombre de centres diffuseurs (ou sous-régions) dans le volume éclairé, nous avons :

$$g^{(2)}(\mathbf{Q}, t) = |g^{(1)}(\mathbf{Q}, t)|^2 = \exp(-2 \times t/\tau_c(\mathbf{Q})) \quad (2.2.14)$$

Toutes les relations précédentes supposent un éclairage cohérent. Dans le cas où nous travaillons en faisceau partiellement cohérent ou s'il est des fonctions d'appareil qui brulent le signal, il est préférable d'utiliser la forme plus générale :

$$F_{\text{corr}}^{(2)}(\mathbf{Q}, t) = 1 + \beta \times \exp(-2 \times t/\tau_c(\mathbf{Q})) \quad (2.2.15)$$

où la variance de l'intensité est proportionnelle à  $\beta$  le degré de cohérence<sup>15</sup> :

<sup>15</sup> En faisceau partiellement cohérent, les fluctuations ont une amplitude pondérée par  $\gamma = \beta^{1/2}$ . Les fluctuations ont une amplitude comprise entre 0 et  $(\beta^{1/2} \times \langle I \rangle)$ . Pour  $t \rightarrow 0$ ,  $|g^{(2)}(\mathbf{Q}, t)| \rightarrow \beta$ .

$$\frac{\langle I(\mathbf{Q}, t)^2 \rangle_t - \langle I(\mathbf{Q}, t) \rangle_t^2}{\langle I(\mathbf{Q}, t) \rangle_t^2} = \frac{\langle \delta I(\mathbf{Q}, t)^2 \rangle_t}{\langle I(\mathbf{Q}, t) \rangle_t^2} = \beta = \gamma^2 \quad (2.2.16)$$

### Dynamic light scattering (DLS) : extension aux rayons X

Les lasers constituent une source de lumière cohérente. La technique dite Dynamic Light Scattering DLS (ou encore Photon Correlation Spectroscopy (PCS)) est une technique parfaitement établie (**Berne 1976** [80]) qui concerne avant tout le domaine du visible et qui permet à ce titre d'étudier, dans les milieux transparents, des dynamiques pour des vecteurs  $Q < 4.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  (échelle de longueurs  $\sim \mu\text{m}$ ) et des temps supérieurs à la  $\mu\text{s}$ . Tout l'avantage d'étendre cette technique au domaine des rayons X est de permettre l'étude de dynamiques lentes (entre  $1\mu\text{s}$  et  $1000\text{s}$ )<sup>16</sup> à l'échelle mésoscopique ( $1.10^{-3} < q < 1.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ) au voisinage des raies de Bragg sachant que le pouvoir de pénétration des rayons X permet de sonder les milieux opaques (**Sutton 1991** [84], **Dufresne 1995** [85]). Cette technique est appelée X-ray Intensity Fluctuation Spectroscopy (XIFS) ou encore X-ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS). Pour que cette technique puisse être utilisée pour l'observation de dynamiques lentes à l'échelle atomique, il est nécessaire de disposer de sources X cohérentes. Les avancées technologiques de ces dernières années ont ouvert le pas (**Sutton 1991** [84], **Sutton 2001** [81]) avec les synchrotrons de 3<sup>ème</sup> génération utilisant des onduleurs comme nouvel élément d'insertion. Il s'agit de combiner un flux important, une faible divergence angulaire, une grande brillance et un spectre en énergie étroit afin d'accroître la cohérence du faisceau sachant que cette cohérence n'est, dans tous les cas, que partielle.

### Cohérences spatiale et temporelle

Il est finalement important de définir la notion de cohérence. Il est possible d'observer des interférences au point P entre deux ondes issues du point source S si les deux ondes qui interfèrent sont cohérentes entre elles. Ces deux ondes sont dites « cohérentes » entre elles si la différence de chemin optique introduite entre ces deux ondes sur le parcours [SP] n'est pas aléatoire.

On définit deux types de cohérence, la cohérence temporelle rattachée à la monochromaticité de la source et la cohérence spatiale rattachée à l'étendue de la source. Ces deux cohérences définissent deux longueurs caractéristiques :

- la longueur de cohérence temporelle / longitudinale :

$$\xi_{\text{long}} = \lambda \times \left( \frac{\lambda}{(\Delta\lambda)_{\text{hwhm}}} \right) \quad (2.2.18)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $(\Delta\lambda)_{\text{hwhm}}$  la demi - largeur spectrale.

- la longueur de cohérence spatiale ou largeur de cohérence transverse  $\xi_x$  ( $\xi_z$ ) :

$$\xi_{x(z)} = \lambda \times \frac{d_{\text{SP}}}{\Delta S_{x(z)}} \quad (2.2.19)$$

définie au point d'observation P, où  $d_{\text{SP}}$  est la distance source – plan objet, [SP], et  $\Delta S_{x(z)}$  la dimension transverse de la source.

---

<sup>16</sup> Nous serons limités ici par la stabilité de l'optique dans le temps

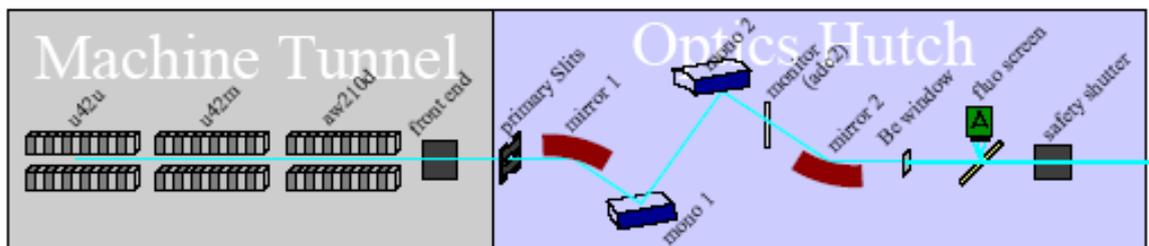
## 2.2.2. Etude de la dynamique des phasons en diffraction cohérente des Rayons X dans la phase i-Al-Pd-Mn : mise en œuvre sur la ligne ID20 de l'ESRF

### But de l'expérience

Il n'y a pas une mise en œuvre de la technique mais plusieurs selon la physique du phénomène à étudier. Dans notre cas, il s'agit d'observer dans le temps la dynamique des fluctuations de phason et pour cela d'étudier dans le temps les fluctuations de l'intensité diffuse de phason mesurée près d'un pic de Bragg de vecteur de diffusion  $Q_{//}$ . L'intensité du signal diffus mesuré est de huit ordres de grandeur plus faible que celle associée au pic de Bragg. Il est donc nécessaire de travailler avec un flux incident conséquent au niveau de l'échantillon afin d'être en mesure de détecter le signal. Il s'agit ensuite de travailler en faisceau cohérent. Les conditions expérimentales permettant une mesure en diffraction cohérente des rayons X sur la ligne de lumière ID20 de l'ESRF ont été définies lors de précédentes expériences. Elles ont permis, en particulier, les premières observations de speckles statiques dans la phase i-Al-Pd-Mn jusqu'à 500 °C (Létoublon 1999 [86], Létoublon 2001 [87]). Nous décrivons ces conditions par la suite.

### Montage au niveau de la cabane optique :

Les wigglers et les onduleurs (aw210d, u42u et u42m sur la figure 2.2.2, respectivement) sont des éléments d'insertion placés sur une partie droite de l'anneau. Ils sont formés d'une succession d'électro - aimants de polarité alternée (+ | - | + | -) qui forcent les électrons à osciller dans une direction transverse à leur direction de propagation et leur confèrent une forte accélération. Ceci a pour propriété d'accroître de manière significative la brillance soit  $\sim 10^3$  fois plus de photons qu'il n'est généré avec un aimant de courbure. Le rayonnement électromagnétique émis par un onduleur est particulier car piqué autour de longueurs d'onde bien définies appelées harmoniques. Le faisceau de photons X a par ailleurs une faible divergence angulaire permettant un degré de cohérence transverse important.



**Fig. 2.2.2.** Disposition des éléments de la ligne de lumière ID20 à l'ESRF au cours de nos expériences : éléments d'insertion avant le front - end dans l'anneau et éléments optiques après le front - end dans la cabane optique.

Au niveau du front - end, le faisceau a une taille de  $300 \times 850 \mu\text{m}^2$ . Un premier jeu de fentes d'ouverture  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  permet de réduire la taille du faisceau à l'entrée de la cabane optique. Il s'agit ensuite d'améliorer la résolution en énergie  $\Delta\lambda_x/\lambda_x$  d'un facteur  $10^3$  au moyen d'un double - monochromateur Si(111) afin d'accroître le degré de cohérence longitudinal. Le premier miroir permet de rejeter les harmoniques d'ordre supérieur et d'évacuer la charge thermique. Il permet aussi d'amener le faisceau sur le 1<sup>er</sup> monochromateur. Le 2<sup>ème</sup> monochromateur permet la focalisation horizontale du faisceau. Le 2<sup>ème</sup> miroir permet la focalisation verticale. Les deux miroirs et les cristaux Si(111) permettent de centrer le faisceau au niveau de l'échantillon. L'énergie est fixée à 8 keV ( $\lambda_x = 1.54977 \text{ \AA}$ ) en sélectionnant la 3<sup>ème</sup> harmonique des onduleurs

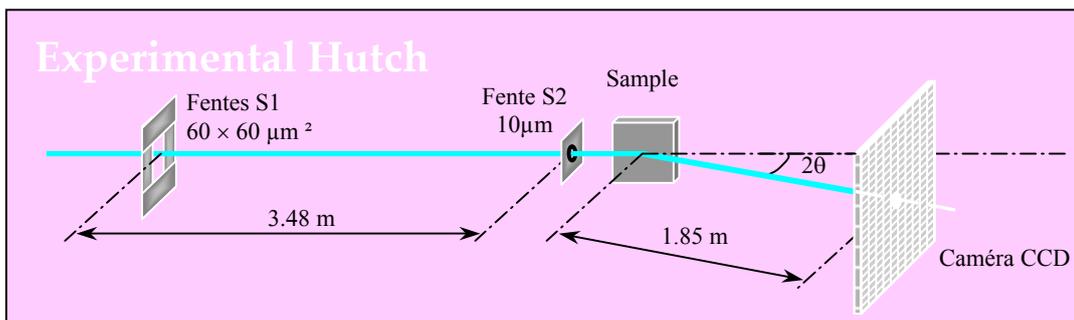
utilisés en série. La brillance est de quelques  $10^{20}$  photons/s/mm<sup>2</sup>/rad<sup>2</sup>/0.1%BS. La résolution en énergie est  $\Delta\lambda_x/\lambda_x = 1.3 \times 10^{-4}$  et la longueur de cohérence longitudinale  $\xi_{\text{long}} = 1.2 \mu\text{m}$ .

### Montage au niveau de la cabane expérimentale

Après le front - end, les éléments optiques ont, d'une part, dégradé la structure du faisceau dans la direction verticale et, d'autre part, la cohérence du flux. Des fentes Risö, S1, de diamètre  $\Phi_{S1}$ , placées à l'entrée de la cabane expérimentale permettent de « nettoyer » le faisceau. Situées à 3.58 m avant la position échantillon, elles jouent le rôle de source effective. Une fente circulaire, S2, de diamètre  $\Phi_{S2}$ , est placée juste avant l'échantillon, à 9.8 cm. Cette fente permet de sélectionner la partie cohérente du faisceau (**Livet 1998** [88]). La caméra CCD est située à 1.85 m après l'échantillon. Elle est constituée de  $384 \times 576$  pixels de taille  $22 \times 22 \mu\text{m}^2$ . La taille d'un speckle sur l'écran est déterminée par la taille de la fente S2, la distance entre la caméra et l'échantillon  $d_{S2\text{-CCD}}$  et par la longueur d'onde  $\lambda_x$  des photons X incidents :

$$\phi_{\text{speckle}} \approx 1.22 \times \lambda_x \times \frac{d_{S2\text{-CCD}}}{\Phi_{S2}} \quad (2.2.20)$$

La détection étant primordiale, elle impose la taille du diaphragme S2. Pour un speckle résolu sur un pixel, il nous faut  $\Phi_{S2} = 16.6 \mu\text{m}$  et pour un speckle résolu sur deux pixels, il nous faut  $\Phi_{S2} = 8.3 \mu\text{m}$ . La taille de la fente S2 doit permettre un éclairage cohérent *i.e.*  $\Phi_{S2} \cong \xi_{\text{trans}}$  où  $\xi_{\text{trans}}$  est la longueur de cohérence transverse. Pour une distance donnée entre les fentes S1 et S2, la longueur de cohérence transverse  $\xi_{\text{trans}}$  est déterminée par la taille des fentes S1 (relation (2.2.19)). Une valeur appropriée de la taille des fentes S1 permet d'obtenir la relation d'égalité  $\Phi_{S2} \cong \xi_{\text{trans}}$ . Pour une fente S2 de diamètre  $16.6 \mu\text{m}$ , il faut des fentes S1 ouvertes à  $32 \times 32 \mu\text{m}^2$  et pour une fente S2 de diamètre  $8.3 \mu\text{m}$ , il faut des fentes S1 ouvertes à  $65 \mu\text{m} \times 65 \mu\text{m}^2$ . Au cours de nos expériences, nous avons travaillé avec une fente S2 circulaire de  $10 \mu\text{m}$  d'ouverture et des fentes S1 de  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ . La cohérence transverse est de  $9 \mu\text{m}$ . Le flux mesuré est de  $5 \cdot 10^8$  photons/s à la position échantillon.



**Fig. 2.2.3.** Description du montage au niveau de la cabane expérimentale

### Echantillon et environnement échantillon

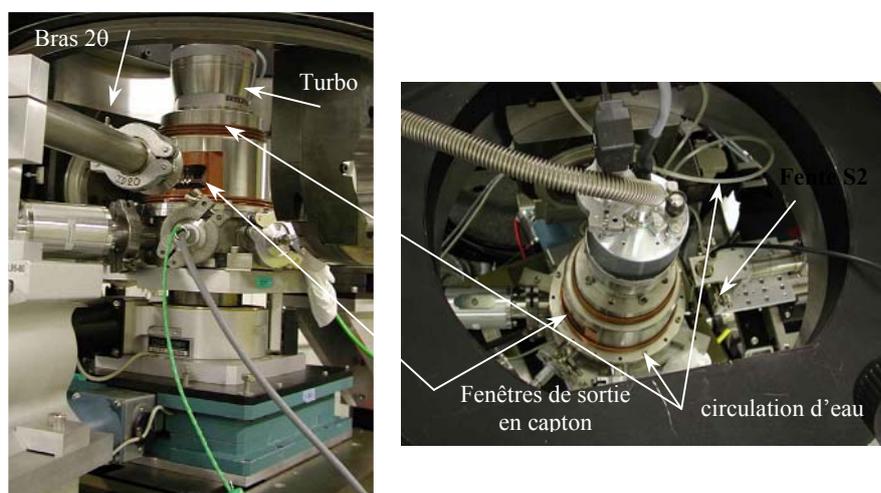
▪ L'échantillon *i*-Al-Pd-Mn (CZ15<sub>II</sub> clivé) de composition  $\text{Al}_{68.2}\text{Pd}_{22.8}\text{Mn}_9$  est extrait d'un lingot monocristallin élaboré par la méthode de croissance Czochralski (**Boudard 1995** [89]). C'est un échantillon clivé, puis poli, dont la surface est orientée perpendiculairement à un axe 5. Il a été recuit 8 jours à  $780^\circ\text{C}$  sous ultravide. Ce traitement thermique était nécessaire pour la présente expérience. Les échantillons de la phase *i*-Al-Pd-Mn contiennent en effet une quantité importante de lacunes structurales piégées dans le bulk. Lors des recuits, les lacunes migrent en masse à la surface modifiant, de façon notable, la morphologie de surface (**Schmithüsen 2001** [90], **Capello**

**2002** [91]). Des échantillons initialement polis miroir deviennent rugueux après recuit avec des surfaces très accidentées. Des études AFM combinées à des mesures en diffraction X synchrotron ont montré que des recuits longs à 770°C permettent de vider entièrement le bulk de ses lacunes structurales garantissant ainsi la stabilité de la surface lors de recuits ultérieurs (**Schmithüsen 2002** [92], **Francoual 2002** [61]). A la suite du recuit, l'échantillon CZ15<sub>II</sub>, clivé, présente à sa surface des terrasses facettées lisses, de 1 µm de profondeur, étendues sur une dizaine de microns (entre 20 et 50µm). La taille des terrasses est suffisante pour y positionner le faisceau (10 µm). Au cours de la mesure, nous avons pris soin de sélectionner une zone plate au moyen des translations du goniomètre 4 cercles et de balayages en  $\theta$  avec le détecteur ponctuel sur les pics de Bragg d'axe 5 : 7/11 et 18/29. Pour la définition de la géométrie de diffraction, voir **Figs. 2.3.1** et **2.3.2**, section 2.3.

- L'échantillon est placé dans un four. Le four a été conçu pour l'expérience. Il s'agit de garantir le vide à l'intérieur de l'enceinte (vide secondaire,  $10^{-5}$  Torr) et la stabilité qui doit être de l'ordre du micron. La régulation thermique et le refroidissement par circulation d'eau ne doivent pas perturber l'étude temporelle. L'enceinte est équipée de fenêtres en capton. Nous avons travaillé à l'ambiante puis nous avons monté la température à 400 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C, 625 °C, 600 °C. Les rampes en température appliquées sont de 10° C/mn jusqu'à 400 °C et de 5 °C/mn ensuite. La stabilité en température, de l'ordre de 0.2 °C, est atteinte après 1,5 heure.



**Fig. 2.2.4** : Caractérisation en microscopie à balayage (F. Roussel, CMTC) de l'échantillon CZ15<sub>II</sub> clivé. La surface comporte des terrasses facettées dont la taille est de quelques dizaines de microns.



**Fig. 2.2.5.** Four utilisé sur ID20

- La caméra CCD (DD Deep Depletion) est un instrument essentiel pour les mesures XPCS (Livet 2000 [93]). Sa sensibilité permet de mesurer des signaux de très faible intensité et sa haute résolution spatiale permet de résoudre une structure fine de speckle. La précision en temps est de 1 s (temps d'acquisition : 0.285 s). Il est possible d'enregistrer jusqu'à 1000 images en série soit un temps total d'étude minimum de 1000 s. Le séquençage en temps est réalisé au moyen d'un shutter placé en amont sur le tube rayons X incident. Un algorithme de « goutte » (Livet 2000 [93]) permet de décrypter les images et d'extraire l'information sur le nombre de photons X reçus par pixel et par seconde.

En ce qui concerne l'étude temporelle de la distribution statistique des speckles, nous avons utilisé le programme corl.f mis au point par F. Livet. Ce programme calcule la fonction de corrélation à deux temps donnée par la relation (2.2.5). Pour des raisons de statistique, il est nécessaire de moyenner cette quantité sur un nombre suffisant de pixels. Chaque image,  $i = 1, \dots, N$ , collectée au temps  $t_1, t_2, t_3, \dots, t_N$ , respectivement, subit un même découpage en  $p$  anneaux concentriques de rayons moyens  $R_p$  centrés sur le centre de l'image ( $p < 10$ ). La fonction d'auto-corrélation  $F_{\text{corr}}^{(2)}(\mathbf{q}_i, \tau_j)$ , où le vecteur d'onde  $\mathbf{q}_i$  appartient à l'anneau  $i$ , est ainsi calculée pour chaque anneau pour les temps de corrélation  $\tau_j$ :

$$F_{\text{corr}}^{(2)}(\mathbf{q}_i, \tau_j) = \frac{\left[ \sum_{k=1}^{N-j} \langle I(t_{k+j}) \times I(t_k) \rangle_{\mathbf{q}_i} \right] / (N-j)}{\left\{ \left( \sum_{k=1}^N \langle I(t_k) \rangle_{\mathbf{q}_i} \right) / N \right\}^2} = 1 + \beta \times g(\mathbf{q}_i, \tau_j) \quad (2.2.21)$$

Les temps de corrélation sont définis comme suit :

$$\begin{aligned} \tau_1 &= (t_2 - t_1) = (t_3 - t_2) = \dots = (t_N - t_{(N-1)}) \\ \tau_2 &= (t_3 - t_1) = (t_4 - t_2) = \dots = (t_N - t_{(N-2)}) \\ &\dots \\ \tau_{N-1} &= (t_N - t_1) \end{aligned}$$

Afin d'améliorer la statistique, la relation (2.2.21) est redéfinie à plusieurs reprises pour des temps de corrélation de plus en plus grands. Il s'agit de regrouper les images deux par deux, quatre par quatre, etc..., ce qui équivaut à effectuer une moyenne de l'intensité dans le temps.

Le découpage de la CCD en anneaux concentriques est justifié dans le cas d'une diffusion isotrope. Dans le cas d'une diffusion anisotrope comme cela est le cas pour la diffusion diffuse de phason dans les quasicristaux, ce découpage est plus discutable puisqu'il ne rend pas compte de la distribution moyenne de l'intensité. Pour cette raison, nous avons exploité les fonctions de corrélation calculées sur le cercle central et sur le 1<sup>er</sup> anneau des images. Pour ces deux régions, l'écart à la direction  $\mathbf{q}$  le long de laquelle nous cherchons à mettre en évidence une dynamique diffusive est faible.

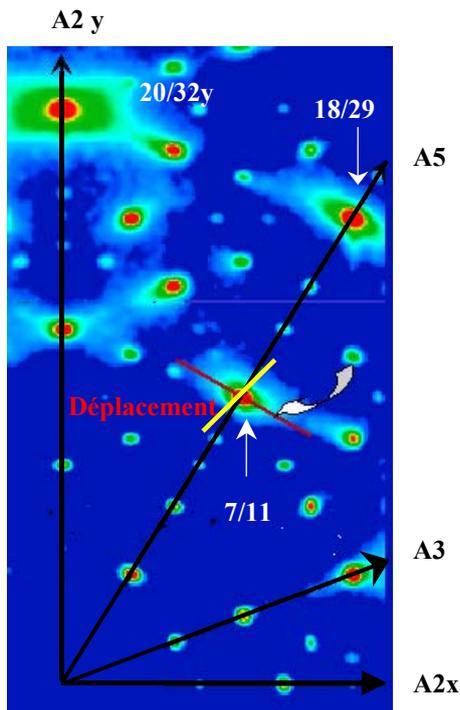
- Le degré de cohérence  $\beta$ <sup>17</sup> a d'abord été estimé pour un angle de diffusion nul sur un gel de silice, diffuseur isotrope. La cohérence est de 10 % avec une fente avant échantillon S2 de 10  $\mu\text{m}$  et des fentes S1 de 60  $\times$  60  $\mu\text{m}^2$ . Ce degré de cohérence est bas comparativement à celui obtenu 40 % lors d'expériences antérieures (Létoublon 2001 [87]).

- Pour observer des speckles, le volume d'échantillon illuminé doit être comparable au volume de cohérence  $V_{\text{coh}} = \xi_{\text{long}} \times \xi_x \times \xi_z$ . Le chemin parcouru par les rayons X dans l'échantillon altère cette condition. En particulier, en géométrie de réflexion, plus l'angle de diffusion  $2\theta$  est grand,

<sup>17</sup> Pour une discussion détaillée du degré de cohérence  $\beta$  à partir de la géométrie expérimentale en diffraction des rayons X (aux petits angles), nous renvoyons le lecteur à l'article de F. Livet et co-auteurs (Livet 1998 [88]).

plus le degré de visibilité des speckles est bas. Il s'agit de comparer la différence de chemin optique définie comme  $\xi_{\text{depth}} = 2 \times \mu^{-1} \times \sin^2(\theta)$  à la longueur de cohérence longitudinale  $\xi_{\text{long}}$  définie par l'expression (2.2.18). Dans la phase i-Al-Pd-Mn, la profondeur de pénétration à 8 keV est de 13.5  $\mu\text{m}$  ( $\mu^{-1}$ ). Pour les angles de Bragg correspondant aux réflexions d'axe 5 : 7/11,  $2\theta \sim 24^\circ$ , et 18/29,  $2\theta \sim 24^\circ$ , nous avons  $\xi_{\text{depth}} = 1.2 \mu\text{m}$  et 3.1  $\mu\text{m}$ , respectivement à comparer à 1.2  $\mu\text{m}$  pour la longueur de cohérence longitudinale. Le degré de cohérence est peu affecté pour la réflexion à bas angle: facteur 1 mais considérablement pour celle à plus grand angle: facteur 2.5. Le degré de cohérence en géométrie de réflexion, déterminé à l'ambiante, est de 8.5 % pour la 7/11 et de 3.2 % pour la 18/29. Le degré de cohérence est donc peu affecté aux bas angles. Nous pouvons vérifier, par ailleurs, que le rapport  $(\beta(7/11) / \beta(18/29))$  va comme le rapport  $(\xi_{\text{depth}}(7/11) / \xi_{\text{depth}}(18/29))$ .

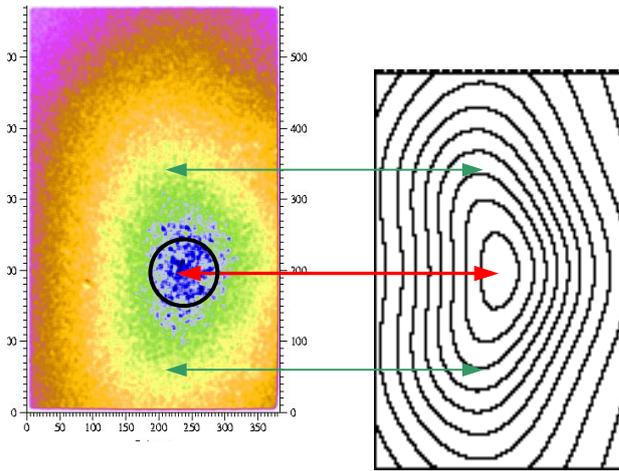
### Position dans l'espace réciproque et distribution de l'intensité diffuse sur les images CCD



Dans la phase i-Al-Pd-Mn, l'intensité diffuse au point  $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{//} + \mathbf{q}$  est un signal de diffusion diffuse liée pour l'essentiel au désordre de phason. Nous avons fait les mesures près des réflexions d'axe 5: 7/11 (0.9732, 1.5748, 0),  $Q = 1.81 \text{ \AA}^{-1}$ , et 18/29 (1.5748, 2.548, 0),  $Q = 2.93 \text{ \AA}^{-1}$ . Afin de se placer à une distance  $q$  de ces pics de Bragg, nous avons décalé l'angle d'incidence des rayons X de quelques dixièmes de degrés. Dans l'espace réciproque, le déplacement occasionné est le long de la direction  $(\tau, -1, 0)$ , orthogonale à l'axe 5  $(1, \tau, 0)$ .

**Fig. 2.2.5.** Distribution de l'intensité diffuse mesurée dans un plan  $((0, 1, 0), (1, 0, 0))$  dans la phase i-Al-Pd-Mn. Les pics de Bragg 7/11 et 18/29 appartiennent à l'axe 5. La région de l'espace réciproque explorée est un plan centré sur la réflexion autour de laquelle les mesures sont faites : ici la 7/11. Ce plan, trait jaune sur la figure, est étendu dans la direction orthogonale à  $\mathbf{k}_f$ . Le trait rouge indique la direction du déplacement du centre de la CCD lors d'un décalage de l'angle d'incidence

Comme nous l'avons vu dans la section 2.1.8, il est possible de simuler la distribution de l'intensité diffuse dans la phase i-Al-Pd-Mn à partir de la théorie de l'élasticité généralisée aux quasicristaux (Jaric 1988 [47]). Pour vérifier que le signal de diffusion diffuse observée sur les images CCD a pour origine les fluctuations de phason de grande longueur d'onde, nous avons calculé la distribution du diffus de phason dans le plan de la mesure. Sur la figure 2.2.6, nous présentons la distribution de l'intensité diffuse telle que mesurée, à gauche, et la distribution de l'intensité diffuse telle que simulée, à droite. L'accord entre mesure et simulation est important. En particulier, l'anisotropie observée est bien celle attendue pour une diffusion diffuse associée au désordre de phason.



**Fig. 2.2.6. A gauche :** Intensité diffuse mesurée à 650 °C à la distance  $q = 0.0125 \text{ \AA}^{-1}$  du pic de Bragg 7/11 (image 600b11 : 400 x 7s,  $\Phi_{S2} = 20\mu\text{m}$ ). L'écran CCD représente une surface  $0.018 \times 0.028 \text{ \AA}^{-2}$  dans l'espace réciproque. L'image est granulée avec une structure de speckles. L'anisotropie du diffus est celle attendue pour un signal de diffusion diffuse associé au désordre de phason comme simulé à droite. **A droite :** Intensité diffuse de phason simulée dans le plan de la mesure près du pic de Bragg 7/11. La simulation utilise le modèle de Jaric (Jaric 1988 [47]) appliquée à la phase i-Al-Pd-Mn avec  $(K2/K1) = -0.52$  et  $K3 = 0$ .

### 2.2.3. Etude de la dynamique en température des modes de phason en diffraction cohérente des rayons X dans la phase i-Al-Pd-Mn

#### 2.2.3.1. Résultats (Francoual 2003 [94])

Les résultats présentés ici concernent les mesures en temps de l'intensité diffuse autour de la réflexion 7/11 de coordonnée (0.9732, 1.5748, 0) réalisés avec une fente S2 de diamètre 10  $\mu\text{m}$  et des fentes S1 de  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ . Ces conditions expérimentales garantissent un volume d'échantillon illuminé par un faisceau très cohérent. Les fonctions de corrélation calculées ont été lissées au moyen d'une fonction exponentielle  $f(t) = m_1 + m_2 \times \exp(-2 \times t / \tau_c)$  où  $\tau_c$  est un temps caractéristique de décroissance. D'après la relation (2.2.15), le coefficient  $m_1$  doit tendre vers 1 aux temps longs. Lors des mesures à haute température,  $m_1$  converge rarement vers 1 et la valeur déterminée varie par ailleurs avec la position de  $\mathbf{q}$ . La présence de speckles permanents sur les images collectées pourrait expliquer cette valeur anormale du coefficient  $m_1$ . De tels speckles contribuent en un contraste statique apparent  $\gamma_p$  amenant à une valeur de  $m_1$  différente de 1, égale à  $\gamma_p^2 = \beta_p$ . De telles interférences peuvent provenir, en partie, de la morphologie de surface de l'échantillon CZ15<sub>II</sub>. Le coefficient  $m_2$  est le degré de cohérence  $\beta$  estimé pour un jeu de fentes donné et une position en angle donnée. Le degré de cohérence est estimé à  $4.5 \pm 1 \%$  d'après les données à 650°C pour la réflexion à bas angle. Les mesures ont été faites à 400 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C au cours de la montée en température et à 625 °C et 600 °C au cours de la descente. Ces dernières mesures à 625 et 600 °C sont invalidées par des instabilités du faisceau. Au-delà de 1000 s, voire 600 s, la fonction de corrélation varie anormalement dans le temps (voir Fig. 2.2.10).

Le paramètre  $q$  est la distance au pic de Bragg. Dans une analyse hydrodynamique des fluctuations de phason, il est égal à  $2\pi/\lambda$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde des modes de phason.

- De l'ambiante jusqu'à 500 °C, la fonction d'auto-corrélation est constante. Les speckles sont statiques comme illustré Fig. 2.2.7 à l'ambiante et à 500 °C pour  $q = 0.0094 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\lambda = 67 \text{ nm}$ ).
- A 650°C, nous observons une évolution temporelle des corrélations. Nous entrons dans un régime dynamique par opposition au régime statique observé en dessous de 500 °C. Sur la figure 2.2.8, nous présentons l'évolution des corrélations pour des valeurs de  $q$  croissantes. La fonction d'auto-corrélation  $F_{\text{corr}}(\mathbf{Q}, t)$  a l'allure d'une exponentielle décroissante comme attendu dans le cas d'une dynamique diffusive. Le temps de décroissance  $\tau_c$  est de quelques centaines de secondes à  $q = 0.0050 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\lambda = 125 \text{ nm}$ ). Pour des valeurs de  $q$  croissantes,  $\tau_c$  diminue de façon très caractéristique. Sur la figure 2.2.9, nous avons reporté l'évolution de  $\tau_c$  en fonction de  $1/q^2$ . En effet, dans le cas d'une dynamique diffusive impliquant les fluctuations de phason de grande

longueur d'onde, nous attendons la relation suivante entre le temps de relaxation des fluctuations et le carré de  $q$  :

$$\frac{1}{\tau_{\perp,i}(\mathbf{q})} = D_{\perp,i}(\hat{\mathbf{q}}) \times q^2 \quad (2.2.22)$$

pour une direction de  $\mathbf{q}$  donnée (relation (2.1.22)).

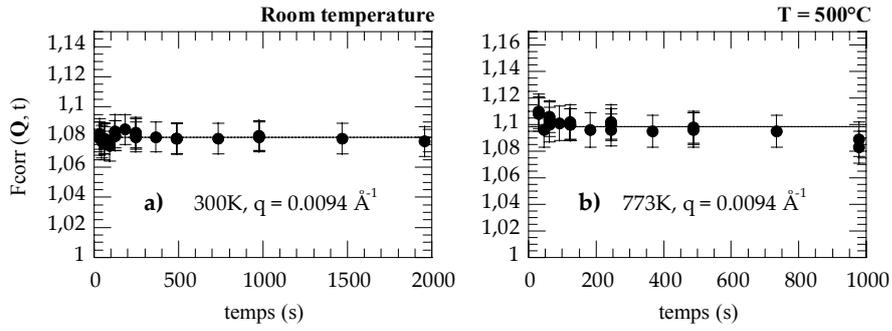
A 650°C, le temps de décroissance  $\tau_c$  des corrélations est une fonction linéaire de  $q^{-2}$  (**Fig. 2.2.9**). Le coefficient de diffusion à 650 °C associé à la dynamique mesurée est de  $2 \pm 0.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Entre ces deux régimes, l'information reste difficile à extraire :

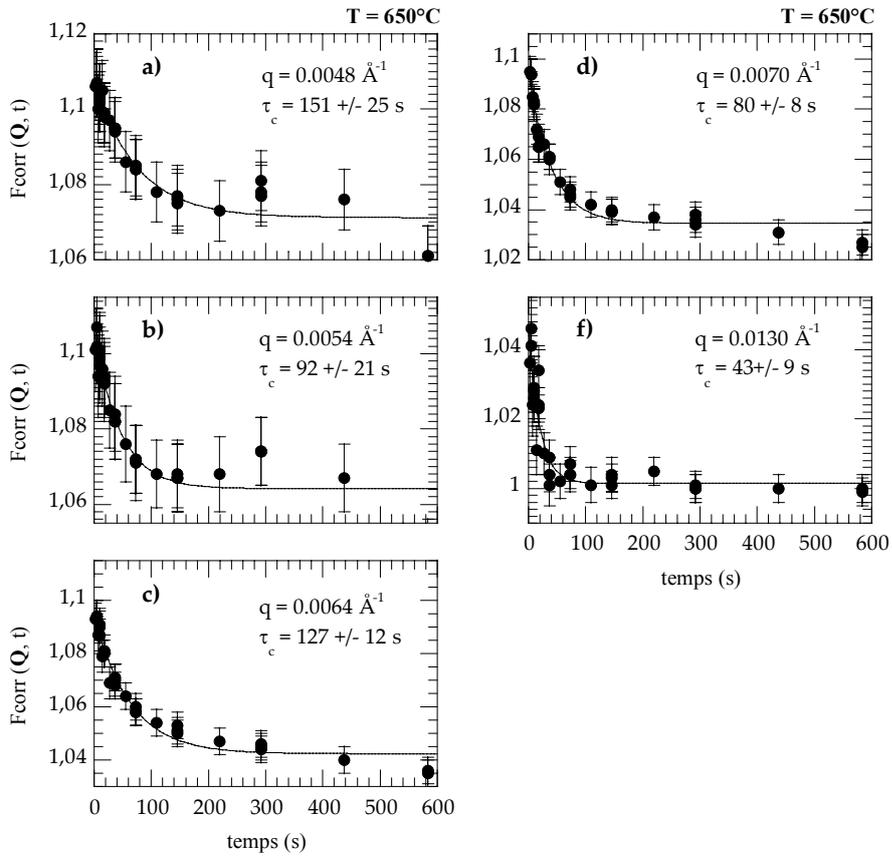
- A 550°C, il y a peu ou pas d'évolution temporelle des corrélations
- A 600°C, l'évolution temporelle est exponentielle comme illustré **Fig. 2.2.10**. Le temps de relaxation à  $q = 0.0094 \text{ \AA}^{-1}$  est plus grand à 600°C qu'à 650°C d'un facteur  $5 \pm 0.5$ . En supposant une loi Arrhenius pour la dépendance en température du coefficient de diffusion :

$$D(T) = D_0 \times \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_B \times T}\right) \quad (2.2.23)$$

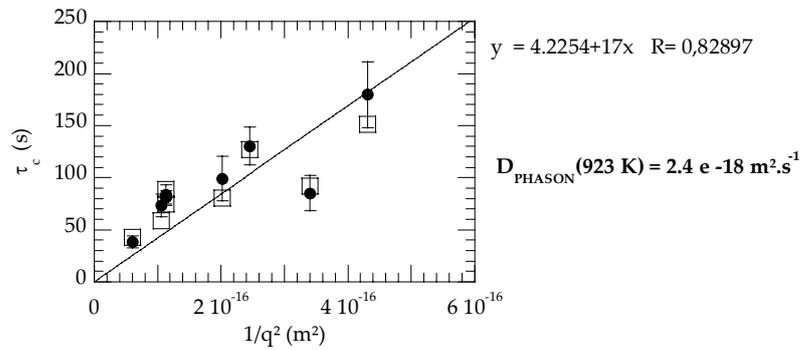
où, entre deux températures, le rapport  $(D(T_2))/(D(T_1))$  évolue comme  $(\tau_c(T_1))/(\tau_c(T_2))$ , il est possible de donner, très approximativement, un ordre de grandeur de l'énergie d'activation  $\Delta G$  à haute température :  $\Delta G = 2.3 \pm 1 \text{ eV}$ .



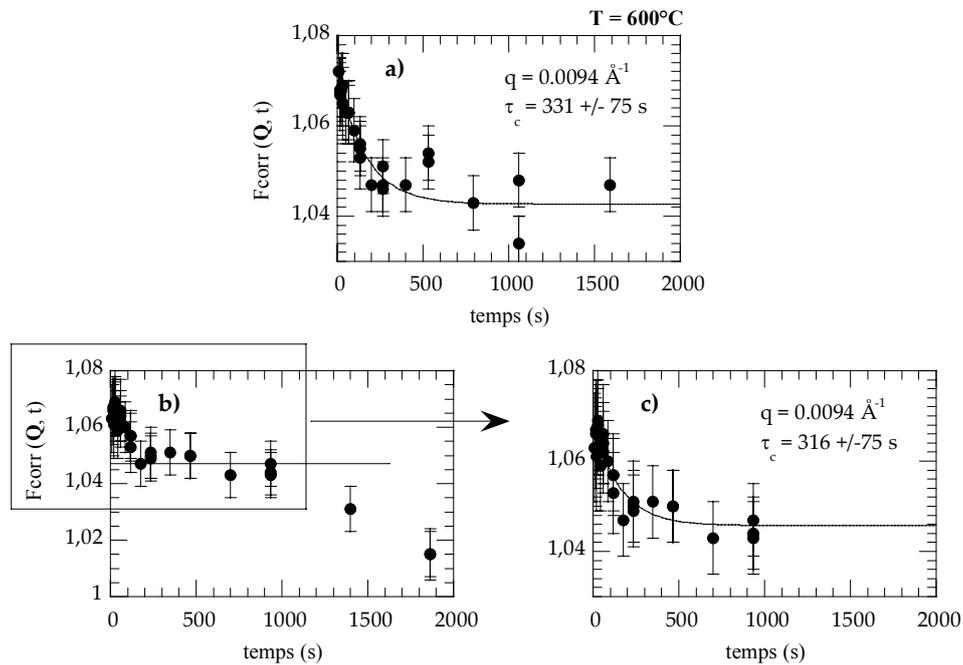
**Fig. 2.2.7.** Dépendance temporelle de la fonction d'auto-corrélation  $F_{\text{corr}}(\mathbf{q}, t)$  à basse température à une distance  $q = 0.0094 \text{ \AA}^{-1}$  de la réflexion 7/11 (a) ta42 : 300K,  $200 \times 15 \text{ s}$ ,  $\Phi_{S2} = 10 \mu\text{m}$ , cercle central (b) 500t13 : 773K,  $200 \times 15 \text{ s}$ ,  $\Phi_{S2} = 10 \mu\text{m}$ , cercle central.  $F_{\text{corr}}(\mathbf{q}, t)$  est constante sur une plage en temps assez importante. Cette stabilité traduit l'absence de processus dynamique jusqu'à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $\pm$



**Fig. 2.2.8.** Dépendance temporelle observée pour la fonction d'auto-corrélation  $F_{\text{corr}}(\mathbf{Q}, t)$  à  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  pour différents vecteurs d'onde  $\mathbf{q}$  où  $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_H + \mathbf{q}$ . La courbe en trait plein est un ajustement au moyen d'une fonction exponentielle  $f(t) = m_1 + m_2 \times \exp(-2 \times t / \tau_c)$  où  $\tau_c$  est le temps de décroissance et où  $m_2$  est le degré de cohérence fixé à 4.5 %.  $F_{\text{corr}}(\mathbf{Q}, t)$  converge rarement vers 1 alors que  $m_2$  est constant en moyenne. Cette évolution temporelle des corrélations traduit la présence d'une dynamique diffusive à haute température dans la phase i-Al-Pd-Mn. Le temps caractéristique de décroissance  $\tau_c$  évolue avec  $q$ . Les mesures ont été faites près de la réflexion 7/11 ( $\theta \sim 11.96^\circ$ ,  $a_{6D} = 6.529 \text{ \AA}$ ). Nous donnons ici, pour chaque figure, le nom du fichier, le nombre d'images, le temps d'exposition pour chacune, la taille de la pinhole, et la portion de la CCD sur laquelle a été calculée  $F_{\text{corr}}(\mathbf{Q}, t)$ : (a) 650t11 :  $400 \times 2 \text{ s}$ ,  $\Phi_{S2} = 10 \mu\text{m}$ , cercle central (b) 650t8 :  $800 \times 2 \text{ s}$ ,  $\Phi_{S2} = 10 \mu\text{m}$ , cercle central (c) id, 1<sup>er</sup> anneau (d) 650t6 :  $600 \times 2 \text{ s}$ ,  $\Phi_{S2} = 20 \mu\text{m}$ , cercle central (e) 650t12 :  $800 \times 2 \text{ s}$ ,  $\Phi_{S2} = 10 \mu\text{m}$ , 1<sup>er</sup> anneau.



**Fig. 2.2.9.** Evolution du temps caractéristique  $\tau_c$  avec  $q^{-2}$  à 650 °C. La courbe en trait plein est un ajustement au moyen d'une loi linéaire passant par l'origine. Elle permet de déduire le coefficient de diffusion  $D$  égal à  $2.4 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les différents symboles correspondent à des temps  $\tau_c$  extraits d'un ajustement exponentiel où le degré de cohérence est laissé libre ( $\square$ ) ou fixé à 4.5 % ( $\bullet$ ).



**Fig. 2.2.10.** Dépendance temporelle observée pour la fonction d'auto-corrélation  $F_{\text{corr}}(\mathbf{Q}, t)$  à 600 °C (873 K) pour la position  $q = 0.0094 \text{ \AA}^{-1}$ . Les mesures ont été faites près du pic de Bragg 7/11 : (a) 600t6 :  $336 \times 8 \text{ s}$ ,  $\Phi_{S2} = 10 \mu\text{m}$ , cercle central, montée en température (b) 600b10 :  $400 \times 7 \text{ s}$ ,  $\Phi_{S2} = 10 \mu\text{m}$ , cercle central, descente en température (c) id., encart. Le coefficient  $m_2$  dans la fonction de lissage  $f(t) = m_1 + m_2 \times \exp(-2 \times t / \tau_c)$  est plus faible à 600 °C: 2.5 % qu'à 650 °C. Peu de mesures ont été effectuées à 600 °C lors de la montée en température mais, par contre, une importante série à la descente. Ces dernières sont invalidées par des instabilités du faisceau au-delà de 1000 s comme visible sur la figure (b) où  $F_{\text{corr}}(\mathbf{Q}, t)$  décroît jusqu'à un premier plateau puis chute brutalement. Ces contaminations ont rendu difficile l'exploitation des données à 600 °C. Le temps de relaxation observé à  $q = 0.0094 \text{ \AA}^{-1}$  est plus long à 600 °C qu'à 650 °C.

### 2.2.3.2. Discussion des résultats (Francoual 2006a [95]) ;

#### Allure de la dépendance en temps pour la fonction d'auto-corrélation en temps $F_{\text{corr}}^{(2)}(\mathbf{Q}, t)$

Près d'un pic de Bragg, pour une direction de  $\mathbf{q}$  donnée, trois modes acoustiques et trois modes de phason participent à l'intensité diffuse. Les mesures XPCS permettent d'accéder à l'information sur les dynamiques lentes. La réponse en temps des fluctuations de l'intensité est associée aux trois modes de phason, et à ce titre, si c'est effectivement cette dynamique que nous mesurons, il serait correct d'attendre une évolution des corrélations faite des trois temps caractéristiques  $\tau_{\perp, \mathbf{q}, i}$  associés à chacun des modes de phason (relation 2.1.22, section 2.1.4).

Dans la direction  $\mathbf{q} // (\tau, -1, 0)$ , les vecteurs propres :  $\mathbf{e}_{\perp, i}$  et les valeurs propres associées :  $K_{\perp, i}$  ont été déterminés par diagonalisation de la matrice dynamique  $C_{\perp, \perp}(\mathbf{q})$  (voir annexe A.2.1.3). Nous obtenons :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{\perp, 1} = [K1 + (\tau - 1/3) \times K2] \times q^2, \quad \mathbf{e}_{\perp, 1} // (-1/2, 1, 0) \\ K_{\perp, 2} = [K1 - (1/\tau + 1/3) \times K2] \times q^2, \quad \mathbf{e}_{\perp, 2} // (1, 1/2, 0) \\ K_{\perp, 3} = [K1 - (1/3) \times K2] \times q^2, \quad \mathbf{e}_{\perp, 3} // (0, 0, 1) \end{array} \right\} \quad (2.2.24)$$

Nous mesurons l'intensité diffuse  $I_{\text{PDS}}$  à la position  $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{//} + \mathbf{q}$  où  $\mathbf{Q}_{//}$  est la composante du pic de Bragg dans l'espace physique.  $\mathbf{Q}_{//}$  pointe la direction d'axe 5. Il est colinéaire à  $(1, \tau, 0)$ . Son vecteur conjugué  $\mathbf{Q}_{\perp}$  dans l'espace perpendiculaire est colinéaire à la direction  $(-\tau, 1, 0)$ . L'intensité diffuse de phason s'écrit comme la somme de trois termes (cf. section 2.1.6, relation 2.1.33) :

$$I_{\text{PDS}}(\mathbf{Q}_{//} + \mathbf{q}) = I_{\perp}(\mathbf{q}) = I_{\perp, 1}(\mathbf{q}) + I_{\perp, 2}(\mathbf{q}) + I_{\perp, 3}(\mathbf{q}) \quad (2.2.25)$$

où chacune des intensités  $I_{\perp, i}(\mathbf{q})$  fait indépendamment intervenir le terme  $[(\mathbf{Q}_{\perp} \cdot \mathbf{e}_{\perp, i})^2 / K_{\perp, i}(\mathbf{q})]$ .

Dans la direction  $\mathbf{q} // (\tau, -1, 0)$ , deux modes de phason sont sélectionnés. L'intensité relative au 3<sup>ème</sup> mode est nulle, le produit scalaire  $(\mathbf{Q}_{\perp} \cdot \mathbf{e}_{\perp, 3})$  étant nul. Il est possible d'estimer le poids de chacun de ces modes de phason dans la relation (2.2.25). Il suffit pour cela de connaître la valeur du rapport  $(K2/K1)$  à la température d'étude et les valeurs propres de la matrice dynamique dans cette direction particulière. Nous avons  $(K2/K1) = -0.53$  à l'ambiante et  $-0.4$  à  $770^\circ\text{C}$  (section 2.1.8). Il vient donc :

$$I_{\perp, 1} \sim 2 \times I_{\perp, 2} \text{ à } 200^\circ\text{C} \text{ et } I_{\perp, 1} \sim I_{\perp, 2} \text{ à } 770^\circ\text{C}$$

A haute température, les deux modes de phason sélectionnés contribuent donc à poids égal à l'intensité diffuse totale. Nous ne pouvons donc pas invoquer une règle de sélection sur les intensités pour expliquer la décroissance exponentielle unique pour les fonctions de corrélation mesurées.

Nous avons précédemment considéré la réponse en intensité telle qu'obtenue dans une expérience classique de mesure de diffusion diffuse en faisceau incohérent. En faisceau cohérent, nous sommes sensibles à la structure temporelle de cette réponse comme expliqué section 2.2.1 et donc aux processus dynamiques associés aux trois modes de phason. Les modes de phason sont des modes normaux donc statistiquement indépendants. La fonction d'auto - corrélation des fluctuations de l'amplitude diffusée  $g^{(1)}(\mathbf{Q}, t)$  peut donc s'écrire comme la somme de trois exponentielles (**Bloomfield 1985** [96]):

$$\left| g^{(1)}(\mathbf{Q}, t) \right| = \sum_{i=1}^3 [(I_{\perp, i}(\mathbf{q}) / I_{\perp}(\mathbf{q})) \times \exp(-t / \tau_{\perp, i}(\mathbf{q}))] \quad (2.2.26)$$

où  $g^{(1)}(\mathbf{Q}, t)$  intervient dans l'écriture de la fonction d'auto - corrélation en temps de l'amplitude diffusée  $F_{\text{corr}}^{(1)}(\mathbf{Q}, t)$ . La fonction d'auto - corrélation en temps de l'intensité  $F_{\text{corr}}^{(2)}(\mathbf{Q}, t)$  s'écrit (voir section 2.2.1) :

$$F_{\text{corr}}^{(2)}(\mathbf{Q}, t) = 1 + g^{(2)}(\mathbf{Q}, t) \text{ où } g^{(2)}(\mathbf{Q}, t) = \left| g^{(1)}(\mathbf{Q}, t) \right|^2$$

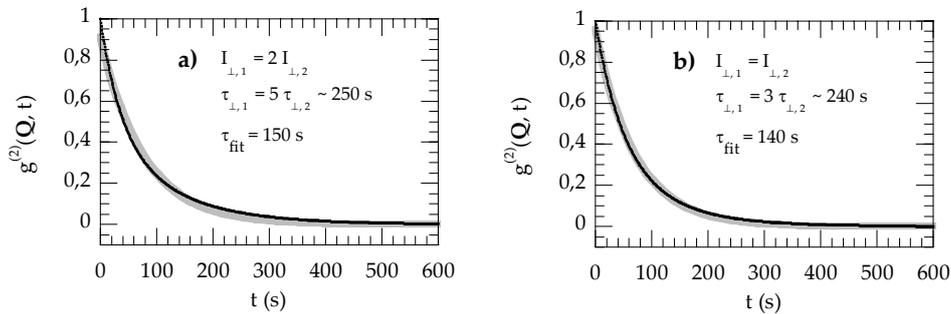
Dans la direction  $\mathbf{q} // (\tau, -1, 0)$ , les termes associés au 3<sup>ème</sup> mode disparaissent. Il vient donc :

$$g^{(2)}(\mathbf{Q}, t) = (I_{\perp,1}/I_{\perp})^2 \times \exp(-2 \times t/\tau_{\perp,1}) + (I_{\perp,2}/I_{\perp})^2 \times \exp(-2 \times t/\tau_{\perp,2}) + 2 \times (I_{\perp,1} \times I_{\perp,2}/I_{\perp}^2) \times \exp(-t/\tau_{\perp,1}) \times \exp(-t/\tau_{\perp,2}) \quad (2.2.27)$$

Dans l'expression des corrélations de l'intensité, trois décroissances exponentielles interviennent. Il est à noter que la dernière décroissance n'est pas rattachée à un 3<sup>ème</sup> processus dynamique mais à la recombinaison temporelle des deux premiers. La question de savoir s'il est possible de séparer les deux modes de phason dans un ajustement de la fonction de corrélation mesurée nécessite de prendre en considération le rapport des intensités mais également le rapport des temps caractéristiques associés aux deux modes sélectionnés. D'après les relations (2.1.22) et (2.2.24), nous avons  $(\tau_{\perp,1} / \tau_{\perp,2}) = (K_{\perp,2} / K_{\perp,1}) \sim 3$  à 770°C et  $\sim (3 \times \tau) \sim 5$  à l'ambiante.

La figure 2.2.11 donne l'allure de (2.2.27) à l'ambiante (a) et à 770°C (b), respectivement. Dans les deux cas, la dépendance en temps a fortement l'allure d'une exponentielle décroissante unique. Dans les deux cas, le temps caractéristique extrait - en lissant au moyen d'une exponentielle décroissante unique - est une moyenne pondérée des deux temps caractéristiques  $\tau_{\perp,1}$  et  $\tau_{\perp,2}$ .

En conclusion, dans la direction  $\mathbf{q} // (-\tau, 1, 0)$ , nous sommes dans un cas défavorable où deux modes de phason sont sélectionnés. L'expression de la fonction d'auto-corrélation en temps  $F^{(2)}_{\text{corr}}(\mathbf{Q}, t)$  n'est pas celle d'une exponentielle décroissante unique<sup>18</sup>. Néanmoins, l'allure de cette fonction ressemble fortement à une exponentielle décroissante unique. Quelle que soit la plage en température, le temps caractéristique extrait doit donc être considéré comme un temps caractéristique moyen associé aux deux modes de phason sélectionnés.



**Fig. 2.2.11.** Allure de la dépendance en temps attendue pour la fonction  $g^{(2)}(\mathbf{Q}, t)$  pour la direction  $\mathbf{q} // (-\tau, 1, 0)$ . La valeur du temps caractéristique  $\tau_{\perp,1}$  associé au mode de phason polarisé suivant  $(-1/2, 1, 0)$  dans l'espace perpendiculaire a été fixée arbitrairement à  $\sim 240$  s. La dépendance en température n'est considérée que dans le rapport des temps et des intensités à une température donnée connaissant la valeur de  $(K_2/K_1)$  à cette même température. La fonction  $g^{(2)}(\mathbf{Q}, t)$  (courbe grise) est lissée au moyen d'une exponentielle décroissante unique (courbe noire) :  $f(t) = a \times \exp(-2 \times t/\tau_{\text{fit}})$  où  $\tau_{\text{fit}}$  est le temps caractéristique extrait. **(a)** Allure à basse température (200°C) **(b)** Allure à haute température (770°C).

<sup>18</sup> « For processes with several relaxation times, the analysis of homodyne data is quite difficult. For a one-relaxation time process, however, the homodyne correlation function (or spectral density) is still (exponential) (Lorentzian), except that the relaxation time that appears is  $\tau_c/2$  rather than  $\tau_c$ . », (Berne 1976 p. 41 [80])

### 2.2.3.3. Conclusions

Nous avons étudié la dynamique en température des modes de phason de grande longueur d'onde dans la phase i-Al-Pd-Mn. En dessous de 500°C, les fluctuations sont gelées cinétiquement en accord avec l'absence d'évolution de la diffusion diffuse de phason dans cette phase quasicristalline en dessous de 600°C (**Boudard 1996** [59]). A 650°C, la dynamique des fluctuations est une dynamique diffusivo dont le coefficient de diffusion moyen,  $D_{\perp}$ , est de  $2 (\pm 0.5) \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Il y a quatre ordres de grandeur de différence entre le coefficient de diffusion ainsi déterminé et les coefficients de diffusion associés à la diffusion atomique des éléments Mn et Pd dans la phase i-Al-Pd-Mn où  $D_{\text{Pd}} \sim D_{\text{Mn}} \sim 6 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 650°C (voir section 2.1.8). La dynamique observée est donc très lente à l'échelle du quasicristal. Pour des modes de phason d'une longueur d'onde de 125 nm, le temps de relaxation moyen est de 200 s. A 600°C, nous avons aussi observé une décroissance exponentielle des corrélations. Pour un même vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ , entre 600°C et 650°C, le temps de relaxation est multiplié par  $5 (\pm 0.5)$ , soit une énergie d'activation de  $2.3 (\pm 1)$  eV en supposant une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation associée à la dynamique des modes de phason est comparable à l'énergie d'activation associée à la diffusion atomique où nous avons  $E_a \sim 1.9$  eV pour le manganèse et  $E_a \sim 2.3$  eV pour le palladium. Comme nous l'avons évoqué dans la section 2.1.8, il est probable que les modes de phason soient impliqués dans la dissolution des murs de phason au-dessus de 600°C où les murs de phason sont des défauts planaires apparaissant dans le sillage d'une dislocation en mouvement. A 650°C, un mur de phason disparaît après 340 s et après 12 s à 700°C. A partir des valeurs de  $D_{\perp}$  et  $E_a$ , il est possible d'estimer la longueur d'onde des modes de phason tels que  $\tau_{\perp} \sim 340$  s à 650°C et  $\tau_{\perp} \sim 12$  s à 700°C. Ces modes de phason ont une longueur d'onde de 160 nm et 70 nm respectivement. A 650 °C et à 700 °C, la longueur d'onde  $\lambda_{\text{phason}}$  calculée se compare bien à la taille des murs de phason *i.e.* 100 nm. Les deux processus, dispersion des murs de phason et activation des fluctuations de phason, sont donc compatibles. L'énergie d'activation associée à la dissolution des murs de phason est de 4 eV alors que celle associée à la dynamique des modes de phason est de  $2.3 (\pm 1)$  eV. Il est certainement possible d'envisager un mécanisme de dissolution en deux étapes. La dispersion des murs de phason est « assistée » par les modes de phason de grande longueur d'onde. Il faut une certaine énergie  $\sim 2$  eV pour casser le mur de phason et une certaine énergie  $\sim 2$  eV pour disperser les défauts structuraux (**Feuerbacher 2005** [67]). Les fluctuations de phason interviennent dans cette dernière étape.

Le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  pour lequel nous avons étudié la dynamique des modes de phason est suivant  $(\tau, -1, 0)$ , direction orthogonale à l'axe 5. Dans cette direction, deux modes de phason sont sélectionnés et le temps de décroissance des corrélations est une moyenne pondérée des temps de relaxation  $\tau_{\perp,1}$  et  $\tau_{\perp,2}$  où  $(\tau_{\perp,1}/\tau_{\perp,2}) \sim 5$ . Les temps de relaxation des modes de phason varient avec la direction de  $\mathbf{q}$ . Afin de mettre en évidence cette anisotropie, il est intéressant de mesurer la dynamique pour d'autres directions du vecteur  $\mathbf{q}$ . Dans la direction d'axe 2,  $\mathbf{q} // (1, 0, 0)$ , un seul mode de phason participe à l'intensité diffuse :  $\mathbf{e}_{\perp,2} // (0, 1, 0)$  avec  $\mathbf{Q}_{//} // \mathbf{Q}_{\perp} // (0, 1, 0)$  (voir **Tab. 2.1.1**) Le temps de relaxation de ce mode est inférieur mais comparable, facteur 1.3 seulement, au temps de relaxation du 2<sup>ème</sup> mode sélectionné dans le cas  $\mathbf{q} // (\tau, -1, 0)$ . Pour une même valeur du vecteur  $\mathbf{q}$ , nous attendons un temps de décroissance  $\tau_c$  des fonctions de corrélation entre 1.5 et 2.5 fois plus petit pour  $\mathbf{q}$  suivant un axe 2 que pour  $\mathbf{q}$  suivant  $(\tau, -1, 0)$ . C'est une différence notable puisque supérieure à la barre d'erreur de 20 % estimée pour  $\tau_c$ . Nous avons réalisé une deuxième expérience en diffusion cohérente des rayons X sur la ligne de lumière ID20 afin de mettre en évidence la dynamique des fluctuations de phason pour un vecteur de propagation  $\mathbf{q}$  suivant la direction d'axe 2. La distribution de l'intensité diffuse sur les images CCD est très anisotrope comme attendue pour une diffusion diffuse de phason. Cette anisotropie est beaucoup plus marquée dans le plan orthogonal à l'axe 2y passant par la réflexion 8/12y que dans le plan orthogonal à l'axe

5 passant par la réflexion 7/11. Cette anisotropie a rendu difficile, par ailleurs, le calcul des fonctions de corrélation. Au cours de cette expérience, pour  $T < 400$  °C, nous n'avons pas observé d'évolution des corrélations. Au-dessus de 500 °C, des problèmes expérimentaux liés au contact thermique entre l'échantillon et la plaque chauffante puis à des instabilités de l'optique n'ont pas permis de mettre en évidence une évolution des corrélations en liaison directe avec la dynamique des modes de phason.

## 2.3. Mesures de diffusion diffuse dans les quasicristaux i-Zn-X-Sc (X = Mg, Ag, Co) et l'approximant cubique Zn-Sc

### 2.3.1. Introduction

La quasipériodicité conduit à l'existence des phasons, excitations collectives, diffusives associées à l'échelle locale à des réarrangements atomiques. La théorie hydrodynamique est vérifiée dans le cas de la phase icosaédrique stable i-Al<sub>68,8</sub>Pd<sub>22</sub>Mn<sub>9,2</sub> : la théorie élastique permet de rendre compte du signal diffus mesuré et une dynamique diffusible associée aux phasons a été mise en évidence (**section 2.2**). La validité de la théorie hydrodynamique reste néanmoins à être démontrée pour d'autres phases quasicristallines, l'intérêt étant, si fluctuations de phason il y a, de déterminer le(s) liens(s) existant(s) entre ces fluctuations de phason et les propriétés structurales et chimiques des phases étudiées.

Les travaux de Létoublon (**Létoublon 2000** [97]) ont permis de montrer le rôle prépondérant des modes de phason dans les transitions de phase structurales des phases i-Al-Pd-Mn et i-Al-Cu-Fe (**voir également section 2.1.4**). La phase icosaédrique i-Al-Pd-Mn stable n'existe à température ambiante que dans un domaine très étroit de composition chimique. Ainsi, la phase de composition Al<sub>69,3</sub>Pd<sub>22</sub>Mn<sub>8,7</sub> est une structure multi-domaines à température ambiante (phase F2M) qui présente, dans l'espace réciproque, des pics de sur-structure le long des axes 3 autour des réflexions principales de symétrie icosaédrique. En température a lieu une transition de phase réversible entre la phase F2M- et la phase quasicristalline icosaédrique i- ( $T > 720$ °C). Les caractéristiques de l'intensité diffuse dans cette phase haute température y sont similaires à celles observées à l'ambiante dans la phase quasicristalline i-Al-Pd-Mn stable pour laquelle les fluctuations de phason sont pourtant gelées cinétiquement dès  $T < 500$ °C. Ces observations confirment le caractère pré-transitionnel des modes de phason dans la phase i-Al-Pd-Mn (**de Boissieu 1998** [60]) mais nous interrogeons, par ailleurs, quant à la relation entre composition chimique et modes de phason. Ce problème a été abordé avec l'étude de la diffusion diffuse dans la phase i-Al<sub>71,7</sub>Pd<sub>19,4</sub>Re<sub>8,9</sub>, isostructurale de i-Al-Pd-Mn, et de composition chimique telle que l'élément Rhénium se substitue au Manganèse (**Blétry 2001** [98], **de Boissieu 2002** [99]). Une intensité diffuse associée aux modes de phason est observée dans la phase i-Al-Pd-Re avec un profil de décroissance en  $1/q^2$  du signal diffus autour des pics de Bragg et une dépendance en la coordonnée  $Q_{\perp}$ . La quantité d'intensité diffuse, lorsque mise à l'échelle absolue, est identique à celle mesurée dans la phase i-Al-Pd-Mn permettant de conclure que les constantes élastiques de phason, en particulier K1, sont du même ordre de grandeur dans ces deux phases à température ambiante. La distribution spatiale (forme) du diffus y est par contre très différente. Aucun jeu de paramètres satisfaisant ( $K1, K2, K3 \neq 0$ ) n'a pu être déterminé arrêtant malheureusement là la comparaison.

La question du lien entre la chimie et la stabilité structurale du quasicristal se pose avec la découverte récente d'une troisième classe de quasicristaux. La substitution, dans l'alliage binaire Zn<sub>85</sub>Sc<sub>15</sub>, d'une très faible quantité de zinc par un troisième élément, M, permet la synthèse des nouvelles phases quasicristallines stables : i-(Zn<sub>80</sub>-Mg<sub>5</sub>)-Sc<sub>15</sub> (**Kaneko 2001** [9], **2002** [100]), i-

$(\text{Zn}_{77}\text{-M}_7)\text{.Sc}_{16}$  où  $\text{M} = (\text{Fe}, \text{Co})$  et  $i\text{-}(\text{Zn}_{75}\text{-M}_{10})\text{.Sc}_{15}$  où  $\text{M} = (\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Ag})$  (**Kashimoto 2003** [10], **Ishimasa 2003** [11]). Ces phases sont iso-structurales et de symétrie cubique simple (P-type) dans l'espace 6D. Elles ont la même phase approximante :  $\text{Zn}_6\text{Sc}$ . La variété de possibilité quant au choix du 3<sup>ème</sup> élément surprend, les éléments nobles: Pd, Ag ayant une structure électronique très différente de celle des éléments de transition: Fe, Co, Ni. La taille des atomes, critère géométrique, semble plus indiqué pour expliquer ces affinités (**Ishimasa 2003** [11]). Récemment, Tsai (**Tsai 2005** [101]) a reporté l'existence des phases  $i\text{-}(\text{Zn}_{85}\text{-Mg}_7)\text{-M}_8$  où  $\text{M} = (\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr})$ , P-type, et de la phase  $i\text{-}(\text{Zn}_{76}\text{-Mg}_{17})\text{-Hf}_7$ , F-type, et proposé un modèle de mise en ordre chimique des atomes Mg et Hf pour expliquer la différence de composition et la différence de symétrie entre les phases  $i\text{-}\text{Zn}_{85}\text{Mg}_7\text{Hf}_8$  et  $i\text{-}\text{Zn}_{76}\text{Mg}_{17}\text{Hf}_7$ .

Cette classe de quasicristaux se prête donc volontiers à l'étude du lien entre chimie et modes de phason. Nous avons étudié la diffusion diffuse dans la phase  $i\text{-}\text{Zn}_{80}\text{Mg}_5\text{Sc}_{15}$  et dans les phases  $i\text{-}\text{Zn-X-Sc}$  où  $\text{X}=(\text{Ag}, \text{Co})$ . Notre approche a consisté à vérifier, tout d'abord, la présence d'une diffusion diffuse de type "phason" dans ces phases. Les mesures ont été faites en faisceau synchrotron sur la ligne de lumière D2AM (section 2.3.3). La comparaison du signal diffus mesuré pour des échantillons différents nécessite une mise à l'échelle absolue des intensités (section 2.3.4). Les résultats sont présentés dans la section 2.3.6.

Dans la section 2.3.5, nous présentons une étude comparative de la diffusion diffuse mesurée dans la phase approximante Zn-Sc et dans la phase Zn-Mg-Sc. Il s'agit de démontrer expérimentalement que si, effectivement, la présence d'un ordre quasipériodique à longue portée conduit à l'existence des modes de phason et donc à un signal de diffusion diffuse très caractéristique dans les quasicristaux, la réciproque est également vraie, à savoir, que l'absence de quasipériodicité conduit à l'inexistence des modes de phason et, de fait, à l'absence de diffusion diffuse de phason dans les phases non quasicristallines. D'un point de vue microscopique, cette étude a également son importance. En effet, il est souvent difficile de se convaincre que des réarrangements atomiques internes, étendus à toute la structure, soient possibles dans le quasicristal et qu'ils ne le soient pas dans une phase approximante, ces deux structures présentant des environnements atomiques identiques.

### 2.3.2. Echantillons et procédure d'élaboration

Les échantillons ont été élaborés dans le groupe du Pr. T. Ishimasa à Sapporo au Japon. La première étape consiste en une découpe des matériaux purs (Zn: Nilaco 99.998 %, Mg: Nilaco 99.95 %, Co: Nilaco 99.9 %, Ag: Kojundo Chemical Laboratory: 99.99 %, Sc: Shin-Etsu chemical 99.9 %) en morceaux de taille comparable, réduite, afin de permettre une fonte totale et homogène ( $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ,  $2 \times 1 \text{ mm}^2$ ). Une quantité donnée de chacun est ensuite répartie dans un creuset en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la répartition en masse de chacun des matériaux respectant la stoechiométrie nominale (précision : 0.001 g) et la masse totale n'excédant pas 2.7 g. Les morceaux de Zn, Sc, et X ( $\text{X} = \text{Ag}, \text{Co}, \text{Mg}$ ) sont disposés un par un et tour à tour au fond du creuset de façon à assurer une répartition spatiale homogène des éléments. Le creuset est ensuite introduit dans un tube de silice dont le diamètre épouse parfaitement celui du creuset. L'étape suivante consiste à faire le vide dans le tube de silice en pompant au moyen d'une pompe primaire et en chauffant les parois du tube avec un bec-bunzène: le vide ainsi atteint est de  $0.6$  à  $1.0 \times 10^{-6}$  Torr. Un gaz d'argon est alors introduit permettant de créer une atmosphère de 200 (250) Torr Ar. Le tube de silice est ensuite scellé en une ampoule de 10 à 12 cm de hauteur. Durant toute cette procédure, le creuset est maintenu en position verticale. L'ampoule de silice est ensuite introduite dans le four, incliné de quelques  $45^\circ$  par rapport au sol. Le traitement thermique appliqué diffère ensuite d'un échantillon à un autre. Pour les premières élaborations (Zn-Mg-Sc, Zn-Sc), les matériaux purs ont été placés dans

une feuille de Molybdène pliée plutôt que dans un creuset en alumine, le rôle du molybdène ou de l'alumine étant d'éviter l'évaporation du zinc et les réactions chimiques avec la silice. Après refroidissement, les échantillons sont pesés. La perte de poids n'excède généralement pas les 0.01%. S'ensuit une caractérisation par diffraction de poudre, EPMA (electron probe microanalyser: analyse de composition), et diffraction électronique en transmission. Après analyse, l'observation de la présence de phases secondaires ou de fluctuations de composition amènent à reconsidérer la composition nominale de l'alliage ainsi que certaines étapes de la montée en température; la présence de grains facetés de taille macroscopique (0.5 à 1 mm<sup>3</sup>), l'accord total entre positions centrées des pics de Bragg et positions idéales (absence de contraintes de phason) ainsi que l'étalement des pics (absence d'une distribution de contraintes de phonon ou de phason) sont trois critères indicateurs de la très bonne qualité structurale des phases élaborées. Il est important que les phases obtenues puissent être considérées comme des phases quasicristallines thermodynamiquement stables, le meilleur moyen étant de faire subir aux échantillons, après élaboration, des recuits longs et de comparer les caractéristiques structurales avant et après recuit.

Nous donnons ci-dessous les conditions d'élaboration pour les échantillons étudiés :

- Zn<sub>80.5</sub>Mg<sub>4.2</sub>Sc<sub>15.3</sub> (zms-97a : Ishimasa T.) :

(3h) (1h) (60 K/h) (trempe)  
 RT ---> 695°C (2h) ---> 835°C (1h) ---> 750°C (1h) -----> 25°C

- Zn<sub>80.5</sub>Mg<sub>4.0</sub>Sc<sub>15.5</sub> (zms114 : Kaneko Y.):

(10K/h) (trempe)  
 RT ---> 841°C(2h) -----> 765°C (5h) -----> 25°C

- Zn<sub>86</sub>Sc<sub>14</sub> 1/1 approximant refroidi lentement (znsc-31 : Kaneko Y.):

(2.5h) (2h) (24h)  
 RT ---> 845°C (0.5h) ---> 600°C (50h) ---> RT

- Zn<sub>74.5</sub>Ag<sub>9.5</sub>Sc<sub>16</sub> refroidi lentement ( zas W04 : Kashimoto S.):

(2h) (2h) (20h) (24h)  
 RT ---> 780°C (1h) ---> 844°C (1h) ---> 746°C (20 h) ---> RT

- Zn<sub>73.8</sub>Ag<sub>9.7</sub>Sc<sub>16.5</sub> trempé ( zas W04 : Kashimoto S.):

(1h) (1h) (20h) (trempe)  
 RT ---> 800°C ---> 848°C (1h) ---> 752°C (52 h) -----> RT

- Zn<sub>77.8</sub>Co<sub>6.2</sub>Sc<sub>16</sub> G05 (Masuda C.) :

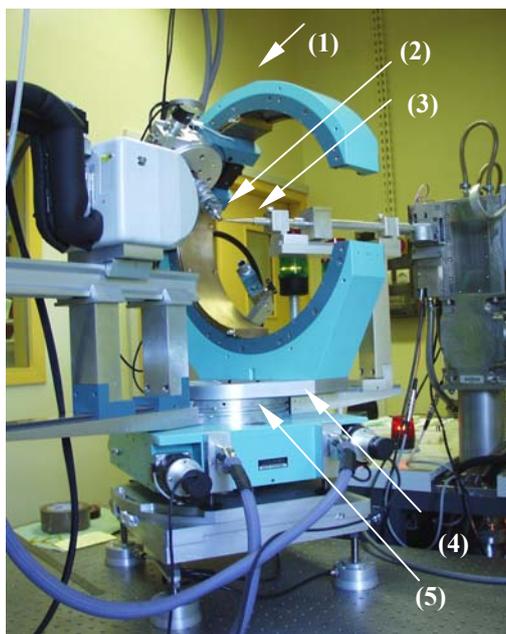
(2h) (2h) (1h)  
 RT ---> 436°C (5h) ---> 727.5°C ---> 859°C (5h)

(2h) (natural cooling)  
 ---> 646.5°C (40 h) ---> RT

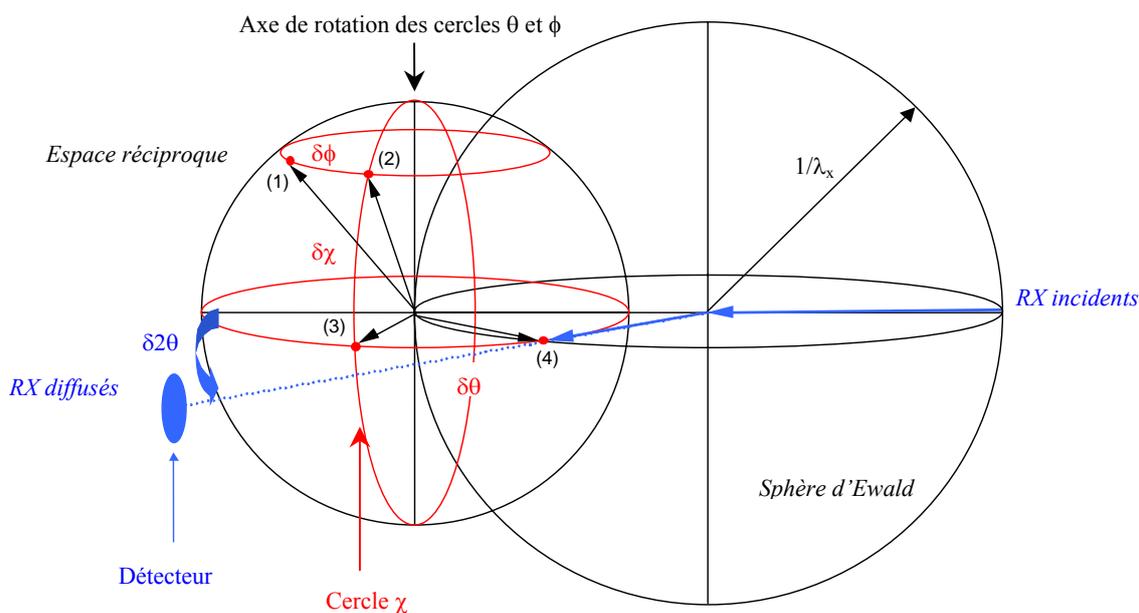
### 2.3.3. Mesures de diffusion diffuse en faisceau synchrotron et en laboratoire

Les mesures de diffusion diffuse ont été réalisées sur la ligne de lumière CRG D2AM (BM2) de l'ESRF. Au sortir d'un aimant de courbure, au niveau de la cabane optique, le faisceau rencontre une optique symétrique faite d'un double-cristal monochromateur en silicium placé entre deux miroirs courbes cylindriques. Cette optique permet d'ajuster l'énergie du faisceau incident à l'énergie désirée avec une précision de  $(\Delta\lambda_x/\lambda_x) = 1.0 \times 10^{-4}$  sur une plage en énergie allant de 5 à 25 keV. Les miroirs permettent une focalisation ponctuelle du faisceau sur la position échantillon. Le faisceau initial étant structuré, des fentes placées sur le chemin optique permettent d'en sélectionner une partie homogène et d'en définir la taille  $\sim 200 \times 300 \mu\text{m}^2$  (H  $\times$  V). Au niveau de la cabane expérimentale, l'échantillon est placé au centre d'un diffractomètre 7 cercles dont nous n'exploitons que la géométrie 4 cercles. Le positionnement de l'échantillon vis à vis du faisceau incident est primordial. Au regard du faisceau, il s'agit d'éclairer toujours la même région à la surface de l'échantillon. A cette fin, l'échantillon doit rester plan lors d'une rotation en  $\phi$  et centré dans le faisceau lors d'une rotation en  $\chi$  où les angles  $\theta$ ,  $2\theta$ ,  $\chi$  et  $\phi$  sont définis **Figs. 2.3.1 et 2.3.2**. Ceci nécessite, au préalable, de déterminer au moyen d'une bille la position du centre du diffractomètre vis à vis du cercle  $\chi$ , de focaliser le faisceau sur cette bille et de centrer, ensuite seulement, avec les berceaux et les translations du support-échantillon, la région centrée à la surface de l'échantillon sur la position centrée déterminée pour la bille. Pour un échantillon éclairé en transmission de diamètre 100  $\mu\text{m}$ , celui-ci est notre bille. Les mesures de diffusion diffuse requièrent à la fois un flux important et un bon rapport signal sur bruit. Pour les mesures faites sur les échantillons à base de zinc, nous nous sommes placés à l'énergie  $E = 9.3 \text{ keV}$  ( $\lambda_x = 1.333 \text{ \AA}$ ), juste en-dessous du seuil d'absorption du Zn situé à 9.659 keV, et ce afin de limiter les émissions de fluorescence X qui contribuent en un bruit de fond plat. L'intensité au niveau de l'échantillon est de  $4 \times 10^{10}$  photons/s. Afin de limiter la diffusion par l'air, l'échantillon est placé sous une sphère en béryllium transparente aux RX sous laquelle est maintenue un vide primaire. Des tubes sous vide sont placés sur les bras  $\theta$  et  $2\theta$  très près de la sphère afin de limiter le parcours des rayons X à l'air. Les mesures en diffraction requièrent une très bonne résolution spatiale dans l'espace réciproque et, en particulier, s'il s'agit de procéder à la détermination fine du paramètre de maille, de l'élargissement des pics de Bragg – contraintes internes - ou des intensités de Bragg. En cela, la distance échantillon-détecteur et l'ouverture des fentes après échantillon sont importantes puisqu'elles définissent la résolution dans l'espace réciproque ( $\sim 0.01$  à  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ). Pour les présentes mesures de diffus, nous avons utilisé un détecteur ponctuel.

Une caractérisation et une orientation de tous les échantillons ont auparavant été menées sur le diffractomètre 4 cercles Huber du LTPCM (logiciel de pilotage : SPEC) présenté **Fig. 2.3.1**. Celui-ci est monté sur une anode tournante. Il est possible d'utiliser une cible génératrice en cuivre ( $\lambda_x = 1.54 \text{ \AA}$ ) ou en molybdène ( $\lambda_x = 0.7107 \text{ \AA}$ ). Le monochromateur est un monochromateur graphite plan. Le flux incident est de l'ordre de  $3 \times 10^7$  photons/s au niveau de l'échantillon pour un faisceau d'une taille de  $700 \times 700 \mu\text{m}^2$  et pour une puissance de l'anode de 40 kV  $\times$  80 mA. Ce flux permet d'entreprendre de premières mesures de diffusion diffuse au laboratoire, les temps de comptage étant plus longs et la résolution en Q moindre.



**Fig. 2.3.1.** Diffractomètre 4 cercles Huber monté sur anode tournante (LTPCM);  
 (1) : cercle  $\chi$ , (2): porte - échantillon et cercle  $\phi$ , (3) : rayons X incidents, (4) : cercle  $\theta$ , (4) : cercle  $2\theta$ .



**Fig. 2.3.2.** Soit un vecteur du réseau réciproque  $\mathbf{Q}_{//}$  pointant dans une direction quelconque (1). Des mouvements successifs en  $\phi$  (rotation de l'échantillon sur lui-même), en  $\chi$  (déplacement du porte - échantillon sur le cercle  $\chi$ ), en  $\theta$  (rotation du cercle  $\chi$  autour d'un axe vertical), et en  $2\theta$  (rotation du détecteur), permettent d'amener le vecteur  $\mathbf{Q}_{//}$  à pointer successivement les directions (2), (3) jusqu'à (4) où se réalise la condition de Bragg :  $\mathbf{k}_F - \mathbf{k}_I = \mathbf{Q}_{//}$ .

### 2.3.4. Mise à l'échelle absolue des intensités diffuses et des intensités de Bragg

Nous rappelons ici (voir **Létoublon 2000** [97], **Warren 1990** [102]) les formules permettant de corriger les intensités mesurées de façon à les ramener à l'échelle absolue, *i.e.* à la réponse propre à l'échantillon. Il s'agit, pour l'essentiel, de diviser / multiplier les intensités mesurées par toutes les quantités liées à la seule mesure: le flux incident  $I_0$ , le volume d'échantillon irradié  $A_0/(2 \times \mu)$ , l'ouverture des fentes après échantillon  $A_{\text{slits}}$  et la distance échantillon – détecteur  $R$ . L'unité en laquelle sont exprimées les intensités absolues sont les unités d'électrons; l'intensité mesurée est divisée par la section efficace Thomson  $r_e^2 = (e/(m_e \times c^2))^2$ , ramenant ainsi l'intensité mesurée à l'intensité totale RX diffusée par un électron libre dans les mêmes conditions d'expérience:  $I_e \sim (I_0 \times r_e^2 / R^2)$  par unité de surface de détecteur.

#### Notations, symboles, constantes physiques et unités

$A_0$ : taille du faisceau incident (ou de l'échantillon) [ $m^2$ ]

mon : temps de comptage en unité moniteur [umn]

$I_0$ : flux incident (nombre de photons par unité de surface et unité de temps moniteur) [ $m^2 \times \text{um}^{-1}$ ]

$r_e = 2.81794 \times 10^{-15}$  m : rayon classique de l'électron [m]

$\mu$ : coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon [ $m^{-1}$ ]

$\lambda_x$ : longueur d'onde de travail [m]

$2\theta_{\text{HKL}}$ : angle  $2\theta$  de Bragg pour la réflexion (H, K, L) où H, K, L sont les indices de Miller (ces indices sont entiers dans un cristal alors que irrationnels dans un quasicristal)<sup>19</sup>

$F_{\text{HKL}}$ : facteur de structure pour la réflexion (H, K, L) [absolute scale]

$a^3$ : volume de la cellule unité [ $m^3$ ]

$a$ : paramètre de maille du cristal ( $a_{6D}$  dans le cas du quasicristal) [m]

$A_{\text{slits}} = (S_{2\theta} \times S_\chi)$ : taille des fentes de réception (aire) [ $m^2$ ]

$R$ : distance échantillon – détecteur [m]

$\rho$ : masse volumique de l'échantillon [ $kg \times m^{-3}$ ]

$\rho_{\text{at}}$ : densité atomique de l'échantillon [ $m^{-3}$ ]

$k_B = 1.380658 \times 10^{-23}$  J.  $K^{-1} = 8.617385 \times 10^{-5}$  eV.  $K^{-1}$ : constante de Boltzmann

$\langle Z^2 \rangle$ : pouvoir diffusant moyen du système à l'étude

$\langle Z^2 \rangle = \sum_j (c_j \times Z_j)^2$  où  $c_j$  et  $Z_j$  sont la concentration et le numéro atomique de l'atome  $j$

#### Expression de l'intensité intégrée mesurée associée au pic de Bragg (H, K, L)

L'« intensité intégrée » est le nombre total de photons X comptés dans le détecteur au cours d'un scan où nous faisons subir à l'échantillon une rotation d'angle  $\theta$  à la vitesse angulaire  $\omega$  (radians / umn). La position centrée du scan correspond à la position centrée ( $\theta_{\text{HKL}}, 2\theta_{\text{HKL}}, \chi_{\text{HKL}}, \phi_{\text{HKL}}$ ) du pic de Bragg (H, K, L). En mode symétrique *i.e.* pour un angle d'incidence et un angle de diffusion égaux où  $2\theta_{\text{HKL}} = 2 \times \theta_{\text{HKL}}$ , l'intensité intégrée est la quantité observable qui nous permet d'accéder à la valeur du carré du facteur de structure ( $F_{\text{HKL}}$ )<sup>2</sup> exprimée en unités d'électrons (eu) :

$$I_{\text{HKL, intégrée}} = \frac{F_{\text{obs}}^2}{(\sin(2\theta_{\text{HKL}}))^2} = I_0 \times r_e^2 \times \frac{\text{mon}}{\omega} \times \frac{A_0}{2 \times \mu} \times \frac{\lambda_x^3}{(\sin(2\theta_{\text{HKL}})) \times a^3} \times \frac{1}{a^3} \times F_{\text{HKL}}^2 \quad (2.3.1)$$

<sup>19</sup> Pour le quasicristal, les indices irrationnels (H, K, L) correspondent aux indices irrationnels ( $H_{//}, K_{//}, L_{//}$ ) introduits section 1.4.

Cette expression prend en compte les corrections d'absorption et de polarisation où la correction de polarisation vaut « 1 » dans un plan de diffusion vertical en faisceau synchrotron. Pour les pics de Bragg forts, si l'échantillon est d'une très bonne qualité structurale, des effets d'extinction peuvent se produire conduisant à une forte atténuation des intensités intégrées mesurées vis à vis de la valeur prédite par l'expression (2.3.1). Il est important d'en tenir compte dans la validation d'un modèle de la structure atomique où sont comparées les intensités mesurées  $F_{\text{obs}}^2$  et les intensités calculées  $F_{\text{HKL}}^2$ . En l'absence de modèle structural, une correction des effets d'extinction est possible en recalant les intensités intégrées mesurées sur celles obtenues en transmission pour un échantillon sphérique de taille micrométrique pour lequel les effets d'extinction sont négligeables.

### Expression de l'intensité diffuse mesurée

L'« intensité diffuse » mesurée est le nombre total de photons X comptés dans le détecteur suivant l'angle  $2\theta$  de détection et par unité d'angle solide. La quantité de photons comptés dépend fortement des conditions de détection *i.e.* de la distance  $R$  à laquelle est placé le détecteur et de la portion de détecteur éclairée que définit l'ouverture ( $S_{2\theta} \times S_{\chi}$ ) des fentes de réception. Mise à l'échelle absolue, l'intensité diffuse permet d'accéder à la section efficace différentielle exprimée en unités d'électrons par unité de volume d'échantillon ( $I_{\text{diffus}}(\text{eu}/\text{\AA}^3)$ ):

$$I_{\text{diffus, mesuré}} = I_0 \times r_e^2 \times \frac{A_{\text{slits}} \times \text{mon}}{R^2} \times \frac{A_0}{2 \times \mu} \times I_{\text{diffus}}(\text{eu}/\text{\AA}^3) \quad (2.3.2)$$

Pour comparer le signal diffus entre des échantillons de composition différente, il peut être préférable d'exprimer les intensités en unités d'électrons par atome  $I_{\text{diffus}}(\text{eu}/\text{atome})$ . Il faut alors diviser la quantité  $I_{\text{diffus}}(\text{eu}/\text{\AA}^3)$  par la densité atomique  $\rho_{\text{at}}$ . L'intensité diffuse mise à l'échelle absolue est la somme de plusieurs contributions : la diffusion par les vibrations du réseau à l'ordre 1 (processus à un phonon) et à l'ordre 2 (processus multi-phonons), la diffusion par les phasons dans les quasicristaux, la diffusion Compton et la fluorescence X.

### Expression de l'intensité diffuse due aux vibrations du réseau (ordre 1)

L'intensité RX diffusée par les vibrations du réseau par les atomes présents dans  $1 \text{\AA}^3$  de matière suivant l'angle  $2\theta$  de détection par unité d'angle solide s'exprime comme (voir expression (2.1.29)):

$$I_{\text{diffus}}(\text{eu}/\text{\AA}^3), \text{TDS}(\mathbf{Q}_{//, \text{HKL}} + \mathbf{q}) = \frac{F_{\text{HKL}}^2}{(a^3)^2} \times k_B \times T \times \left( \frac{\mathbf{Q}_{//, \text{HKL}}}{\mathbf{q}} \right)^2 \times \sum_{j=1}^3 \left( \frac{\cos(\mathbf{Q}_{//, \text{HKL}}, \mathbf{e}_j)}{\sqrt{\rho \times v_j}} \right)^2 \quad (2.3.3)$$

où  $v_j$  est la vitesse du son associée au mode acoustique  $j$  [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

Pour les directions transverse et longitudinale à  $\mathbf{Q}_{//}$ , une seule polarisation des modes acoustiques est sélectionnée amenant aux équations suivantes :

$$I_{\text{diffus}}(\text{eu}/\text{\AA}^3), \text{TDS}(\mathbf{Q}_{//, \text{HKL}} + \mathbf{q}, \mathbf{q} // \mathbf{Q}_{//, \text{HKL}}) = \frac{F_{\text{hkl}}^2}{(a^3)^2} \times k_B \times T \times \left( \frac{\mathbf{Q}_{//, \text{HKL}}}{\mathbf{q}} \right)^2 \times \left( \frac{1}{\rho \times v_{\text{LA}}^2} \right) \quad (2.3.4)$$

$$I_{\text{diffus}}(\text{eu}/\text{\AA}^3), \text{TDS}(\mathbf{Q}_{//, \text{HKL}} + \mathbf{q}, \mathbf{q} \perp \mathbf{Q}_{//, \text{HKL}}) = \frac{F_{\text{HKL}}^2}{(a^3)^2} \times k_B \times T \times \left( \frac{\mathbf{Q}_{//, \text{HKL}}}{\mathbf{q}} \right)^2 \times \left( \frac{1}{\rho \times v_{\text{TA}}^2} \right) \quad (2.3.5)$$

où  $v_{\text{TA}}$  et  $v_{\text{LA}}$  sont les vitesses du son transverse et longitudinale.

### Expression de l'intensité diffuse due aux modes de phason (cas $K_3 = 0$ )

L'intensité RX diffusée par les modes de phason par les atomes présents dans  $1 \text{ \AA}^3$  de matière suivant l'angle  $2\theta$  de détection par unité d'angle solide s'exprime comme (voir expression (2.1.33)) :

$$I_{\text{diffus (eu/\AA}^3), \text{PDS}}(\mathbf{Q}_{//, \text{HKL}} + \mathbf{q}) = \frac{F_{\text{HKL}}^2}{(a^3)^2} \times k_B \times T \times \left( \frac{\mathbf{Q}_{\perp, \text{HKL}}}{\mathbf{q}} \right)^2 \times \sum_{j=1}^3 \left( \frac{\cos(\mathbf{Q}_{\perp, \text{HKL}}, \mathbf{e}_{\mathbf{q}, \perp, j})}{\sqrt{K_j(\hat{\mathbf{q}})}} \right)^2 \quad (2.3.6)$$

où  $K_{\mathbf{q}, j}$  est la constante élastique associée au mode de phason  $j$  dans la direction  $\mathbf{q}$  [ $\text{J. m}^{-3}$ ]

Rappelons ici les notations :  $\mathbf{Q}_{\perp, \text{HKL}} = \mathbf{Q}_{\perp}$  est la composante conjuguée du vecteur de Bragg  $\mathbf{Q}_{//, \text{HKL}} = \mathbf{Q}_{//}$  dans l'espace perpendiculaire,  $\mathbf{e}_{\perp, \mathbf{q}, j}$  est la solution vecteur propre de la matrice  $\mathbf{C}_{\perp, \perp}(\mathbf{q})$  dans la direction  $\mathbf{q}$  associée au mode de phason  $j$ ,  $K_{\perp, j}(\mathbf{q})$  est la valeur propre associée à  $\mathbf{e}_{\perp, \mathbf{q}, j}$  avec  $K_{\perp, j}(\mathbf{q}) = K_j(\hat{\mathbf{q}}) \times q^2$  où  $\hat{\mathbf{q}} = (\mathbf{q}/|\mathbf{q}|)$  et où  $K_j(\hat{\mathbf{q}})$  est une combinaison linéaire particulière des constantes de phason  $K_1$  et  $K_2$  ( $K_3 = 0$ ) (voir **Tab 2.1.1**).

### Données numériques utilisées pour la normalisation des intensités

Echantillon	$A_0 \times I_0$	$1/\mu$	$\langle Z^2 \rangle$	$a_{6D}$	$S_{2\theta} \times S_{\chi}$	$\rho$	R
Approximant znsc31	$6.85 \times 10^{10}$ ph. / mn = 100000	32.9 $\mu\text{m}$	835	13.887 $\text{\AA}$	$1.1 \times 2.7 \text{ mm}^2$	6.47 $\text{g/cm}^3$	58 cm
Quasicristal zms97a	id.	34.3 $\mu\text{m}$	800	7.121 $\text{\AA}$	id.	6.17 $\text{g/cm}^3$	id.
Quasicristal zms114	$5.87 \times 10^{10}$ ph. / mn = 100000	34.3 $\mu\text{m}$	800	7.124 $\text{\AA}$	$1.0 \times 1.0 \text{ mm}^2$	6.17 $\text{g/cm}^3$	49 cm
Quasicristal zasW04	$7.49 \times 10^{10}$ ph. / mn = 100000	23.4 $\mu\text{m}$	950	7.152 $\text{\AA}$	$1.0 \times 1.0 \text{ mm}^2$	6.81 $\text{g/cm}^3$	50 cm
Quasicristal zn-co-sc G05	$7.49 \times 10^{10}$ ph. / mn = 100000	25.9 $\mu\text{m}$	815	7.083 $\text{\AA}$	$1.0 \times 1.0 \text{ mm}^2$	6.55 $\text{g/cm}^3$	50 cm

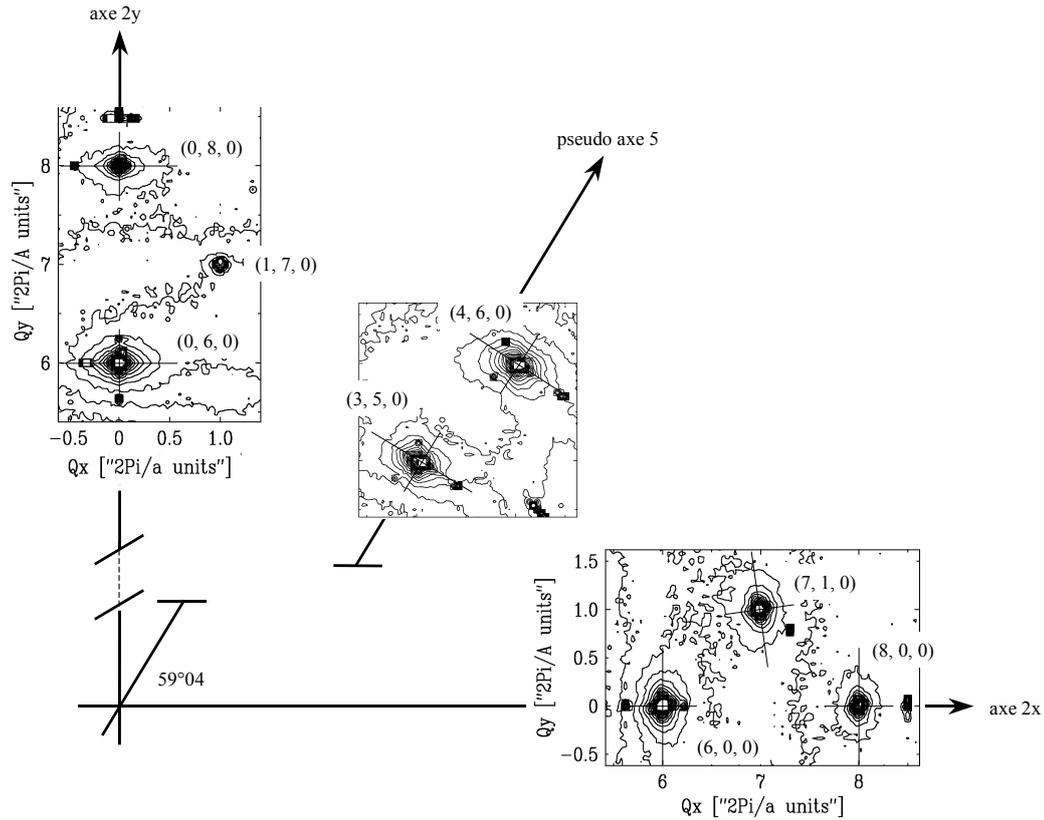
**Tab. 2.3.1.** Données numériques utilisées pour la normalisation des intensités

### 2.3.5. Mesures de diffusion diffuse dans le quasicristal i-Zn-Mg-Sc et l'approximant 1/1 Zn-Sc (de Boissieu 2005a [103])

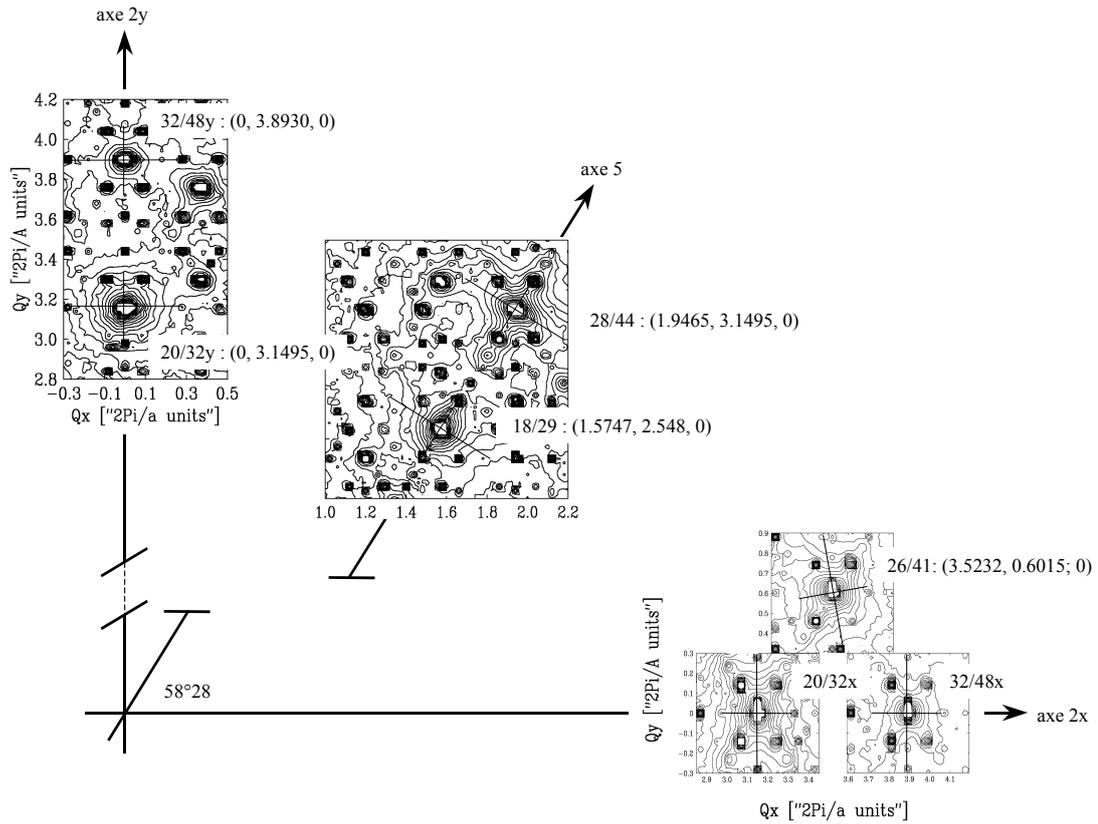
Nous avons étudié les caractéristiques de l'intensité diffuse dans le quasicristal  $Zn_{80.5}Mg_4Sc_{15.5}$  et son approximant 1/1  $Zn_{85}Sc_{15}$ . Pour la phase quasicristalline, nous présentons les résultats relatifs aux deux échantillons: zms97a et zms114. Sur les figures 2.3.3 à 2.3.5 sont rassemblées les cartes de diffusion diffuse mesurées autour de pics de Bragg intenses dans un plan ordre 2 pour ces phases.

L'approximant est une phase cristalline : ces pics de Bragg ont des indices de Miller entiers et sont en nombre fini. Dans la phase quasicristalline, le nombre de pics de Bragg est bien plus important comme visible **Fig. 2.3.4** et les trois indices de Miller sont des nombres irrationnels. Les axes de symétrie sont l'axe 2x (1, 0, 0), l'axe 5 (1,  $\tau$ , 0), l'axe 3 ( $\tau^2$ , 1, 0), l'axe 2z (0, 0, 1) dans la phase quasicristalline et (1, 0, 0), (1, 1, 0), (0, 1, 0) dans la phase cristalline. La répartition des taches de diffraction fortes est similaire dans les espaces réciproques du quasicristal et de l'approximant. Ainsi, les réflexions (0, 6, 0) et (0, 3.1495, 0) sont « équivalentes » avec  $Q = 2.71 \text{ \AA}^{-1}$  et  $Q_{\parallel} = 2.78 \text{ \AA}^{-1}$ , respectivement. Il en va de même pour les réflexions (3, 5, 0) et (1.5748, 2.548, 0) où  $Q = Q_{\parallel} = 2.64 \text{ \AA}^{-1}$  et où l'axe passant par la (3, 5, 0) est qualifié de pseudo - axe 5 puisqu'il définit avec l'axe (0, 1, 0) un angle de  $59.03^\circ$  très proche des  $58.28^\circ$  pour l'axe 5 dans le quasicristal.

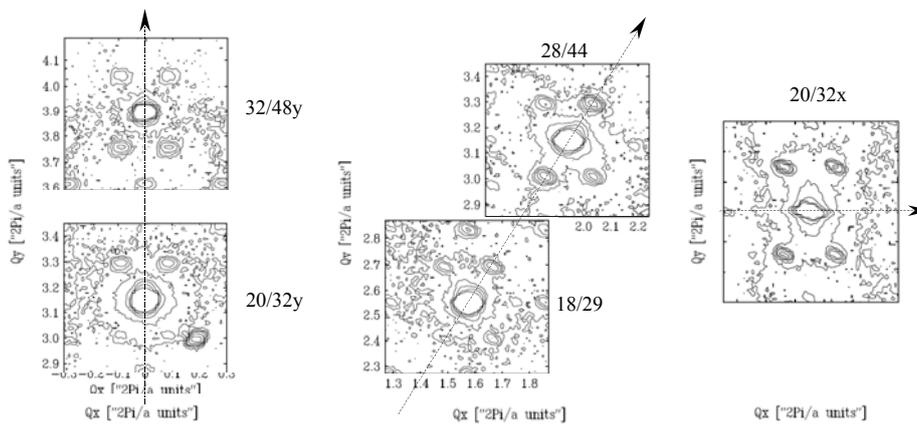
En ce qui concerne la distribution de l'intensité diffuse, dans la phase approximante, **Fig. 2.3.3**, les contours d'iso-intensité au pied des pics de Bragg ont une forme ovale plus étirée dans la direction transverse à  $Q$  que dans la direction longitudinale. Cette distribution du signal est très caractéristique ; elle ressemble à la distribution de l'intensité diffuse attendue dans le cas d'une diffusion diffuse par les vibrations du réseau (section 2.1.6). Dans les phases quasicristallines, **Figs. 2.3.4** et **2.3.5**, la distribution de l'intensité diffuse est plus difficile à décrire. Les contours d'iso-intensité ont une forme arrondie autour des réflexions d'axe 2y : 20/32y et 32/48y alors que plus rectangulaire autour des réflexions d'axe 2x : 20/32x et 32/48x. L'intensité diffuse présente à la fois une anisotropie en  $q$  et en  $Q$ . Cette distribution est différente de celle observée dans la phase approximante mais aussi assez différente de celle observée dans la phase i-Al-Pd-Mn. Sur la figure **2.3.6**, nous comparons la quantité d'intensité diffuse dans l'approximant (znsc-31) et dans le quasicristal (zms97a) autour de réflexions « équivalentes » où nous avons calé les intensités des pics de Bragg du quasicristal sur celles de l'approximant. Les mesures dans les échantillons znsc31 et zms97a ont été réalisées au cours d'une même série de mesures en faisceau synchrotron ce qui permet de comparer directement les intensités mesurées dans les deux phases (voir **Tab. 2.3.1**). La quantité d'intensité diffuse est plus importante dans le quasicristal que dans l'approximant quel que soit le jeu de réflexions considérées. Le rapport des intensités diffuses est de  $\sim 40 \pm 5$  entre la 32/48y et la (0, 8, 0), **Fig. 2.3.6.a**, alors qu'il est de  $\sim 7 \pm 2$  entre la 18/29 et la (3, 5, 0), **Fig. 2.3.6.c**, et de  $\sim 5 \pm 2$  entre la 52/84y et la (0, 10, 0), **Fig. 2.3.6.b**. La différence d'intensité entre la phase quasicristalline et la phase approximante est plus grande pour une tache à  $Q_{\perp}$  élevé telle la 32/48y où  $Q_{\perp} = 0.80 \text{ \AA}^{-1}$  que pour la 18/29 ou la 28/44 qui ont un  $Q_{\perp}$  faible où  $Q_{\perp} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ . Il y a donc plus d'intensité diffuse dans le quasicristal que dans l'approximant et cette diffusion diffuse additionnelle présente une dépendance en la composante  $Q_{\perp}$ .



**Fig. 2.3.3.** Contours d'iso-intensité mesurés autour de pics de Bragg (H, K, L) dans l'espace réciproque de l'approximant  $Zn_{85}Sc_{15}$ . Les directions (1, 0, 0), (3, 5, 0) et (0, 1, 0) sont équivalentes aux directions (1, 0, 0), (1,  $\tau$ , 0) et (0, 0, 1) du quasicristal. L'intensité diffuse est répartie identiquement autour de toutes les réflexions: elle est plus allongée dans la direction transverse que dans la direction longitudinale. Ceci est visible lorsque sont comparées les distributions de l'intensité diffuse autour des réflexions (7, 1, 0), (6, 0, 0) et (8, 0, 0). Les contours d'iso-intensité ont la forme d'ellipsoïdes orientés de la même manière pour les réflexions colinéaires (6, 0, 0) et (8, 0, 0), qui ont même direction transverse, alors que l'ellipsoïde autour de la (7, 1, 0) est tourné de quelques degrés ( $\sim 8^\circ$ ) vis à vis des deux autres de façon à pointer la direction transverse (-1, 7, 0). Cette distribution de l'intensité diffuse ressemble à celle attendue pour une diffusion diffuse par les phonons (TDS).



**Fig. 2.3.4.** Contours d'iso-intensité mesurés autour de pics de Bragg N/M : (H, K, L) dans l'espace réciproque du quasicristal Zn.Mg-Sc (zms97a). Les réflexions dans cette phase ont pu être indexées avec les indices de Miller associés à la symétrie F- *i.e.* cubique centrée dans l'espace 6D. La distribution de l'intensité diffuse est très différente d'une réflexion à une autre : autour des réflexions d'axe 2y 20/32 et 32/48, elle est de forme plutôt arrondie alors que plus rectangulaire autour des réflexions d'axe 2x 20/32 et 32/48. Autour de la 18/29, l'intensité diffuse est étirée suivant la direction d'axe 5 alors que suivant la direction transverse à l'axe 5 autour de la 28/44. Cette distribution de l'intensité est très différente de celle observée pour l'approximant, **Fig. 2.3.3**, et de celle observée pour la phase i-Al-Pd-Mn.



**Fig. 2.3.5.** Cartes du réseau réciproque mesurées en laboratoire pour l'échantillon zms114. La forme des contours d'iso-intensité est très similaire à celle observée **Fig. 2.3.4** pour l'échantillon zms97a, si ce n'est autour de la 18/29 où la distribution de l'intensité est plus circulaire.

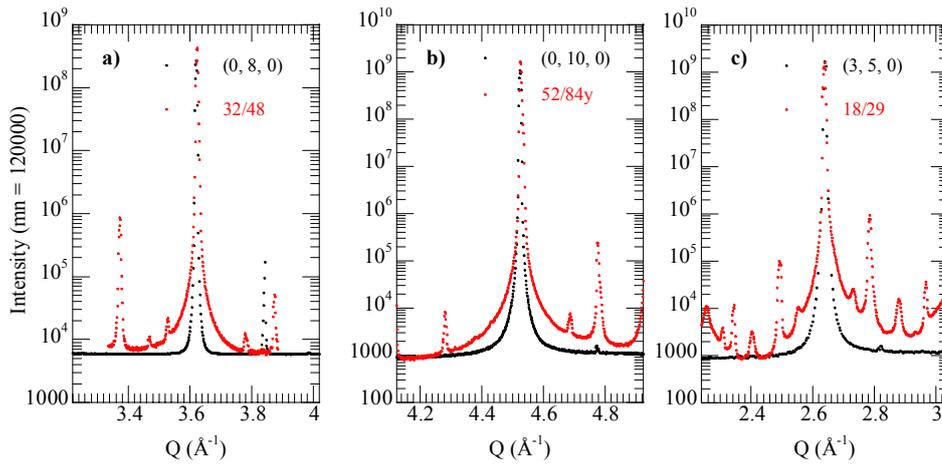
Nous avons étudié les profils de décroissance de l'intensité diffuse de part et d'autre des pics de Bragg dans les trois échantillons (voir annexe A.2.3.1 pour zmsc31, A.2.3.2 pour zms97a et A.2.3.3 pour zms114). Nous attendons une décroissance en  $1/q^2$  de l'intensité diffuse que ce soit pour la diffusion diffuse associée aux phonons ou celle associée aux phasons d'après les relations 2.3.3 et 2.3.6 respectivement. Nous avons effectué des balayages en  $q$  autour d'un nombre donné de pics de Bragg pour les directions transverses,  $\mathbf{q} \perp \mathbf{Q}$ , et longitudinale,  $\mathbf{q} // \mathbf{Q}$ . Nous avons lissé les profils obtenus au moyen de la fonction  $I_{\text{diffus}} = (\alpha / q^2 + \text{bf})$  où  $\text{bf}$  est un bruit de fond constant. Dans les annexes, les profils mesurés sont représentés en échelle log-log afin de mieux faire apparaître la dépendance en  $q$ . Les droites sont un ajustement en  $1/q^2$  de l'évolution en  $q$  de l'intensité diffuse. Les profils en échelle linéaire seraient tels que **Figs. 2.3.6**. La plage en  $q$  pour laquelle la décroissance en  $1/q^2$  est observée s'étend de 0.045 à 0.13  $\text{\AA}^{-1}$  dans l'approximant et de 0.025 à 0.26  $\text{\AA}^{-1}$  dans le quasicristal soit des longueurs d'onde de 50 à 250  $\text{\AA}$ . Très près des pics, les décroissances sont plus rapides. Autour de quelques taches fortes, certains profils font exception en présentant des décroissances en  $1/q^4$ . Ceci est vrai, en particulier, pour la (0, 6, 0) dans l'approximant. Le paramètre  $\alpha$ , une fois divisé par l'intensité intégrée mesurée pour le pic de Bragg  $I_{\text{HKL,intégrée}}$ , multiplié par le terme  $\sin(2\theta_{\text{HKL}})$  Bragg et normalisé via les relations 2.3.1 et 2.3.2 doit observer, d'après les relations 2.3.3 et 2.3.6, une dépendance en  $Q_{//}^2$  ou  $Q_{\perp}^2$  selon que le signal diffus mesuré a pour origine la diffusion par les vibrations du réseau ou la diffusion par les phasons. Nous avons reporté, **Figs. 2.3.7 et 2.3.9**, ces dépendances du paramètre  $\alpha/F_{\text{obs}}^2$  normalisé où  $F_{\text{obs}}^2 = (I_{\text{HKL,intégrée}} \times \sin(2\theta_{\text{HKL}}))$  (relation 2.3.1).

Dans l'approximant, nous observons une dépendance linéaire de l'intensité diffuse en la coordonnée  $Q_{//}^2$  avec une pente plus importante suivant la direction transverse, **Fig. 2.3.7**. A partir des relations 2.3.4 et 2.3.5, nous avons pu extraire les vitesses du son des phonons acoustiques transverses et longitudinal:  $v_{\text{TA}} = 2920 \pm 135 \text{ m.s}^{-1}$  et  $v_{\text{LA}} = 4790 \pm 650 \text{ m.s}^{-1}$ . Ces valeurs sont en bon accord avec les vitesses du son obtenues en diffusion inélastique des neutrons et des rayons X:  $v_{\text{TA}} = 2660 \text{ m.s}^{-1}$  et  $v_{\text{LA}} = 4910 \text{ m.s}^{-1}$ . La diffusion diffuse thermique permet de rendre compte de tout le signal diffus mesuré dans la phase cristalline Zn-Sc.

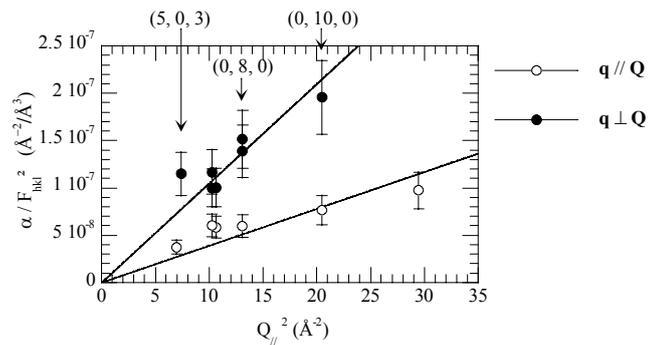
Dans le quasicristal, pour les deux échantillons, nous observons une dépendance linéaire de l'intensité diffuse en la coordonnée  $Q_{\perp}^2$ . Les données sont plus éparées pour l'échantillon zms97a. Toutes directions confondues, une dépendance en  $Q_{\perp}^2$  est mise en évidence, **Fig. 2.3.8**, dont il est possible d'extraire une première estimation de la constante élastique de phason  $K1/(k_B \times T)$  grâce à la relation 2.3.6 où nous faisons l'hypothèse  $K2 = 0$  et  $K3 = 0$ . Nous obtenons :

$$\text{zms 97a : } K1/(k_B \times T) = 0.03 \text{ \AA}^{-3} (\pm 30 \%), T = 300 \text{ K}$$

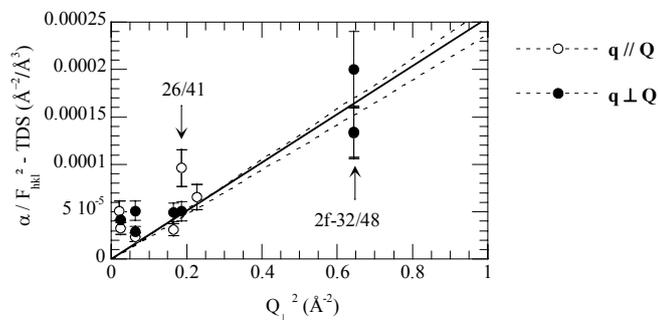
Pour l'échantillon zms114, les dépendances en  $Q_{\perp}^2$  mises en évidence sont anisotropes. Sur les figures 2.3.9 et 2.3.11, nous avons reporté les paramètres lissés pour les directions longitudinale et transverses en séparant les différentes directions de  $\mathbf{Q}_{//}$  : (0, 1, 0), (1,  $\tau$ , 0) ou ( $\tau^2$ , 1, 0). Dans le cas longitudinal,  $\mathbf{q} // \mathbf{Q}$ , pour  $\mathbf{q}$  suivant les directions d'axe 2 et d'axe 5, les pentes sont identiques. Pour  $\mathbf{q}$  suivant la direction d'axe 3, la pente déterminée est beaucoup plus élevée. Cette distribution des pentes est la signature d'une valeur non nulle et non négligeable de la constante de phason  $K3$ . Lorsque l'intensité diffuse est mesurée suivant la direction  $\mathbf{q}$  colinéaire à  $\mathbf{Q}_{//}$  où  $\mathbf{Q}_{//}$  appartient à un axe de haute symétrie, un seul mode de phason polarisé le long de  $\mathbf{Q}_{\perp}$  participe à l'intensité diffuse. Dans le cas où  $K3 = 0$ , pour le couple ( $\mathbf{q}, \mathbf{Q}_{//}$ ) où  $\mathbf{q} // \mathbf{Q}_{//}$  et où  $\mathbf{Q}_{//}$  est suivant une direction de haute symétrie, la valeur propre  $K_{\perp}(\hat{\mathbf{q}})$  de la matrice  $\mathbf{C}_{\perp,\perp}(\mathbf{q})$  associée au mode de phason « sélectionné » n'a pas la même valeur selon que  $\mathbf{Q}_{//}$  est suivant la direction A2y (0, 1, 0), la direction A5 (1,  $\tau$ , 0) ou la direction A3 ( $\tau^2$ , 1, 0). Nous avons reporté, **Fig. 2.3.10**, le rapport  $K1/K_{\perp}(\hat{\mathbf{q}})$  en fonction du rapport  $K2/K1$  dans le cas  $K3 = 0$  pour les couples de vecteurs ( $\mathbf{q}, \mathbf{Q}_{//}$ ) où  $\mathbf{Q}_{//}$  et  $\mathbf{q}$  sont colinéaires et pour les trois directions de haute symétrie (0, 1, 0), (1,  $\tau$ , 0) ou ( $\tau^2$ , 1, 0). Ce n'est que pour ( $K2/K1$ ) = 0 que les trois valeurs propres calculées sont égales.



**Fig. 2.3.6.** Comparaison de l'intensité diffuse dans l'approximant 1/1 Zn-Sc et dans le quasicristal Zn-Mg-Sc (zms97a) pour les jeux de réflexions équivalentes **(a)** (0, 8, 0) ( $Q = 3.62 \text{ \AA}^{-1}$ ) et 32/48y ( $Q_{//} = 3.44 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $Q_{\perp} = 0.80 \text{ \AA}^{-1}$ ) **(b)** (0, 10, 0) ( $Q = 4.52 \text{ \AA}^{-1}$ ) et 52/84y ( $Q_{//} = 4.49 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $Q_{\perp} = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$ ) **(c)** (3, 5, 0) ( $Q = 2.64 \text{ \AA}^{-1}$ ) et 18/29 ( $Q_{//} = 2.64 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $Q_{\perp} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ ). L'intensité diffuse est plus importante dans le quasicristal que dans l'approximant quelle que soit la réflexion considérée, la différence étant par ailleurs plus importante pour les pics de Bragg à forte composante  $Q_{\perp}$ .



**Fig. 2.3.7.** Dépendance en  $Q_{//}^2$  de l'intensité diffuse (paramètre  $(\alpha / F_{\text{obs}}^2)$ , voir texte et annexe A.2.3.1) mesurée suivant les directions transverse et longitudinale autour de pics de Bragg de composante  $Q_{//}$  dans l'approximant 1/1 Zn-Sc (zms31). La dépendance linéaire en  $Q_{//}^2$  est celle attendue pour une diffusion diffuse par les phonons (TDS). Les vitesses du son calculées à partir des pentes extraites sont :  $v_{\text{TA}} = 2920 \pm 135 \text{ m.s}^{-1}$  et  $v_{\text{LA}} = 4790 \pm 650 \text{ m.s}^{-1}$ .



**Fig. 2.3.8.** Dépendance en  $Q_{\perp}^2$  de l'intensité diffuse (paramètre  $(\alpha / F_{\text{obs}}^2)$ , voir texte et annexe A.2.3.2) mesurée dans le quasicristal Zn-Mg-Sc (zms97a) suivant les directions longitudinale et transverses. La dépendance linéaire en  $Q_{\perp}^2$  est celle attendue pour une diffusion diffuse par les phasons (PDS). La pente est proportionnelle à l'inverse de la constante élastique de phason K1 :  $(k_{\text{B}} \times T) / K1 = 33 \pm 10 \text{ \AA}^3$  ( $T = 300\text{K}$ ),  $K2 = 0$ ,  $K3 = 0$ .

Dans le cas où  $K_3 \neq 0$ , Rochal (**Rochal 2001** [42]) a déterminé une expression analytique pour l'intensité diffuse de phason. Cette expression est complexe ; elle se simplifie néanmoins considérablement dès lors qu'un seul mode couplé phonon - phason participe à l'intensité diffuse. Ceci a lieu dans les deux cas suivants :

- Cas longitudinal,  $\mathbf{q} // \mathbf{Q}_{//}$ , où  $\mathbf{Q}$  appartient un axe de haute symétrie. Nous avons alors :

$$I_{\text{PDS}}(\mathbf{Q}_{//} + \mathbf{q}) \propto \left(\frac{1}{q}\right)^2 \times \frac{1}{\left(K_{\perp, \mathbf{q}} - \frac{(\gamma_{\perp, \mathbf{q}} \times K_3)^2}{\lambda + 2 \times \mu}\right)} \times \left(-\frac{\gamma_{\perp, \mathbf{q}} \times K_3}{\lambda + 2 \times \mu} \times Q_{//} + Q_{\perp}\right)^2 \quad (2.3.7)$$

- Cas transverse,  $\mathbf{q} \perp \mathbf{Q}_{//}$ , où  $\mathbf{Q}_{//}$  appartient à un axe 2 :

$$I_{\text{PDS}}(\mathbf{Q}_{//} + \mathbf{q}) \propto \left(\frac{1}{q}\right)^2 \times \frac{1}{\left(K_{\perp, \mathbf{q}} - \frac{(\gamma_{\perp, \mathbf{q}} \times K_3)^2}{\mu}\right)} \times \left(-\frac{\gamma_{\perp, \mathbf{q}} \times K_3}{\mu} \times Q_{//} + Q_{\perp}\right)^2 \quad (2.3.8)$$

D'après les expressions (2.3.7) et (2.3.8), la conséquence du couplage phonon – phason sur la forme de l'intensité diffuse est de deux types :

- le couplage phonon – phason introduit au dénominateur une correction à la valeur propre  $K_{\perp, \mathbf{q}}$ . Cette correction est proportionnelle au carré de  $K_3$ ; elle est anisotrope où la dépendance en  $\mathbf{q}$  est contenue dans le paramètre  $\gamma_{\perp, \mathbf{q}}$ . L'effet du couplage est plus important dans la direction transverse que dans la direction longitudinale puisque la correction à  $K_{\perp, \mathbf{q}}$  est pondérée par  $\mu$  dans le premier cas et par  $(\lambda + 2 \times \mu)$  dans le deuxième.
- le couplage phonon – phason modifie la quantité d'intensité diffuse en introduisant deux nouvelles contributions proportionnelles à  $Q_{//}^2$  et à  $(Q_{//} \times Q_{\perp})$  respectivement. Ces contributions sont plus importantes dans la direction transverse que dans la direction longitudinale. Les dépendances en  $Q_{//}^2$  et  $(Q_{//} \times Q_{\perp})$  rentrent en compétition avec la dépendance en  $Q_{//}^2$  rattachée à la diffusion diffuse thermique, relation 2.3.3, et avec la dépendance en  $Q_{\perp}^2$  attendue pour la diffusion diffuse de phason pure, relation 2.3.6. Un effet notable de cette compétition est la différence de forme observée pour l'intensité diffuse autour de pics de Bragg appartenant à un même axe de symétrie (**Zhu 1999** [104])<sup>20, 21</sup>.

<sup>20</sup> Dans le cas  $K_3 \neq 0$ , selon les auteurs, l'effet de  $K_3$  serait dominant autour des pics de Bragg tels que  $|Q_{\perp}|/|Q_{//}| > |K_1/K_3|$  (**Zhu 1999** [104]). Dans la direction transverse, dans l'hypothèse où  $(1+K_3^2/(K_1 \times \mu)) \sim 1$ , le PDS pur (terme en  $Q_{\perp}^2$ ) l'emporte sur toutes les autres contributions au pied des réflexions dont le vecteur  $\mathbf{Q}$  vérifie l'inégalité :  $|Q_{\perp}|/|Q_{//}| \gg |K_3/\mu|$ . Ensuite, vient le couplage phonon – phason qui l'emporte sur le TDS pour  $|Q_{\perp}|/|Q_{//}| \gg |K_1/(K_3 \times 2)|$ . Dans le cas où  $|Q_{\perp}|/|Q_{//}|$  approche par valeur inférieure l'un de ces deux rapports, le TDS ou bien  $K_3$  auront des effets notables. Les constantes élastiques de phason déterminées pour l'échantillon zms114 donnent  $(K_3/\mu) \sim 0.03$  et  $(K_1/(K_3 \times 2)) \sim 0.07$ . Les réflexions d'axe 2x et 2y : 20/32 (0, 3.1495, 0) et 80/128 (0, 6.2990, 0) vérifient  $|Q_{\perp}|/|Q_{//}| \sim 0.055$ . La 52/84 (0, 5.096, 0) vérifie  $|Q_{\perp}|/|Q_{//}| \sim 0.035$ . Les réflexions d'axe 5 : 18/29 (1.5748, 2.548, 0) et 72/116 (3.1495, 5.096, 0) vérifient  $|Q_{\perp}|/|Q_{//}| \sim 0.09$ . Pour ces réflexions, les différentes contributions à l'intensité rentrent en compétition. Si le terme  $(K_3^2/(K_1 \times \mu))$  est non négligeable devant 1, la deuxième inégalité,  $|Q_{\perp}|/|Q_{//}| \gg |K_1/(K_3 \times 2)|$ , devient  $|Q_{\perp}|/|Q_{//}| \gg |(K_1/(K_3 \times 2)) \times (K_3^2/(K_1 \times \mu) - 1)|$ .

<sup>21</sup> Dans le cas  $K_3 = 0$ , dans la direction transverse à  $\mathbf{Q}$ , les effets du TDS sont visibles pour les pics de Bragg à forte composante  $Q_{//}$  tels que  $|Q_{//}|/|Q_{\perp}|$  se rapproche de la valeur  $\sqrt{(\mu / K_1)}$  par valeur inférieure.

Dans la phase i-Zn-Mg-Sc, nous avons pu observer ces effets :

- Comme mentionné précédemment, la distribution des pentes déterminées pour la dépendance linéaire en  $Q_{\perp}^2$  pour les directions longitudinales n'est pas conforme au cas  $K3 = 0$ . A partir de ces pentes et des relations établies par Rochal, nous avons pu définir un système de trois équations à trois inconnues (**Tab. 2.3.2**) nous permettant de déterminer un jeu de constantes élastiques de phason pour la phase i-Zn-Mg-Sc :

$$\text{zms114} : K1/(k_B \times T) = 0.04 \text{ \AA}^3 (\pm 10 \%), (K2/K1) = -0.18, (K3^2/\mu)/K1 = +0.21, T = 300 \text{ K}$$

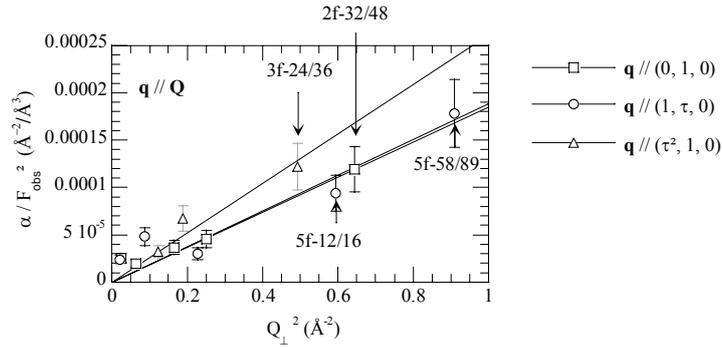
- Pour les directions transverses, afin de faire apparaître une dépendance linéaire en  $Q_{\perp}^2$  passant par l'origine, nous avons dû ignorer certains pics de Bragg, ceux-ci présentant une quantité d'intensité diffuse trop importante aux faibles valeurs de  $Q_{\perp}^2$  (voir **Fig. 2.3.11**). Pour ces pics de Bragg, les contributions en  $Q_{\perp}^2$ ,  $Q_{//}^2$  et  $(Q_{//} \times Q_{\perp})$  rentrent en compétition.

- Nous avons comparé la valeur de la pente extraite pour la direction transverse d'axe 2 à celle calculée à partir des valeurs des constantes élastiques de phason déterminées : nous obtenons un rapport de  $0.65 \pm 0.15$  (**Tab. 2.3.2**). La barre d'erreur est importante car nous n'avons que très peu de points suivant cette direction. Ce désaccord entre valeur calculée et valeur mesurée peut-être liée à la difficulté de découpler les différentes dépendances suivant la direction transverse et au nombre insuffisant de réflexions échantillonnées pour les fortes valeurs de  $Q_{\perp}$ .

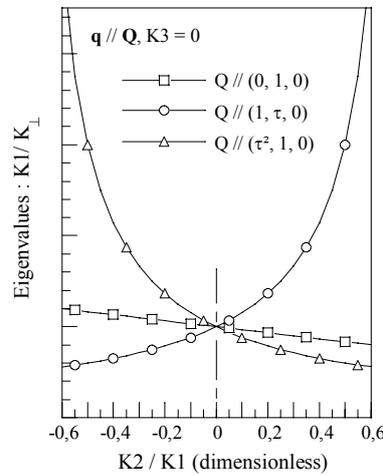
- Sur les figures **2.3.4** et **2.3.5**, l'intensité diffuse ne présente pas la même anisotropie autour de deux pics de Bragg consécutifs appartenant à un même axe de haute symétrie. Ceci est vrai pour les pics de Bragg d'axe 5 : 18/29 et la 28/44 d'une part, puis pour les pics de Bragg d'axe 2x : 20/32 et 32/48, d'autre part. Nous avons simulé, **Fig. 2.3.12**, la distribution de l'intensité diffuse à partir des constantes  $K1$ ,  $K2$  et  $K3$  déterminées. Nous retrouvons sur la carte d'intensité diffuse simulée l'asymétrie entre les réflexions 20/32x et 32/48x, asymétrie inexistante entre la 20/32y et la 32/48y comme observé expérimentalement. La forme du diffus est parfaitement reproduite pour les réflexions de faible intensité 30/45, 26/33, 30/41 et 24/36. Nous le verrons peu après avec les phases i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Co-Sc mais ce très bon accord confirme la valeur du rapport  $K2/K1$ . Un désaccord persiste entre mesure et simulation<sup>22</sup> pour la distribution du diffus autour de la 18/29.

---

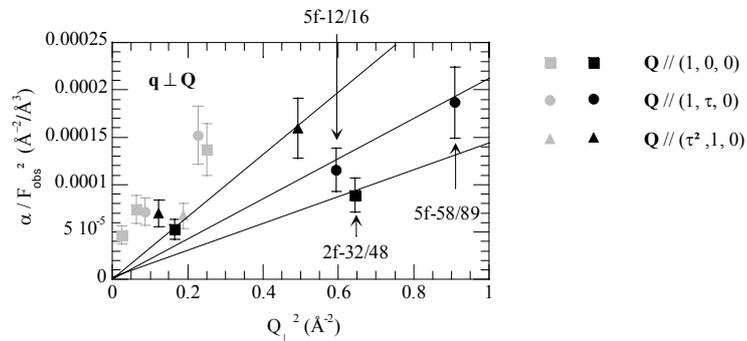
<sup>22</sup> Dans l'échantillon zms114, le profil de décroissance autour de cette réflexion n'est pas en  $q^2$  (voir annexe A.2.3.3) ce qui rend donc impossible l'accord entre la simulation et la mesure.



**Fig. 2.3.9.** Dépendance en  $Q_{\perp}^2$  de l'intensité diffuse (paramètre  $(\alpha/F_{\text{obs}}^2)$ , voir texte et annexe A.2.3.3) mesurée dans le quasicristal Zn-Mg-Sc (zms114) suivant les directions longitudinales d'axe 2, d'axe 3 et d'axe 5. La dépendance linéaire en  $Q_{\perp}^2$  est celle attendue pour une diffusion diffuse par les phasons (PDS). Les pentes sont reportées dans le tableau 2.3.2. Les constantes élastiques de phason obtenues à partir des pentes extraites sont :  $(k_B \times T)/K1 = 24.8 \pm 3 \text{ \AA}^3$ ,  $(K2/K1) = -0.18$ ,  $((k_B \times T)/(K3^2/\mu)) = 118.9 \text{ \AA}^3$ .



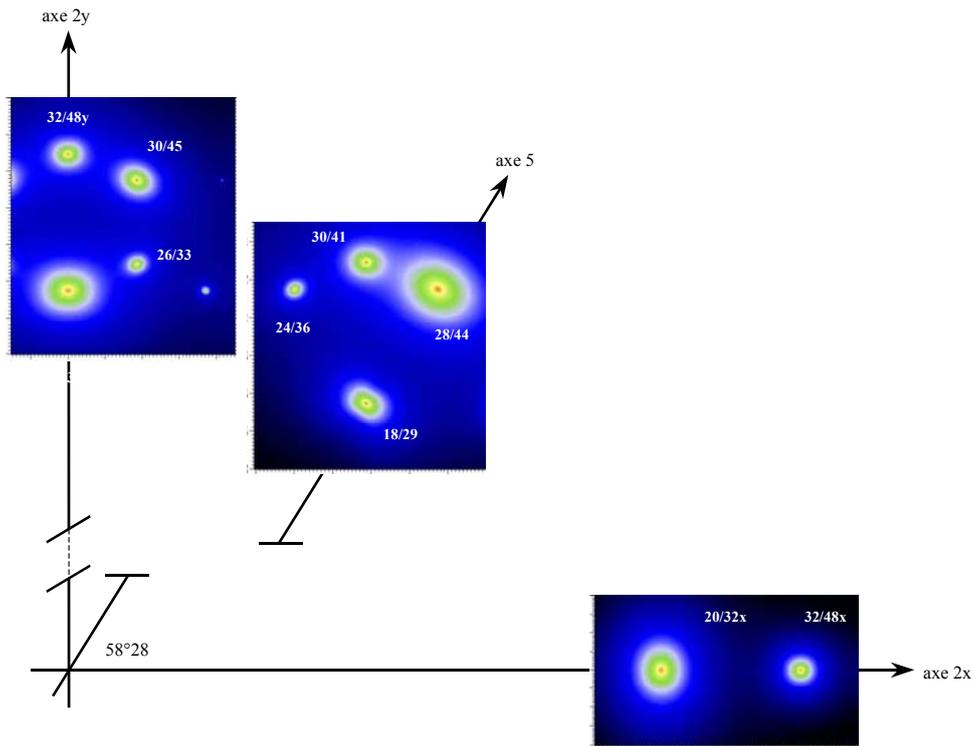
**Fig. 2.3.10.** Paramètre  $K1/K_{\perp}$  reporté en fonction du rapport des constantes élastiques de phason  $K2$  et  $K1$  dans le cas  $K3 = 0$  pour  $q$  colinéaire à  $Q_{//}$  et  $Q_{//}$  suivant les directions de haute symétrie  $(0, 1, 0)$ ,  $(1, \tau, 0)$  et  $(\tau^2, 1, 0)$ .



**Fig. 2.3.11.** Dépendance en  $Q_{\perp}^2$  de l'intensité diffuse mesurée dans le quasicristal Zn-Mg-Sc (zms114) suivant les directions transverses. La dépendance en  $Q_{\perp}^2$  est linéaire. Les pics de Bragg 20/32, 52/84, 80/128, 18/29, 28/44, 72/116, en gris sur la figure, présentent un excès d'intensité diffuse aux faibles valeurs de  $Q_{\perp}$ ; ils n'ont pas été inclus dans l'estimation de la dépendance en  $Q_{\perp}^2$  de l'intensité diffuse.

$(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$	$\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})}$ exp. ( $\text{\AA}^3$ )	$\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})}$ : expression analytique	$\frac{\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})} \text{ exp.}}{\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})} \text{ calc}}$
$\mathbf{Q} // (0, 1, 0), \mathbf{q} // (0, 1, 0)$	24.7	(A) : $\frac{k_B \times T}{K1 - (1/3) \times K2 - K3^2 / (\lambda + 2\mu)}$	1.00
$\mathbf{Q} // (1, \tau, 0), \mathbf{q} // (1, \tau, 0)$	24.2	(B) : $\frac{k_B \times T}{K1 - (4/3) \times K2 - 4 \times K3^2 / (\lambda + 2\mu)}$	1.00
$\mathbf{Q} // (\tau^2, 1, 0), \mathbf{q} // (\tau^2, 1, 0)$	34.1	(C) : $\frac{k_B \times T}{K1 + (4/3) \times K2 - (4/9) \times K3^2 / (\lambda + 2\mu)}$	1.00
$\mathbf{Q} // (0, 1, 0), \mathbf{q} // (0, 0, 1)$	$25.32 \pm 5$	$\frac{k_B \times T}{K1 + (2/3 - \tau) \times K2 - \tau^2 \times K3^2 / \mu}$	$0.65 \pm 0.15$

**Tab. 2.3.2. Colonne 2 :** Valeurs  $\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})}$  des pentes déterminées pour les dépendances en  $Q_{\perp}^2$  de la figure 2.3.9 dans le quasicristal Zn-Mg-Sc (zms114). **Colonne 3 :** Expressions analytiques des coefficients  $\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})}$  dans le cas  $K3 \neq 0$  (Rochal 2001 [42]). Les expressions (A), (B), (C) définissent, avec les valeurs numériques  $\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})}$  qui leur correspondent, un système de 3 équations à 3 inconnues. La résolution de ce système nous permet de déterminer la valeur des constantes  $K1, K2$  et  $K3$ . **Colonne 4 :** rapport des pentes mesurée et calculée.



**Fig. 2.3.12.** Simulation de l'intensité diffuse avec les constantes de phason déterminées pour la phase i-Zn-Mg-Sc :  $K1/(k_B \times T) = 0.041 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $(K2/K1) = -0.18$ ,  $K3/(k_B \times T) = +0.28 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $\mu/(k_B \times T) = 9.4 \text{ \AA}^{-3}$ . La forme du diffus simulée est identique à celle observée pour les pics de Bragg de faible intensité 30/45, 26/33, 30/41 et 24/36 mais aussi autour des deux réflexions d'axe 2x : 32/48x et 20/32x.

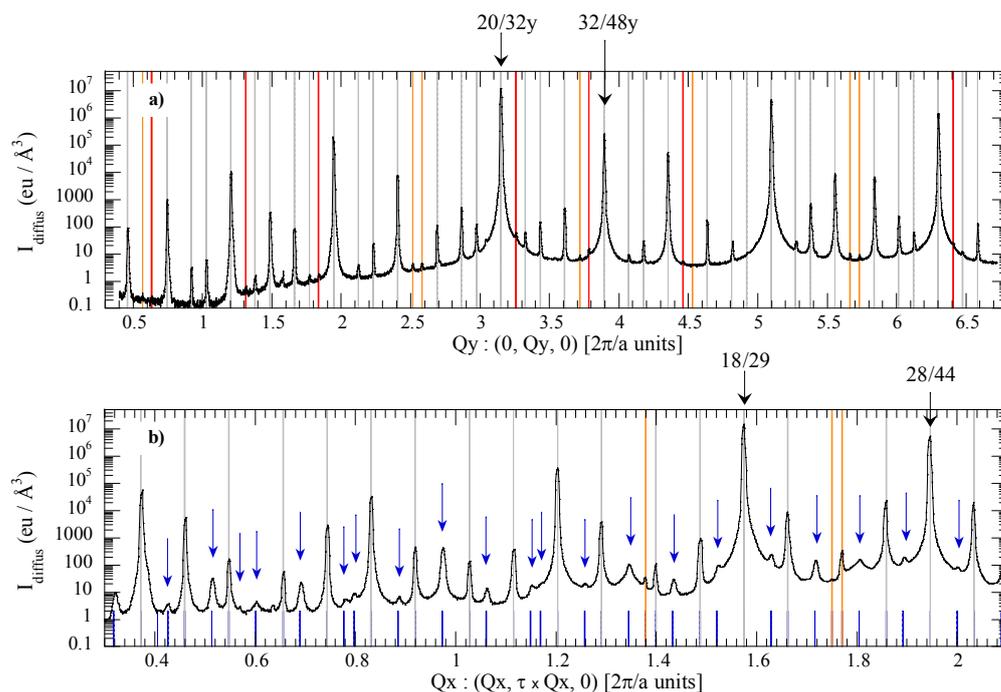
En conclusion, pour les deux échantillons de la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc, nous observons une dépendance en  $Q_{\perp}^2/q^2$  de l'intensité diffuse et nous avons pu déterminer à l'échelle absolue la valeur des trois constantes de phason  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  où la constante de couplage phonon – phason est non nulle et non négligeable. Dans la phase approximante Zn-Sc, nous observons une dépendance en  $Q_{\parallel}^2/q^2$  de l'intensité diffuse et nous avons pu déterminer à l'échelle absolue la valeur des constantes élastiques de phonon  $\lambda$  et  $\mu$ . Dans la phase i-Zn-Mg-Sc, les fluctuations de phason dominent la réponse en intensité. Dans la phase approximante, l'intensité diffuse observée a pour seule origine la diffusion par les vibrations du réseau. Les fluctuations de phason de grande longueur d'onde sont *a priori* absentes dans la phase approximante.

L' intensité diffuse de phason dans la phase i-Zn-Mg-Sc est 3 à 5 fois plus importante que l'intensité diffuse liée à la diffusion thermique pour les pics de Bragg à forte composante de Bragg  $Q_{\parallel}$  tels la 52/84y. Il est intéressant de comparer la valeur obtenue pour  $((k_B \times T)/K_1)$  dans la phase i-Zn-Mg-Sc à celle obtenue dans la phase i-Al-Pd-Mn. Nous avons  $((k_B \times T)/K_1) \sim 30 \text{ \AA}^3$  dans la phase i-Zn-Mg-Sc contre  $150 \text{ \AA}^3$  dans la phase i-Al-Pd-Mn. Il y a donc 5 fois moins de désordre de phason dans la phase i-Zn-Mg-Sc que dans la phase i-Al-Pd-Mn. Ce résultat peut être corrélé avec le nombre important de pics de Bragg à forte composante  $Q_{\perp}$  visibles dans la phase i-Zn-Mg-Sc. Ceci est illustré **Fig. 2.3.13.a** où nous avons reporté la distribution de l'intensité, mise à l'échelle absolue, suivant la direction d'axe 2 dans l'échantillon zms97a. Beaucoup de pics de Bragg de très faible intensité sont visibles et leur indexation requiert des valeurs élevées de la composante  $Q_{\perp}$  :  $Q_{\perp} < 8$  rlu. Cette distribution dans la phase i-Zn-Mg-Sc contraste avec celle observée suivant un même axe 2 dans la phase i-Al-Pd-Mn comme illustré **Fig. 2.3.15**. Dans la phase i-Al-Pd-Mn, le nombre de pics de Bragg est moindre et la valeur maximum requise pour indexer les pics est  $Q_{\perp, \text{max}} = 3.0$ . Une faible valeur de la constante de phason  $K_1$  a pour conséquence d'augmenter la quantité de signal diffus, d'une part, et d'augmenter, d'autre part, l'atténuation des pics de Bragg à forte composante  $Q_{\perp}$  par le facteur de Debye-Waller associé aux phasons (voir section 2.1.6). Ces arguments vont dans le sens d'un nombre plus important de pics de Bragg dans la phase i-Zn-Mg-Sc que dans la phase i-Al-Pd-Mn comme observé expérimentalement.

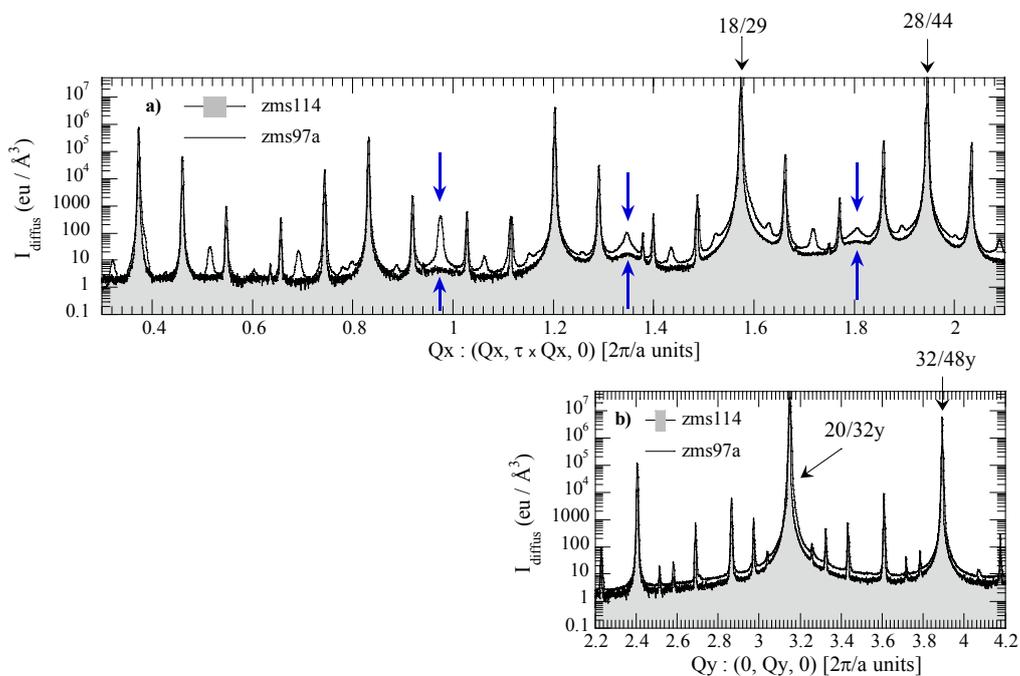
Nous avons enfin observé des différences dans le facteur de structure des deux échantillons de la phase i-Zn-Mg-Sc : zms97a et zms114. Ces différences sont illustrées **Fig. 2.3.14.a** où nous avons reporté la distribution de l'intensité mesurée suivant un axe 5 pour les deux échantillons. D'une part, après mise à l'échelle absolue, la quantité de diffus de phason est estimée 1.5 fois plus importante dans l'échantillon zms97a que dans l'échantillon zms114<sup>23</sup>. D'autre part, la phase zms97a présente des pics de Bragg supplémentaires qui n'obéissent pas aux règles d'extinction de la symétrie –P mais à celles de la symétrie –F (voir indexation **Fig. 2.3.13.b**) Ces pics de sur-structure sont de faible intensité et sensiblement élargis. Ces pics sont la signature d'une mise en ordre chimique dans cet échantillon, en particulier. Il est à noter la présence de bosses d'intensité diffuse « peu communes » dans l'échantillon zms114 suivant ce même axe 5 en des endroits où l'échantillon zms97a présentent lui des pics de sur-structure. Des analyses complémentaires en diffraction électronique réalisées par Y. Kaneko sur des fragments extraits des mêmes lingots puis

<sup>23</sup> Il n'est pas possible de dire si ce facteur 1.5 est dû à une vraie différence dans la réponse intrinsèque des deux échantillons ou bien s'il est dû à la procédure de normalisation. En ce qui concerne l'échantillon zms97a, le paramètre  $(A_0 \times I_0)$  a été déterminé précisément en calibrant le flux incident sur une poudre d'aluminium dont le facteur de structure est connu. Cette calibration permet de vérifier la justesse du paramètre  $(A_0 \times I_0)$  mais également celle du paramètre  $(S_{2\theta} \times S_{\chi})/R^2$ . Pour l'échantillon zms114, nous avons déduit la valeur de  $(A_0 \times I_0)$  d'une simple mesure de l'intensité en faisceau direct tous les filtres étant en place et la sphère de Béryllium non positionnée. L'atténuation du flux due à la traversée de la sphère de Béryllium n'est donc pas prise en compte dans la normalisation (facteur 1/1.15 à 1/1.30). Egalement, la valeur du coefficient d'atténuation de chacun des filtres est déterminée expérimentalement : cette calibration des filtres peut également amener à des erreurs sur la valeur du paramètre  $(A_0 \times I_0)$ .

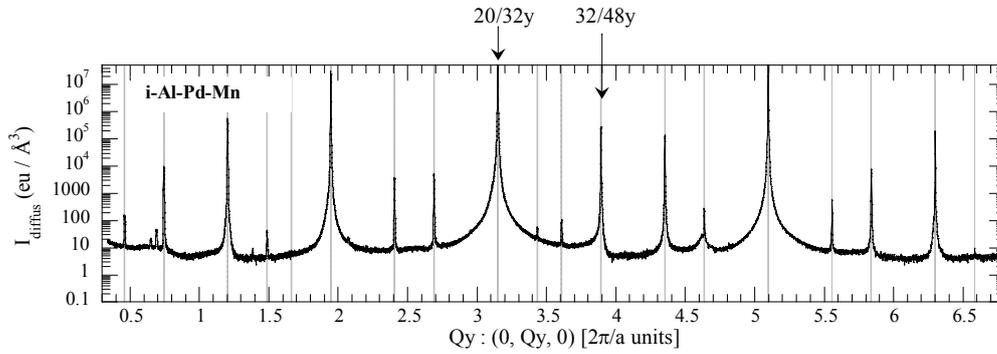
sur des fragments issus de lingots recuits lentement ont confirmé l'existence de fragments présentant la symétrie  $-F$ . Ces observations révèlent donc une autre caractéristique importante de la phase  $i$ -Zn-Mg-Sc qui est l'existence d'une compétition entre les symétries  $-F$  et  $-P$ .



**Fig. 2.3.13.** Intensité diffuse mesurée le long des directions de haute symétrie pour l'échantillon zms97a : (a) axe 2y (b) axe 5. Les barres verticales indiquent la position attendue des pics de Bragg pour la symétrie  $-P$ . Les couleurs différencient les pics pour lesquels la valeur de la composante  $Q_{\perp}$  est telle que :  $Q_{\perp} < 6$  (gris),  $6 \leq Q_{\perp} < 7$  (orange) et  $7 \leq Q_{\perp} < 8$  (rouge). Sur l'axe 5, les flèches pointent des pics de sur-structure de symétrie  $-F$  où  $Q_{\perp} < 7$  (petites barres verticales bleues).



**Fig. 2.3.14.** Comparaison de l'intensité diffuse à l'échelle absolue pour les échantillons zms114 et zms97a le long des directions de haute symétrie : (a) axe 5 (b) axe 2y. Suivant l'axe 5, l'échantillon zms114 ne présente pas les pics de sur-structure de la symétrie  $-F$ . Les flèches pointent suivant ce même axe des bosses d'intensité diffuse dont la présence est néanmoins anormale. L'intensité diffuse est estimée  $1.4 \pm 0.1$  fois plus importante dans zms97a que dans zms114 après normalisation.



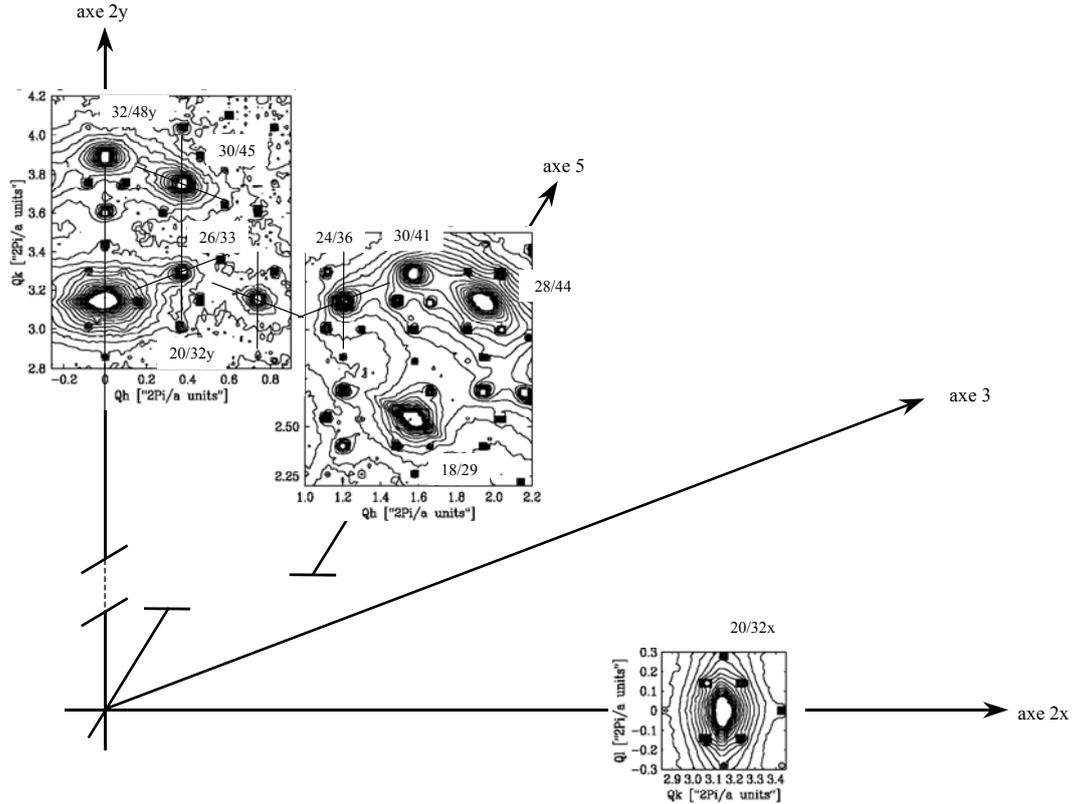
**Fig. 2.3.15.** Intensité diffuse à l'échelle absolue le long d'un axe 2 dans la phase i-Al-Pd-Mn à 9.3 keV. Les barres verticales indiquent la position attendue des pics de Bragg où  $Q_{\perp} < 3$ .

### 2.3.6. Mesures de diffusion diffuse dans les quasicristaux i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Co-Sc

Pour les deux phases i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Co-Sc, nous avons procédé à une étude de la diffusion diffuse similaire à celle menée pour la phase i-Zn-Mg-Sc. Nous avons d'abord mesuré la distribution de l'intensité diffuse le long des axes de haute symétrie, axe 2 et axe 5, puis cette même distribution autour de réflexions particulières dans un plan de symétrie 2 sous la forme de cartes d'intensité diffuse. Nous avons étudié précisément la dépendance en  $q$  de l'intensité diffuse en procédant à des balayages en  $q$  autour d'un nombre donné de pics de Bragg où  $Q_{\parallel}$  appartient à un axe de haute symétrie et où le vecteur  $\mathbf{q}$  pointe des directions de haute symétrie :  $Q_{\parallel} // (0, 1, 0)$  et  $\mathbf{q} // (0, 1, 0), (1, 0, 0), (0, 0, 1)$  puis  $Q_{\parallel} // (1, \tau, 0)$  et  $\mathbf{q} // (0, 1, 0)$  et  $(1, 0, 0)$ . Dans les deux phases, i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Co-Sc, l'intensité diffuse décroît en  $1/q^2$  comme attendu pour la diffusion diffuse associée aux phonons et aux phasons. Les profils de décroissance de l'intensité diffuse peuvent être consultés dans les annexes A.2.3.4 et A.2.3.5 pour les phases i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Co-Sc, respectivement. Pour chaque couple de vecteur  $(Q_{\parallel}, \mathbf{q})$ , nous avons extrait le coefficient de proportionnalité  $\alpha(Q, \mathbf{q})$  pour une loi de décroissance de l'intensité diffuse du type  $I_{\text{diffus}}(Q_{\parallel} + \mathbf{q}) = \alpha(\mathbf{q}, Q) / q^2 + \text{constante}$ . La mise à l'échelle absolue de ce coefficient et l'étude précise de sa dépendance en  $Q$  et  $\mathbf{q}$  permet de dégager les caractéristiques de la diffusion diffuse dans ces phases.

- **Phase icosaédrique i-Zn-Ag-Sc**

La distribution de l'intensité diffuse dans le plan  $((1, 0, 0), (0, 1, 0))$  est présentée **Fig. 2.3.16**. Autour des taches de diffraction intenses 20/32x, 20/32y, 32/48y et 28/44, les contours d'iso-intensité ont une forme plus étirée dans la direction transverse que dans la direction longitudinale. Cette forme est ovale autour de toutes les taches si ce n'est autour de la 20/32y où elle est rectangulaire. Autour des réflexions faibles 30/45, 26/33 et 24/36, les contours d'iso-intensité ont aussi une forme ovale mais ils sont allongés cette fois-ci suivant les directions d'axe 3. Cette distribution diffère de celle observée dans la phase i-Zn-Mg-Sc (**Fig. 2.3.4**).



**Fig. 2.3.16.** Contours d'iso-intensité mesurés autour de pics de Bragg (H, K, L) dans l'espace réciproque du quasicrystal i-Zn-Ag-Sc (zasW04). La distribution de l'intensité diffuse est anisotrope et complexe. Pour les taches de Bragg peu intenses telles la 26/33, la 24/36 ou la 30/45, le diffus est allongé suivant les axes 3. Autour des taches de Bragg fortes telles la 28/44, la 20/32x et la 32/48y, la distribution du diffus ressemble à une distribution de type diffusion diffuse thermique avec une forme ovale allongée dans la direction transverse à  $\mathbf{Q}$ .

Nous avons observé une loi de décroissance en  $1/q^2$  de l'intensité diffuse sur une plage de  $0.025$  à  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$  pour toutes les réflexions de faible intensité et ce quelle que soit la direction de  $\mathbf{q}$ . En revanche, pour les réflexions intenses  $20/32x$ ,  $52/84y$  et  $18/29$ , nous observons une première décroissance en  $1/q^4$  jusqu'à  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$  et, au-delà, une décroissance en  $1/q^2$ . Pour  $\mathbf{q}$  le long d'un axe 3, la décroissance en  $1/q^4$  s'étend jusqu'à  $0.09 \text{ \AA}^{-1}$ .

Sur les figures 2.3.17 et 2.3.18, nous montrons la dépendance en  $Q_{\perp}^2$  du coefficient  $(\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{Q})/F_{\text{obs}}^2)$  mis à l'échelle absolu (relation 2.3.2) et corrigé des intensités de Bragg (relation 2.3.1) pour les cas  $\mathbf{Q}_{\parallel} // (0, 1, 0)$  et  $\mathbf{Q}_{\parallel} // (1, \tau, 0)$  respectivement. La dépendance en  $Q_{\perp}^2$  est linéaire quel que soit le couple de directions  $(\mathbf{Q}_{\parallel}, \mathbf{q})$  considérés. L'anisotropie en  $\mathbf{Q}$  et  $\mathbf{q}$  est forte comme l'indique les différences de pente importantes entre les divers couples  $(\mathbf{Q}_{\parallel}, \mathbf{q})$ . La distribution des pentes sur la figure 2.3.17 diffère de celle attendue dans le cas  $K3 = 0$ . Comme illustré Fig. 2.3.19, dans le cas  $K3 = 0$ , pour  $\mathbf{Q}_{\parallel}$  le long d'un axe 2y, il n'est jamais possible d'avoir plus d'intensité diffuse - où l'intensité diffuse est proportionnelle à  $K1/K_{\perp, \mathbf{q}}$  - dans la direction transverse que dans la direction longitudinale pour les deux directions transverses à la fois. Comme pour la phase i-Zn-Mg-Sc, il est possible de rendre compte de cette distribution en invoquant une valeur non nulle de la constante de couplage phonon - phason  $K3$ . Dans le tableau 2.3.3, nous avons reporté la valeur des pentes déterminées à l'échelle absolue pour les six couples de vecteurs  $(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$ . Nous donnons également les expressions analytiques de ces pentes dans le cas  $K3 \neq 0$ . Comme mentionné dans la précédente section, il n'est que deux situations et seulement cinq couples de vecteurs  $(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$  pour lesquels un seul mode couplé phonon - phason est sélectionné et participe à l'intensité diffuse. Toutes les

autres situations font intervenir plusieurs modes couplés phonon – phason ce qui rend complexe l'écriture analytique du coefficient  $\alpha(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$ . C'est le cas pour les couples  $(\mathbf{Q} // (1, \tau, 0), \mathbf{q} // (1, 0, 0))$  et  $(\mathbf{Q} // (1, \tau, 0), \mathbf{q} // (1, 0, 0))$ . A partir des trois pentes déterminées sur la figure 2.3.17, nous avons extrait un jeu de valeurs pour les constantes K1, K2 et K3 :

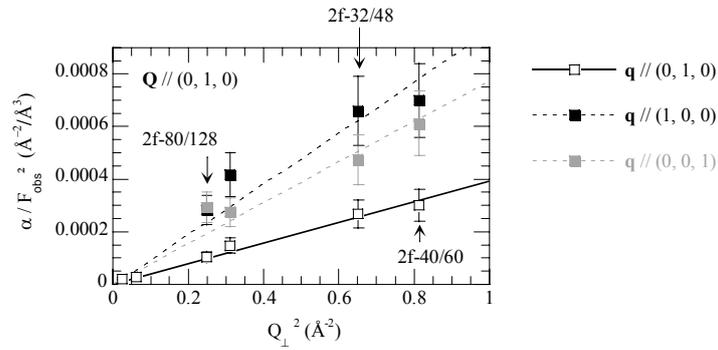
$$\text{zasW04cl} : K1/(k_B \times T) = 0.018 \text{ \AA}^3, (K2/K1) = -0.35, (K3^2/\mu)/(k_B \times T) = 0.0057 \text{ \AA}^3, T = 300\text{K}$$

A partir de ces constantes, nous avons calculé la valeur attendue pour les trois pentes de la figure 2.3.18. Le rapport des pentes calculées et mesurées diffère de 1 à moins de 20 % pour les deux premiers couples mais pour le 3<sup>ème</sup> couple :  $\mathbf{Q} // (1, \tau, 0)$  avec  $\mathbf{q} // (1, 0, 0)$ , le désaccord est de 50 % (voir Tab. 2.3.3, avant dernière colonne).

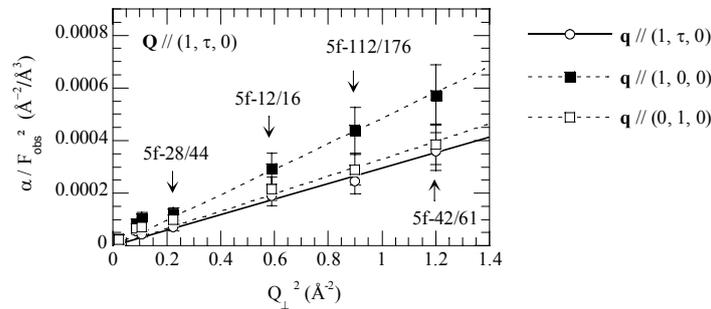
Au moyen des constantes élastiques déterminées, nous avons simulé la forme de l'intensité diffuse autour des réflexions de la figure 2.3.16. Les résultats de cette simulation sont présentés sur la figure 2.3.20. Pour les pics de Bragg de faible intensité, l'accord entre simulation et mesure est très bon. Nous retrouvons en particulier l'élongation du diffus suivant les axes 3 pour les réflexions peu intenses 30/45, 26/33 et 24/36. Les formes rectangulaire et ovale des contours d'iso-intensité autour de la 20/32y et de la 28/44 sont également bien reproduites. Autour des réflexions 18/29 et 20/32x, le désaccord est important. A l'origine de ce désaccord, il est possible d'invoquer les profils de décroissances en  $1/q^4$  de l'intensité diffuse observés autour de ces réflexions jusqu'à 0.05 r.l.u. Le diffus étant peu étendu autour de la 18/29, nous ne pouvons pas espérer rendre compte de la forme du diffus autour de cette réflexion. Pour la 20/32x, cette raison n'est pas suffisante. En augmentant la valeur de K3, il est possible d'obtenir un accord plus satisfaisant entre mesure et simulation pour cette dernière réflexion. Ceci a néanmoins pour conséquence de rajouter de l'intensité diffuse suivant les axes 2 pour toutes les réflexions ce que nous n'observons pas expérimentalement.

Sur la figure 2.3.21, nous opposons les cas  $K3 = 0$  et  $K3 = 1$ . Pour les réflexions de faible intensité et les réflexions d'axe 2y, l'anisotropie du diffus est dominée par le rapport des deux constantes élastiques K2 et K1. Les effets de K3 sur la distribution spatiale de l'intensité diffuse ne deviennent perceptibles qu'aux fortes valeurs de K3 (*i.e.* faibles valeurs du rapport K1/K3). Nous observons alors une élongation du diffus suivant les directions d'axe 2 en plus de celle suivant l'axe 3 imposée par la valeur du rapport K2/K1. Dans le cas  $K3 \neq 0$ , nous observons par ailleurs des différences de forme pour la distribution de l'intensité diffuse autour de pics de Bragg ayant des vecteurs de Bragg  $\mathbf{Q}_{//}$  colinéaires. Pour la phase i-Zn-Ag-Sc, les distributions d'intensité simulées pour  $K3 = 0$  et  $K3/(k_B \times T) = 0.25 \text{ \AA}^{-3}$  présentent peu de différences.

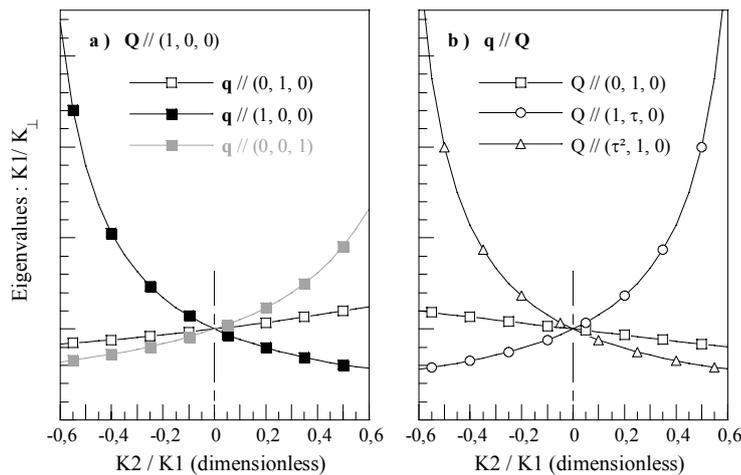
En conclusion, la diffusion diffuse dans la phase i-Zn-Ag-Sc peut être associée aux fluctuations de phason. L'intensité diffuse est proportionnelle à  $Q_{\perp}^2/q^2$ . Le jeu de constantes K1, K2 et K3 extrait permet de rendre compte de la distribution spatiale de l'intensité diffuse. Dans cette phase, les paramètres K1 et K2/K1 contrôlent la quantité de diffus et l'anisotropie du diffus, respectivement, où  $(K2/K1) < 0$ . Dans cette phase, considérer une valeur non nulle de K3 reste discutable. Si  $K3 \neq 0$  permet d'accorder mesure et théorie pour les couples  $(\mathbf{Q}_{//}, \mathbf{q})$  pour lesquels  $\mathbf{Q}_{//}$  est suivant l'axe 2y, ce n'est pas le cas pour les trois couples  $(\mathbf{Q}_{//}, \mathbf{q})$  pour lesquels  $\mathbf{Q}_{//}$  est suivant l'axe 5.



**Fig. 2.3.17.** Dépendance en  $Q_{\perp}^2$  de l'intensité diffuse (paramètre  $(\alpha/F_{\text{obs}}^2)$ , voir texte et annexe A.2.3.4) mesurée dans le quasicristal Zn-Ag-Sc (zasW04cl) suivant les directions longitudinale et transverses autour de réflexions appartenant à un axe 2y. La dépendance linéaire en  $Q_{\perp}^2$  est celle attendue pour une diffusion diffuse par les phasons (PDS). Suivant la direction de  $\mathbf{q}$  considérée, nous n'avons pas le même coefficient de pente. Les valeurs des pentes associées à ces trois directions sont reportées à l'échelle absolue dans le tableau 2.3.3. Les constantes élastiques extraites permettent une première estimation des constantes élastiques de phason.



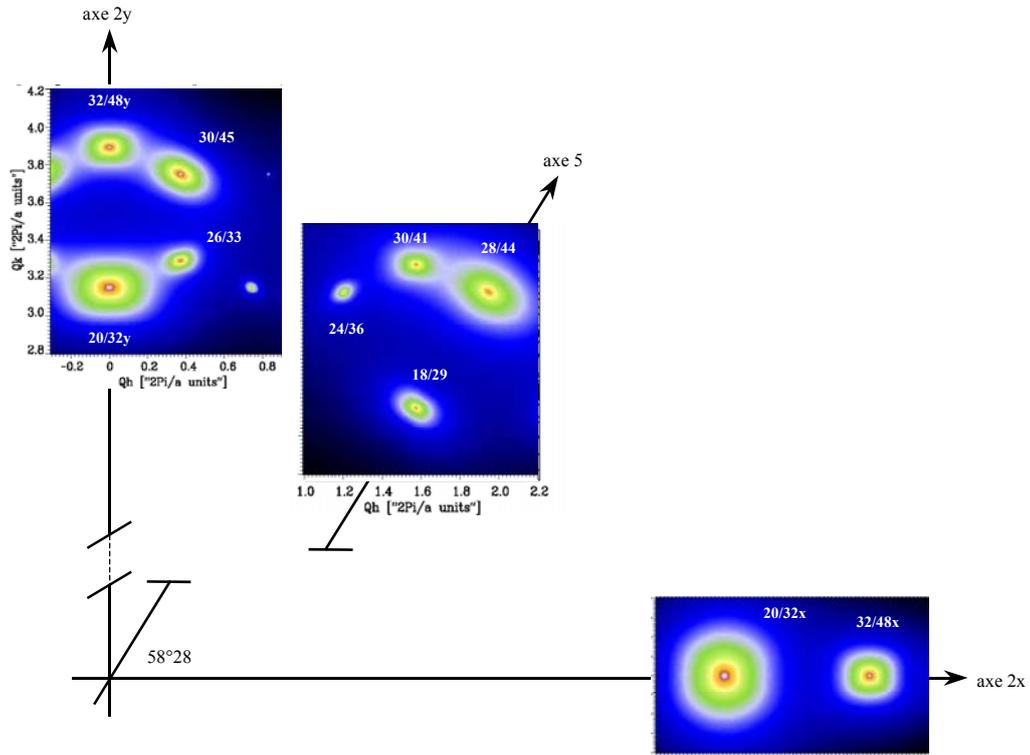
**Fig. 2.3.18.** Dépendance en  $Q_{\perp}^2$  de l'intensité diffuse (paramètre  $(\alpha/F_{\text{obs}}^2)$ , voir texte et annexe A.2.3.4) mesurée dans le quasicristal Zn-Ag-Sc (zasW04cl) pour un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  suivant les directions  $(1, \tau, 0)$ ,  $(1, 0, 0)$  et  $(0, 1, 0)$  autour de réflexions appartenant à un axe 5. La dépendance en  $Q_{\perp}^2$  est linéaire pour les trois couples directions  $(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$ . Les valeurs des pentes sont reportées à l'échelle absolue dans le tableau 2.3.3.



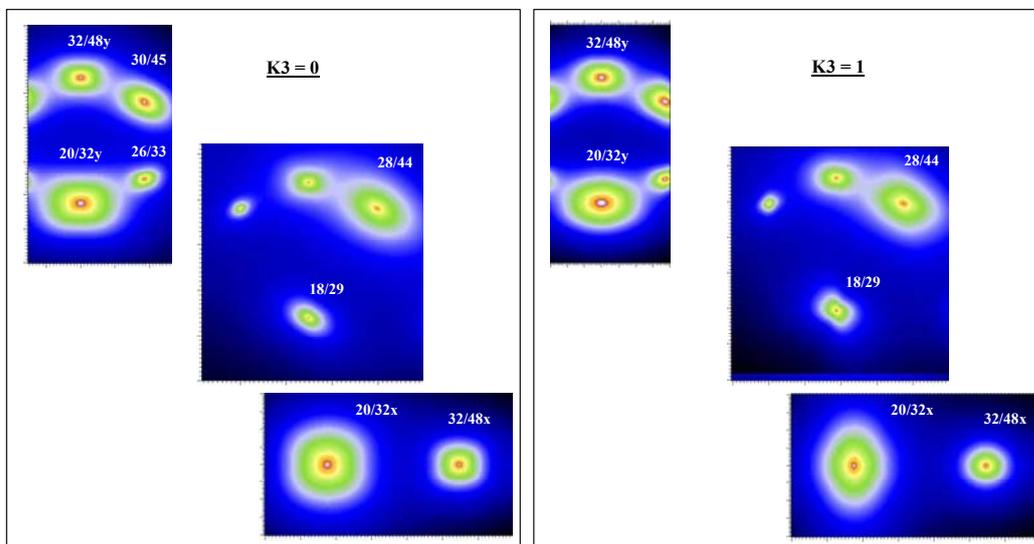
**Fig. 2.3.19.** Paramètre  $K1/K_{\perp}$  reporté en fonction du rapport des constantes élastiques de phason  $K2$  et  $K1$  dans le cas  $K3 = 0$  pour  $\mathbf{Q} // (1, 0, 0)$  avec  $\mathbf{q}$  suivant les directions  $(0, 1, 0)$ ,  $(1, 0, 0)$  et  $(0, 0, 1)$  en (a) et pour  $\mathbf{q}$  colinéaire à  $\mathbf{Q}_{//}$  avec  $\mathbf{Q}_{//}$  suivant les directions de haute symétrie  $(0, 1, 0)$ ,  $(1, \tau, 0)$  et  $(\tau^2, 1, 0)$  en (b).

( <b>Q</b> , <b>q</b> )	$\alpha_{(Q,q)}$ exp. ( $\text{\AA}^3$ )	$\alpha_{(Q,q)}$ : expression analytique	$\frac{\alpha_{(Q,q)} \text{ exp.}}{\alpha_{(Q,q)} \text{ calc}}$ K3 $\neq$ 0	$\frac{\alpha_{(Q,q)} \text{ exp.}}{\alpha_{(Q,q)} \text{ calc}}$ K3 = 0
<b>Q</b> // (0, 1, 0), <b>q</b> // (0, 1, 0)	52.8	( <b>A</b> ) : $\frac{k_B \times T}{K1 - (1/3) \times K2 - K3^2 / (\lambda + 2\mu)}$	1.00	0.92
<b>Q</b> // (0, 1, 0), <b>q</b> // (1, 0, 0)	128.8	( <b>B</b> ) : $\frac{k_B \times T}{K1 + (\tau - 1/3) \times K2 - \tau^2 \times K3^2 / \mu}$	1.00	<b>1.30</b>
<b>Q</b> // (0, 1, 0), <b>q</b> // (0, 0, 1)	103.7	( <b>C</b> ) : $\frac{k_B \times T}{K1 + (2/3 - \tau) \times K2 - \tau^2 \times K3^2 / \mu}$	1.00	<b>2.50</b>
<b>Q</b> // (1, $\tau$ , 0), <b>q</b> // (1, $\tau$ , 0)	39.8	$\frac{k_B \times T}{K1 - (4/3) \times K2 - 4 \times K3^2 / (\lambda + 2\mu)}$	0.83	1.07
<b>Q</b> // (1, $\tau$ , 0), <b>q</b> // (1, 0, 0)	65.4	$\frac{\tau^2}{(1 + \tau^2)} \times \frac{k_B \times T}{K1 - (1/3) \times K2 - K3^2 / (\lambda + 2\mu)} +$ $\frac{1}{(1 + \tau^2)} \times \frac{k_B \times T}{K1 + (\tau - 1/3) \times K2 - \tau^2 \times K3^2 / \mu}$	0.89	1.04
<b>Q</b> // (1, $\tau$ , 0), <b>q</b> // (0, 1, 0)	44.5	$\frac{\tau^2}{(1 + \tau^2)} \times \frac{k_B \times T}{K1 + (2/3 - \tau) \times K2 - \tau^2 \times K3^2 / \mu} +$ $\frac{1}{(1 + \tau^2)} \times \frac{k_B \times T}{K1 - (1/3) \times K2 - K3^2 / (\lambda + 2\mu)}$	<b>0.49</b>	0.97

**Tab. 2.3.3. Colonne 2 :** Valeurs absolues  $\alpha_{(Q,q)}$  des pentes déterminées pour les dépendances en  $Q_{\perp}^2$  des figures 2.3.17 et 2.3.18 pour plusieurs jeux de directions (**Q**//, **q**) dans le quasicristal i-Zn-Ag-Sc (zasW04cl). **Colonne 3 :** Expressions analytiques des coefficients  $\alpha_{(Q,q)}$  dérivées de l'expression de l'intensité diffuse donnée par Rochal dans le cas K3  $\neq$  0 (Rochal 2001 : équation (26) où nous posons K' = 0 et où nous n'avons retenu que le coefficient de proportionnalité en  $Q_{\perp}^2$ ). Les expressions (**A**), (**B**), (**C**) définissent, avec les valeurs expérimentales des coefficients  $\alpha_{(Q,q)}$  qui leur correspondent, un système de 3 équations à 3 inconnues. La résolution de ce système donne :  $(k_B \times T)/K1 = 54.7 \text{ \AA}^3$ ,  $(K2/K1) = -0.35$ ,  $((k_B \times T)/(K3^2/\mu)) = 176.6 \text{ \AA}^3$  ( $T = 300\text{K}$ ). Les coefficients  $\mu$  et  $\lambda$  sont pris égaux à ceux de la phase i-Zn-Mg-Sc où nous avons  $((\lambda+2\mu)/\mu) = (v_{LA}^2/v_{TA}^2) \sim 3.7$ . A partir des valeurs déterminées pour K1, K2 et K3, nous calculons  $\alpha_{(Q,q)}$  pour les trois directions restantes où **Q** // (1,  $\tau$ , 0) et comparons cette valeur calculée à celle obtenue expérimentalement. **Colonne 4 :** Rapport des coefficients  $\alpha_{(Q,q)}$  expérimentaux et théoriques. Les constantes de phase déterminées permettent de rendre compte des coefficients de pente pour les cinq premiers couples (**Q**, **q**) avec une erreur inférieure à 20 %. Pour le dernier couple, le désaccord reste important **Colonne 5 :** id. où nous posons K3 = 0.

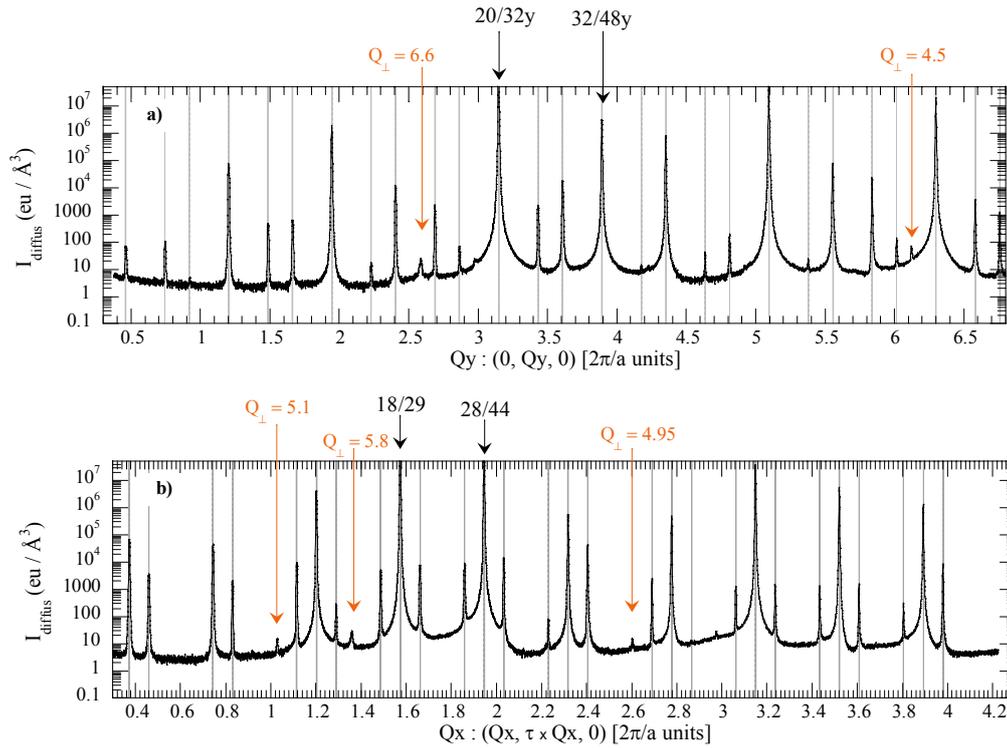


**Fig. 2.3.20.** Intensité diffuse simulée au moyen des constantes élastiques :  $\mu/(k_B \times T) = 10.7 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $\lambda/(k_B \times T) = 16.5 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $K1/(k_B \times T) = 0.018 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $K2/(k_B \times T) = -0.0064 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $K3/(k_B \times T) = 0.25 \text{ \AA}^{-3}$  ( $T = 300\text{K}$ ). L'accord entre mesure et simulation est très bon si ce n'est autour des réflexions 20/32x et 18/29.

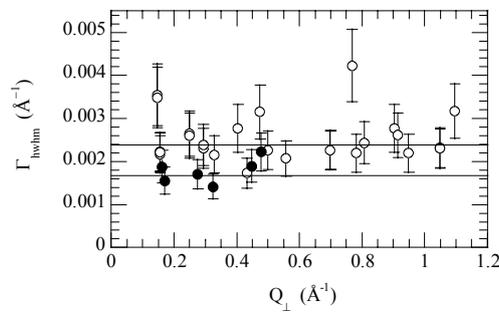


**Fig. 2.3.21.** Intensité diffuse simulée en modifiant la valeur de  $K3$  :  $K3/(k_B \times T) = 0.0$  puis  $1.0 \text{ \AA}^{-3}$ . Augmenter la valeur de la constante de couplage phonon – phason  $K3$  a pour effet d'améliorer notablement l'accord entre la mesure et la simulation de la distribution d'intensité diffuse autour de la 20/32x.

La phase i-Zn-Ag-Sc est d'une très bonne qualité structurale. Ses pics de Bragg sont fins avec une largeur de  $0.0025 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette largeur est comparable à celle des pics de Bragg dans la phase i-Al-Pd-Mn (facteur 2). L'absence d'élargissement avec la coordonnée  $Q_{\perp}$  des pics de Bragg, **Fig. 2.3.23**, démontre par ailleurs l'absence de distribution de contraintes de phase dans cet échantillon. La quantité de diffusion diffuse est deux fois plus importante dans la phase i-Zn-Ag-Sc (zasW04cl) que dans la phase i-Zn-Mg-Sc (zms114) comme l'indique le rapport des constantes élastiques  $K_I$  de ces deux phases. Le nombre de pics de Bragg à forte valeur de la composante  $Q_{\perp}$  est également moindre. L'indexation des pics de Bragg suivant les axes 2 et axes 5, **Figs. 2.3.22.a** et **2.3.22.b**, respectivement, permet de vérifier la bonne appartenance de cette phase à la symétrie  $-P$  et de fixer à 4 r.l.u. la valeur haute de la composante  $Q_{\perp}$  dans la phase i-Zn-Ag-Sc contre 8 r.l.u. dans la phase i-Zn-Mg-Sc.



**Fig. 2.3.22.** Intensité diffuse mesurée le long des directions  $(0, 1, 0)$  **(a)** et  $(1, \tau, 0)$  **(b)** pour l'échantillon zasW04 de la phase i-Zn-Ag-Sc. Les barres verticales indiquent la position attendue des pics de Bragg pour la symétrie  $-P$  où  $Q_{\perp} < 4$ . Les pics de faible intensité non indexés sont indexables à la condition d'augmenter la valeur haute de  $Q_{\perp}$ .



**Fig. 2.3.23.** Dépendance en  $Q_{\perp}$  de la largeur des pics de Bragg dans le quasicristal Zn-Ag-Sc (zasW04cl). Les pics ne présentent aucun élargissement en  $Q_{\perp}$  ce qui atteste de l'absence d'une distribution de contraintes de phase dans cet échantillon. La largeur des pics de Bragg est comparable à celle observée dans la phase i-Al-Pd-Mn ( $\bullet$ ).

- **Phase icosaédrique i-Zn-Co-Sc**

La distribution de l'intensité diffuse dans un plan ((1, 0, 0), (0, 1, 0)) est présentée **Fig. 2.3.24**. Cette distribution se démarque de celles mesurées précédemment dans les phases i-Zn-Mg-Sc, **Fig. 2.3.3**, et dans la phase i-Zn-Ag-Sc, **Fig. 2.3.16**. Autour des réflexions peu intenses 30/45, 26/33 et 24/36, les iso-contours d'intensité diffuse sont allongés le long des directions d'axe 5. Cette anisotropie est caractéristique d'une valeur positive du rapport  $K2/K1$  dans le cas de la diffusion diffuse de type phason. Autour des réflexions intenses d'axe 5 : 18/29 et 28/44, le signal diffus est étiré suivant la direction longitudinale. Pour la diffusion diffuse thermique, le signal diffus serait allongé suivant la direction transverse. Autour des taches de diffraction d'axe 2, 32/48x et 32/48y, les contours d'iso-intensité ont la forme de rectangles dont les sommets pointent également des directions d'axe 5. Enfin, nous pouvons remarquer une différence de la distribution de l'intensité diffuse pour les deux réflexions d'axe 2x : 20/32x et 32/48x. Autour de la 20/32x, le diffus épouse une forme ovale allongée dans la direction transverse alors qu'autour de la 32/48x, il a une forme plutôt carrée. Cette différence d'anisotropie pour des taches de Bragg appartenant à un même axe de haute symétrie a aussi été observée dans la phase i-Zn-Mg-Sc et attribuée à une valeur non nulle de la constante  $K3$ .

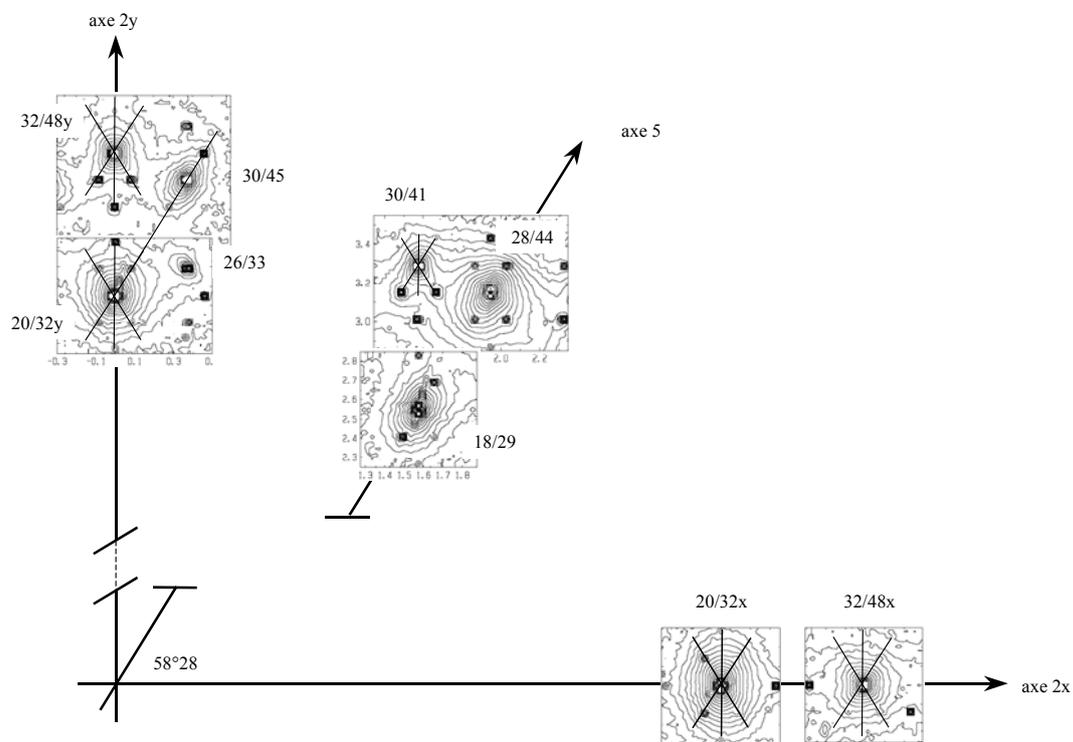
Les profils de décroissance de l'intensité diffuse sont présentés en échelle log-log dans l'annexe A.2.3.5. Nous observons une loi de décroissance en  $1/q^2$  sur une plage étendue de 0.018 à  $0.25 \text{ \AA}^{-1} q$ . Cette plage est plus étendue que dans les deux phases Zn-X-Sc ( $X = \text{Ag, Mg}$ ). Pour les réflexions d'axe 2, suivant les deux directions transverses, cette plage est restreinte à bas  $q$ . Ceci est en particulier vrai pour les pics de Bragg à forte composante  $Q_{//}$ . La mosaïque, importante dans cet échantillon, couplée à une distribution de contraintes de phonon, peut expliquer la particularité de ces profils. Sur les figures **2.3.25** et **2.3.26**, nous avons reporté la valeur du coefficient  $\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$  mis à l'échelle absolu et corrigé des intensités de Bragg en fonction de  $Q_{\perp}^2$ . La dépendance est linéaire quelle que soit le couple de directions  $(\mathbf{Q}_{//}, \mathbf{q})$  considéré. Cette dépendance présente une anisotropie en  $\mathbf{Q}$  et  $\mathbf{q}$ . Comme pour i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Mg-Sc, ces lois permettent d'associer la diffusion diffuse mesurée dans la phase i-Zn-Co-Sc aux fluctuations de phason. Si nous comparons les figures **2.3.25** et **2.3.19.a**, la hiérarchie des dépendances suivant les directions d'axe 2 pour  $\mathbf{Q}_{//} // (0, 1, 0)$  est conforme à celle attendue dans un cas où  $K3 = 0$  et  $(K2/K1) > 0$ . Nous avons néanmoins gardé une écriture analytique des pentes permettant d'estimer la constante  $K3$ . Le jeu de constantes élastiques de phason déterminé à partir des trois coefficients de pentes de la figure 2.3.25 :

$$K1/(k_B \times T)/K1 = 0.012 \text{ \AA}^{-3}, (K2/K1) = + 0.27, (K3^2/\mu)/(k_B \times T) = 0.0009 \text{ \AA}^{-3}$$

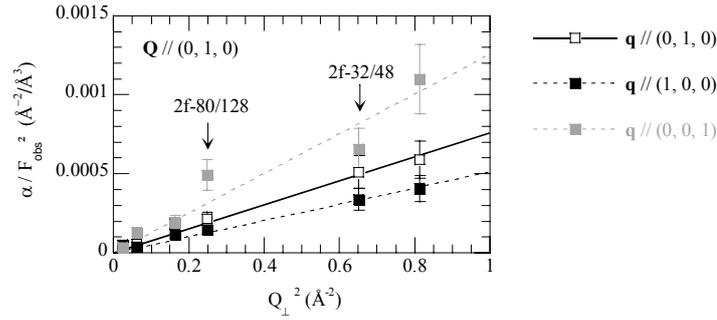
Une valeur positive du rapport  $(K2/K1)$  est conforme à la divergence de l'intensité diffuse suivant les axes 5. Dans le tableau **2.3.4**, nous avons reporté les valeurs des pentes calculées dans les cas  $K3 \neq 0$  et  $K3 = 0$ . Une constante de couplage phonon – phason non nulle permet de rendre compte des pentes mesurées pour les cinq couples de direction avec un écart inférieur à 15 %. Dans le cas  $K3 = 0$ , l'écart est supérieur à 35 % pour les deux couples de directions  $(\mathbf{Q}_{//} // (1, \tau, 0), \mathbf{q}_{//} // (1, \tau, 0))$  et  $(\mathbf{Q}_{//} // (1, \tau, 0), \mathbf{q}_{//} // (1, \tau, 0))$ . Expérimentalement, il y a un excès d'intensité diffuse suivant ces deux directions. Vis à vis des phases i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Mg-Sc, la constante  $K3$  est 2.5 fois plus faible dans la phase i-Zn-Co-Sc. Néanmoins le rapport  $K3/K1$  est de même magnitude que dans la phase i-Zn-Mg-Sc <sup>24</sup>. La distribution de l'intensité diffuse simulée dans le plan ((1, 0, 0), (0, 1, 0)), présentée **Fig. 2.3.27**, est similaire à celle mesurée, **Fig. 2.3.24**.

<sup>24</sup> Les fluctuations de phason (termes en  $Q_{\perp}^2$ ) dominent la réponse en intensité autour des pics de Bragg tels que  $|Q_{\perp}|/|Q_{//}| \gg (K3/\mu)$  et  $|Q_{\perp}|/|Q_{//}| \gg K1/(K3 \times 2)$ . Pour les pics de Bragg tels que  $|Q_{\perp}|/|Q_{//}|$  est du même ordre de grandeur que  $(K3/\mu)$  ou  $K1/(K3 \times 2)$ , les effets de  $K3$  ou du TDS seront perceptibles. Pour la phase i-Zn-Co-Sc G05,  $(K1/(K3 \times 2)) \sim 0.06$  et  $(K3/\mu) \sim 0.01$ . Les pics de Bragg 20/32, 52/84, 80/128, 18/29, et 72/116 ont une composante  $\mathbf{Q}$  telle que  $0.03 < |Q_{\perp}|/|Q_{//}| < 0.09$ .

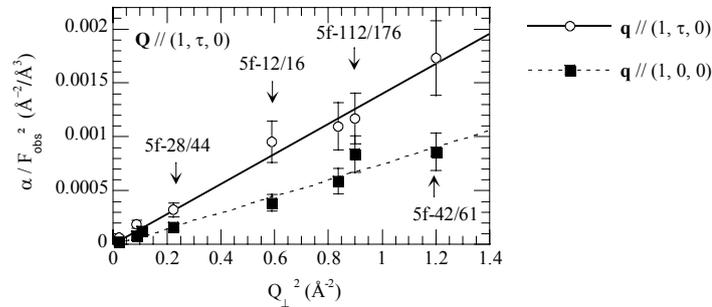
Enfin, sur la figure 2.3.28 sont réunis les scans d'axe 2 et d'axe 5 mesurés dans la phase i-Zn-Co-Sc. La symétrie  $-P$  de cette phase est vérifiée et la valeur maximum de la composante  $Q_{\perp}$  est estimée à 3.5 r.l.u. Cette valeur est plus basse que dans les phases i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Mg-Sc en accord avec la quantité d'intensité diffuse plus importante dans la phase i-Zn-Co-Sc comme l'indique la valeur de K1 à l'échelle absolue. La qualité structurale de la phase i-Zn-Co-Sc est moins bonne que celle de la phase i-Zn-Ag-Sc. En particulier, suivant la direction d'axe 3, nous avons observé des anomalies dans la distribution de l'intensité diffuse sous la forme de bosses d'intensité diffuse dont l'origine n'est pas expliquée.



**Fig. 2.3.24.** Contours d'iso – intensité mesurés autour de pics de Bragg (H, K, L) dans l'espace réciproque du quasicristal i-Zn-Co-Sc G05. La distribution de l'intensité diffuse est anisotrope et très différente de celle observée dans les autres systèmes connus. La diffusion diffuse présente une elongation suivant les axes 5 particulièrement visible autour des taches de Bragg 30/45 et 18/29.



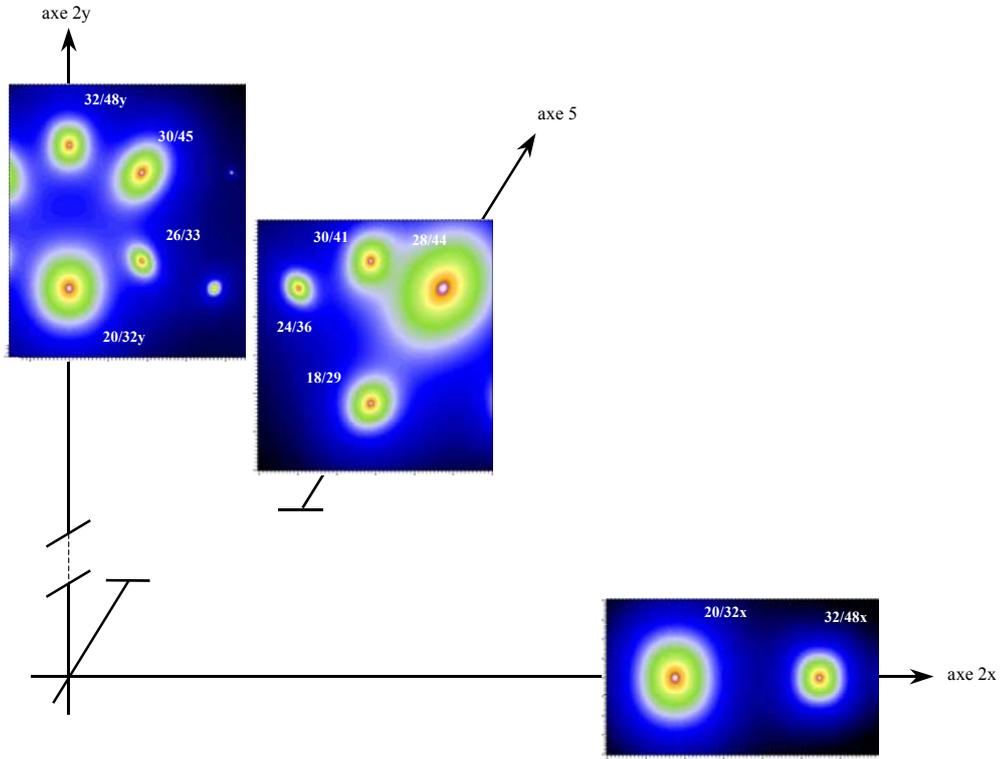
**Fig. 2.3.25.** Dépendance en  $Q_{\perp}^2$  de l'intensité diffuse (paramètre  $(\alpha / F_{\text{obs}}^2)$ , voir texte et annexe A.2.3.5) mesurée dans le quasicristal Zn-Co-Sc G05 suivant les directions longitudinale et transverses autour de réflexions appartenant à un axe 2y. Cette figure peut être comparées directement à la figure 2.3.17 pour la phase i-Zn-Ag-Sc. Les dépendances sont linéaires. Les pentes sont reportées dans le tableau 2.3.4.



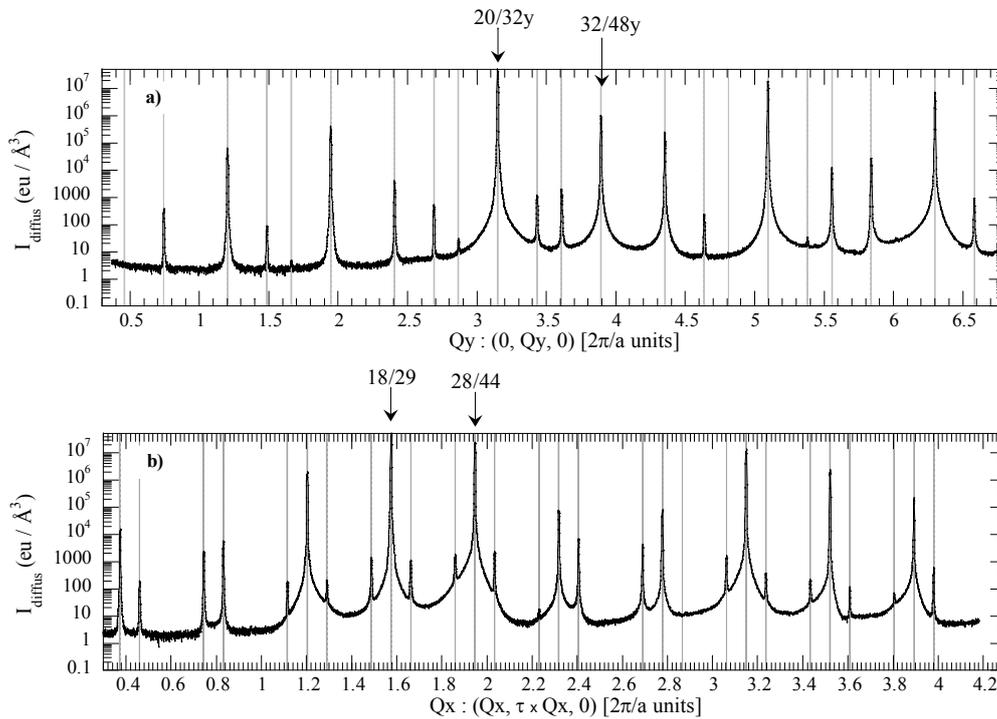
**Fig. 2.3.26.** Dépendance en  $Q_{\perp}^2$  de l'intensité diffuse mesurée dans le quasicristal Zn-Co-Sc G05 pour un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  suivant les directions  $(1, \tau, 0)$  et  $(1, 0, 0)$  autour de réflexions appartenant à un axe 5 (à comparer à la figure 2.3.18 pour la phase i-Zn-Ag-Sc). La dépendance en  $Q_{\perp}^2$  est linéaire comme attendu pour du diffus de phason. Les pentes sont reportées dans le tableau 2.3.4.

$(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$	$\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})}$ exp. ( $\text{\AA}^3$ )	$\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})}$ exp. / $\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})}$ calc K3 $\neq$ 0	$\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})}$ exp. / $\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})}$ calc K3 = 0
$\mathbf{Q} // (0, 1, 0), \mathbf{q} // (0, 1, 0)$	96.4	(A) : 1.00	1.02
$\mathbf{Q} // (0, 1, 0), \mathbf{q} // (1, 0, 0)$	65.4	(B) : 1.00	0.97
$\mathbf{Q} // (0, 1, 0), \mathbf{q} // (0, 0, 1)$	158.8	(C) : 1.00	<u>1.37</u>
$\mathbf{Q} // (1, \tau, 0), \mathbf{q} // (1, \tau, 0)$	176.9	1.15	<u>1.32</u>
$\mathbf{Q} // (1, \tau, 0), \mathbf{q} // (1, 0, 0)$	96.2	1.00	1.12

**Tab. 2.3.4. Colonne 2 :** Valeurs  $\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})}$  des pentes déterminées pour les dépendances en  $Q_{\perp}^2$  des figures 2.3.25 et 2.3.26 pour plusieurs jeux de directions  $(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$  dans le quasicristal i-Zn-Co-Sc-G05. Les symboles (A), (B), (C) indiquent les pentes utilisées pour résoudre le système de 3 équations à 3 inconnues données dans le tableau 2.3.3. La résolution de ce système permet de donner :  $(s_{\text{itu}} \times T)/K1 = 85.8 \text{ \AA}^3$ ,  $(K2/K1) = +0.27$ ,  $((s_{\text{itu}} \times T)/(K3^2/\mu)) = 1091 \text{ \AA}^3$  ( $T = 300\text{K}$ ). A partir des valeurs déterminées pour K1, K2 et K3, nous calculons  $\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})}$  pour les deux directions restantes pour lesquelles  $\mathbf{Q} // (1, \tau, 0)$  et nous comparons cette valeur à celle obtenue expérimentalement. **Colonne 3 :** Rapport des coefficients  $\alpha_{(\mathbf{Q}, \mathbf{q})}$  expérimentaux et théoriques. **Colonne 4 :** id., K3 = 0.



**Fig. 2.3.27.** Simulation des contours d'iso - intensité diffuse dans la phase i-Zn-Co-Sc à partir des constantes élastiques de phason déterminées :  $\mu/(s_{itu} \times T) = 9.9 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $\lambda/(s_{itu} \times T) = 17.3 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $K1/(s_{itu} \times T) = 0.012 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $K2/(s_{itu} \times T) = -0.0032 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $K3/(s_{itu} \times T) = 0.09 \text{ \AA}^{-3}$  ( $T = 300\text{K}$ ).



**Fig. 2.3.28.** Intensité diffuse mesurée le long des directions  $(0, 1, 0)$  **(a)** et  $(1, \tau, 0)$  **(b)** pour l'échantillon Zn-Co-Sc G05. Les barres verticales indiquent les positions attendues des pics de Bragg pour la symétrie  $-P$  où  $Q_{\perp, \max} < 3.5$  **(a)** et  $< 4.2$  **(b)**.

### 2.3.7. Conclusion

Les trois phases quasicristallines i-Zn-X-Sc (X = Ag, Mg, Co) sont iso-structurales. Elles ont une même symétrie principale  $-P$  et la répartition des taches fortes est identique. Leurs diagrammes de diffraction aux rayons X diffère néanmoins. Le nombre de pics de Bragg de faible intensité est bien plus important dans la phase i-Zn-Mg-Sc. Il est possible d'indexer les pics de Bragg avec une composante de Bragg dans l'espace perpendiculaire  $Q_{\perp}$  de 8 r.l.u. Les pics de Bragg à forte composante  $Q_{\perp}$  sont peu intenses. Dans les phases i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Co-Sc, le nombre de pics de Bragg est moindre :  $Q_{\perp, \max} = 4$  r.l.u et 3.5 r.l.u., respectivement. Dans la phase i-Zn-Mg-Sc, suivant l'axe 5, la présence de pics de sur-structure élargis indiquent une compétition entre les symétries cubique centré ( $-F$ ) et cubique simple ( $-P$ ). Dans la phase i-Zn-Co-Sc, nous avons observé des bosses d'intensité diffuse anormales suivant l'axe 3. Enfin, la distribution de l'intensité diffuse autour des pics de Bragg est très différente d'une phase à une autre.

Dans les trois phases i-Zn-X-Sc (X = Ag, Mg, Co), le signal d'intensité diffuse a pour origine la diffusion par les modes de phason. L'intensité diffuse mesurée est proportionnelle à  $(Q_{\perp}^2/q^2)$ . Dans l'approximant  $1/1 \text{ Zn}_{17}\text{Sc}_3$ , nous n'avons pas observé de contributions à l'intensité diffuse autres que la diffusion thermique liée aux phonons acoustiques. L'intensité diffuse mesurée est proportionnelle à  $(Q_{\parallel}^2/q^2)$ . Dans un cristal, il est possible d'extraire les constantes élastiques de phonon en étudiant l'anisotropie en  $\mathbf{q}$  de la dépendance en  $(Q_{\parallel}^2/q^2)$  de l'intensité diffuse (relation (2.3.3)). De la même façon, dans un quasicristal, si l'intensité diffuse liée aux phasons domine sur l'intensité diffuse liée au TDS, il est possible d'extraire les constantes élastiques de phason  $K1$ ,  $K2$  et  $K3$  en étudiant précisément l'anisotropie en  $(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$  de la dépendance en  $(Q_{\perp}^2/q^2)$  de l'intensité diffuse (relation (2.3.6)). Si la constante de couplage phonon - phason  $K3$  est non négligeable, les couples de directions  $(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$  à privilégier dans cette étude sont ceux pour lesquels un seul mode couplé phonon - phason est sélectionné et participe à l'intensité diffuse. Pour connaître la valeur des constantes élastiques, des mesures de l'intensité diffuse à l'échelle absolue s'imposent. Dans la phase approximante Zn-Sc, les valeurs des vitesses du son transverses et longitudinale déterminées :  $v_{TA} = 2920 \pm 135 \text{ m.s}^{-1}$  et  $v_{LA} = 4790 \pm 650 \text{ m.s}^{-1}$  sont en très bon accord avec celles mesurées en diffusion inélastique des rayons X et des neutrons :  $v_{TA} = 2660 \text{ m.s}^{-1}$  et  $v_{LA} = 4910 \text{ m.s}^{-1}$  (section 3.3). Les constantes élastiques de phason déterminées dans les trois phases quasicristallines i-Zn-Mg-Sc, i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Co-Sc sont reportées dans le tableau 2.3.5. Les résultats principaux sont les suivants :

- La quantité moyenne d'intensité diffuse est proportionnelle à la constante de raideur  $((s_{itu} \times T)/K1)$  laquelle permet de quantifier le désordre de phason. La phase i-Zn-Mg-Sc est la phase pour laquelle la constante élastique de phason  $K1$  est la plus élevée. A température ambiante, comme illustré **Figs. 2.3.29**, après mise à l'échelle absolue, nous avons 2 fois moins de désordre de phason dans la phase i-Zn-Mg-Sc que dans la phase i-Zn-Ag-Sc et 2 fois moins de désordre de phason dans la phase i-Zn-Ag-Sc que dans la phase i-Zn-Co-Sc.
- L'atténuation des pics de Bragg par le facteur de Debye-Waller lié aux phasons varie exponentiellement avec la constante de raideur  $((s_{itu} \times T)/K1)$  (relation (2.1.27) et note de bas de page). Une faible valeur de  $K1$  induit une forte atténuation. Ceci peut expliquer qu'il soit possible d'observer un nombre plus important de pics de Bragg de faible intensité dans la phase i-Zn-Mg-Sc que dans les phases i-Zn-Co-Sc et i-Zn-Ag-Sc.
- La quantité d'intensité diffuse est 6 fois plus élevée dans la phase i-Al-Pd-Mn que dans la phase i-Zn-Mg-Sc.
- Le rapport  $(K2/K1)$  est négatif pour i-Zn-Mg-Sc et i-Zn-Ag-Sc avec une élongation du diffus suivant les directions d'axe 3 autour des pics de Bragg alors que positif pour i-Zn-Co-Sc avec une

élongation du diffus suivant les directions d'axe 5. Le signe de  $(K2/K1)$  n'est par conséquent pas spécifique à une classe de quasicristaux en particulier<sup>25, 26</sup>.

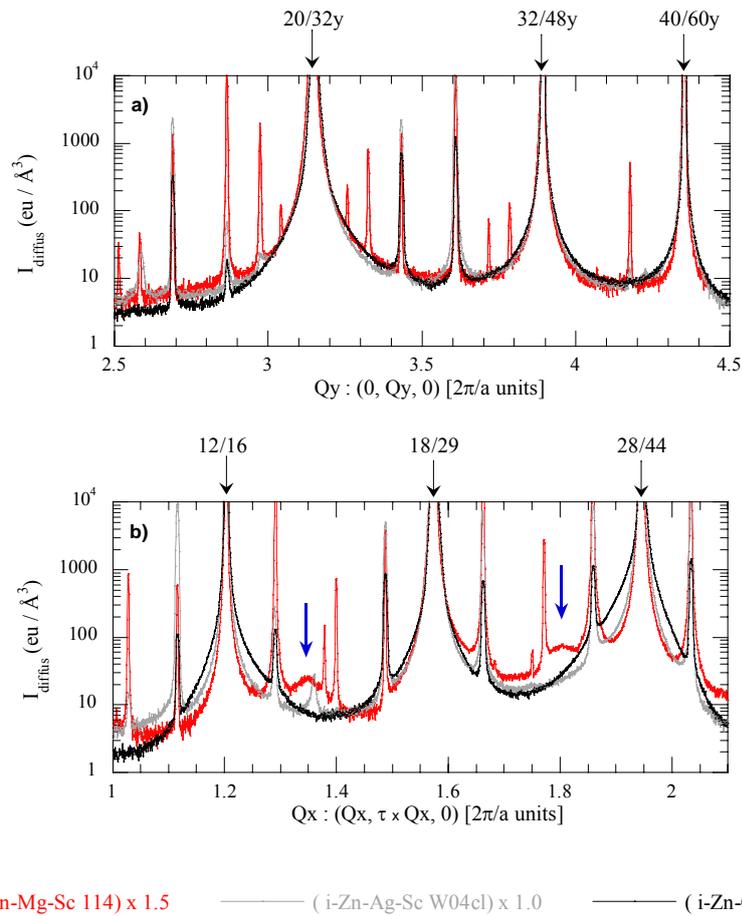
- Dans les trois phases quasicristallines étudiées, la constante de couplage phonon - phason  $K3$  est non négligeable et positive. Sa valeur est plus élevée dans les phases  $i\text{-Zn-Mg-Sc}$  et  $i\text{-Zn-Ag-Sc}$  que dans la phase  $i\text{-Zn-Co-Sc}$ . Sur le diagramme de diffraction, les effets de  $K3$  ou du TDS sont visibles autour des pics de Bragg de composantes  $(\mathbf{Q}_{//}, \mathbf{Q}_{\perp})$  si  $|\mathbf{Q}_{\perp}|/|\mathbf{Q}_{//}| \gg (K3/\mu)$  et  $|\mathbf{Q}_{\perp}|/|\mathbf{Q}_{//}| \gg K1/(K3 \times 2)$ . Une signature de  $K3$  est une répartition de l'intensité diffuse différente autour de taches de Bragg appartenant à un même axe de symétrie.
- Enfin, nous avons observé dans ces phases des profils de décroissance en  $1/q^4$  très près des pics de Bragg dans les phases  $1/1 \text{ Zn-Sc}$ ,  $i\text{-Zn-Ag-Sc}$  et  $i\text{-Zn-Mg-Sc}$ . Ces décroissances sont vraisemblablement liées à la résolution instrumentale.

Phase	Classe / symétrie	$(K1/(s_{\text{itu}} \times T))$ ( $\text{\AA}^{-3}$ ) ( $T = 300 \text{ K}$ )	$(K2/K1)$	$(K3/(s_{\text{itu}} \times T))$ ( $\text{\AA}^{-3}$ ) ( $T = 300 \text{ K}$ )	$K3^2/(K1 \times \mu)$
$i\text{-Zn}_{80.5}\text{Mg}_{4.2}\text{Sc}_{15.3}$	-P / -F	$0.039 \pm ?$	$-0.18 \pm ?$	0.28	$+0.20 \pm ?$
$i\text{-Zn}_{74.5}\text{Ag}_{9.5}\text{Sc}_{16}$	-P	$0.018 \pm 0.001$	$-0.37 \pm 0.03$	0.24	$+0.30 \pm 0.09$
$i\text{-Zn}_{77.8}\text{Co}_{6.2}\text{Sc}_{16}$	-P	$0.012 \pm 0.001$	$+0.27 \pm 0.02$	0.09	$+0.08 \pm 0.03$
$i\text{-Cd}_{85}\text{Yb}_{15}$	-P	$\sim i\text{-Al-Pd-Mn}$	$\sim i\text{-Zn-Ag-Sc}$	?	?

**Tab. 2.3.5.** Constantes élastiques déterminées dans les systèmes  $i\text{-Zn-Ag-Sc}$ ,  $i\text{-Zn-Co-Sc}$  et  $i\text{-Zn-Mg-Sc}$  et  $i\text{-Cd-Yb}$  (de Boissieu 2002 [99]). La quantité de diffus est comparable dans les phases  $i\text{-Cd-Yb}$  et  $i\text{-Al-Pd-Mn}$ . L'anisotropie de la distribution de l'intensité diffuse est comparable dans les phases  $i\text{-Cd-Yb}$  et  $i\text{-Zn-Ag-Sc}$ .

<sup>25</sup> Nous pouvons faire cette même remarque pour les phases  $i\text{-Al-Pd-Mn}$ ,  $i\text{-Al-Cu-Fe}$ , et  $i\text{-Al-Pd-Re}$ . L'anisotropie du diffus est différente dans ces trois phases (Létoublon 2001 [97], de Boissieu 2002 [99]).  $(K2/K1) < 0$  dans  $i\text{-Al-Pd-Mn}$  et  $(K2/K1) > 0$  dans  $i\text{-Al-Cu-Fe}$ . Les phases  $i\text{-Al-Pd-Re}$ ,  $i\text{-Al-Pd-Mn}$ ,  $i\text{-Al-Cu-Fe}$  et  $i\text{-Al-Cu-Ru}$  sont iso-structurales (Yamamoto 2002 [105], 2004a [106], 2004b [19]). La décoration d'un pavage de Penrose au moyen de six amas atomiques fondamentaux, dont 2 s'interpénètrent, de forme icosaédrique, permet de rendre compte de la totalité de la structure. Entre ces phases, les principales différences structurales observées concernent l'occupation de la couche centrale de certains amas.

<sup>26</sup> Remarque: que le signe du rapport  $(K2/K1)$  ne soit pas le même pour des phases iso-structurales dont  $\sim 88\%$  des atomes occupent la même position dans la structure est un résultat surprenant. La substitution  $\text{Zn-X}$  ( $X = \text{Ag, Mg, Co}$ ) ne concerne que  $12\%$  des atomes.



**Fig. 2.3.29.** Intensité diffuse à l'échelle absolue dans les phases quasicristallines *i*-Zn-Mg-Sc, *i*-Zn-Ag-Sc et *i*-Zn-Co-Sc suivant les directions d'axe 2 **(a)** et d'axe 5 **(b)** où nous avons tenu compte des différents pouvoirs diffusants  $\langle Z^2 \rangle$  des trois phases (**Tab. 2.3.1**). La quantité de diffusion diffuse est du même ordre de grandeur dans les trois phases avec plus précisément  $1.8 \pm 0.5$  fois plus de diffus de phason dans la phase *i*-Zn-Co-Sc que dans la phase *i*-Zn-Ag-Sc et  $1.8 \pm 0.5$  fois plus de diffus de phason dans la phase *i*-Zn-Ag-Sc que dans la phase *i*-Zn-Mg-Sc. Les scans d'axe 2 une fois multiplié par ces facteurs coïncident parfaitement (**Fig. 2.3.29.a**). Suivant l'axe 5, les scans se superposent mal : ceci s'explique, d'une part, par la présence d'une compétition entre les symétries  $-F$  et  $-P$  dans la phase *i*-Zn-Mg-Sc à l'origine de bosses de diffus suivant l'axe 5 et par la proximité d'une instabilité d'axe 5 dans la phase *i*-Zn-Co-Sc, d'autre part, qui conduit à 2 fois plus d'intensité diffuse suivant l'axe 5 que suivant l'axe 2y dans cette phase.

La structure électronique joue un rôle important dans la formation des phases quasicristallines et de leurs approximants (**Tsai 1999** [107], **Hafner 1999** [108]). L'existence d'un pseudo-gap au niveau de Fermi dans la densité d'état électronique est une caractéristique de ces alliages. A l'origine de ce pseudo-gap, deux mécanismes ont été proposés: le mécanisme de Hume-Rothery et l'hybridation des états *sp-d* pour les alliages contenant des éléments de transition. Une valeur précise du nombre d'électrons de valence par atome, rapport ( $e/a$ ), favorise la formation d'une famille de quasicristaux (règle de Hume-Rothery). Pour les phases Al-TM, ( $e/a$ )  $\sim 1.7$ , alors que, pour les phases de Frank-Kasper, ( $e/a$ )  $\sim 2.1$ . Dans ces dernières phases, la distribution en taille des atomes joue également un rôle important. Pour les systèmes Cd-Yb et Zn-Sc, si la règle de Hume-Rothery s'applique également, la stabilisation électronique de ces structures s'explique principalement par hybridation états électroniques *sp-d* (**Ishii 2001** [109], **2002** [110]). La forte différence de taille entre les rayons atomiques des deux éléments majoritaires est aussi une caractéristique propre de ces phases. Dans le tableau **2.3.6**, nous avons reporté les quantités physiques importantes ( $e/a$ , rayons atomiques, ...) dont il est intéressant de comparer la variation d'une phase à une autre avec celle des constantes élastiques de phason ci-dessus déterminées (**Tab. 2.3.5**).

	e/a	configuration atomique	Rayons atomiques (pm)
i-Zn <sub>80.5</sub> Mg <sub>4.2</sub> Sc <sub>15.3</sub>	2.15	5s <sup>2</sup> / 3s <sup>2</sup> / 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	140 – 160 – 165 (AB)
i-Zn <sub>74.5</sub> Ag <sub>9.5</sub> Sc <sub>16</sub>	2.06	5s <sup>2</sup> / 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> / 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	140 – 145 – 165 (AB)
i-Zn <sub>77.8</sub> Co <sub>6.2</sub> Sc <sub>16</sub>	2.08	5s <sup>2</sup> / 3d <sup>7</sup> / 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	140 – 125 – 165 (ABC)
i-Zn <sub>71.7</sub> Cu <sub>11.7</sub> Sc <sub>16.5</sub>	2.04	5s <sup>2</sup> / 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> / 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	140 – 128 – 165 (ABC)
i-Cd <sub>85</sub> Yb <sub>15</sub>	2.00	5s <sup>2</sup> / 5d <sup>0</sup>	157 – 195 (AB)

**Tab. 2.3.6.** Nombre d'électrons de valence par atome (e/a), derniers niveaux électroniques remplis pour les éléments Zn / X / Sc ( X = Mg, Ag, Co, Cu ), rayons atomiques des éléments pour les phases i-Zn-Ag-Sc, i-Zn-Cu-Sc, i-Zn-Co-Sc, -Zn-Mg-Sc et i-Cd-Yb.

Nous faisons ici des remarques générales:

- Mg et Zn, ainsi que Cd, sont des métaux divalents qui cristallisent dans la structure hexagonale compact. Les éléments Mg et Zn jouent un rôle électronique « presque » équivalent. D'un point de vue géométrique, le rayon atomique des éléments Mg et Sc est plus élevé, 160 et 165 pm, respectivement, que celui de l'élément Zn, 140 pm. La quantité de magnésium substituée au zinc vis à vis de la composition Zn<sub>85</sub>Sc<sub>15</sub> pour la phase approximante 1/1 est faible : 4.2 %.
- Les éléments Ag et Zn ne sont pas « équivalents ». L'argent est un métal noble (**Ashcroft 1976** [40]). Sa structure de bande nécessite six bandes électroniques afin d'accueillir les 10 électrons du niveau d et l'électron du niveau s. D'un point de vue géométrique, les éléments Ag et Zn ont des rayons atomiques comparables : 145 pm. La quantité d'argent substituée au zinc vis à vis de la composition Zn<sub>85</sub>Sc<sub>15</sub> pour la phase approximante 1/1 est plus massive : 9.3 %.
- Les éléments Co et Zn ne sont pas « équivalents ». Le cobalt, comme le scandium, fait partie des éléments de transition avec un niveau d partiellement rempli. Le cobalt a un rayon atomique bien plus petit : 125 pm que celui du zinc ou du scandium. La substitution Co - Zn est de 6.2 %.
- Il est important de mentionner l'existence de la phase quasicristalline stable i-Zn-Cu-Sc (**Lin 2003** [111]). L'élément Cu est un métal noble comme Ag. La substitution Cu - Zn est la plus élevée qui soit : 11.7 % parmi les substitutions Zn – X ( X = Mg, Ag, Co, Cu). Le cuivre a un rayon atomique comparable à celui du cobalt *i.e.* 125 – 130 pm. Le cuivre se substitue au zinc sur la 1<sup>ère</sup> couche du cluster principal (sites Zn<sub>5</sub> du dodécaèdre pentagonal distordu) (**Lin 2004** [112])<sup>27</sup>.
- Dans les systèmes i-Zn-Co-Sc et i-Zn-Cu-Sc, trois tailles atomiques (ABC) sont présentes alors que seulement deux (AB) dans les structures i-Cd-Yb, i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Mg-Sc.
- La substitution du zinc par un élément X dans le système quasicristallin Zn<sub>85-y</sub>X<sub>y</sub>Sc<sub>16</sub> est maximum pour X = Cu, Ag.

Nous observons une diminution de la constante élastique K1/(k<sub>B</sub> × T) depuis la phase i-Zn-Mg-Sc jusqu'à la phase i-Zn-Co-Sc en passant par la phase i-Zn-Ag-Sc. Le seul paramètre qui semble varier continûment d'une phase à l'autre est le rayon atomique de l'élément X ( X = Mg, Ag, Co). Deux cas de figure se présentent : (a) l'élément X se place exactement sur les sites Zn; pour des atomes petits, la taille moyenne des liaisons augmente : la structure est moins compacte (b)

<sup>27</sup> Pour ce système, les phases approximantes 1/1 Sc<sub>3</sub>Cu<sub>y</sub>Zn<sub>18-y</sub> ont été mises en évidence pour une plage de concentration en cuivre, y, comprise entre 0 et 2.2 (**Lin 2004** [112]). Au-delà, il y a démixion incongruente entre une phase cristalline riche en Zn de composition ~ Sc<sub>3</sub>Cu<sub>2.2</sub>Zn<sub>16.0</sub> et une phase quasicristalline i- pauvre en Zn de composition ~ Sc<sub>3</sub>Cu<sub>2.1</sub>Zn<sub>12.9</sub>.

l'élément X est déplacé vis à vis de la position idéale des sites Zn; il en résulte une distorsion pour certaines couches du cluster principal. D'après le modèle du pavage aléatoire<sup>28</sup>, dans le cas où de petits atomes tels que Co sont substitués au Zn, ces deux situations amènent à une augmentation des fluctuations de phason et à une diminution de  $K1/(k_B \times T)$  comme observé.

Le rapport ( $K2/K1$ ) est négatif pour i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Mg-Sc alors que positif pour i-Zn-Co-Sc. Dans le système i-Zn-Co-Sc, trois tailles atomiques (ABC) sont présentes alors que seulement deux (AB) dans les systèmes i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Mg-Sc. Il semble donc qu'il y ait un lien entre la distribution en taille des espèces atomiques mises en présence et la direction de la déformation de phason. Les éléments Co, Ag et Mg ayant des structures électroniques très différentes, il serait intéressant de confirmer ce lien en faisant une même étude de la diffusion diffuse pour la phase i-Zn-Cu-Sc. Si la taille de l'élément X prévaut effectivement sur sa nature chimique, nous devrions observer une instabilité d'axe 5 pour la phase i-Zn-Cu-Sc. Dans le cas inverse, nous devrions observer une instabilité d'axe 3, le cuivre et l'argent étant tous deux des éléments nobles.

La constante de couplage phonon – phason est non nulle pour les phases quasicristallines i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Mg-Sc. Elle est faible dans la phase i-Zn-Co-Sc. Ce qui distingue cette nouvelle classe de quasicristaux est une rupture de la symétrie icosaédrique des clusters qui lui sont représentatifs et l'existence d'une phase approximante cubique 1/1 très proche en composition dans le diagramme de phase. Faire le lien entre ces caractéristiques et  $K3 \neq 0$  est difficile.

---

<sup>28</sup> Le pavage aléatoire est une description structurale du quasicristal pour laquelle la théorie élastique s'applique (voir section 2.1.7). Il est possible de calculer les constantes  $K1$ ,  $K2$ , et  $K3$  en simulant numériquement la conséquence des fluctuations de phason sur le diagramme de diffraction. Ces simulations sont de type Monte-Carlo: les fluctuations de phason résultent en des sauts de tuiles (**Henley 1991** [52]). Les coins de chacune des tuiles sont les nœuds du pavage et les vecteurs liant ces tuiles sont les liaisons du pavage. Chaque tuile est décorée en ses nœuds par des motifs de base (amas atomiques de type Mackay, Bergman). Le pavage rhomboédrique et le pavage canonique ont un ordre à longue portée icosaédrique. Le premier fait intervenir deux tuiles élémentaires de forme rhomboédrique avec des liaisons ayant les symétries de rotation 2 et 5. Le deuxième fait intervenir cinq tuiles élémentaires avec des liaisons ayant les symétries de rotation 3 et 2 (**Mihalkovic 1996a** [113], **1996b** [114]). D'après ce modèle, la valeur de  $K1$  est inversement proportionnelle à l'entropie par nœud qui elle-même est inversement proportionnelle à la taille des tuiles. Un ordre quasipériodique mal défini à l'échelle locale peut conduire à une forte valeur de  $K1$ . De même, une structure dense / compacte limite les fluctuations. Le rapport ( $K2/K1$ ) est positif dans le cas du pavage rhomboédrique et négatif dans le cas du pavage canonique (**Mihalkovic 1999** [115]). D'après ce modèle, le signe de ( $K2/K1$ ) dépendrait de la direction des liaisons entre amas: 2, 3 ou 5. La constante  $K3$  mesurerait la « frustration ». Dans le pavage aléatoire, les tuiles définissent des positions précises auxquelles sont attachés les atomes du motif de décoration. Dans la structure réelle, les atomes peuvent ne pas occuper ces positions idéales ce qui amène localement à une déformation de phason. Une déformation de phonon se met alors en place pour compenser cette déformation (**Henley 1991** [52]). L'étude numérique de **Zhu et al.** (**Zhu 1999** [104]) montre néanmoins le contraire:  $K3$  est plus élevée dans les systèmes les moins frustrés *i.e.* pour les pavages pour lesquels la décoration choisie est la plus adéquate.





## Chapitre 3

# Phonons dans les quasicristaux de symétrie icosaédrique et dans leurs approximants périodiques 1/1

### 3.1. Phonons dans un Quasicristal ; Introduction

Les résultats expérimentaux et théoriques relatifs à l'étude de la dynamique de réseau dans les phases quasicristallines ont fait l'objet d'un article de revue récent par M. Quilichini et T. Janssen (**Quilichini 1997** [116]). La dynamique des phonons et la cinétique des électrons dans un quasicristal a été discutée par J. Hafner et M. Krajčí (**Hafner 1999** [108]). Les résultats expérimentaux et théoriques concernant les propriétés dynamiques des phases cristallines modulées incommensurables ont fait l'objet d'un article de revue par R. Currat et T. Janssen (**Currat 1988** [117]). Les propriétés dynamiques d'une phase métallique amorphe sont discutées dans un article de 1995 par Hafner *et al.* (**Hafner 1995** [118]). Dans la section 3.1.1, nous présentons les caractéristiques générales de la dynamique de réseau dans les cristaux périodiques. Pour plus de détails, voir W. Cochran (**Cochran 1973** [119]), N. W. Ashcroft et N. D. Mermin (**Ashcroft 1976** [40]). Dans la section 3.1.2, nous présentons les concepts nécessaires à la compréhension des problèmes liés à l'étude des vibrations atomiques dans un quasicristal. Nous y présentons, en particulier, les résultats de simulations numériques de la dynamique vibrationnelle dans les phases quasicristallines icosaédriques tridimensionnelles (3D). Pour les résultats théoriques concernant les systèmes quasicristallins 1D et 2D, voir M. Quilichini et T. Janssen (**Quilichini 1997** [116]). Dans la section 3.1.3, nous présentons les résultats d'études expérimentales de la réponse vibrationnelle dans les phases quasicristallines icosaédriques. Enfin dans la section 3.1.4, nous expliquons en quoi consiste notre étude de la dynamique de réseau dans les phases quasicristallines.

#### 3.1.1. Phonons dans un système périodique 3D

Il est possible de traiter l'Hamiltonien relatif au mouvement des ions dans un solide d'une manière classique en considérant un ensemble de particules effectuant des oscillations de faible amplitude autour d'une position d'équilibre. Les variables dynamiques de chaque ion ne sont pas indépendantes les unes des autres, le mouvement d'un ion étant déterminé par le mouvement des ions proche voisins. Des variables normales découplées peuvent être définies comme une combinaison linéaire des variables dynamiques de chaque ion. Ces nouvelles variables décrivent un mouvement d'ensemble de tous les ions du cristal et elles correspondent aux modes de vibration du réseau. Dans un cristal, ces modes sont des ondes propagatives dont la fréquence et le vecteur de propagation sont bien définis.

Dans un solide périodique avec  $N_\phi$  atomes non équivalents par cellule unité, pour chaque valeur de  $\mathbf{q}$ , il y a  $3 N_\phi$  modes normaux de vibration. Dans le mode de vibration « s », le déplacement de l'ion « j » de masse  $M_j$  à la position  $\mathbf{R}_{nj}$  ( $= \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_j$ ) dans la cellule  $\phi_n$  s'écrit (**Maradudin 1968** [120]):

$$\mathbf{u}_{\mathbf{q},s}(\mathbf{R}_{n,j}, t) = \Re e \left\{ \frac{\mathbf{e}_{\mathbf{q},s,j}}{\sqrt{M_j}} \times \exp(i \times \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n - \omega_s(\mathbf{q}) \times t) \right\} \quad (3.1.1)$$

Ces déplacements sont les solutions des équations du mouvement :

$$M \times \frac{\partial^2 \mathbf{u}(\mathbf{R}, t)}{\partial t^2} = - \sum_{\mathbf{R}'} \mathbf{D}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \times \mathbf{u}(\mathbf{R}', t) \quad (3.1.2)$$

où  $\mathbf{D}$  est la matrice des constantes de forces liant le déplacement de l'atome en  $\mathbf{R}$  au déplacement de l'atome en  $\mathbf{R}'$ . Les modes normaux « s » sont des ondes planes définies par le vecteur de propagation  $\mathbf{q}$  et la fréquence de vibration  $\omega_s(\mathbf{q})$ . Dans le plan orthogonal au vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ , dans le mode normal « s », au temps  $t$ , tous les ions de type  $j = 1, \dots, N_\phi$  se déplacent d'une même quantité dans la direction du vecteur propre  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},s,j}$ . Le théorème de Bloch corréle le déplacement de l'atome « j » dans la cellule unité  $\phi_n$  au déplacement du même atome « j » dans la cellule unité  $\phi_p$ . Soit  $\mathbf{T}_{n-p}$ , le vecteur translation permettant de passer de la cellule  $\phi_n$  à la cellule  $\phi_p$ , pour un mode de vibration « s » donné, pour un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  donné, nous pouvons écrire :

$$\mathbf{u}_{\mathbf{q},s}(\mathbf{R}_{p,j}, t) = \mathbf{u}_{\mathbf{q},s}(\mathbf{R}_{n,j}, t) \times \exp(i \times \mathbf{q} \cdot \mathbf{T}_{n-p}) \quad (3.1.3)$$

Les vibrations dans un cristal sont des états étendus. Parmi les  $3 N_\phi$  modes normaux, 3 sont des modes acoustiques et  $(3 N_\phi - 3)$  des modes optiques. Aux grandes longueurs d'onde, la vitesse de phase  $v_{\phi,s} = \omega_s(\mathbf{q})/\mathbf{q}$  et la vitesse de groupe  $v_{g,s} = \partial\omega_s(\mathbf{q})/\partial\mathbf{q}$  des modes acoustiques sont égales et indépendantes de la fréquence. Les ions dans la cellule unité vibrent en phase. La relation de dispersion  $\omega_s(\mathbf{q})$  s'écrit alors :

$$\omega_{s,\text{acoust.}}(\mathbf{q}, \mathbf{q} \rightarrow 0) = v_{s,\text{acoust.}} \times \mathbf{q} \quad (3.1.4)$$

où  $v_{s,\text{acoust.}}$  est la vitesse du son du mode acoustique « s ». Cette égalité cesse dès lors que la longueur d'onde  $\lambda (= 2\pi/\mathbf{q})$  est de l'ordre des distances inter - particules. Les modes optiques sont induits par des mouvements en antiphase des divers types d'ions constituant la cellule unité. Pour  $\mathbf{q} \neq 0$ , ces mouvements conservent le centre de gravité de la cellule unité. Généralement, les fréquences associées aux modes optiques présentent peu de dispersion; cette dispersion est d'autant moins marquée que les interactions les plus fortes se limitent aux interactions des ions dans la seule cellule unité.

La périodicité impose que le déplacement de l'ion « j » à la position  $\mathbf{R}_{j,1}$  dans la cellule unité origine  $\phi_1$  soit égal au déplacement de ce même ion « j » à la position  $\mathbf{R}_{j,n}$  dans la cellule unité  $\phi_n$  à un facteur de phase près (relation (3.1.3)). En conséquence, des ondes planes dont les vecteurs d'onde  $\mathbf{q}$  diffèrent par un vecteur du réseau réciproque  $\mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$  décrivent un même déplacement de tous les ions:

$$\forall s, \omega_s(\mathbf{q}) = \omega_s(\mathbf{q} + \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}) \quad (3.1.5)$$

Les relations de dispersion  $\omega_s(\mathbf{q})$  étant périodiques, il est suffisant de les déterminer dans un volume fini autour du centre de zone  $\Gamma(\mathbf{q} = 0)$ : la première zone de Brillouin. Tout point du réseau réciproque,  $\mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$ , définit un centre de zone potentiel. Pour un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  suivant une direction de haute symétrie du cristal, les modes associés à  $\mathbf{q}$  obéissent à des règles de symétrie précises.

En bord de zone,  $\mathbf{q} \rightarrow \text{ZB}$ , les modes de vibration sont en général stationnaires avec une vitesse de groupe nulle :

$$\forall s, \partial\omega_s(\mathbf{q}, \mathbf{q} \rightarrow \text{ZB})/\partial\mathbf{q} = 0 \quad (3.1.6)$$

Les modes sont également tous séparés en fréquence. Pour les groupes d'espace non symorphiques, il peut néanmoins se produire, en bord de zone, suivant une direction de haute symétrie, une dégénérescence en fréquence pour deux modes de vibration. Cette dégénérescence amène alors à une pente non nulle en bord de zone :  $(\partial\omega/\partial\mathbf{q})(\mathbf{q}, \mathbf{q} \rightarrow \text{ZB}) \neq 0$  pour les courbes de dispersion associées à chacun de ces modes.

Le vecteur de polarisation  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},s}$  du mode de vibration « s » est défini comme un vecteur à  $3 N_\phi$  composantes  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},s,j}$  ( $j=1, \dots, N_\phi$ ). Pour certains modes de vibration, il existe une relation particulière entre la polarisation du mode et son vecteur de propagation. Pour un mode transverse (longitudinal), le vecteur de polarisation  $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$  est ainsi orthogonal (parallèle) au vecteur  $\mathbf{q}$ .

Dans un traitement quantique, l'Hamiltonien relatif au mouvement des ions s'écrit comme une somme d'oscillateurs harmoniques indépendants. Au mode normal « s » défini par le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  et la fréquence  $\omega_s(\mathbf{q})$  est associé un phonon (pseudo - particule) d'énergie  $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$  et d'impulsion  $\hbar\mathbf{q}$ .

### 3.1.2. Phonons dans un système quasipériodique 3D; Approche Théorique

La description des excitations élémentaires dans un cristal repose sur les concepts d'onde de Bloch et de zone de Brillouin. Ces deux concepts s'appuient sur l'existence d'un ordre périodique à longue portée. Dans un système ne possédant pas la symétrie de translation, ces deux concepts perdent leur validité. Pour un quasicristal, la cellule unité est de taille infinie dans l'espace physique. La zone de Brillouin est alors un point dans l'espace réciproque  $\mathbf{E}_{//}^*$ . Le problème dynamique se heurte alors à la résolution d'un système de  $3N$  équations du mouvement couplées entre elles où  $N$  est le nombre total d'atomes dans le système ( $N \rightarrow \infty$ ). Un quasicristal, s'il ne possède pas la symétrie de translation dans l'espace physique, n'en est pas moins un système ordonné à longue portée. Les symétries particulières du quasicristal sont décrites dans un espace à  $n$  dimensions où  $n \geq 3$ . Dans ce super espace, des groupes d'espace et groupes ponctuels sont définis qui permettent de rendre compte de l'ordre quasipériodique dans l'espace physique réel. Cette périodicité restaurée dans un espace de dimension supérieure permet de généraliser les concepts de zone de Brillouin et d'ondes de Bloch au quasicristal.

#### Quasi-centres de zone et quasi-bords de zone

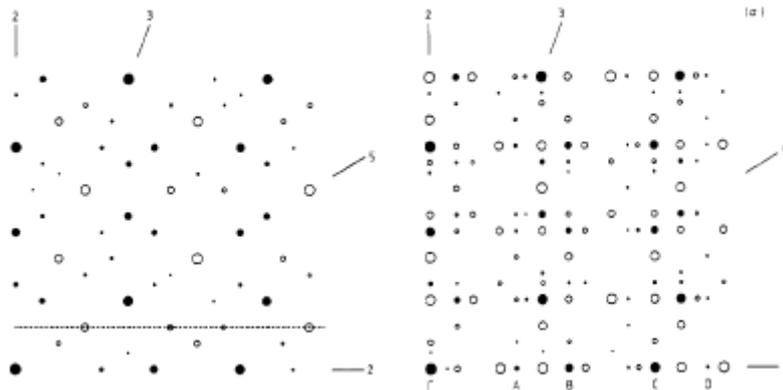
Pour la symétrie icosaédrique, dans l'espace de dimension supérieure, le quasicristal est un réseau périodique dont la cellule unité est un 6D-cube décoré par des surfaces atomiques 3D. La structure est obtenue dans l'espace physique  $\mathbf{E}_{//}$  par une coupe 3D du 6D-cristal. L'espace réciproque physique du quasicristal,  $\mathbf{E}_{//}^*$ , est obtenu par projection d'un réseau réciproque cubique simple  $\mathbf{E}_{6D}^*$ . La zone de Brillouin dans l'espace  $\mathbf{E}_{6D}^*$  est un 6D - cube. K. Niizeki et T. Akamatsu (**Niizeki 1990b** [121]) définissent un ensemble de points de haute symétrie dans l'espace réciproque  $\mathbf{E}_{6D}^*$  tels que ces points correspondent aux centres et aux bords de la zone de Brillouin 6D. Ces points localisés sur le centre, les coins, les milieux de face et les milieux d'arête de la zone de Brillouin 6D ont pour coordonnées (000000), (hhhhhh), (h00000), (0hhhhh), (000hhh), (hhh000), (0000hh) et (hh0000) dans l'espace  $\mathbf{E}_{6D}^*$  avec  $h$  demi - entier. La projection de ces points dans l'espace réciproque 3D du quasicristal définit un ensemble de points spéciaux  $\{\mathbf{k}_0\} = \{\{\Gamma\}, \{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{X}_2\}, \{\mathbf{M}_2\}, \{\mathbf{X}_3\}, \{\mathbf{M}_3\}, \{\mathbf{X}_5\}, \{\mathbf{M}_5\}\}$ . Les points  $\{\Gamma\}$  correspondent, en particulier, aux positions des pics de Bragg  $\{\mathbf{Q}_{\text{Bragg}}\}$ . Les points spéciaux sont distribués densément dans l'espace réciproque du quasicristal. La définition d'un facteur de structure généralisé  $S(\mathbf{k}_0, \mathbf{Q})$  permet néanmoins de hiérarchiser la distribution de ces points (**Niizeki 1990a** [122], **1990b** [121]) :

$$S(\mathbf{k}_0; \mathbf{Q}) = \left| \frac{1}{\sqrt{N}} \times \sum_{\mathbf{R} \in \mathbf{E}_{//}} \eta(\mathbf{k}_0; \mathbf{R}) \times \exp(-i \times \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}) \right|^2 \quad (3.1.7)$$

où  $\eta(\mathbf{k}_0; \mathbf{R})$  est un facteur de phase égal à  $+1$  ou à  $-1$  selon les points  $\{\mathbf{R}\}$  et  $\{\mathbf{k}_0\}$  considérés. Pour les points  $\{\Gamma\}$ , nous avons en particulier  $\eta(\Gamma; \mathbf{R}) = 1$  et  $S(\Gamma; \mathbf{Q}) = S(\mathbf{Q})$ , le facteur de structure habituel. Les points spéciaux les plus intenses définissent un réseau discret dans l'espace réciproque du quasicristal. Nous montrons, **Fig. 3.1.1**, la répartition des points spéciaux  $\{\Gamma\}$ ,  $\{\mathbf{R}\}$  et  $\{\mathbf{X}_2\}$  telle que donnée par Niizeki *et al.* dans un pavage de Penrose 3D. La distribution géométrique des points spéciaux intenses autour d'un centre de zone est spécifique au centre de zone considéré. En particulier la centro - symétrie autour du point origine de l'espace réciproque (0, 0, 0) n'est pas satisfaite autour des autres centres de zone  $\{\Gamma\}$ . Néanmoins, depuis tous les centres

de zone, nous avons, dans une direction de haute symétrie donnée, un même choix « limité » de vecteurs  $\mathbf{q}$  tels que  $\mathbf{q}$  corresponde à un point spécial intense. Les points spéciaux  $\{X_2\}$ ,  $\{M_2\}$  sont sur les axes de symétrie 2 depuis  $\Gamma$ . Les points spéciaux intenses  $\{R\}$  sont sur les axes de symétrie 5 et 3. Les points spéciaux intenses  $\{X_3\}$ ,  $\{M_3\}$  ( $\{X_5\}$ ,  $\{M_5\}$  *resp.*) sont sur les axes de symétrie 3 (5 *resp.*).

Dans le calcul de la structure électronique<sup>29</sup> du pavage de Penrose 3D mis en oeuvre par Niizeki *et al.* (Niizeki 1990a [122]), les points spéciaux correspondent à des points critiques de la relation de quasi-dispersion des électrons  $E_{\text{el}}(\mathbf{q})$ . Les points spéciaux intenses  $\{\Gamma\}$  sont le lieu des minima de la dispersion parabolique des électrons. La relation de quasi-dispersion se répète quasi-périodiquement autour des centres de zone  $\{\Gamma\}$ ; les points  $\{X_2\}$ ,  $\{M_2\}$  et  $\{R\}$  sont les quasi-bords de zone. L'intensité des points spéciaux  $\{\mathbf{k}_0\}$  est proportionnelle à  $S_{\text{optique}}(\mathbf{Q}) = S(\mathbf{k}_0, \mathbf{Q})$  où  $\mathbf{k}_0 \notin \{\Gamma\}$ . Pour les phonons, par analogie avec les électrons, les points  $\{\Gamma\}$  jouent le rôle de centres de zone. L'intensité des modes acoustiques est proportionnelle à l'intensité  $S(\{\Gamma\}; \mathbf{Q})$  des pics de Bragg dont elles émanent. Les points  $\{\{R\}, \{X_2\}, \{M_2\}, \{X_3\}, \{M_3\}, \{X_5\}, \{M_5\}\}$  jouent le rôle de quasi-bords de zone. En ces points, la quasi-relation de dispersion des modes acoustiques devient plate ( $\partial\omega/\partial q = 0$ ) (Hafner 1999 [108]). Les modes de bords de zone sont stationnaires avec une intensité proportionnelle à  $S_{\text{optique}}(\mathbf{Q})$  (Niizeki 1990b [121]). Les quasi-bords de zone sont le lieu d'une ouverture de bande interdite (gap). Dans le cas 1D, l'amplitude du gap est proportionnelle à l'amplitude de diffraction  $S(\mathbf{Q})$  au point  $\mathbf{Q}_{\text{Bragg}} = 2 \times \mathbf{q}$  où  $\mathbf{q}$  pointe un quasi-bord de zone depuis le centre de zone  $\Gamma$  (Smith 1987 [123], Lu 1987 [124], Lu 1988 [125]).



**Fig. 3.1.1.** Distribution des points spéciaux intenses  $\{R\}$  à gauche,  $\{X_2\}$  à droite (symbole «  $\circ$  »). Les points spéciaux  $\{\Gamma\}$  correspondent aux pics de Bragg (symbole «  $\bullet$  ») (Niizeki 1990b [121]).

### Ondes de Bloch dans l'espace de dimension supérieure; Problème aux valeurs propres

Les déplacements atomiques s'ils ne sont définis physiquement que dans l'espace physique  $\mathbf{E}_{//}$  n'en sont pas moins descriptibles dans l'espace de dimension supérieure. Soit une surface atomique  $\Omega_n$  à la position centrée  $\mathbf{R}_n = (\mathbf{R}_{//n}, \mathbf{R}_{\perp n})$  dans l'espace de dimension supérieure (Quilichini 1997 [116], Los 1992 [126]). La surface atomique est parallèle à l'espace perpendiculaire  $\mathbf{E}_{\perp}$  ( $\mathbf{R}_{//n} = \text{constante} = \tau_{//}(\Omega_n)$ ) et de dimension finie. L'espace physique est défini par l'équation de droite  $\mathbf{R}_{\perp} = \text{constante} = \tau_{\perp}(\mathbf{E}_{//}) = y$ . Soit  $\mathbf{u}_{p,n}(\mathbf{R}_{p,n}, t)$  le déplacement au temps  $t$  de l'atome  $p$  sur la surface  $\Omega_n$  à la position  $\mathbf{R}_{p,n} = \mathbf{R}_n + \mathbf{R}_{\perp p}$ . Ce déplacement est nul si  $\mathbf{R}_{\perp n} + \mathbf{R}_{\perp p}$  tombe en dehors de la surface  $\Omega_n$  *i.e.* si  $(\mathbf{R}_{\perp p} +$

<sup>29</sup> La structure électronique est étudiée dans une approche de type « tight-binding » avec une orbitale  $s$  par site. Les états électroniques sont définis comme des ondes planes dans l'approximation du quasi cristal (QCA); ces états ne sont pas des états propres du système mais considérés comme si. L'« intensité » du point  $\{E_{\text{el},i}, \mathbf{q}\}$  correspond à la probabilité de l'état  $\{\mathbf{q}\}$  d'avoir l'énergie  $E_{\text{el},i}$ . Le calcul est réalisé sur un approximant périodique du réseau quasicristallin de taille finie (2440 sites); les conditions aux limites appliquées sont périodiques.

$\mathbf{R}_{\perp n} \notin \Omega_n$ . La surface atomique n'intercepte par ailleurs l'espace physique réel que si  $y \in \Omega_n$ . Le champ des déplacements  $\mathbf{u}_{p,n,y}(\mathbf{R}_{\perp p}, t)$  décrit des oscillations de faible amplitude des atomes autour de leur position d'équilibre. Les composantes du champ sont parallèles à l'espace physique. Un mode de vibration « s » est caractérisé par un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  dans la zone de Brillouin 6D et une fréquence  $\omega_s(\mathbf{k})$  :

$$\mathbf{u}_s(\mathbf{R}_{p,n}, t) = \Re \left\{ \mathbf{e}_{p,s,k}(\mathbf{R}_{\perp p} + \mathbf{R}_{\perp n}) \times \exp(i \times \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{p,n} - \omega_s(\mathbf{k}) \times t) \right\} \quad (3.1.8)$$

où  $(\mathbf{R}_{\perp p} + \mathbf{R}_{\perp n}) \in \Omega_n$ ,  $\mathbf{k} \in \mathbf{E}_{6D}^*$ . Le vecteur de polarisation  $\mathbf{e}_{p,s,k}$  est un vecteur déplacement de l'atome p sur la surface atomique  $\Omega_n$ . Les composantes de ce vecteur sont le long de l'espace physique  $\mathbf{E}_{//}$ .  $\mathbf{e}_{p,s,k}$  est une fonction 6D-périodique décomposable en une série de Fourier :

$$\mathbf{e}_{p,s,k}(\mathbf{R}_{\perp p} + \mathbf{R}_{\perp n}) = \sum_{\mathbf{d}} \mathbf{A}_{p,s,k,d} \times \exp(i \times \mathbf{d}_{\perp} \cdot (\mathbf{R}_{\perp p} + \mathbf{R}_{\perp n})) \quad (3.1.9)$$

où  $\mathbf{d} \in \mathbf{E}_{6D}^*$ . Les déplacements exprimés dans l'espace de dimension supérieure (relation (3.1.8)) ont la forme d'une onde de Bloch. Ce n'est néanmoins pas le cas dans l'espace physique où le champ s'écrit par contre comme le produit d'un facteur de phase et d'une fonction quasipériodique. Le vecteur  $\mathbf{k} \in \mathbf{E}_{6D}^*$  quant à lui ne détermine pas de façon unique un état vibrationnel (s,  $\mathbf{k}$ ).

Le problème aux valeurs propres s'écrit dans l'espace des  $\mathbf{k}$  et  $\omega$  :

$$\omega^2 \times \mathbf{A}_{p,s,k,d} = \sum_{p'} \sum_{\mathbf{d}'} \underline{\mathbf{C}}_{p,d,p',d'}^{s,k} \times \mathbf{A}_{p',s,k,d'} \quad (3.1.10)$$

$\underline{\mathbf{C}}_{p,d,p',d'}$  est la matrice dynamique dans l'espace de dimension supérieure. C'est une matrice  $3N \times 3N$  où  $N \rightarrow \infty$ . Le nombre de composantes  $\mathbf{A}_{p,s,k,d}$  est en effet égal au nombre d'atomes p sur la surface  $\Omega_n$ . La périodicité dans l'espace 6D, si elle permet de donner aux déplacements la forme de fonctions de Bloch dans cet espace, ne permet donc malheureusement pas de réduire le nombre d'équations du mouvement à résoudre dans l'espace physique.

### Simulations numériques de la dynamique de réseau pour un quasicristal icosaédrique 3D

Le système d'équations (3.1.10) est difficile à traiter, le nombre d'équations à résoudre étant infini. Les systèmes « quasipériodiques » 3D pour lesquels des études numériques de la dynamique vibrationnelle ont été réalisées sont des systèmes de taille finie. J. H. Los et T. Janssen (**Los 1990** [127], **Los 1992** [126]) ont étudié les propriétés dynamiques sur une portion de quasicristal contenant 7895 et 16009 atomes puis pour des approximants cubiques 2/1, 3/2, 5/3 contenant 136, 576, 2440 atomes par cellule unité respectivement. Les calculs montrent une convergence rapide des résultats numériques avec en particulier une forme similaire de la densité d'états de phonons (DOS) pour l'approximant 5/3 et pour l'amas quasicristallin de 7895 atomes. Toutes les autres études numériques concernent les seuls approximants périodiques. Los *et al.* ont étudié la dynamique de réseau de structures approximantes cubiques symétrisées et aléatoires du pavage de Penrose 3D (**Los 1990** [127], **1993a** [128], **1993b** [129]). Pour ces études, les masses des atomes et les constantes de raideur entre atomes sont égales, fixées à 1. Seules sont considérées les interactions aux plus proches voisins. Los *et al.* ont étudié par ailleurs la dynamique de réseau du quasicristal i-Al(Si)-Mn (**Los 1990** [127]) où le pavage de Penrose 3D est décoré par des atomes Al et Mn et où les interactions de paire sont représentées par des potentiels de Lennard-Jones. Poussigue *et al.* (**Poussigue 1994** [130]) étudient les approximants 1/1, 8/5, 13/8 de la phase icosaédrique i-Al-Mn. J. Hafner, M. Kráľčič et M. Windisch (**Hafner 1993** [131], **Windisch 1994** [132]) étudient la dynamique de réseau des approximants cubiques 2/1, 3/2 et 5/3 (12400 atomes) de la phase i-Al(Mg)-Zn et celle de l'approximant cubique 5/3 (12300 atomes) de la phase i-Al(Cu)-Li (**Windisch 1994** [132]). Les forces inter-atomiques appliquées sont dérivées de pseudo-potentiels de paire réalistes. La structure modèle, pavage de Penrose périodique 3D ou pavage canonique, tous deux décorés, est stable sous l'action de ces pseudo-potentiels. La structure

quasicristalline, relaxée, présente localement des positions atomiques ne respectant pas la symétrie icosaédrique.

### Densité d'états de phonons pour les phases quasicristallines icosaédriques: résultats théoriques

La densité d'états de phonons (DOS) calculée pour le pavage de Penrose périodique est peu structurée sans vrais gaps et avec 3 à 4 sous bandes. Une structure fine, dense, formée de pseudo – gaps, est visible. Ces pseudo - gaps correspondent, sur les courbes de dispersion, à des ouvertures de gaps en bords de zone (points de haute symétrie) et à des ouvertures de gaps conséquentes au croisement de branches de même symétrie. Le nombre de gaps à basse énergie augmente avec l'ordre de l'approximant. L'amplitude des gaps de pseudo-bords de zone diminue considérablement avec l'ordre de l'approximant. La structure fine est moins marquée pour des approximants d'ordre supérieur en raison de la dégénérescence d'un très grand nombre de branches optiques. Le comportement moyenné de la DOS suit une loi quadratique en  $\omega^2$  à basse énergie comme attendu dans un modèle de type Debye (**Los 1993a** [128], **1993b** [129]). Ce comportement est le même pour les approximants 2/1, 3/2 et 5/3. Les densités d'états de phonons calculées pour les phases i-Al-Mn (**Poussigue 1994** [130]) et i-Al(Si)-Mn (**Los 1990** [127]) se comparent bien avec la densité d'états vibrationnels généralisée (GVDOS) mesurée pour la phase cristalline  $\alpha$ -Al-Mn (**Miceli 1986** [133]). Pour la phase i-Al-Mn métastable, le désaccord reste important entre DOS calculée et GVDOS mesurée. La DOS dépend par ailleurs fortement du potentiel choisi pour représenter les interactions (**Los 1990** [127]). Pour la phase binaire i-Al(Mg)-Zn, la DOS calculée est structurée avec des singularités de Van - Hove associées aux modes stationnaires de quasi-bords de zone. Les atomes Mg, plus légers, participent à haute énergie seulement ( $E > 20$  meV, fréquence de coupure = 50 meV) (**Hafner 1993** [131]). Il y a peu de différences, mais elles existent, entre les DOS des approximants 2/1, 3/2 et 5/3. La DOS calculée pour la phase binaire i-Al(Cu)-Li (**Windisch 1994** [132]) se compare bien à la GVDOS mesurée pour les phases i-Al-Cu-Li et R-Al-Cu-Li (**Suck 1990** [134]). Les positions des maxima de la DOS correspondent, en particulier, aux positions en énergie des modes stationnaires de quasi-bords de zone. Les atomes Li participent à haute énergie ( $E > 25$  meV, fréquence de coupure = 60 meV).

### Nature des fonctions d'onde; Etats étendus, localisés, critiques

Dans un cristal, en raison de la symétrie de translation, les états sont étendus. Tous les atomes dans la structure sont en mouvement. La fonction d'onde est une onde plane. Dans une structure désordonnée, certains états sont confinés, localisés spatialement. Un petit nombre d'atomes dans une région de la structure vibrent. La fonction d'onde est amortie exponentiellement dans l'espace. Dans le cas du quasicristal 1D, Ostlund *et al.* (**Ostlund 1983** [135]) ont mis en évidence l'existence d'états « critiques ». Ces états ne sont ni étendus ni localisés. La fonction d'onde présente un comportement intermittent avec des maxima (battements) en des sites particuliers. Il est néanmoins possible de définir une longueur de localisation pour les états « critiques » (**Ostlund 1984** [136]). Fujiwara *et al.* (**Fujiwara 1996** [137]) ont pu montrer numériquement l'existence de fonctions d'ondes électroniques « critiques » dans un approximant cristallin de la phase décagonale d-Al-Cu-Co (cas 2D). L'amplitude de la fonction d'onde se distribue inégalement en plusieurs régions de la structure. Dans certaines régions spécifiques, la fonction d'onde a une amplitude importante et dans d'autres régions, cette amplitude est faible. A 3D, le taux de participation permet de caractériser, en partie, la nature des modes de vibration :

$$P(\mathbf{q}, \omega_s) = \frac{[ \sum_{j=1}^N (\mathbf{e}_{\mathbf{q},s,j} / M_j)^2 ]^2}{\sum_{j=1}^N [ (\mathbf{e}_{\mathbf{q},s,j} / M_j)^4 ]} \quad (3.1.11)$$

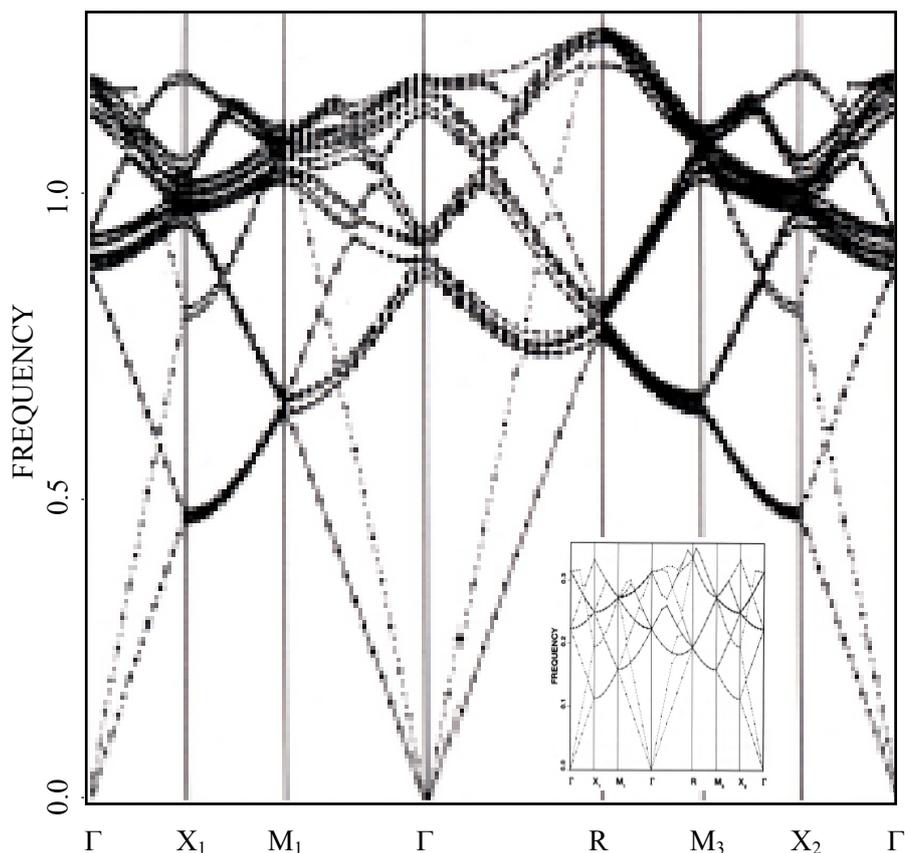
Pour des modes étendus,  $P \cong N$ ; pour des modes localisés sur un seul atome,  $P(N) \cong 1$ ; Pour des états critiques,  $P(N) \propto N^\beta$  avec  $0 < \beta < 1$ . D'après les études numériques de J. H. Los et T. Janssen (**Los 1993a** [128]), à 3D, très peu de modes présentent un taux de participation faible. Ces modes, situés à haute fréquence dans la limite supérieure de la DOS, présentent effectivement un caractère critique. Les autres modes sont étendus. D'après les études numériques de Hafner *et al.* pour la phase i-Al(Zn)-Mg (**Hafner 1995** [118], **1999** [108]), certains groupes de modes présentent un taux de participation très faible. Ces modes sont distribués aux deux extrémités de la DOS mais également à des énergies intermédiaires. Une étude des vecteurs propres a permis de montrer que ces modes sont confinés dans la structure sur des sites présentant une topologie particulière, sites coordonnés 13 fois, 16 fois, ...

### Relations de dispersion pour les phases quasicristallines icosaédriques : résultats théoriques

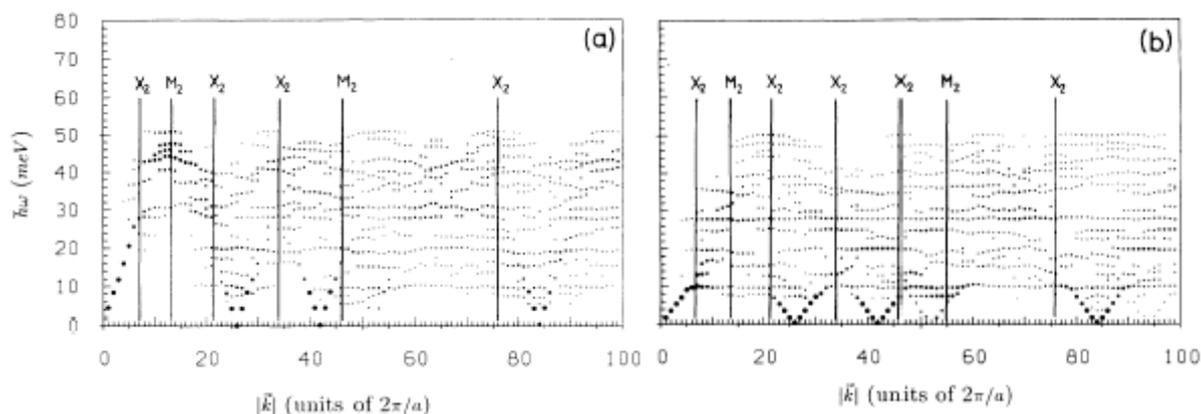
Hafner *et al.* (**Hafner 1993** [131], **Windisch 1994** [132]) déterminent la fonction de Bloch spectrale. Cette fonction est proportionnelle au facteur de structure dynamique cohérent  $S(\mathbf{Q}, \omega, T)$  mesuré en diffusion inélastique des neutrons et des rayons X et défini section 3.2. Los *et al.* déterminent les relations de dispersion  $\omega_s(\mathbf{q})$  (**Los 1990** [127], **1993a** [128]). Enfin, Los *et al.* (**Los 1993b** [129]) et Poussigue *et al.* (**Poussigue 1994** [130]) déterminent le facteur de structure dynamique neutrons  $S(\mathbf{Q}, \omega, T)$ .

Près des pics de Bragg intenses  $\{\Gamma\}$ , des modes acoustiques intenses, de largeur négligeable, sont visibles. Ces modes ont une dispersion linéaire et quasi-isotrope, l'écart à l'isotropie diminuant avec l'ordre de l'approximant (**Los 1993a** [128]). L'intensité des modes acoustiques est proportionnelle à l'intensité des centres de zone dont ils émanent. Les modes acoustiques sont mesurables jusqu'en bord de zone voire au-delà (**Windisch 1994** [132], **Los 1993b** [129]). Pour des énergies supérieures à 5-6 meV dans les phases i-Al-Mn (**Los 1993b** [129]) et i-Al(Cu)-Li (**Windisch 1994** [132]) et supérieures à 8-9 meV dans la phase i-Al(Zn)-Mg (**Hafner 1993** [131]), un grand nombre de branches optiques sont visibles comme illustré, **Figs. 3.1.3**, pour l'approximant 5/3 de la phase icosaédrique i-Al-Cu-Li (**Windisch 1994** [132]). Ces modes « optiques » ont une dispersion non négligeable (**Los 1993b** [129]). Des modes optiques de même intensité, proches en énergie, donnent un signal élargi (**Hafner 1993** [131], **Windisch 1994** [132]). Suivant la direction d'axe 2, pour les modes polarisés transversalement, le signal optique intense est composé de bandes de modes plates *i.e.* sans dispersion. Suivant la direction d'axe 5, pour les modes polarisés longitudinalement, ces bandes de modes ont par contre une dispersion non négligeable (**Hafner 1993** [131], **Windisch 1994** [132]). L'importance des quasi-bords de zone dans la réponse du quasicristal est visible sur la figure **3.1.3.b**. En bord de zone, des modes optiques « stationnaires » sans dispersion sont allumés / intenses. Ces modes peuvent donner l'illusion d'une courbure de la dispersion acoustique en ces points (**Windisch 1994** [132], **Los 1993b** [129]).

La fonction réponse associée aux modes acoustiques s'élargit rapidement pour des valeurs de  $\mathbf{q}$  croissantes. Cet élargissement des modes acoustiques est attribué à une localisation spatiale des modes par Poussigue *et al.* (**Poussigue 1994** [130]) alors que de Boissieu *et al.* (**de Boissieu 2004a** [138]) invoquent une interaction des modes acoustiques avec les modes optiques de basse énergie. Il est à noter que le taux de participation de ces modes acoustiques « élargis » est compris entre 0.4 et 0.8 seulement (*i.e.*  $\neq 1$ ) entre 4 et 8 meV dans la phase i-Al(Zn)-Mg (**Hafner 1993** [131]).



**Fig. 3.1.2.** Relations de dispersion (24 premières branches) pour les approximants cubiques 2/1 et 5/3 (encart) du pavage de Penrose périodique pour un chemin particulier dans la zone de Brillouin cubique (Los 1993b [129]).  $\Gamma = (0,0,0)$ ,  $X_1 = \pi/a (1, 0, 0)$ ,  $X_2 = \pi/a (0, 1, 0)$ ,  $X_3 = \pi/a (0, 0, 1)$ ,  $M_1 = \pi/a (1, 1, 0)$ ,  $M_2 = \pi/a (1, 0, 1)$ ,  $M_3 = \pi/a (0, 1, 1)$ ,  $R = \pi/a (1, 1, 1)$ . Nous avons agrandi / diminué les images de façon à ce que l'échelle des énergies soit la même pour l'approximant 2/1 et pour l'approximant 5/3. Les pentes acoustiques sont identiques. Les relations de dispersion d'approximants successifs sont fractales. L'organisation des 24 premières branches dans l'approximant 5/3 est similaire à celle des 24 premières branches dans l'approximant 2/1 à une loi d'échelle près. Pour des approximants d'ordre croissant, le nombre de branches optiques est de plus en plus grand. Le nombre de gaps de quasi-bord de zone augmente également.



**Fig. 3.1.3.** Fonctions de Bloch spectrales déterminées numériquement pour les excitations longitudinales (a) et transverses (b) suivant un axe de symétrie 2 dans l'approximant 5/3 de la phase i-Al-Cu-Li (Windisch 1994 [132]).

## Couplage phonon - phason

D'après la théorie de l'élasticité généralisée aux phases quasicristallines icosaédriques (voir section 2.1.), la constante élastique  $K_3$  lie les degrés de liberté de phonons aux degrés de liberté de phasons. Ce couplage phonon - phason a des conséquences sur la réponse dynamique associée aux vibrations du réseau. Dans la limite des temps de relaxation des modes de phason très grands  $\tau_{\perp} \rightarrow \infty$  ( $\Gamma_w \rightarrow 0$ ), les modes acoustiques transverses et longitudinaux acquièrent une composante d'amortissement anisotrope; leur dispersion reste isotrope : à basse température, quel que soit  $\mathbf{q}$ , nous avons  $v_{TA} = \sqrt{(\mu/\rho_0)}$  et  $v_{LA} = \sqrt{((2\mu + \lambda)/\rho_0)}$  où  $\mu$  et  $\lambda$  sont les coefficients de Lamé (**Lubensky 1988** [38]). Dans la limite haute température, les fluctuations de phason sont activées thermiquement :  $\tau_{\perp} \rightarrow 0$  ( $\Gamma_w \rightarrow \infty$ ). Les modes acoustiques transverses présentent alors une anisotropie de la dispersion et de l'amortissement (**Rochal 2000** [139], **Kozinkina 2003** [140]). Plus précisément, pour un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  suivant la direction d'axe 2  $A_2x$  ( $A_2y$ ,  $A_2z$  *resp.*), le couplage phonon - phason induit une levée de dégénérescence pour les modes acoustiques transverses polarisés suivant  $A_2y$  ( $A_2z$ ,  $A_2x$ , *resp.*) et suivant  $A_2z$  ( $A_2x$ ,  $A_2y$ , *resp.*); les deux modes transverses présentent des vitesses du son différentes. Les vitesses du son haute température ( $\tau_{\perp} \rightarrow 0$ ) diffèrent du cas basse température ( $\tau_{\perp} \rightarrow \infty$ ). Pour  $\mathbf{q}$  suivant la direction d'axe 5 ( $A_5$ ), il n'y a pas d'interaction phonon - phason. Les modes acoustiques transverses sont dégénérés; la vitesse du son transverse haute température ( $\tau_{\perp} \rightarrow 0$ ) est égale au cas basse température ( $\tau_{\perp} \rightarrow \infty$ ). Pour  $\mathbf{q}$  suivant la direction d'axe 3, les modes acoustiques transverses sont dégénérés; la vitesse du son transverse pour  $\mathbf{q} // A_3$  diffère des vitesses du son transverses dans les cas  $\mathbf{q} // A_5$  et  $\mathbf{q} // A_2$ ; la vitesse du son transverse haute température est différente du cas basse température.

### 3.1.3. Phonons dans un système quasipériodique 3D ; Résultats Expérimentaux

#### Courbes de dispersion $\omega(\mathbf{q})$ dans les phases quasicristallines icosaédriques

La réponse dynamique associée aux vibrations de réseau a été étudiée en diffusion inélastique des neutrons sur monograin dans les phases quasicristallines icosaédriques puits (**Quilichini 1990** [141], **1992** [142]), i-Al-Li-Cu (**Goldman 1991** [143], **1992** [144]), i-Al-Pd-Mn (**de Boissieu 1993** [145], **Boudard 1995b** [146], **Boudard 1993** [16]) et i-Zn-Mg-Y (**Shibata 2002a** [147], **2002b** [148]) et dans la phase quasicristalline décagonale d-Al-Ni-Co (**Dugain 1999** [149]). Une étude en diffusion inélastique des rayons X a été réalisée pour les phases i-Al-Pd-Mn (**Krisch 2002** [150]) et i-Cd-Yb (**de Boissieu 2004** [151]). Les travaux concernant les phases puits, i-Al-Li-Cu et i-Al-Pd-Mn ont été présentés dans un article de revue par M. Quilichini et T. Janssen (**Quilichini 1997** [116]). Les travaux plus récents qui concernent les phases i-Al-Pd-Mn, i-Zn-Mg-Y et i-Cd-Yb ont été présentés dans un article de synthèse par de Boissieu *et al.* (**de Boissieu 2004** [151]). Les phases i-Al-Pd-Mn et puits appartiennent à la 1<sup>ère</sup> classe des quasicristaux ayant la symétrie icosaédrique, classe dont les clusters représentatifs sont les clusters de Mackay. Les phases i-Al-Li-Cu et i-Zn-Mg-Y appartiennent à la 2<sup>ème</sup> classe avec pour amas atomiques représentatifs les clusters de Bergman. Enfin, la phase i-Cd-Yb définit une 3<sup>ème</sup> catégorie. Dans toutes ces phases, des branches acoustiques, émanant des réflexions de Bragg les plus intenses, sont mises en évidence. Les modes acoustiques longitudinaux (LA) et transverses (TA) ont une dispersion linéaire en  $q$  près du centre de zone. Les vitesses du son longitudinale et transverses extraites sont indépendantes de la direction de propagation. Cette isotropie est attendue dans les phases quasicristallines de symétrie icosaédrique pour lesquelles deux constantes élastiques seulement sont définies. Les modes acoustiques ont une largeur intrinsèque négligeable et une dispersion linéaire jusqu'à une certaine valeur critique du vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  ( $q \sim 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ ). Au-delà, les modes s'élargissent brutalement. Aucune ouverture de gap n'est observée au niveau des pseudo-zones de Brillouin. Dans la phase i-

Al-Pd-Mn (**de Boissieu 1993** [152]), pour  $q \in [0.40, 0.70 \text{ \AA}^{-1}]$ , la largeur intrinsèque des modes transverses évolue en  $q$  en suivant une loi de puissance en  $q^4$ . Cet élargissement est isotrope. Des bandes d'excitations très larges ( $\Gamma > 4 \text{ meV}$ ), présentant peu de dispersion, sont centrées à 7.5, 12.4, 16.5 et 24.8 meV (**Boudard 1995b** [146]). Des mesures ont été réalisées à 800°C dans cette phase. Les largeurs des modes transverses à 800°C sont comparables aux largeurs déterminées à température ambiante. La vitesse du son transverse est atténuée de 9% (**Boudard 1995b** [146]). L'élargissement abrupt et conséquent des modes transverses est interprété comme la conséquence d'un mélange des modes acoustiques avec la distribution continue d'excitations présente entre 8 et 25 meV. Dans la phase i-Al-Li-Cu (**Goldman 1991** [143], **1992** [144]), les points spéciaux  $M_5$ ,  $M_2$  correspondent à des maxima à 10 et 12 meV de la dispersion des modes acoustiques. Dans la phase i-Zn-Mg-Y (**Shibata 2002a** [147], **2002b** [148]), l'élargissement des modes TA se produit entre 0.30 et 0.50  $\text{\AA}^{-1}$  et l'élargissement des modes LA entre 0.20 et 0.40  $\text{\AA}^{-1}$ . L'élargissement des modes LA est bien décrit par une loi de puissance en  $q^2$ . L'élargissement des modes TA est lui plus rapide que  $q^2$ . Le régime acoustique est défini jusqu'à 0.50  $\text{\AA}^{-1}$ . Le régime optique est caractérisé par l'existence de trois bandes larges d'excitations présentant peu de dispersion centrées à 8, 12 et 16 meV.

#### Vitesses du son; Atténuation du son

Les propriétés élastiques des phases quasicristallines icosaédriques ont été étudiées en spectroscopie ultrasons et en spectroscopie ultrasons résonante dans les phases i-Al-Pd-Mn (**Amazit 1992** [153], **1994** [154]), i-Al-Cu-Li (**Reynolds 1990** [155], **Spoor 1995** [156], **Swenson 2002a** [157]), i-Al-Cu-Fe (**Tanaka 1996** [158]), i-Zn-Mg-Y (**Sterzel 2000** [159], **2001** [160]) et i-Cd-Yb (**Schreuer 2004** [161]). Ont également été étudiées la phase cubique c-Al-Cu-Li (**Spoor 1995** [156]) et la phase hexagonale h-Cd-Yb (**Schreuer 2004** [161]). Dans les phases quasicristallines icosaédriques, conformément à la théorie élastique, les vitesses du son longitudinale et transverses sont isotropes. Les vitesses du son dans les phases cristallines présentent une anisotropie. Cette anisotropie est néanmoins faible. Les vitesses du son déterminées dans les phases approximantes sont proches de celles obtenues dans les phases quasicristallines parentes. Les vitesses du son mesurées sont par ailleurs en accord avec les vitesses du son déterminées en diffusion inélastique des neutrons. Aucune anisotropie de l'atténuation du son n'est observée dans la phase i-Al-Cu-Li (**Reynolds 1990** [155]). En revanche, dans la phase i-Al-Pd-Mn, le comportement en température de l'atténuation des ondes acoustiques transverses entre 200 K et 300 K est différent pour des ondes polarisées suivant un axe 2 et pour des ondes polarisées suivant un axe 5 (**Amazit 1992** [153], **1994** [154]). Cette anisotropie de l'atténuation du son a été mise en relation avec l'existence d'un couplage phonon – phason dans la phase i-Al-Pd-Mn.

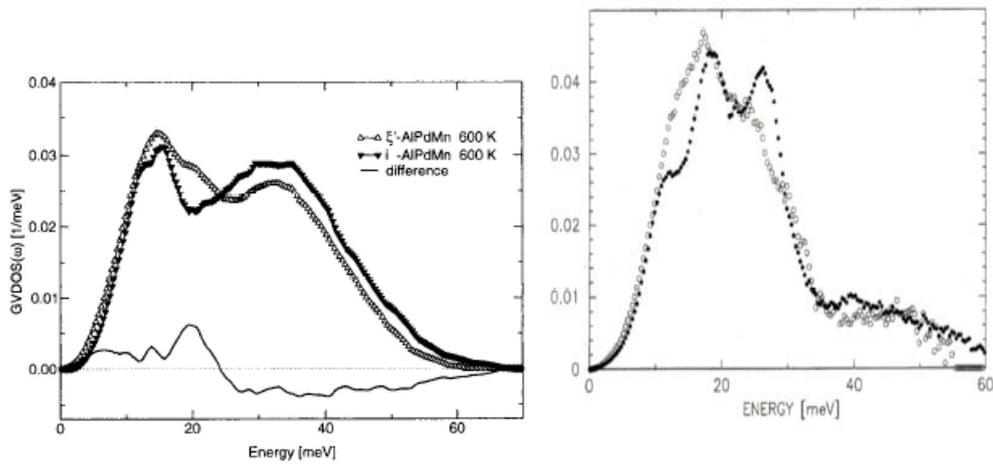
#### Densité d'états de phonons $g(\omega)$ dans les phases quasicristallines icosaédriques

La densité d'états vibrationnels généralisée (GVDOS) a été mesurée en diffusion inélastique des neutrons par la technique de temps de vol dans les phases quasicristallines icosaédriques i-Al-Pd-Mn (**Suck 1993** [162], **Suck 1997** [163], **Uhlig 1999** [164]), puits (**Klein 1993** [165]), i-Zn-Mg-Y (**Rouijaa 2002a** [166]), i-Zn-Mg-Ho et i-Zn-Mg-Er (**Rouijaa 2002b** [167]) et dans les phases quasicristallines décagonales d-Al-Ni-Co et d-Al-Cu-Co-Si (**Dugain 1997** [168], **Mihalkovic 1996c** [169]). La GVDOS partielle pour l'élément  $^{57}\text{Fe}$  dans la phase puits a été étudiée en diffusion inélastique résonante des rayons X (**Brand 1999** [170]). La GVDOS a également été mesurée en diffusion inélastique des neutrons dans des phases approximantes : dans la phase  $\xi'$  – Al-Pd-Mn (**Scheffer 2002** [171]) et dans la phase tétragonale Al-Cu-Fe (**Klein 1993** [165]). Une

étude récente compare la GVDOS dans les phases quasicristallines  $d\text{-Zn}_{58}\text{Mg}_{40}\text{Y}_2$ ,  $i\text{-Zn}_{63}\text{Mg}_{26.3}\text{Y}_{10.7}$  et dans la phase amorphe  $\text{Zn}_{30}\text{Mg}_{70}$  (**Suck 2004** [172]).

Les phases  $i\text{-Al-Pd-Mn}$  et puits appartiennent à la 1<sup>ère</sup> classe de quasicristaux, classe Al-TM (TM = métaux de transition). Pour ces phases, la GVDOS est peu structurée formée de deux à trois bandes larges sans structure fine. Aucun gap n'est observé sachant que la résolution en énergie est de 0.125 meV. Dans les phases  $i\text{-Al-Pd-Mn}$  et  $\xi' - \text{Al-Pd-Mn}$  (**Scheffer 2002** [171]), une 1<sup>ère</sup> bande de modes centrée à 14 meV occupe une plage en énergie allant de 8 à 20 meV. Une 2<sup>ème</sup> bande de modes plus large centrée à 32 meV s'étend de 20 à 45 meV. Des différences apparaissent entre ces deux phases en dessous de 9 meV, à 13 meV et à 20 meV où la densité d'états vibrationnels dans la phase  $\xi'$  est plus importante (voir **Fig. 3.1.4.a**). A 20 meV, dans la phase  $i\text{-Al-Pd-Mn}$ , il y a un minimum étendu de la GVDOS. Dans les phases puits et tétragonale Al-Cu-Fe, les densités d'états vibrationnels diffèrent considérablement (**Klein 1993** [165]). Dans la phase puits, comme dans la phase  $i\text{-Al-Pd-Mn}$ , la GVDOS a une structure simple consistant en deux bandes centrées à 15 et 23 meV étendues de 10 à 18 meV et de 18 à 36 meV. Dans la phase cristalline Al-Cu-Fe, la GVDOS est par contre très structurée avec cinq maxima situés à 9, 12, 16, 20 et 28 meV. Dans la phase puits, les mesures de Brand *et al.* (**Brand 1999** [170]) mettent en évidence une bande de modes, entre 16 et 37 meV, associée principalement au mouvement des atomes de fer. Une première bande de modes, entre 11 et 17 meV, est elle associée au mouvement des atomes de cuivre. La fréquence de coupure est à 57 meV.

Les phases  $i\text{-Zn-Mg-Y}$ ,  $i\text{-Zn-Mg-Ho}$  et  $i\text{-Zn-Mg-Er}$  appartiennent à la catégorie des phases de Frank-Kasper. Dans ces phases, la GVDOS est formée d'une bande principale étendue de 10 à 30 meV (voir **Fig. 3.1.4.b**). Une 2<sup>ème</sup> bande très faible s'étend de 35 à 60 meV. La bande principale présente une structure fine avec 3 à 4 sous bandes centrées à 11, 17 et 24 meV dans la phase  $i\text{-Zn-Mg-Y}$ , à 14, 24.5, 29.5 meV dans la phase  $i\text{-Zn-Mg-Er}$  et à 15, 24.5, 27.5 et 29.5 meV dans la phase  $i\text{-Zn-Mg-Ho}$ . La position en énergie des deux premières sous-bandes correspondent, dans la phase  $i\text{-Zn-Mg-Y}$ , à la position en énergie des bandes d'excitations optiques sans dispersion observées en mesures trois - axes (**Shibata 2002a** [147], **2002b** [148]). La GVDOS dans la phase de Laves  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  (**Shibata 2006a** [173]) présente trois maxima à 9, 18 et 25 meV, maxima qui peuvent être mis en relation avec les trois sous-bandes observées dans la GVDOS de la phase  $i\text{-Zn}_{60}\text{Mg}_{31}\text{Y}_9$ . Des calculs *ab initio* (**Francoual 2006b** [174]) de la dynamique de réseau dans la phase  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  montrent que la 3<sup>ème</sup> singularité à 25 meV est associée aux vibrations des atomes Mg, celle à 18 meV aux vibrations des atomes Zn et Mg, et celle à 9 meV aux vibrations des atomes Zn. Les densités d'états vibrationnels mesurées par Suck *et al.* (**Suck 1993** [162]) et Scheffer *et al.* (**Scheffer 2002** [171]) dans les phases  $i\text{-Al-Pd-Mn}$  et  $\xi' - \text{Al-Pd-Mn}$  sont présentées **Fig. 3.1.4.a**. Celles mesurées par Suck *et al.* (**Suck 2004** [172]) dans les phases  $i\text{-Zn-Mg-Y}$  et  $d\text{-Zn-Mg-Y}$  sont présentées **Fig. 3.1.4.b**.



**Fig. 3.1.4. a) A gauche :** Densités d'états vibrationnelles généralisées  $G(\omega)$  mesurées dans les phases  $i\text{-Al}_{71}\text{Pd}_{19}\text{Mn}_{10}$  ( $\Delta$ ) et  $\xi'\text{-Al}_{74}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_4$  ( $\blacktriangledown$ ) à 600 K par Suck *et al.* (Suck 1993 [162]) et Scheffer *et al.* (Scheffer 2002 [171]); **b) A droite :** Densité d'états vibrationnelles généralisées mesurées dans les phases quasicristallines  $i\text{-Zn}_{63}\text{Mg}_{26.3}\text{Y}_{10.7}$  ( $\bullet$ ) et  $i\text{-Zn}_{58}\text{Mg}_{40}\text{Y}_2$  ( $\circ$ ) à 296 et 200 K par Suck *et al.* (Suck 2004 [172])

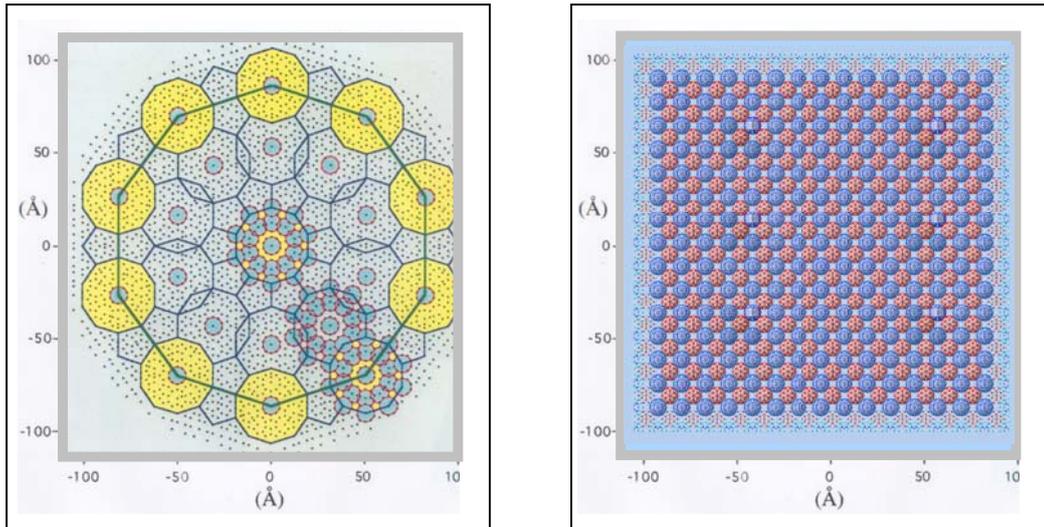
### Mesures de chaleur spécifique $C_p(T)$

Des mesures de chaleur spécifique ont été réalisées dans les phases icosaédriques  $i\text{-Al-Pd-Mn}$  (Chernikov 1997 [175], Inaba 1998 [176], Wälti 1998 [177], Swenson 2002a [157]),  $i\text{-Al-Pd-Re}$  (Wälti 1998 [177], Inaba 1998 [176]),  $i\text{-Al-Cu-Ru}$  (Inaba 1998 [176]),  $i\text{-Al-Cu-Fe}$  (Klein 1991 [178], Pierce 1993 [179], Lasjaunias 1997 [180], Wang 1997 [181], Swenson 2002b [182]) et  $i\text{-Zn-Mg-Y}$  (Inaba 2000 [183]). Des mesures ont été réalisées dans les phases cristallines parentes  $\xi' - \text{Al-Pd-Mn}$  (Scheffer 2002 [171], Swenson 2002b [182]) et cubique  $c\text{-Al-Cu-Ru}$  (Inaba 1998 [176]). Inaba *et al.* (Inaba 2000 [183]) comparent les chaleurs spécifiques mesurées dans la phase  $i\text{-Zn-Mg-Y}$ , dans la phase de Laves  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  et dans la phase hexagonale  $h\text{-Zn-Mg-Y}$ . Swenson *et al.* (Swenson 2002a [157], 2002b [182]) comparent les chaleurs spécifiques (1 - 110 K), les coefficients d'expansion thermique (1 - 300 K), les résistivités électriques (1 - 300 K) et les constantes élastiques dans les phases  $i\text{-Al-Pd-Mn}$ ,  $\xi' - \text{Al-Pd-Mn}$  et  $i\text{-Al-Cu-Fe}$ . Un excès de chaleur spécifique est systématiquement observé dans les phases quasicristallines lorsque la GVDOS mesurée est comparée à la GVDOS calculée dans un modèle de Debye à partir des vitesses du son, ou bien, lorsqu'elle est comparée à la GVDOS mesurée dans des phases cristallines de stoechiométrie voisine. Dans la phase  $i\text{-Zn-Mg-Y}$ , un excès de chaleur spécifique est observé entre 10 et 90 K (énergies entre 1 et 7.5 eV) vis à vis des phases  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  et  $h\text{-Zn-Mg-Y}$ . Dans les phases  $i\text{-Al-Pd-Re}$ ,  $i\text{-Al-Pd-Mn}$  et  $i\text{-Al-Cu-Fe}$ , mais également dans la phase  $\xi' - \text{Al-Pd-Mn}$ , la valeur mesurée de la contribution des vibrations de réseau à la chaleur spécifique (terme en  $T^3$ ) s'écarte de la valeur calculée de cette contribution, dans un modèle de Debye. Dans les phases  $\xi' - \text{Al-Pd-Mn}$  et  $i\text{-Al-Cu-Fe}$ , ce désaccord a lieu pour des très basses températures  $T < 10$  K soit  $E < 0.8$  eV. Une dépendance en température anormale des paramètres de Gruneisen est parallèlement observée. Dans la phase  $i\text{-Al-Pd-Mn}$ , pour  $T < 15$  K, le comportement en température de la chaleur spécifique reflète la mise en place d'une transition de verre de spin.

### 3.1.4. Notre approche : Etude de la dynamique vibrationnelle dans les phases quasicristallines $i\text{-Zn-Mg-Sc}$ et $i\text{-Cd-Yb}$ et dans leurs approximants périodiques $1/1 \text{ Zn-Sc}$ et $\text{Cd-Yb}$

Très peu d'études expérimentales ont porté à ce jour sur l'étude comparative des relations de dispersion vibrationnelles dans un quasicristal icosaédrique et dans son approximant cubique  $1/1$ .

Ces structures ont pourtant en commun à l'échelle locale des amas atomiques (clusters) de grande taille (10 Å). Ces clusters sont distribués périodiquement dans l'approximant et quasipériodiquement / hiérarchiquement dans le quasicristal (**Fig. 3.1.5**). Dans le quasicristal, ces clusters fondamentaux ne permettent pas de rendre compte de toute la structure et des unités atomiques supplémentaires doivent être définies. Ces unités peuvent être des polyèdres atomiques bien définis ou des atomes de « glue ». Parce que 70 % des atomes dans le quasicristal appartiennent à ces clusters fondamentaux, l'ordre local peut être considéré comme le même dans un quasicristal et dans son approximant périodique. L'ordre à longue portée diffère néanmoins, car quasi-périodique dans un cas et périodique dans l'autre.



**Fig. 3.1.5.** Distribution des clusters icosaoédriques (entités rondes, bleu foncé) dans un quasicristal, à gauche, et dans un approximant cubique, à droite.

Nous avons entrepris une comparaison de la dynamique de réseau dans des quasicristaux de symétrie icosaoédrique et dans leurs approximants périodiques 1/1. Les phases quasicristallines choisies sont les phases  $i\text{-Zn}_{80}\text{Mg}_5\text{Sc}_{15}$  (**Kaneko 2001** [9], **2002** [100]) et  $i\text{-Cd}_{5.7}\text{Yb}$  (**Tsai 2000** [8]) récemment découvertes. Ces phases présentent la symétrie icosaoédrique – P. Les phases  $i\text{-Cd-Yb}$  et  $i\text{-Zn-Mg-Sc}$  sont iso-structurales. Leur structure est différente de celle des phases  $i\text{-Al-Pd-Mn}$  et  $i\text{-Zn-Mg-Y}$ , leurs clusters représentatifs n'étant ni des amas de Mackay ni des amas de Bergman (voir section 1). Il est donc intéressant aussi de comparer la réponse inélastique de ces trois types de phases quasicristallines icosaoédriques. Les approximants périodiques étudiés sont les phases cubiques 1/1- $\text{Zn}_6\text{Sc}$  et 1/1- $\text{Cd}_6\text{Yb}$  ( $\text{Im}3$ ). Ces phases ont des paramètres de maille grands, 13.89 Å et 15.54 Å, et le nombre d'atomes dans la cellule unité est important (168). Nous nous attendons à une réponse dynamique riche avec un très grand nombre de branches optiques qu'il sera difficile de résoudre expérimentalement. Néanmoins, la comparaison des facteurs de structure dynamiques  $S(\mathbf{Q}, \omega, T)$  devrait permettre de séparer dans ces phases ce qui, dans la réponse dynamique, relève de l'ordre local et de l'ordre à longue portée.

Par ailleurs, Tamura *et al.* (**Tamura 2002** [184], **2004** [185], **2005** [186]) ont mis en évidence une transition structurale ordre - désordre dans la phase approximante 1/1  $\text{Cd}_6\text{Yb}$  à 110 K et dans la phase 1/1  $\text{Zn}_6\text{Sc}$  à 80 K. Cette transition est liée à l'orientation des tétraèdres de Cd (Zn) au centre du cluster icosaoédrique principal. Cette transition n'est pas observée dans les phases quasicristallines  $i\text{-Cd-Yb}$  et  $i\text{-Zn-Mg-Sc}$ . Nos études, quoique réalisées à température ambiante, permettront de questionner la présence éventuelle à basse énergie de modes optiques « mous » reflétant le caractère mixte displacif /ordre – désordre d'une telle transition dans les phases

approximantes 1/1. Enfin, d'après nos études de la diffusion diffuse dans la phase i-Zn-Mg-Sc, la constante de couplage phonon - phason K3 est non nulle dans cette phase (voir section 2.3.5). Une étude précise du comportement des modes acoustiques permettra de déterminer s'ils portent en eux la signature de ce couplage.

Dans la section 3.2, nous présentons les techniques de mesures de courbes de dispersion en diffusion inélastique des neutrons et des rayons X. Dans la section 3.3, nous présentons l'étude de la dynamique de réseau dans la phase i-Zn-Mg-Sc et dans son approximant cubique 1/1 Zn-Sc. Dans la section 3.4, nous présentons l'étude de la dynamique de réseau dans la phase i-Cd-Yb et dans son approximant cubique 1/1 Cd-Yb. Dans ces deux sections, sont présentés les conditions expérimentales, les caractéristiques des échantillons, les facteurs de structure statiques, les spectres mesurés, les courbes de dispersion pour des excitations longitudinales et transverses et le comportement en norme et en largeur des modes acoustiques.

### 3.2. Mesures de courbes de dispersion : Diffusion inélastique des Neutrons (mesures Trois - Axes) vs Diffusion inélastique des Rayons X

La diffusion inélastique des Neutrons (INS), en spectroscopies Trois-Axes (TAS) ou Temps de Vol (TOF), et la diffusion inélastique des Rayons X (IXS) sont des techniques uniques qui permettent d'accéder aux relations de dispersion  $\omega_s(\mathbf{q})$  dans une grande plage en fréquences et en vecteurs d'onde. La diffusion inélastique de la lumière (visible, UV) par les spectroscopies Raman et Brillouin ne donne cette information qu'au voisinage immédiat du centre de zone  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ .

En diffusion inélastique des neutrons (**Squires 1978** [187]) et diffusion inélastique des rayons X (**Burkel 2000** [188]), les processus interaction matière – rayonnement diffèrent. Les neutrons sont des particules neutres de masse non nulle; ils ne sont pas arrêtés par la barrière de Coulomb et pénètrent facilement la matière nucléaire; ils sont diffusés par le noyau où l'interaction neutron – noyau est ponctuelle. Les neutrons thermiques ont des énergies comprises entre 5 et 100 meV *i.e.* des énergies comparables à celles des excitations élémentaires (phonons, magnons) dans la matière. Les photons X sont des particules neutres de masse nulle. Leur absorption par la matière est non négligeable. Ils sont sensibles à la densité électronique  $\rho_{el}(\mathbf{r})$  et non pas au potentiel nucléaire  $V(\mathbf{r})$  comme c'est le cas pour les neutrons. Les photons X ont une énergie de l'ordre du keV soit 1 million de fois le transfert d'énergie mis en jeu dans le processus de diffusion inélastique par les excitations élémentaires. Mesurer de tels transferts d'énergie en utilisant le rayonnement X est une prouesse technique; ceci suppose en effet d'atteindre une précision instrumentale  $\Delta E/E$  de  $10^{-7}$  alors qu'elle est usuellement de  $10^{-4}$  en faisceau synchrotron. L'écriture du facteur de structure dynamique ou fonction réponse  $S(\mathbf{Q}, \omega, T)$  est présentée, section 3.2.1, en diffusion inélastique des rayons X et en diffusion inélastique des neutrons. Les techniques TAS - INS et IXS sont présentées, respectivement, sections 3.2.2 et 3.2.3.

#### 3.2.1. Facteur de Structure Dynamique

##### Lois de conservation

Le processus de diffusion inélastique est associé à une perte (gain) d'énergie  $\Delta E = E_F - E_I$  et à une perte (gain) de quantité de mouvement  $\Delta \mathbf{k} = \mathbf{Q}$  pour les particules incidentes (neutrons / photons). Les lois de conservation s'écrivent :

$$\mathbf{k}_F - \mathbf{k}_I = \mathbf{Q} \quad (3.2.1)$$

$$E_I - E_F = \eta\omega \quad (3.2.2)$$

où  $\mathbf{k}_F$  ( $\mathbf{k}_I$ ) est la quantité de mouvement des particules diffusées (incidentes) et  $\mathbf{Q}$  le vecteur de diffusion. Dans le cas des neutrons, l'énergie est une fonction quadratique de la quantité de mouvement:  $E_n = \hbar^2 k^2 / (2M_n)$  où  $M_n$  est la masse du neutron. Pour les photons,  $E_x = k_x c = h\nu$  où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $\nu$  la fréquence,  $k_x$  l'impulsion.

##### Expression de la section efficace de diffusion

La quantité mesurée dans le processus de diffusion est une section efficace différentielle de diffusion ( $\partial^2 \sigma / (\partial \Omega \times \partial E_F)$ ) *i.e.* le nombre de particules diffusées dans l'angle solide  $\partial \Omega$  dont l'énergie est comprise entre  $E_F$  et  $(E_F + dE_F)$ . En diffusion inélastique des neutrons, la section efficace différentielle est la somme de deux termes associés, respectivement, aux fonctions de corrélations inter - particules (diffusion cohérente) et aux fonctions d'auto-corrélation des particules diffusantes (diffusion incohérente). Le 1<sup>er</sup> terme contient l'essentiel de l'information sur les vibrations du réseau. Il est proportionnel au facteur de diffusion cohérent du système à l'étude.

Le 2<sup>ème</sup> terme contribue, dans la réponse inélastique, en un signal structuré reflétant la densité d'états de modes de vibrations du réseau, signal dont l'amplitude dépend du facteur de diffusion incohérent. La section efficace différentielle de diffusion cohérente s'écrit :

$$\left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \times \partial E_F} \right)_{\text{coh},n} = \frac{k_F}{k_I} \times S_{\text{coh},n}(\mathbf{Q}, \omega, T) \quad (3.2.3)$$

où  $S_{\text{coh},n}(\mathbf{Q}, \omega, T)$  est le facteur de structure dynamique dont l'expression est donnée en (3.2.9).

En diffusion inélastique des Rayons X, il est fait l'hypothèse que le processus de diffusion Thomson domine sur tous les autres processus de diffusion possibles.

La section efficace différentielle s'écrit :

$$\left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \times \partial E_F} \right)_x = r_e^2 \times (\boldsymbol{\varepsilon}_I \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_F) \times \frac{k_F}{k_I} \times S_x(\mathbf{Q}, \omega, T) \quad (3.2.4)$$

où  $r_e^2$  est la section efficace Thomson,  $\boldsymbol{\varepsilon}_I$  ( $\boldsymbol{\varepsilon}_F$ ) la polarisation des photons incidents (diffusés) et  $S_x(\mathbf{Q}, \omega, T)$  le facteur de structure dynamique.

### Expression du facteur de structure dynamique (ordre 1):

Pour un cristal périodique avec  $N_\phi$  atomes par cellule unité, la réponse dynamique se décompose en  $3 N_\phi$  modes normaux de vibration indépendants (hypothèse harmonique) soit  $3N_\phi$  branches de phonons définies chacune par une loi de dispersion  $\omega_s(\mathbf{q})$  (voir section 3.1.1). Pour des processus de diffusion faisant intervenir l'émission (création) ou l'absorption (annihilation) d'un seul phonon, phonon dans l'état  $(s, \mathbf{q})$ , les lois de conservation (3.2.1) et (3.2.2) s'écrivent :

$$\mathbf{k}_F - \mathbf{k}_I = \mathbf{Q}_{\text{Bragg}} \pm \mathbf{q} \quad (3.2.5)$$

$$E_F - E_I = \pm \eta \omega_s(\mathbf{q}) \quad (3.2.6)$$

où  $\mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$  est le vecteur du réseau réciproque choisi comme centre de zone.

Le facteur de structure dynamique,  $S_s(\mathbf{Q}, \omega, T)|_{\pm 1}$  associé à l'émission (absorption) d'un phonon dans l'état  $(s, \mathbf{q})$  s'écrit :

$$S_s(\mathbf{Q}, \omega, T)|_{\pm 1} \propto |F_{\text{in},s}(\mathbf{Q}, \mathbf{q})|^2 \times \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_{\text{Bragg}} \pm \mathbf{q}) \times \frac{1}{\omega} \times n(\omega, T)|_{\pm 1} \times \delta(\omega \pm \omega_s(\mathbf{q})) \quad (3.2.7)$$

$$n(\omega, T)|_{\pm 1} = \left( \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \quad (3.2.8)$$

où  $F_{\text{in},s}(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$  est le facteur de structure inélastique et  $n(\omega_s(\mathbf{q}), T)|_{\pm 1}$  le nombre de phonons dans l'état  $(s, \mathbf{q})$  à la température  $T$  après création (annihilation) d'un phonon dans l'état  $(s, \mathbf{q})$ . Les fonctions Dirac  $\delta$  découlent des égalités (3.2.5) et (3.2.6).

Le facteur de structure dynamique total  $S(\mathbf{Q}, \omega, T)$  fait intervenir, pour un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  donné, une sommation sur tous les modes de vibrations « s » :

$$S(\mathbf{Q}, \omega, T) = \sum_{s=1, \dots, 3N_\phi} S_s(\mathbf{Q}, \omega, T) \quad (3.2.9)$$

Pour un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  donné, la réponse spectrale obtenue après un balayage en fréquence à  $\mathbf{Q}$  constant est faite de  $3N_\phi$  pics delta ( $\delta$ ) positionnés aux fréquences  $\omega_s$ . Des mesures réalisées pour plusieurs valeurs du vecteur  $\mathbf{q}$  suivant une direction donnée permettent de déterminer pas à pas les relations de dispersion  $\omega_s(\mathbf{q})$ .

### Expression du facteur de structure inélastique

Le facteur de structure inélastique contient l'information sur le déplacement des atomes dans l'état de vibration « s ». Son expression est la suivante :

$$F_{in,s}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) = \sum_{j=1, \dots, N\phi} \kappa_j(\mathbf{Q}) \times \left( \mathbf{Q} \cdot \frac{\mathbf{e}_{\mathbf{q},s,j}}{\sqrt{M_j}} \right) \times \exp(i \times \mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j) \times \exp(-W_j(\mathbf{Q})) \quad (3.2.10)$$

$M_j$  et  $W_j(\mathbf{Q})$  sont la masse et le facteur de Debye-Waller de l'atome  $j$ . Le vecteur  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},s,j}/\sqrt{M_j}$  est le vecteur déplacement de l'atome  $j$  dans le mode de vibration ( $s, \mathbf{q}$ ) tel que défini dans la relation (3.1.1). En diffusion inélastique des neutrons, le paramètre  $K_j(\mathbf{Q})$  est la longueur de diffusion cohérente de l'atome (élément)  $j$  notée  $b_{c,j}$ . Cette longueur de diffusion est indépendante du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ . Sa valeur, déterminée expérimentalement, doit être consultée dans les tables (**Rauch 2001** [189]). En diffusion inélastique des rayons X,  $\kappa_j(\mathbf{Q})$  désigne le facteur de forme atomique  $f_j(\mathbf{Q})$  de l'atome  $j$ . Le facteur de forme atomique dépend de  $\mathbf{Q}$ . Dans la limite  $\mathbf{Q} \rightarrow 0$ ,  $f_j(\mathbf{Q}) \rightarrow Z_j$  où  $Z_j$  est le numéro atomique de l'atome  $j$ . Pour  $\mathbf{Q}$  croissant,  $f_j(\mathbf{Q})$  décroît.

Pour  $\mathbf{q}$  le long d'une direction de haute symétrie, les symétries du groupe cristallographique du système à l'étude peuvent imposer des restrictions quant à la direction des vecteurs déplacement  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},s,j}$  des atomes  $j$  dans le mode de vibration «  $s$  ». Dans le cas où les vecteurs  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},s,j}$  sont orthogonaux au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$ , le produit scalaire ( $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q},s,j}$ ) vaut zéro dans l'expression (3.2.10). Le facteur de structure dynamique,  $S_s(\mathbf{Q}, \omega, T)$ , associé au mode de vibration «  $s$  » vaut alors zéro dans l'expression (3.2.7). En conséquence, lors d'un balayage en fréquence à la position  $\mathbf{Q}$ , la composante spectrale attendue à la fréquence  $\omega_s$  n'est pas observée.

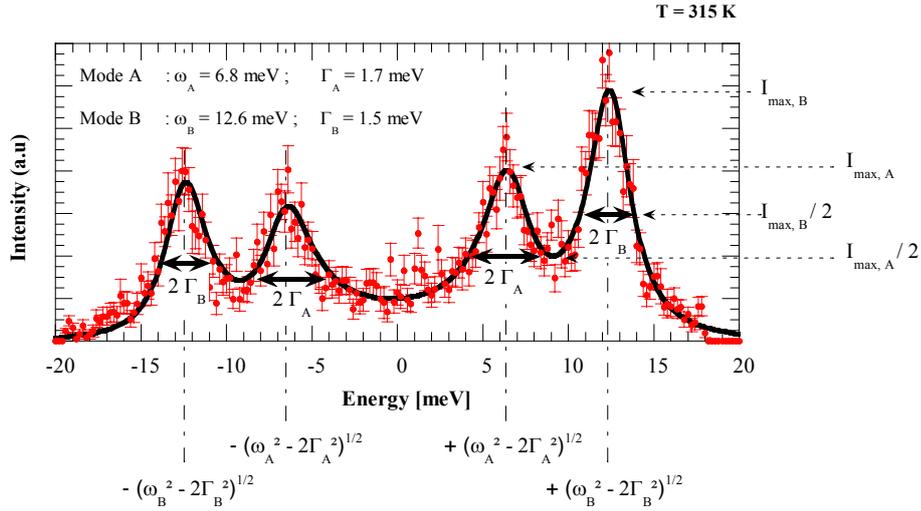
#### Fonction réponse et anharmonicité; Oscillateur Harmonique Amorti

A température finie, les interactions phonon - phonon et les interactions électron - phonon dans les systèmes métalliques sont responsables d'effets anharmoniques. Ces effets résultent en un décalage en fréquence pour les phonons «  $s$  » vis à vis de la fréquence harmonique  $\omega_{s, T=0}(\mathbf{q})$  observée à 0 K et en un temps de vie fini  $\tau_s(\mathbf{q}, T)$  pour ces excitations. Soit  $\omega_s(\mathbf{q}, T)$  la fréquence renormalisée du phonon «  $s$  » à la température  $T$ , soit  $\Gamma_s(\mathbf{q}, T) = 1/(\tau_s(\mathbf{q}, T))$  un terme d'amortissement, la fonction réponse  $S_s(\mathbf{Q}, \mathbf{q}, \omega, T)|_{+1} (-1)$  prend, en 1<sup>ère</sup> approximation (**Fak 1997** [190]), la forme d'un oscillateur harmonique amorti (DHO) pondéré par le facteur de structure inélastique et par le facteur de population  $p(\omega, T)$  soit :

$$S_s(\mathbf{Q}, \omega, T) \propto \left| F_{in,s}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) \right|^2 \times \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}(\mathbf{q})) \times p(\omega, T) \times \frac{1}{\pi} \times \frac{2 \times \omega \times \Gamma_s(\mathbf{q}, T)}{(\omega^2 - (\omega_s(\mathbf{q}))^2)^2 + (2 \times \omega \times \Gamma_s(\mathbf{q}))^2} \quad (3.2.11)$$

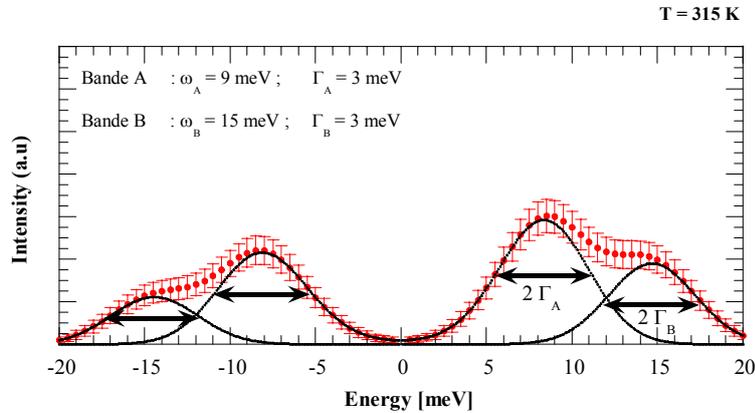
$$p(\omega, T) = \left( 1 - \exp\left(-\frac{\eta\omega}{k_B T}\right) \right)^{-1} \quad (3.2.12)$$

Nous présentons, **Fig. 3.2.1**, une fonction réponse présentant deux composantes spectrales A et B. Un lissage au moyen de deux fonctions modèle DHO permet de déterminer les fréquences renormalisées  $\omega_A$  et  $\omega_B$  et les amortissements  $\Gamma_A$  et  $\Gamma_B$ . Dans la limite  $\Gamma_s \rightarrow 0$ , la fonction (3.2.11) est la somme des fonctions Dirac,  $S_s(\mathbf{Q}, \mathbf{q}, \omega, T)|_{+1}$  et  $S_s(\mathbf{Q}, \mathbf{q}, \omega, T)|_{-1}$ , telles que données par l'expression (3.2.7), fonctions centrées aux fréquences harmoniques  $\pm \omega_{s, T=0}(\mathbf{q})$ .



**Fig. 3.2.1.** Lissage de la fonction réponse  $S(\mathbf{Q}, \omega, T)$  au moyen de deux fonctions d'oscillateur harmonique amorti (DHO). La fonction DHO permet de couvrir les parties création ( $E > 0$ ) et annihilation ( $E < 0$ ) de phonons. Ici, deux modes de vibrations sont visibles. Les fréquences renormalisées de ces modes sont  $\omega_A = 6.8$  meV et  $\omega_B = 12.6$  meV. Les paramètres  $\Gamma_A = 1.7$  meV et  $\Gamma_B = 1.5$  meV correspondent sur la figure aux demies largeurs à mi-hauteur des fonctions DHO<sub>A</sub> et DHO<sub>B</sub>. La position des maxima de la fonction DHO ne correspond pas à la fréquence renormalisée  $\omega$ .

Dans les phases métalliques complexes, nous avons à haute énergie des composantes spectrales très larges. Ces composantes ne sont pas considérées comme les représentatives d'un seul mode de vibration mais comme les représentatives d'une distribution d'un grand nombre de modes de vibration. La fonction modèle utilisée pour cette distribution est gaussienne. Nous montrons, **Fig. 3.2.2**, l'allure possible de la fonction réponse lorsque deux bandes de modes de demies largeurs à mi-hauteur (HWHM)  $\Gamma_A$  et  $\Gamma_B$  centrées en  $\omega_A$  et  $\omega_B$  sont considérées.



**Fig. 3.2.2.** Fonction réponse composée de deux bandes de modes dont les composantes spectrales associées sont gaussiennes. La bande A (B) de largeur HWHM  $\Gamma_A$  ( $\Gamma_B$ ) = 3 meV est centrée en  $\omega_A$  ( $\omega_B$ ) = 9 (15) meV.

Quelle que soit la fonction modèle choisie pour rendre compte des modes ou regroupements de modes, ces fonctions modèle (Dirac, Lorentzienne, DHO, gaussienne), utilisées en l'état, ne permettent pas de lisser les composantes spectrales associées à ces modes sur les spectres bruts. En effet, afin de lisser correctement les spectres, ces fonctions modèles doivent être convoluées par la fonction de résolution expérimentale  $R(\mathbf{Q}, \omega)$ . La résolution expérimentale a une forme gaussienne en diffusion inélastique des neutrons et lorentzienne en diffusion inélastique des rayons X (voir sections 3.2.2 et 3.2.3).

## Cas particulier des phonons acoustiques; Facteur de structure inélastique & Norme

Dans la limite  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ , dans le mode acoustique « s », les atomes  $j$  dans une même cellule unité subissent un même déplacement *i.e.*  $\forall j, (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{q},s,j} / \sqrt{M_j}) = ((\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q},s}) \times \exp(i \times \mathbf{q} \times \mathbf{R}_j))$  où  $\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q},s}$  est un vecteur unité. Dans l'expression (3.2.10), nous avons alors :

$$F_{\text{in,acoust.,s}}(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) = (\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q},s}) \times \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q} - \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}) \times F_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q} + \mathbf{q}) \quad (3.2.13)$$

$$F_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q} + \mathbf{q}) = \sum_j \kappa_j(\mathbf{Q}) \times \exp(i \times (\mathbf{Q} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{R}_j) \times \exp(-W_j(\mathbf{Q})) \quad (3.2.14)$$

où  $F_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q})$  est le facteur de structure élastique des taches de Bragg  $\{\mathbf{Q}_{\text{Bragg}}\}$ . Le mode acoustique « s » est observable si le produit scalaire  $(\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q},s})$  est non nul. Pour les modes acoustiques se propageant suivant les directions de haute symétrie, il existe une relation d'orthogonalité entre le vecteur de polarisation  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},s,j}$  et le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ . Ainsi, pour le mode transverse (longitudinal) acoustique,  $\mathbf{e}_{\mathbf{q},s,j}$  est orthogonal (colinéaire) à  $\mathbf{q}$ . Afin d'observer le mode transverse (longitudinal) acoustique, pour une direction de  $\mathbf{q}$  donnée, il est donc préférable de faire la mesure près d'un pic de Bragg tel que les vecteurs  $\mathbf{q}$  et  $\mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$  sont (orthogonaux) colinéaires.

Dans la limite classique  $\hbar\omega \ll k_B T$  ( $300 \text{ K} \Leftrightarrow 25.852 \text{ meV}$ ), l'intégrale sur les énergies de la fonction réponse  $S_s(\mathbf{Q}, \omega, T)$  (expression (3.2.11)) donne pour les modes acoustiques :

$$\int d\omega \times S_{\text{acoust.,s}}(\mathbf{Q}, \omega, T) \approx \frac{k_B T}{\eta} \times (\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{q},s})^2 \times \frac{|F_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q})|^2}{(\omega_s(\mathbf{q}))^2} \quad (3.2.15)$$

où  $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}(\mathbf{q} \rightarrow 0)$ . L'intensité du mode acoustique est proportionnelle à l'intensité intégrée du pic de Bragg choisi comme centre de zone ( $|F_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q})|^2 \propto I_{\text{Bragg}}$ ). L'intensité du mode évolue comme  $1/(\omega_s(\mathbf{q}))^2$ .

Nous appelons norme du mode « s » pour une branche acoustique donnée le produit suivant :

$$\text{Norme}_{\text{acoust.,s}}(\mathbf{Q}, \omega, T) = \frac{(\omega_s(\mathbf{q}))^2}{Q^2} \times \left( \int d\omega \times S_{\text{acoust.,s}}(\mathbf{Q}, \omega, T) \right) \quad (3.2.16)$$

En vertu de la relation (3.2.15), la norme des modes acoustiques est constante dans la limite  $\mathbf{q} \rightarrow 0$ . Nous avons étudié le comportement de la norme des modes acoustiques dans les phases approximantes et quasicristallines. Le critère de « norme constante » nous permet de confirmer que le mode dont nous suivons la dispersion (linéaire) depuis le centre de zone a un caractère acoustique.

### Constantes physiques

$r_e = 2.81794 \times 10^{-15} \text{ m}$  : rayon classique de l'électron [m]

$\hbar = 1.05459 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  : constante de Planck

$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  : constante de Boltzmann

### **3.2.2. Diffusion inélastique des Neutrons : Spectromètre Trois - Axes**

La technique Trois – Axes en diffusion inélastique des neutrons permet de travailler précisément dans l'espace des énergies et des vecteurs d'ondes (**Currat 2001** [191], **Currat 2006** [192]). Chaque nouvelle configuration d'un spectromètre Trois – Axes permet de définir un nouveau couple de vecteurs ( $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_F$ ) *i.e.* un nouveau couple  $(\mathbf{Q}, \omega)$  via les lois de conservation (3.2.1) et (3.2.2). Un spectromètre Trois – Axes, « vu de dessus », est présenté schématiquement **Fig. 3.2.3**. Le vecteur d'onde incident  $\mathbf{k}_i$  est sélectionné par réflexion de Bragg sur un cristal monochromateur (rotation A1 du monochromateur, rotation A2 du bras monochromateur). Le vecteur d'onde diffusé  $\mathbf{k}_F$  est sélectionné par réflexion de Bragg sur un cristal analyseur (rotation A5 de l'analyseur,

rotation A6 du bras détecteur). L'orientation de  $\mathbf{k}_I$  dans l'espace réciproque de l'échantillon est définie par la position de l'échantillon vis-à-vis du bras monochromateur (rotation A3 de l'échantillon). L'orientation de  $\mathbf{k}_F$  est définie, quant à elle, par la position du bras analyseur vis-à-vis de l'échantillon (rotation A4 du bras analyseur). Nous montrons, **Fig. 3.2.4**, un exemple de configuration pour le triangle  $(\mathbf{k}_I, \mathbf{k}_F, \mathbf{Q})$  dans l'espace des  $\mathbf{Q}$ . Pour positionner correctement l'échantillon, il faut *a priori* qu'une caractérisation de l'échantillon ait été menée et qu'une orientation de l'échantillon ait été définie. A la position élastique,  $k_I = k_F$ , il s'agit d'amener la réflexion de Bragg intense  $\mathbf{Q}_{\text{Bragg},1}$  dont la position est connue en condition de diffraction ce qui permet de fixer le zéro de A3. Pour vérification, une deuxième réflexion,  $\mathbf{Q}_{\text{Bragg},2}$ , à  $90^\circ$  (ou  $60^\circ$ ) de la première réflexion dont la position est connue est amenée en condition de diffraction par simple rotation de l'angle A3. Dans le cas où le module  $Q_{\text{Bragg}}$  des deux réflexions n'est pas le même, la valeur de l'angle A4 change également. La table échantillon est équipée d'un goniomètre XY afin de rattraper de quelques degrés l'orientation de l'échantillon dans le plan vertical. Le plan de diffusion est ainsi défini par le couple de vecteurs  $(\mathbf{Q}_{\text{Bragg},1}, \mathbf{Q}_{\text{Bragg},2})$ . Pour nos mesures, l'échantillon est positionné au centre d'une boîte à vide en aluminium elle-même centrée sur la table échantillon. Nous avons effectué des balayages en énergie à  $\mathbf{Q}$  constant et à  $k_F$  constant. Dans ce mode de travail, les angles ((A3, A4), (A1, A2)) sont réajustés pour chaque nouveau point de mesure  $(\mathbf{Q}, \omega)$ ; les angles A5 et A6 sont maintenus fixes.

Quel que soit l'instrument, 2 à 3 cristaux monochromateurs sont installés en permanence dans le bloc monochromateur de telle façon qu'il soit possible de les intervertir et de les orienter rapidement. Un seul cristal analyseur est mis en place dans le bloc analyseur en début d'expérience. Le choix du cristal monochromateur (analyseur) dépend de la plage en énergie requise pour  $E_I$  ( $E_F$ ) et de la résolution en énergie désirée  $\Delta E_I/E_I$  ( $\Delta E_F/E_F$ ). Ces paramètres dépendent de  $d_K$ ,  $d_K$  étant la distance entre les plans atomiques normaux à  $\mathbf{K}$  où  $\mathbf{K}$  est un vecteur du réseau réciproque pour le cristal monochromateur / analyseur en question. Nous avons pour le graphite PG :  $d_{002} = 3.355 \text{ \AA}$ , pour le cuivre Cu :  $d_{200} = 1.8074 \text{ \AA}$  et pour le silicium Si :  $d_{111} = 3.1354 \text{ \AA}$ . Pour une énergie incidente (diffusée)  $E_I$  ( $E_F$ ) donnée, plus  $d_K$  est élevé plus les angles A1 et A2 (A5 et A6) sont petits et plus  $\Delta E_I/E_I$  ( $\Delta E_F/E_F$ ) est grand. Pour les neutrons thermiques *i.e.*  $k_I \in [2.66, 6.00 \text{ \AA}^{-1}]$ , une configuration monochromateur / analyseur PG002/PG002 permet d'explorer des transferts d'énergie jusqu'à 60 meV avec  $Q_{\text{max}} \sim 6 \text{ \AA}^{-1}$ . Afin de focaliser le faisceau de neutrons incidents sur la position échantillon, le monochromateur peut être utilisé en mode courbé (verticalement et horizontalement). De même, l'analyseur peut être utilisé tantôt en mode courbé (horizontalement) tantôt en mode plat; en mode courbé, la résolution en  $\mathbf{Q}$  est moindre. Des collimations spécifiques (fentes de Soller) peuvent être installées avant et après le monochromateur, avant et après l'analyseur, afin de limiter la divergence horizontale du faisceau. Des fentes avant et après échantillon permettent quant à elles de ramener les dimensions verticale et horizontale du faisceau aux dimensions de l'échantillon. Sur le bras monochromateur ou sur le bras analyseur, un filtre peut être mis en place afin d'éliminer les harmoniques d'ordre supérieur ( $n \times k_I$ ,  $n \times k_F$ ,  $n = 2, 3, 4, \dots$ ). Les instruments utilisés au cours de cette thèse, instruments situés à l'ILL (Grenoble, France): IN8, IN22, IN3, au LLB (Saclay, France) : 1T, 2T ou à JAERI (Tokai, Japon) : TAS1, 5G sont sur une source de neutrons thermiques. Entre ces instruments, les paramètres qui diffèrent sont principalement: la puissance du réacteur, la distance source – monochromateur, la distance monochromateur – échantillon, la qualité mosaïque du monochromateur, de l'analyseur.

L'intensité mesurée  $I(\mathbf{Q}_0, \omega_0)$  pour une configuration du spectromètre lors d'une expérience en diffusion inélastique des neutrons est proportionnelle au produit de convolution de la fonction réponse  $S(\mathbf{Q}, \omega, T)$  par la fonction de résolution expérimentale  $R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega - \omega_0)$  :

$$I(\mathbf{Q}_0, \omega_0, T) \propto \int R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega - \omega_0) \times S(\mathbf{Q}, \omega, T) \times d\mathbf{Q} \times d\omega \quad (3.2.18)$$

La fonction de résolution est, quant à elle, le produit de convolution des deux fonctions de distributions  $p(\mathbf{k}_i)$  et  $p(\mathbf{k}_f)$  décrivant la transmission du monochromateur et de l'analyseur pour chaque vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k}_f$  (Dorner 1972 [193], Currat 2006 [192]). Toute déviation  $\delta\mathbf{k}_i$  ( $\delta\mathbf{k}_f$ ) du vecteur d'onde incident (diffusé) vis à vis du vecteur d'onde central  $\mathbf{k}_i$  ( $\mathbf{k}_f$ ) induit une variation  $\delta\mathbf{Q}$  du vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  et une variation  $\delta\omega$  du transfert d'énergie  $\hbar\omega$  en vertu des lois de conservation (3.2.1) et (3.2.2). La distribution  $p(\mathbf{k}_i)$  ( $p(\mathbf{k}_f)$ ) dépend de l'angle de Bragg du monochromateur (de l'analyseur), de la divergence angulaire du faisceau avant et après monochromateur (avant et après analyseur), divergence angulaire définie par les collimations avant et après monochromateur (avant et après analyseur). La qualité mosaïque du monochromateur (de l'analyseur) intervient également. La résolution en  $\mathbf{Q}$  dépend par ailleurs de la mosaïque présentée par l'échantillon. La fonction de résolution  $R(\mathbf{Q} - \mathbf{Q}_0, \omega - \omega_0)$  est une fonction complexe dont la forme peut être approchée par une ellipsoïde à 4 dimensions. Les 4 dimensions de cette ellipsoïde sont  $\delta\omega$ ,  $\delta\mathbf{Q}_{//}$ ,  $\delta\mathbf{Q}_{\perp}$  et  $\delta\mathbf{Q}_z$ . La variable  $\delta\mathbf{Q}_{//}$  ( $\delta\mathbf{Q}_{\perp}$ ) représente la déviation de  $\mathbf{Q}$  parallèlement (orthogonalement) à  $\mathbf{Q}$  dans le plan de diffusion. La variable  $\delta\mathbf{Q}_z$  représente la déviation de  $\mathbf{Q}$  dans le plan vertical. Pour différentes configurations du spectromètre, l'ellipsoïde, une fois projeté dans le plan  $(\omega, \mathbf{q})$ , peut prendre différentes orientations vis à vis des courbes de dispersion  $\omega_s(\mathbf{q})$ . En géométrie transverse,  $\mathbf{q} \perp \mathbf{Q}$ , il s'agit de considérer la projection de l'ellipsoïde dans le plan  $(\delta\omega, \delta\mathbf{Q}_{\perp})$ . De manière générale, les variables  $\delta\omega$  et  $\delta\mathbf{Q}_{\perp}$  sont fortement corrélées et l'ellipsoïde de résolution projeté sur le plan  $(\delta\omega, \delta\mathbf{Q}_{\perp})$  présente une forme de cigare allongé. Afin de minimiser la résolution en énergie ( $\delta E$  minimum) lors de l'étude des modes acoustiques transverses (TA), il faut travailler en condition de focalisation (voir Fig. 3.2.5.a) *i.e.* avec le grand axe de l'ellipsoïde orienté parallèlement à la courbe de dispersion  $\omega_{TA}(\mathbf{q})$ . En géométrie longitudinale,  $\mathbf{q} // \mathbf{Q}$ , il s'agit de considérer la projection de l'ellipsoïde dans le plan  $(\delta\omega, \delta\mathbf{Q}_{//})$ . Lors d'un balayage en énergie à  $\mathbf{Q}$  constant, l'orientation de l'ellipsoïde de résolution ainsi que sa taille varient pour chaque nouvelle valeur de  $\omega_0$  comme illustré arbitrairement Fig. 3.2.5.a. La courbure de la dispersion au point  $\omega_0$  intervient par ailleurs dans le calcul de la résolution. De manière plus générale, la forme de la résolution instrumentale est gaussienne dans l'espace des  $\mathbf{Q}$  et des énergies. Un balayage en énergie autour de la position élastique réalisé sur un échantillon de vanadium en début d'expérience permet de donner une valeur approchée de la résolution en énergie. Un tel balayage réalisé à  $k_F = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$  sur l'instrument 1T (LLB) est présenté, Fig. 3.2.6, en échelle linéaire en (a) et en échelle logarithme en (b).

Des programmes mis à disposition à l'ILL (PkFit sous macintosh) et au LLB (hfit sous linux) permettent de calculer, pour chaque couple  $(E, \mathbf{Q})$ , la résolution expérimentale en tenant compte de la géométrie du spectromètre, des caractéristiques de l'échantillon (la mosaïque de l'échantillon est considérée au moyen d'un paramètre fixe donné par l'utilisateur), et des caractéristiques de la dispersion. Ces programmes convoluent dans un premier temps la résolution avec la fonction modèle choisie  $S_s(\mathbf{Q}, \omega, T)$  pour chacun des modes ou regroupements de modes. Ces programmes lissent dans un deuxième temps les spectres INS. Pour chaque spectre, les informations extraites sont la position en énergie, la largeur et la norme des composantes spectrales présentes. La connaissance de la forme précise de la fonction de résolution est particulièrement importante dans notre étude. En effet, nous nous intéressons à l'étude de l'évolution en  $\mathbf{q}$  de la norme et de la largeur intrinsèque des modes acoustiques.

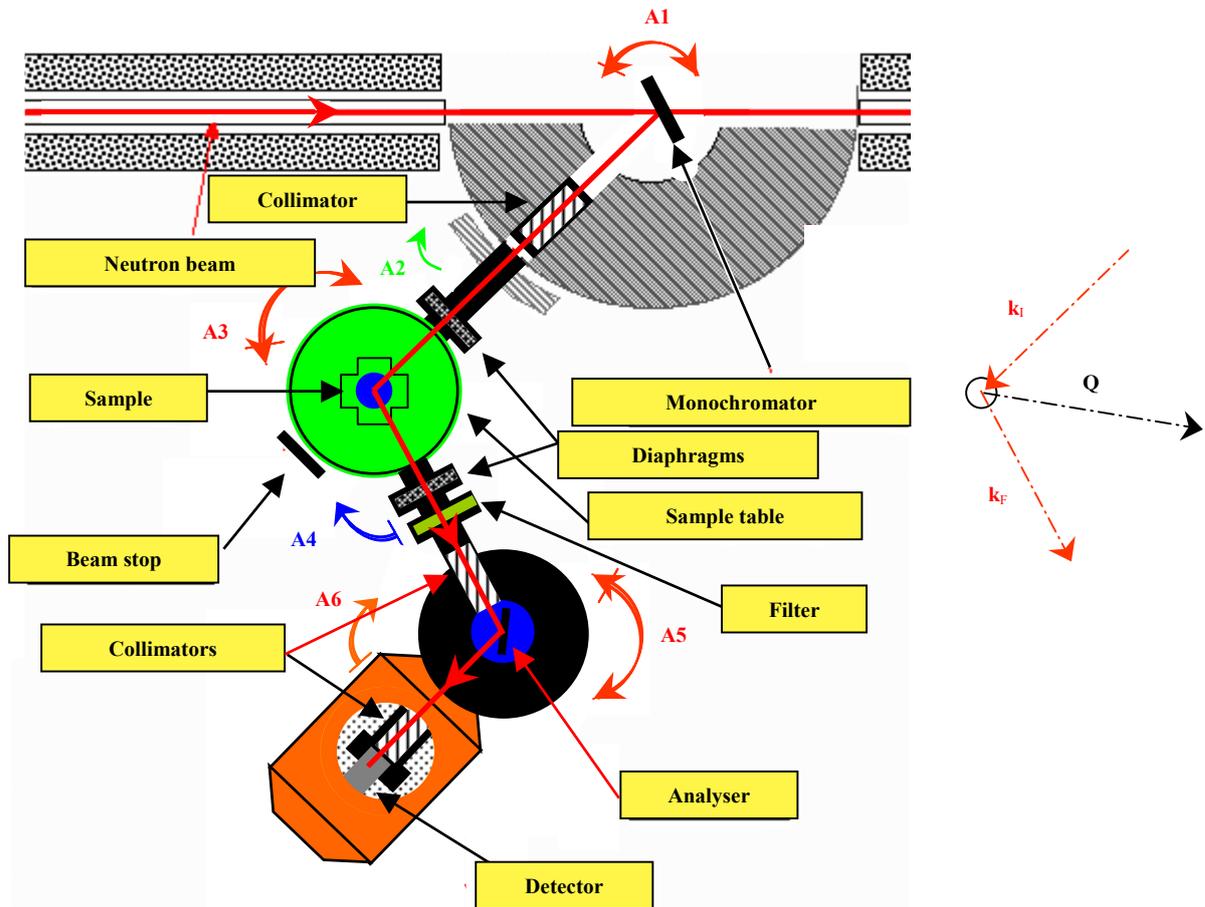


Fig. 3.2.3. Spectromètre Trois Axes, vue de dessus.

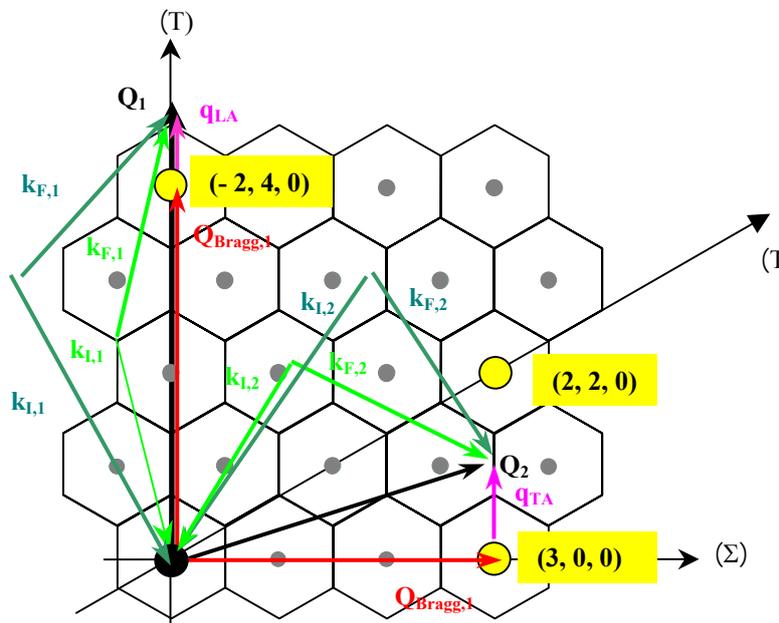
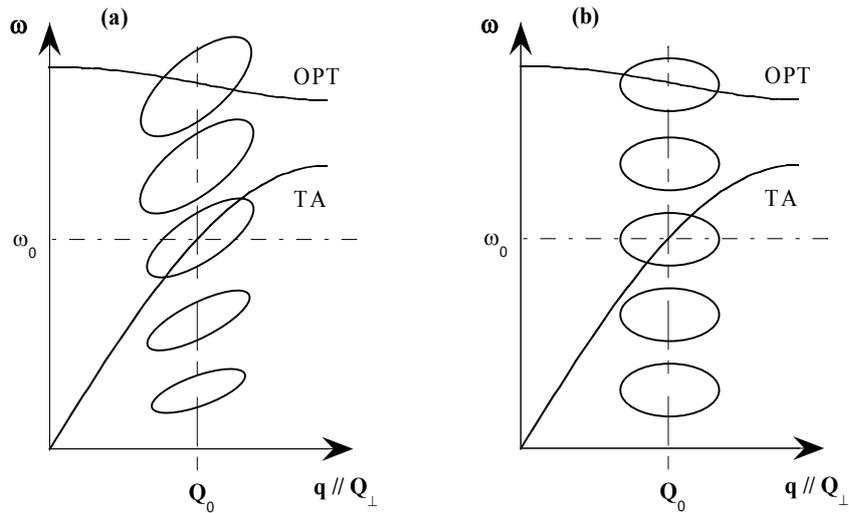
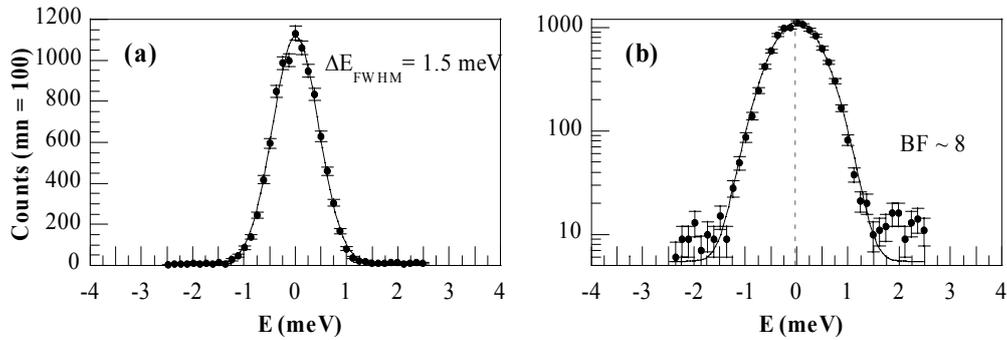


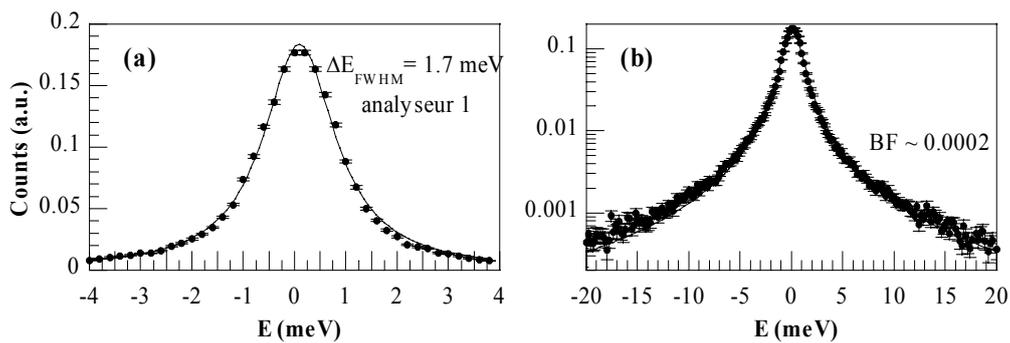
Fig. 3.2.4. Position des vecteurs  $\mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k}_f$  dans l'espace réciproque d'un cristal présentant la symétrie hexagonale. Pour chaque point  $\mathbf{Q}$ , nous présentons deux configurations du couple  $(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f)$  pour les cas élastique ( $k_i = k_f$ ) et inélastique ( $k_i \neq k_f$ ). Le vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}_{1(2)}$  se décompose en un vecteur  $\mathbf{Q}_{\text{Bragg},1(2)}$  et un vecteur  $\mathbf{q}_{1(2)}$ . Les vecteurs  $\mathbf{Q}_{1(2)}$  et  $\mathbf{Q}_{\text{Bragg},1(2)}$  sont tels que la géométrie est longitudinale (transverse) :  $\mathbf{q}_{1(2)}$  est colinéaire (orthogonal) à  $\mathbf{Q}_{\text{Bragg},1(2)}$ . Toutes les configurations correspondent à une valeur fixe de  $k_f$  (mode  $k_f$  constant).



**Fig. 3.2.5.** Forme de l'ellipsoïde de résolution lors d'un balayage en énergie à  $Q$  constant en géométrie transverse ( $q \perp Q$ ) en diffusion inélastique des neutrons (a) en diffusion inélastique des rayons X (b).



**Fig. 3.2.6.** Résolution mesurée sur vanadium à  $k_F = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$  sur l'instrument 1T; (a): échelle linéaire (b): échelle logarithme. La fonction de résolution est de forme gaussienne. Elle occupe une plage en énergie étroite jusqu'à  $\pm 2 \text{ meV}$ . Au-delà, sa contribution est négligeable vis-à-vis du bruit de fond instrumental.



**Fig. 3.2.7.** Résolution mesurée sur plexiglas à 20 keV sur le spectromètre RX BL35xu pour l'analyseur 1; (a): échelle linéaire (b): échelle logarithme. La fonction de résolution est de forme lorentzienne. Elle s'étend très loin en énergie, jusqu'à  $\pm 20 \text{ meV}$ .

### 3.2.3. Diffusion inélastique des Rayons X : Spectromètre RX

La technique de mesure en diffusion inélastique des rayons X permet de travailler précisément dans l'espace des énergies et des vecteurs d'ondes. Un spectromètre RX est constitué d'un monochromateur, d'un goniomètre échantillon et d'un analyseur comme c'est le cas pour un spectromètre trois – axes. La disposition des éléments pour la ligne de lumière BL35XU (**Baron 2000** [194]) au synchrotron SPring-8 est présentée **Fig. 3.2.8**. Le trajet des photons X dans le plan vertical est également indiqué. Un onduleur placé en amont de la ligne donne un faisceau X d'une grande brillance. Dans la cabane optique, un pré-monochromateur formé de deux cristaux Si(1,1,1) permet de pré-sélectionner l'énergie incidente  $E_i$ , avec une bande passante  $\Delta E/E$  de  $10^{-4}$ , en jouant sur l'angle d'exposition du pré-monochromateur aux photons X. Le flux de photons dépend de l'énergie de travail. A l'énergie que nous avons utilisée,  $E_i = 21.75$  keV, le flux est de  $1 \times 10^{10}$  photons/s/meV à la sortie de l'optique. Le pré-monochromateur est refroidi cryogéniquement pour évacuer la charge thermique. Le spectromètre RX est placé en aval de la cabane optique. Sa particularité vis-à-vis d'un spectromètre trois – axes neutrons réside dans la valeur de l'angle d'incidence des rayons X sur le monochromateur et l'analyseur. Les photons arrivent sur ces deux éléments avec un angle d'incidence voisin de  $90^\circ$ . Cette géométrie de rétrodiffusion imposée au monochromateur et à l'analyseur est la condition nécessaire à la mise en œuvre de mesures inélastiques en diffusion des RX. Elle permet en effet d'atteindre la précision instrumentale  $\Delta E/E$  requise pour mesurer des transferts d'énergie de l'ordre du meV avec des photons X d'une énergie de l'ordre du keV. En sélectionnant la réflexion Si(11,11,11) pour le monochromateur et l'analyseur,  $E_i = 21.75$  keV, la précision  $\Delta E(\text{FWHM})/E$  est ainsi de  $7 \times 10^{-8}$ . Une conséquence immédiate de cette configuration du spectromètre RX est l'impossibilité de faire varier l'énergie incidente en jouant sur l'angle de Bragg du monochromateur. La méthode alternative choisie consiste à faire varier le paramètre de maille du monochromateur en jouant sur sa température. Une variation de quelques mK de la température du monochromateur Si induit une variation de quelques meV de l'énergie incidente. En géométrie de rétrodiffusion, le faisceau de photons X incidents et le faisceau de photons X diffusés sont quasiment parallèles. Afin de séparer ces deux faisceaux dans le plan vertical, deux cristaux Si(1,1,1) sont installés en aval du monochromateur. Un 3<sup>ème</sup> miroir cylindrique courbé permet de focaliser le faisceau sur la position échantillon. L'échantillon est placé au centre d'un goniomètre 4 cercles. La taille du faisceau à la position échantillon est de  $100 \times 150 \mu\text{m}^2$  environ et le flux de  $2 \times 10^9$  photons/s. L'orientation de l'échantillon vis-à-vis des faisceaux incidents ( $\mathbf{k}_i$ ) et diffusés ( $\mathbf{k}_f$ ) permet de déterminer la position  $\mathbf{Q}$  dans l'espace réciproque. L'analyseur collecte le rayonnement X diffusé par l'échantillon et le focalise sur le détecteur. Afin d'approcher au mieux la géométrie de rétrodiffusion, une distance minimum de 3 m est requise entre l'analyseur et l'échantillon. Sur BL35XU, les analyseurs sont au nombre de 4, placés en bout du bras analyseur. Une distance de 10 m les sépare de l'échantillon. L'angle de diffusion maximum accessible est de  $55^\circ$  ( $Q_{\text{max}} \sim 10 \text{ \AA}^{-1}$ ). Les 4 analyseurs permettent d'effectuer des mesures en quatre points de l'espace réciproque distants de  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\Delta q$ ).

Alors qu'en diffusion inélastique des neutrons, un transfert d'énergie de quelques meV implique une variation importante de la position  $\mathbf{Q}$  dans l'espace réciproque, ce n'est pas le cas en diffusion inélastique des rayons X, où un balayage en énergie de quelques meV est forcément à  $\mathbf{Q}$  constant. En effet, la relation énergie – longueur d'onde s'écrit aux neutrons :  $E_n[\text{meV}] = 2.07212 k_n^2 [\text{\AA}^{-1}]$  alors qu'aux rayons X:  $E_x[\text{keV}] = 1.97327 k_x [\text{\AA}^{-1}]$  (**Currat 1993** [195]). Une variation  $\delta E$  de l'ordre du meV induit une variation  $\delta Q$  de l'ordre de  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  aux neutrons et du millionième d' $\text{\AA}^{-1}$  seulement aux rayons X. En diffusion inélastique des neutrons, pour chaque point ( $E$ ,  $\mathbf{Q}$ ), il est alors nécessaire de modifier les positions des angles A1 à A6 afin que le couple de vecteurs ( $\mathbf{k}_i$ ,  $\mathbf{k}_f$ ) définisse toujours une même position du vecteur  $\mathbf{Q}$ .

Les considérations faites quant à la forme de la résolution expérimentale sur un spectromètre Trois - axes neutrons s'appliquent en partie au spectromètre RX. La configuration du spectromètre est telle que les angles de Bragg du monochromateur et de l'analyseur sont voisins de  $90^\circ$ . Ce cas particulier amène, en principe, à un découplage des variables  $\delta\omega$ ,  $\delta Q_{//}$ ,  $\delta Q_{\perp}$  et  $\delta Q_z$ . L'ellipsoïde de résolution ne présente alors aucune inclination *i.e.*  $\delta\omega/\delta Q_{//} = \delta\omega/\delta Q_{\perp} = \delta\omega/\delta Q_z = 0$ . Lors d'un balayage en énergie (à  $\mathbf{Q}$  constant), la taille de cet ellipsoïde de résolution et son orientation ne varient pas avec  $\omega$  comme illustré **Fig. 3.2.5.b**. La forme de la résolution instrumentale est lorentzienne dans l'espace des intensités et des énergies. Elle est propre à chaque analyseur. Un balayage en énergie autour de la position élastique réalisé sur plexiglas permet de déterminer sa forme. Un tel balayage est présenté, **Fig. 3.2.7**, pour l'analyseur 1 en échelle linéaire en (a) et en échelle logarithme en (b).

Aucun programme d'affinement des données n'est mis à disposition sur la ligne de lumière BL35xu. Etant donné que la fonction de résolution instrumentale est identique en tout point  $(\mathbf{Q}_0, \omega_0)$ , il est licite de convoluer les fonctions modèle choisies  $S_s(\mathbf{Q}, \omega, T)$  au moyen d'une fonction de résolution instrumentale unique pour chaque analyseur. C'est ce que nous avons fait. Dans un 1<sup>er</sup> temps, nous avons lissé, pour chaque analyseur, la résolution mesurée sur plexiglas au moyen d'une fonction lorentzienne (voir **Fig. 3.2.7**). Dans un 2<sup>ème</sup> temps, le programme mfit (mfit sous matlab, ILL) convolue cette fonction de résolution lorentzienne avec les fonctions modèle  $S_s(\mathbf{Q}, \omega, T)$  et lisse les spectres IXS.

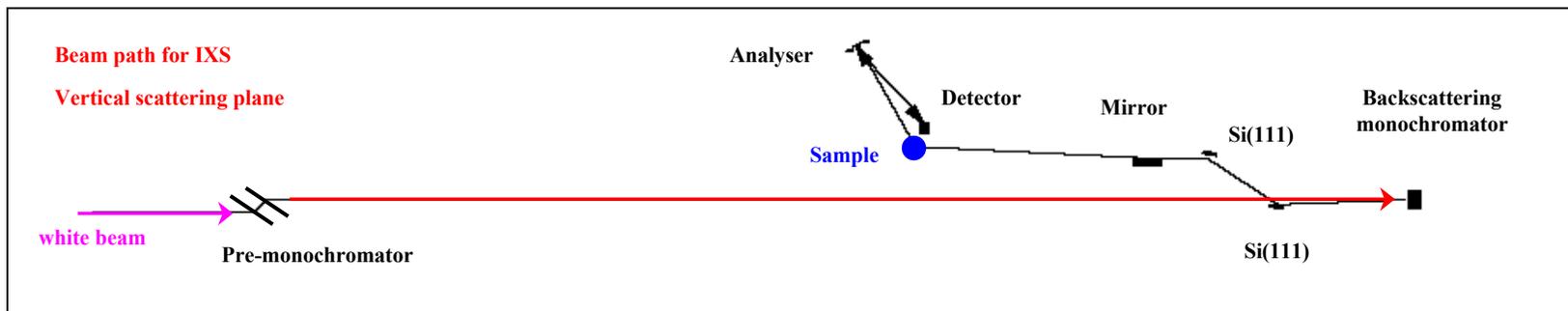
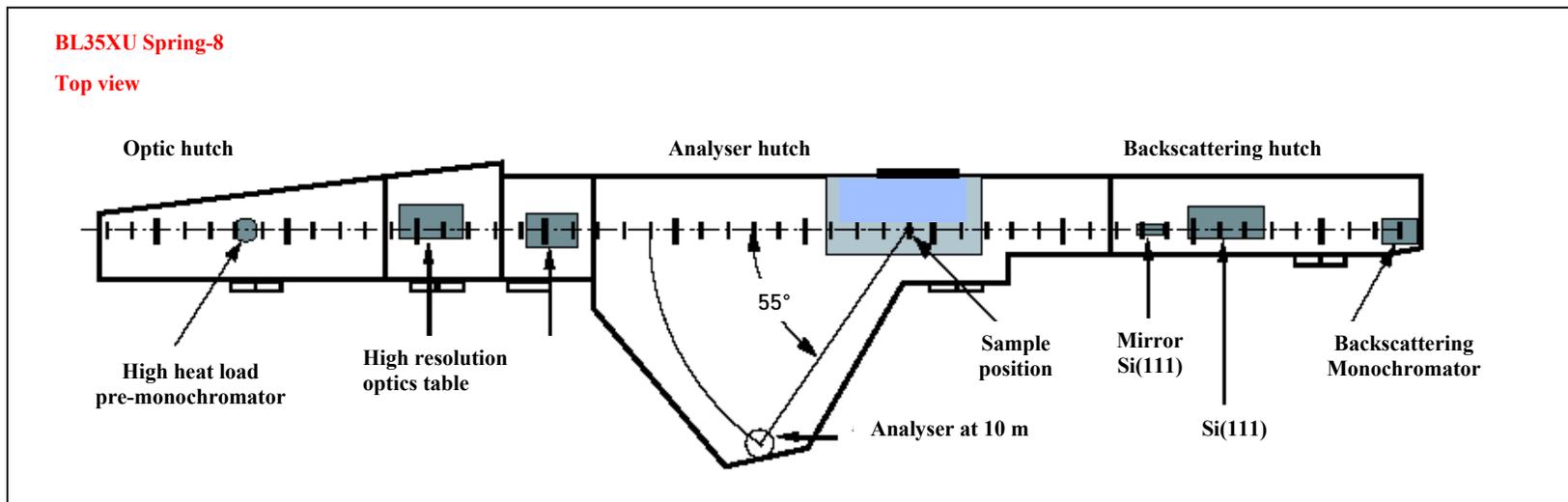


Fig. 3.2.8 : Spectromètre RX tel que construit sur la ligne de lumière BL35xu au synchrotron SPring-8 (Japon) (Baron 2000)

### 3.3. Dynamique de réseau dans le quasicristal i-Zn-Mg-Sc et son approximant 1/1 Zn-Sc

#### Mesures en diffusion inélastique des Rayons X ; Configuration expérimentale

Les mesures des excitations longitudinales dans les phases i-Zn-Mg-Sc et Zn-Sc ont été réalisées en diffusion inélastique des Rayons X au cours d'une même expérience sur la ligne BL35xu au synchrotron SPring-8. L'énergie incidente est de 21.75 keV ( $\lambda = 0.57 \text{ \AA}$ ). Il est possible d'effectuer des balayages en énergie sur une plage de 60 meV en faisant varier la température du monochromateur de 1 degré kelvin. Ceci nécessite néanmoins un contrôle de la température au milli-Kelvin près ( $\delta T = 18 \text{ mK} \Rightarrow \delta E = 1 \text{ meV}$ ). La résolution en énergie  $\Delta E$  mesurée sur plexiglas est de 1.70 meV (FWHM) pour les analyseurs 1 et 2 et de 1.90 meV pour les analyseurs 3 et 4. Les résolutions spatiales transverse et longitudinale  $\Delta Q$ (FWHM) sont de  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ .

Les échantillons Zn-Sc (zpsc31) et i-Zn-Mg-Sc (zms114) ont un volume de quelques dixièmes de  $\text{cm}^3$ . Ils ont été élaborés suivant la procédure décrite dans la section 2.3.2. Seule la surface de l'échantillon zms114 est polie. Au niveau de la cabane expérimentale, ces échantillons sont placés au centre d'un diffractomètre 4 cercles (voir section 2.3.3). Un miroir cylindrique courbé situé en amont, dans la cabane optique, permet de focaliser le faisceau sur la position échantillon. En géométrie de réflexion, l'empreinte du faisceau est de  $1000 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  à la position échantillon. A 21.75 keV, la profondeur de pénétration des rayons X est de  $60 \mu\text{m}$ . Le volume d'échantillon éclairé est ainsi de  $6 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ . Pour l'approximant 1/1, le centre de zone choisi est la réflexion intense (10, 0, 0) ( $Q = 4.53 \text{ \AA}^{-1}$ ). Dans le quasicristal, nous avons pris la réflexion 52/84y de coordonnées (0, 5.096, 0) ( $Q = 4.48 \text{ \AA}^{-1}$ ). La zone sélectionnée pour l'échantillon zms114 présente un seul grain de largeur  $\Delta\theta = 0.03^\circ \sim 0.0023 \text{ \AA}^{-1}$ ; Pour l'échantillon zpsc31, deux grains de taille comparable (rapport : 1 pour 2) sont visibles. Ils sont néanmoins suffisamment proches ( $\sim 0.06^\circ \sim 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ ) pour considérer qu'un seul grain diffracte. Le rapport des intensités intégrées mesurées pour la (10, 0, 0) dans l'approximant et pour la (5.096, 0, 0) dans le quasicristal est de 2.

Pour ce qui est des mesures, nous avons procédé à des balayages en énergie à position du vecteur  $\mathbf{Q}$  constante. En géométrie longitudinale, l'alignement des analyseurs permet de sélectionner 4 points de l'espace réciproque pour lesquels le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est pratiquement parallèle à  $\mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$ . Nous avons exploré une plage en énergie allant de  $-15 \text{ meV}$  à  $30 \text{ meV}$  avec un pas de  $0.20 \text{ meV}$ . La durée d'un scan est de 1h 15 mn. Afin d'accroître la statistique, certains scans sont comptés deux fois. Chaque spectre IXS (**Figs. 3.3.4 et 3.3.5**) se compose d'un pic central associé au signal élastique ( $E = 0$ ) avec, de part et d'autre, les composantes spectrales associées aux processus de création ( $E > 0 \text{ meV}$ ) et d'annihilation de phonons ( $E < 0 \text{ meV}$ ). Afin d'extraire les fréquences centrales et les largeurs des différentes composantes spectrales, nous avons utilisé le programme « mfit » (sous Matlab) écrit par E. Fahri à l'ILL. Les composantes spectrales sont approchées par des fonctions modèle convoluées par une fonction lorentzienne normée à 1 qui mimique la fonction de résolution instrumentale mesurée. Les fonctions modèles choisies sont la fonction d'oscillateur harmonique amorti (DHO) pour les pics correspondant aux modes acoustiques et la fonction gaussienne pour les pics correspondant aux bandes d'excitations optiques.

#### Mesures en diffusion inélastique des Neutrons; Configuration expérimentale

Les mesures des excitations transverses ont été réalisées en diffusion inélastique des Neutrons jusqu'à  $16 \text{ meV}$  sur l'instrument 1T (LLB) et jusqu'à  $30 \text{ meV}$  sur l'instrument IN22 (ILL). Des mesures en géométrie longitudinale ont été aussi réalisées sur IN22 afin de confronter les données

INS et IXS. Le spectromètre Trois-Axes 1T est situé dans l'enceinte réacteur du LLB; Le spectromètre CRG-B IN22 est situé dans le hall des guides à l'ILL à la position terminale d'un guide super-miroir. Sur les deux instruments, l'énergie des neutrons entrants (sortants) est sélectionnée au moyen d'un monochromateur (analyseur) graphite PG002. Nous avons travaillé à  $k_F$  constant avec  $k_F = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ . Sur IN22, nous avons pu parfois opter pour un  $k_F$  de  $3.0 \text{ \AA}^{-1}$  ou de  $3.85 \text{ \AA}^{-1}$  afin de diminuer les temps de comptage. La résolution en énergie  $\Delta E$  mesurée sur vanadium (1T) ou sur du signal incohérent (IN22) est de  $1.0 \text{ meV}$  (FWHM) à  $k_F = 2.662 \text{ \AA}^{-1}$ , de  $2.6 \text{ meV}$  à  $3.0 \text{ \AA}^{-1}$  et de  $3.6 \text{ meV}$  à  $3.85 \text{ \AA}^{-1}$ .

Pour les mesures dans la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc, nous avons utilisé deux échantillons. Un premier échantillon (S1, zms114), de petite taille avec une mosaïque  $\Delta\theta(S1)$  de  $0.7^\circ$  (FWHM). Un 2<sup>ème</sup> échantillon (S2) issu d'une croissance Bridgmann préparé par le groupe d'A. P. Tsai (NIMS, Tsukuba, Japon), de volume 3 à 4 fois supérieur au volume du 1<sup>er</sup> échantillon ( $V(S2) = 0.4 \text{ cm}^3$ ) mais de mosaïque 2.5 fois plus importante ( $\Delta\theta(S2) = 1.7^\circ$ , (FWHM)). Aux faibles valeurs du vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ , la largeur d'un phonon acoustique est très faible; la largeur de la composante spectrale qui lui est associée est donc égale à la largeur instrumentale au point de la mesure :  $\Delta E(\mathbf{Q})$ . Une mesure fine de l'évolution de la largeur des modes acoustiques suppose de minimiser cette largeur instrumentale. Celle-ci dépend de la géométrie expérimentale, de l'orientation de l'ellipsoïde de résolution vis-à-vis de la relation de dispersion  $\omega(\mathbf{q})$  mais également de la qualité de l'échantillon (voir section 3.2.2). Une mosaïque trop importante peut dégrader considérablement la largeur instrumentale  $\Delta E$ . Ainsi pour un mode acoustique transverse positionné à  $q = 0.27 \text{ \AA}^{-1}$  ( $Q_{\text{Bragg}} = 4.48 \text{ \AA}^{-1}$ ) et  $E = 4.7 \text{ meV}$ , dispersant linéairement et de largeur intrinsèque négligeable, la largeur de sa composante spectrale vaut  $1.40 \text{ meV}$  (FWHM) pour l'échantillon S1 et  $2.30 \text{ meV}$  (FWHM) pour S2. L'échantillon S1 permet donc de mesurer des largeurs avec une précision de  $0.3 \text{ meV}$  à cette position ( $E$ ,  $\mathbf{Q}$ ). Cette précision n'est que de  $0.45 \text{ meV}$  avec l'échantillon S2. Pour des valeurs de  $q$  plus élevées, la largeur intrinsèque du mode devient telle qu'il est possible de poursuivre l'analyse sur le 2<sup>ème</sup> échantillon dont le volume diffractant est plus important. C'est ce que nous avons fait dès  $q = 0.57 \text{ \AA}^{-1}$  afin de minimiser les temps de comptage. Pour la phase approximante Zn-Sc, l'échantillon, de composition nominale  $\text{Zn}_{85.2}\text{Sc}_{14.8}$  (WDM-1-81) est extrait d'un lingot élaboré par la technique de croissance Bridgmann par T. A. Lograsso (AMES, USA). Il a un volume de  $0.3 \text{ cm}^3$  et sa mosaïque  $\Delta\theta$  est de  $0.8^\circ$  (FWHM).

Pour ces échantillons, nous avons auparavant mené plusieurs campagnes de mesures en diffraction des Rayons X durs au Service Optique des Neutrons à l'ILL afin de vérifier leur monocristallinité et déterminer leur orientation. La présence, dans un échantillon, de plusieurs grains de tailles comparables peut fortement compliquer les mesures inélastiques. Dans l'analyse des spectres, une telle situation amène l'expérimentateur à se poser incessamment la question de savoir à quel grain attribuer la ou les composantes spectrales observées. Une bonne connaissance des échantillons requiert au préalable une caractérisation en volume de ces échantillons; pour des échantillons épais, seuls les neutrons ou des photons X de très haute énergie peuvent pénétrer suffisamment la matière pour permettre une analyse en volume. La technique de topographie en diffraction des rayons X durs mise au point à l'ILL est une technique nouvelle (**Hamelin 2004** [196], **Bastie 2004** [197]) qui présente plusieurs avantages. C'est une technique de laboratoire. Elle fonctionne sur un générateur de Rayons X émettant dans une gamme d'énergies allant de  $100$  à  $400 \text{ keV}$ . Elle est non destructive et non contaminante pour les échantillons. Après caractérisation, ceux-ci peuvent être découpés et polis afin d'isoler un monograin sans que ces opérations ne s'accompagnent d'une procédure de sécurité radiologique particulière comme c'est le cas pour des échantillons irradiés sous faisceau neutrons.

Au niveau du spectromètre, les échantillons sont placés au centre d'une boîte à vide en aluminium elle-même centrée sur le faisceau et branchée sur une pompe secondaire. Nous avons

pris soin de masquer le support - échantillon en aluminium avec du cadmium afin que celui-ci ne soit pas une source de bruit de fond supplémentaire. Un filtre graphite est placé sur le bras  $2\theta$  afin de réduire la contamination du signal par des harmoniques d'ordre supérieur. Les deux échantillons de la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc sont orientés vis-à-vis du faisceau incident de telle sorte que les réflexions  $52/84y$  (0, 5.096, 0) et  $52/84x$  (5.096, 0, 0) définissent le plan de diffusion. Pour la phase approximante, les réflexions (10, 0, 0) et (0, 10, 0) définissent le plan de diffusion. Que ce soit sur IN22 ou sur 1T, nous n'avons pas utilisé de collimations spécifiques; néanmoins, le réglage de l'ouverture des fentes avant et après échantillon assure un éclairage de tout le volume échantillon et une sélection de tout le signal diffusé. Les résolutions spatiales transverses et longitudinales ( $\Delta Q(\text{FWHM})/Q$ ) sont de  $1.5 \times 10^{-2}$  pour l'échantillon S1 (i-Zn-Mg-Sc) et pour la phase approximante Zn-Sc. La résolution transverse ( $\Delta Q_{\perp}/Q$ ) est de  $3.3 \times 10^{-2}$  pour l'échantillon S2 (i-Zn-Mg-Sc).

Pour ce qui est des mesures, nous avons procédé à des balayages systématiques en énergie à  $Q$  constant. Pour la mesure des excitations transverses, l'analyseur est courbé alors qu'il est plat pour les excitations longitudinales. Sur 1T, nous nous sommes concentrés sur l'étude du comportement des modes acoustiques. Le pas en énergie choisi est de 0.1 meV pour les échantillons S1 et Zn-Sc et de 0.2 à 0.3 meV pour l'échantillon S2. Le temps de comptage par point est typiquement de 80 s. La durée totale d'un scan est de 1 à 2 heures. Sur IN22, nous avons étudié le signal optique. Les composantes spectrales sont larges et de faible intensité. Le pas en énergie choisi est de 0.5 meV. Le temps de comptage est de 4 minutes par point. La durée totale d'un scan est de 4 heures. Certains scans ont été mesurés deux fois afin d'améliorer la statistique.

Sur 1T, nous avons lissé les spectres avec le programme hfit (sous linux) écrit par B. Hennion (LLB). Sur IN22, nous avons utilisé le programme Pkfit (sous Macintosh) écrit par A. Filhol (ILL).

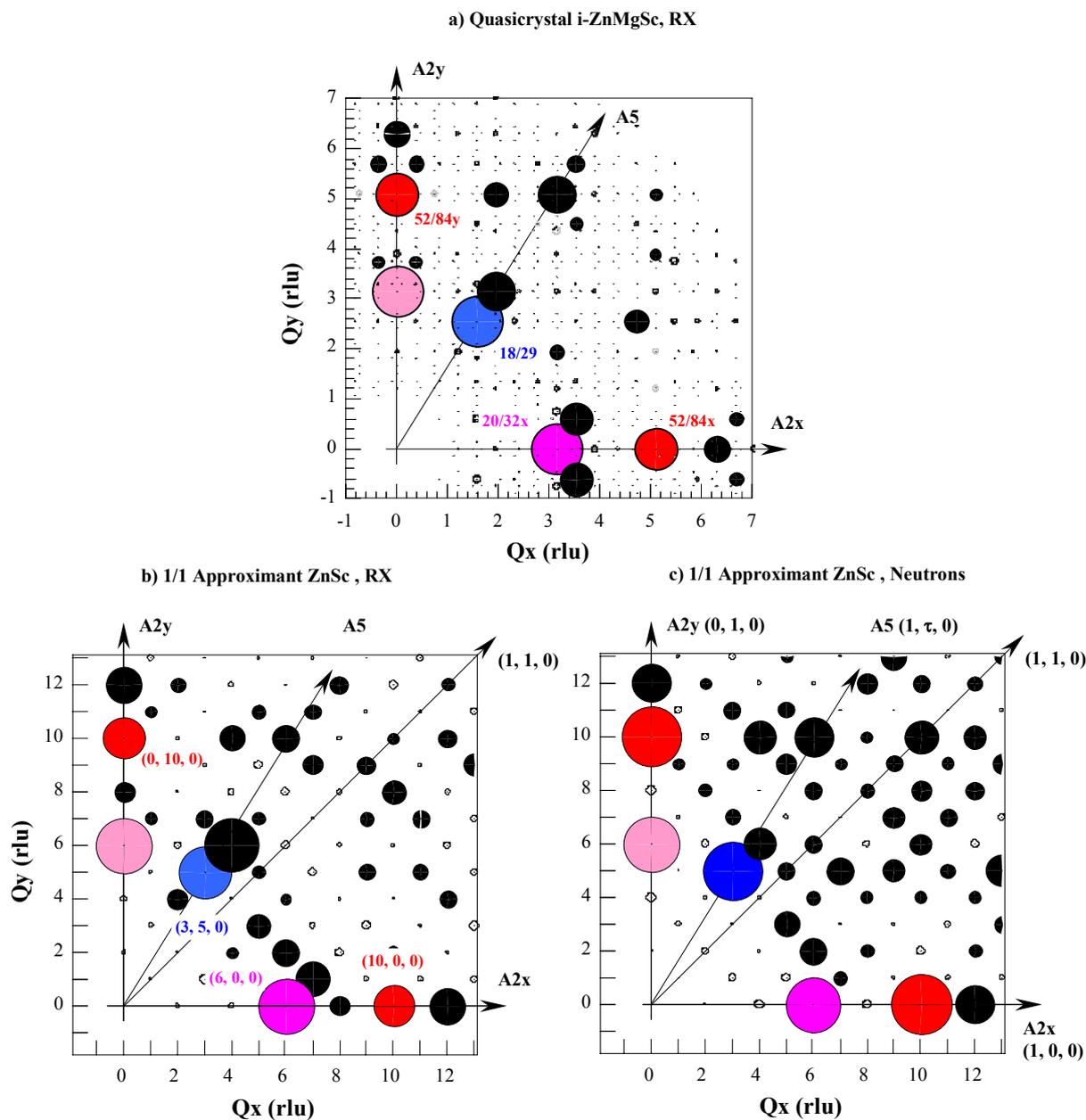
### Facteurs de structure statiques des phases i-Zn-Mg-Sc et 1/1-Zn-Sc

La distribution des intensités de Bragg dans le plan de l'espace réciproque ((1, 0, 0), (0, 1, 0)) est présentée sur la figure 3.3.1 pour le quasicristal i-Zn-Mg-Sc et pour l'approximant Zn-Sc. L'espace réciproque de la phase cristalline est un réseau cubique faces centrées de paramètre  $a^* = (2\pi/a)$  sur les noeuds duquel sont positionnés les pics de Bragg (Figs. 3.3.1.b et 3.3.1.c). L'espace réciproque de la phase quasicristalline est un ensemble de pics de Bragg présentant la symétrie icosaédrique (Fig. 3.3.1.a). Le facteur de structure RX calculé dans la phase Zn-Sc en (b) ressemble fortement au facteur de structure RX mesuré pour la phase i-Zn-Mg-Sc en (a) (voir également section 2.3.5). Dans ces deux phases, la répartition spatiale des pics de Bragg intenses reflète l'existence d'une symétrie icosaédrique présente à l'échelle locale. Aux réflexions intenses  $20/32y$  (0, 3.1495, 0),  $52/84y$  (0, 5.096, 0),  $18/29$  (1.5748, 2.548, 0) et  $28/44$  (1.9465, 3.1495, 0) dans la phase quasicristalline correspondent les réflexions intenses (0, 6, 0), (0, 10, 0), (3, 5, 0) et (4, 6, 0) dans la phase cristalline. Les pics de Bragg forts sont, dans la phase quasicristalline, suivant les directions de haute symétrie correspondant aux axes de rotation 5 (A5) et 2 (A2y et A2x). Dans la phase cristalline, les directions (3, 5, 0) et (4, 6, 0) ne sont pas des directions de haute symétrie du groupe d'espace cubique centré  $Im-3$ . Ces deux directions ont néanmoins une pente qui approche celle de l'axe 5 (1.666 vs 1.618 et 1.500 vs 1.618, *resp.*). Cette similarité des facteurs de structure statiques de l'approximant et du quasicristal est la signature d'une similarité des environnements atomiques locaux dans ces deux phases.

Les pouvoirs diffusants des éléments Zinc et Scandium ne sont pas les mêmes en diffusion des neutrons et en diffusion des rayons X. Aux rayons X, pour la phase  $Zn_{17}Sc_3$ , le pouvoir diffusant des atomes de Zn, ramené à leur concentration :  $c_{Zn} \times Z_{Zn}^2$ , est 12 fois plus important que

le pouvoir diffusant des atomes de Sc :  $c_{Sc} \times Z_{Sc}^2$ . Aux neutrons, ces pouvoirs diffusants, ramenés à la concentration, sont égaux. Il en résulte une modification des facteurs de structure statique et dynamique. Les figures **3.3.1.b** et **3.3.1.c** présentent la distribution des intensités de Bragg calculées pour la phase  $Zn_{17}Sc_3$  aux RX et aux Neutrons, respectivement. L'intensité de certaines taches est renforcée aux neutrons. C'est le cas de la  $(0, 10, 0)$  qui devient ainsi plus intense que la  $(0, 6, 0)$  et la  $(0, 12, 0)$ . Pour ce qui est des mesures inélastiques, nous avons travaillé, pour l'essentiel, dans un périmètre de 2 RLU (RLU = unités du réseau réciproque) autour de la réflexion forte  $(0, 10, 0)$ . L'environnement immédiat de cette tache dans le plan de la mesure est semblable en diffusion des neutrons et en diffusion des RX que ce soit le long de l'axe A2y ou perpendiculairement à lui (voir **Figs. 3.3.1.b** et **3.3.1.c**).

En ce qui concerne le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{Q}, \omega, T)$ , étant donné les différences dans les sections efficaces de diffusion des éléments Sc et Zn, les modes de vibration mettant en jeu le mouvement des seuls atomes de Zn (*resp.* Sc) auront un poids, dans la réponse spectrale, plus important en diffusion inélastique des rayons X (*resp.* neutrons).



**Fig. 3.3.1. (a) :** Facteur de structure mesuré en diffraction des Rayons X dans le plan défini par les directions A2x (1, 0, 0) et A2y (0, 1, 0) dans le quasicristal i-Zn-Mg-Sc. (Source : M. de Boissieu, H. Takakura) **(b) :** Facteur de structure RX calculé pour la phase approximante Zn-Sc. (Source: H. Takakura) **(c) :** Facteur de structure aux Neutrons calculé pour l'approximant Zn-Sc. (Source: G. Mc Intyre). Les coordonnées des réflexions sont reportées en unités du réseau réciproque ( $Q \text{ (r.l.u.)} = Q(\text{\AA}^{-1}) \times a/(2\pi)$ ) ;  $a(\text{Zn-Sc}) = 13.85 \text{ \AA}$  ;  $a(\text{i-Zn-Mg-Sc}) = 7.15 \text{ \AA}$  ; Les intensités sont reportées de façon à ce que le pic de Bragg (0, 6, 0) en (b) et (c) et le pic de Bragg (0, 3.1495, 0) en (a) aient même intensité. Les couleurs permettent de localiser des réflexions équivalentes dans le quasicristal et l'approximant. En rouge, sont représentés les réflexions 52/84 (0, 5.096, 0) et (0, 10, 0) ; en bleu, la 18/29 (1.5748, 2.548, 0) et la (3, 5, 0) ; en rose, la 20/32 (0, 3.1495, 0) et la (0, 6, 0).

## Zones et Pseudo-zones de Brillouin

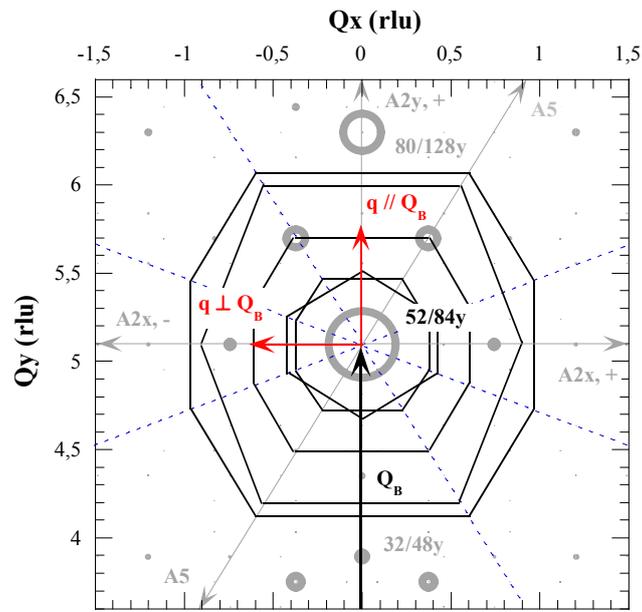
Dans la section 3.1.2, nous avons introduit les concepts de quasi-centres de zone et de quasi-bords de zone dans un quasicristal de symétrie icosaédrique. Dans l'espace réciproque du quasicristal, il existe un ensemble de points spéciaux  $\{\mathbf{k}_0\}$  intenses associés à des ouvertures de bande interdite importantes dans la réponse dynamique associée aux vibrations du réseau. Afin de déterminer rigoureusement la position des points spéciaux intenses, il est nécessaire de calculer le facteur de structure généralisé  $S(\mathbf{k}_0, \mathbf{Q})$  tel que défini relation (3.1.7). Nous n'avons pas calculé  $S(\mathbf{k}_0, \mathbf{Q})$  pour la phase i-Zn-Mg-Sc. Ceci supposerait d'avoir un modèle de la structure et un programme adéquat permettant de calculer le facteur de structure d'un système aperiodique. Afin de déterminer le lieu des pseudo - bords de zone, nous avons étendu le concept de zone de Brillouin au quasicristal. En première approximation, dans le cristal et le quasicristal, une même relation dite condition de Bragg permet de décrire le lieu des points  $\mathbf{q}$  où il se produit une ouverture de gap :

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{Q}_B = \pm \frac{1}{2} \left| \mathbf{Q}_B \right|^2 \quad (3.3.1)$$

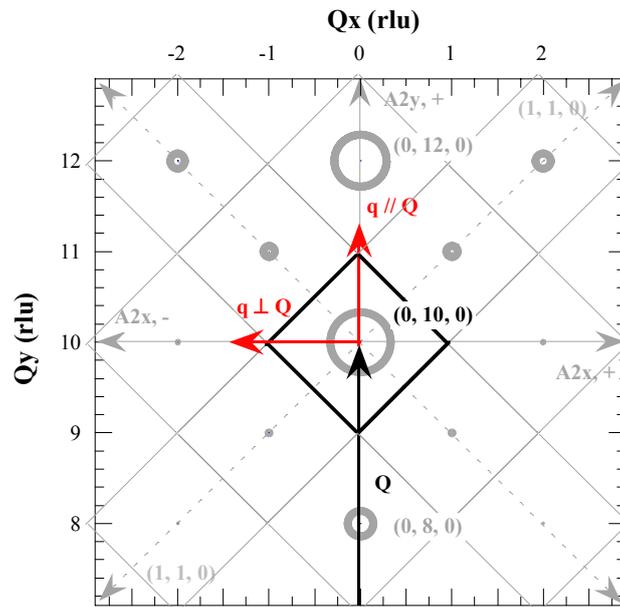
Les plans de Bragg sont les plans bissecteurs de la ligne joignant l'origine (0, 0, 0) de l'espace des vecteurs d'onde  $\mathbf{q}$  au point du réseau réciproque  $\mathbf{Q}_B$ . Par analogie au cas 1D, on suppose que la largeur de l'ouverture de gap au point  $\mathbf{q}$  est proportionnelle au facteur de structure statique au point du réseau réciproque  $\mathbf{Q}_B$ .

Sur la figure 3.3.3, nous avons représenté pour la phase cristalline  $\text{Zn}_6\text{Sc}$  les contours de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin autour du centre de zone (0, 10, 0) et autour des pics de Bragg voisins. Le volume total occupé par la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin est un dodécaèdre rhombique. Dans le plan de diffusion, ses frontières délimitent une zone carrée inclinée de 45° vis à vis des axes de symétrie (1, 0, 0) et (0, 1, 0). Dans ce plan, quelque soit la direction du vecteur  $\mathbf{q}$ , les plans de Bragg sont à la mi-distance entre deux pics de Bragg proche voisins. La périodicité permet d'affecter à chaque centre de zone une zone de Brillouin de même taille et même forme. Ces 1<sup>ères</sup> zones de Brillouin mises les unes à côté des autres paient complètement l'espace réciproque.

Sur la figure 3.3.2.a, nous avons représenté pour la phase quasicristalline  $\text{i-Zn}_{85}\text{Mg}_5\text{Sc}_{15}$  les contours des quasi-zones de Brillouin autour du centre de zone (0, 5.096, 0). Sur la figure 3.3.2.a, ne sont représentées que les quasi-zones de Brillouin les plus importantes générées à partir des facteurs de structure statiques  $S(\mathbf{Q})$  intenses depuis le point origine (0, 0, 0) (Fig. 3.3.1.a). Quatre pseudo-zones de Brillouin successives sont ainsi définies. La première pseudo-zone de Brillouin (PZB1) occupe un volume de forme complexe défini comme l'intersection d'un triacontaèdre et d'un dodécaèdre. Le facteur de structure statique permettant de générer le triacontaèdre est 3 fois plus faible que celui permettant de générer le dodécaèdre. Le dodécaèdre a un rayon de 0.36 Å<sup>-1</sup> le long de l'axe 2 et de 0.27 Å<sup>-1</sup> le long de l'axe 5. Le triacontaèdre a un rayon de 0.33 Å<sup>-1</sup> le long de l'axe 2. Les 2<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> pseudo-zones de Brillouin occupent des volumes de forme triacontaédrique de rayons 0.53 Å<sup>-1</sup> et 0.85 Å<sup>-1</sup> le long de l'axe 2. La 3<sup>ème</sup> pseudo-zone occupe un volume de forme icosaédrique de rayon 0.80 Å<sup>-1</sup> le long de l'axe 2. Dans un cristal, les frontières des zones de Brillouin définissent un ensemble de points  $\mathbf{Q}$  : les plans de Bragg où il se produit une ouverture de gap. Dans le quasicristal, il n'est *a priori* pas possible d'étendre le concept de point spécial intense à tous les points d'un plan de Bragg (Niizeki 1990b [121]). Seuls certains points sur ces pseudo-zones sont des points spéciaux intenses. Pour un triacontaèdre, les points spéciaux intenses sont sur les directions d'axe 2, pour le dodécaèdre sur les directions d'axe 5 et pour l'icosaèdre sur les directions d'axe 3. Par conséquent, suivant la direction d'axe 2, nous avons trois points spéciaux associées aux PZBs 1, 2 et 4 alors que suivant la directions d'axe 3, nous avons un seul point spécial intense associé à la PZB3 et suivant la direction d'axe 5, un seul point spécial associé à la PZB1.



**Fig. 3.3.2. A gauche :** Distribution des pseudo-zones de Brillouin (PZBs) successives autour du centre de zone  $\Gamma = 52/84y$  dans l'espace réciproque du quasicristal  $i\text{-Zn-Mg-Sc}$ ; La 1<sup>ère</sup> PZB, de rayon moyen  $0.394 \text{ rlu}$  ( $0.34 \text{ \AA}^{-1}$ ) suivant l'axe  $A2x$ , est formée par l'intersection d'un tricontaèdre et d'un dodécaèdre; la 2<sup>ème</sup> et la 4<sup>ème</sup> PZBs sont des tricontaèdres de rayons  $0.60 \text{ rlu}$  ( $0.53 \text{ \AA}^{-1}$ ) et  $0.973 \text{ rlu}$  ( $0.85 \text{ \AA}^{-1}$ ) suivant l'axe  $A2x$ ; la 3<sup>ème</sup> PZB est un icosaèdre de rayon  $0.903 \text{ rlu}$  ( $0.80 \text{ \AA}^{-1}$ ) suivant l'axe  $A2x$ .



**Fig. 3.3.3.** Distribution des zones de Brillouin autour des pics de Bragg dans un plan  $((1, 0, 0), (0, 0, 1))$  dans l'espace réciproque du cristal approximant cubique  $1/1 \text{ Zn-Sc}$ .

## Présentation des résultats: Avant-propos

Nous présentons par la suite les résultats des mesures  $S(\mathbf{Q}, \omega, T)$  à température ambiante faites en géométrie longitudinale et en géométrie transverse dans le quasicristal i-Zn-Mg-Sc et dans la phase approximant Zn-Sc. Nous avons réalisé des balayages en énergie pour des valeurs de  $q$  croissantes depuis un point du réseau réciproque intense, notre démarche consistant à identifier la nature des excitations. Le signal acoustique est aisément identifiable (voir section 3.2). Près d'un pic de Bragg,  $q \rightarrow 0$ , il domine la réponse en intensité et sa dispersion est linéaire. Pour des valeurs de  $q$  croissantes, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la position en fréquence, de la norme et de la largeur intrinsèque du signal acoustique. Nous nous sommes intéressés également à la réponse inélastique à haute énergie.

La présentation des résultats est telle que suit : d'abord, nous présentons et décrivons les spectres associés à une géométrie particulière ( $\mathbf{Q}_{\text{Bragg}}, \mathbf{q}$ ) ; nous présentons ensuite les courbes de dispersion  $\omega(\mathbf{q})$  déduites du lissage des spectres. Quel que soit le système étudié, l'étude du comportement en norme et en largeur du signal acoustique et l'analyse des courbes de dispersion permettent de dégager l'existence de trois régimes dans la réponse dynamique :

- le régime acoustique se situe à basse énergie dans un intervalle en  $q$  étroit autour du centre de zone  $\Gamma$ . Dans ce régime, nous suivons la dispersion d'un signal acoustique, LA ou TA, dont la norme est constante, dont la largeur est négligeable et dont la dispersion est linéaire. Nous avons affaire au mode acoustique pur tel que défini dans les sections 3.1.1 et 3.2.
- le régime transitoire succède au régime acoustique; dans ce régime, la norme du signal acoustique varie considérablement ainsi que sa largeur. La dispersion du signal reste importante. Il n'est plus possible d'associer ce signal au mode acoustique pur de grandes longueurs d'onde. Nous avons affaire ou bien à un mode unique de vibration dont le caractère acoustique est altéré ou bien à un mélange de modes. Le régime transitoire cesse lorsque cesse toute dispersion (il n'est plus possible de suivre la dispersion) ou bien lorsque la branche acoustique devient plate ( $\partial\omega/\partial q \rightarrow 0$ ).
- au régime optique, nous associons un signal structuré composé de plusieurs composantes spectrales larges, peu dispersives, associées à des bandes d'excitations optiques. Le régime optique se situe plutôt à haute énergie; néanmoins, la frontière entre régime optique et régime transitoire est floue et à ce titre, le régime transitoire peut être vu comme la résultante d'un chevauchement entre les régimes acoustique et optique.

Dans le régime transitoire, si l'élargissement du signal est la conséquence d'un véritable amortissement et non pas la conséquence d'un mélange de modes, il est possible de relier la largeur intrinsèque du signal acoustique au temps de vie du mode de vibration alors considéré. Le temps de vie d'un phonon acoustique harmonique est *en principe* infini. Le libre parcours moyen,  $\lambda_{\text{path}}$ , est la distance parcourue par la vibration le temps de son temps de vie. Nous avons :

$$\lambda_{\text{path}}(\mathbf{q}) = \frac{v(\mathbf{q})}{\Gamma_{\text{HWHM}}(\mathbf{q})} \quad (3.3.2)$$

où  $\Gamma(\mathbf{q})$  est la demie largeur à mi-hauteur du mode de vibration et  $v(\mathbf{q})$  la pente locale de sa dispersion. Le libre parcours moyen d'un phonon acoustique est *en principe* très grand devant sa longueur d'onde  $\lambda (= 2\pi/q)$ . Lorsque  $\lambda_{\text{path}} \sim \lambda$ , il n'y a plus de propagation.

Les spectres IXS mesurés dans une géométrie longitudinale pour la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc avec l'échantillon zms114 sont présentés sur les figures 3.3.4 et 3.3.5 (panneaux de gauche) pour les valeurs négatives et positives du module du vecteur  $\mathbf{q}$  défini depuis le centre de zone  $\mathbf{Q} = (0, 5.096, 0)$ . De part et d'autre du pic élastique, aux faibles valeurs de  $q$ , la réponse spectrale est dominée par les pics annihilation et création de phonons correspondant au mode acoustique longitudinal (LA). Pour  $q$  inférieur à  $0.30 \text{ \AA}^{-1}$ , ces deux pics sont intenses et fins. La dispersion du mode LA est visible, ces deux composantes spectrales ayant des positions en énergie de plus en plus élevées pour des valeurs de  $q$  croissantes. Pour  $q = 0.36 \text{ \AA}^{-1}$ , la composante spectrale de basse énergie domine toujours la réponse spectrale mais son intensité au maximum a considérablement diminué et sa largeur sensiblement augmenté. Pour cette valeur de  $q$ , nous commençons à observer des différences entre la réponse spectrale mesurée pour les valeurs négatives de  $q$  (**Fig. 3.3.4**) et celle mesurée pour les valeurs positives de  $q$  (**Fig. 3.3.5**). Sur la figure 3.3.4, la composante spectrale la plus intense est large et sa position centrée en énergie change avec le module de  $q$ . A  $0.36 \text{ \AA}^{-1}$ , elle est centrée à 12 meV alors qu'à  $0.50 \text{ \AA}^{-1}$ , elle est centrée à 15 meV. Nous observons des composantes spectrales supplémentaires associées à des bandes optiques sans dispersion centrées à 9, 15 et 20 meV. Sur la figure 3.3.5, la réponse spectrale est dominée par deux composantes spectrales intenses sans dispersion centrées à 6 meV et 15 meV. Entre  $0.43 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0.63 \text{ \AA}^{-1}$ , les spectres successifs se différencient par la seule répartition de l'intensité entre 6 et 15 meV.

La courbe de dispersion associée aux excitations longitudinales dans la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc est présentée **Fig. 3.3.8**. La réponse dynamique se décompose en un régime acoustique et un régime optique avec entre les deux un régime transitoire abrupt :

- Le régime acoustique est caractérisé par l'existence d'un mode acoustique longitudinal bien défini. Ce mode, que nous avons choisi de représenter par le symbole « ● » de couleur noire sur la courbe de dispersion (**Fig. 3.3.8**), disperse linéairement de part et d'autre du centre de zone  $\Gamma = (0, 5.096, 0)$ . Ce centre de zone correspond au pic de Bragg intense 52/84y. La dispersion linéaire est indiquée par le tracé de droites prenant origine aux centres de zone 52/84y et 80/128y. La vitesse du son longitudinale déterminée est de  $32.3 \pm 1.0 \text{ meV / \AA}^{-1}$  ( $4907 \text{ m.s}^{-1}$ ). Le régime acoustique prend fin pour un vecteur d'onde critique  $q$  de  $0.27 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ . La dispersion du mode acoustique longitudinal A2LA émanant du centre de zone intense 80/128y n'est pas observée.
- Pour des valeurs de  $q$  supérieures à  $0.27 \text{ \AA}^{-1}$ , la norme du mode acoustique cesse d'être constante et sa largeur devient mesurable comme illustré **Figs. 3.3.9.a** et **3.3.9.b**. La dispersion cesse également d'être parfaitement linéaire (**Fig. 3.3.8**). Dans ce régime transitoire, nous avons différencié le signal acoustique en lui affectant le symbole « ▲ ». Entre  $0.30$  et  $0.36 \text{ \AA}^{-1}$ , la norme et la largeur de cette composante spectrale à caractère acoustique évoluent (**Figs. 3.3.9.a** et **3.3.9.b**). Pour  $q = 0.36 \text{ \AA}^{-1}$ , la norme et la largeur atteignent un premier maximum.

Pour les valeurs négatives de  $q$  (**Fig. 3.3.4**), le signal acoustique disperse jusqu'à 17 meV. La dispersion est linéaire jusqu'à 15 meV. La norme et la largeur augmentent abruptement entre  $0.30$  et  $0.36 \text{ \AA}^{-1}$ . En particulier, l'élargissement obéit à une loi d'évolution en  $q$  du type  $q^\beta$  avec  $\beta = 4.0 \pm 0.7$ . Dès  $q = 0.36 \text{ \AA}^{-1}$ , la norme et la largeur du signal acoustique sont constantes avec des valeurs anormalement élevées. La largeur intrinsèque totale à mi-hauteur est de 4.6 meV (**Fig. 3.3.9.a**) et la norme 3 fois supérieure à celle du mode acoustique A2LA pur (**Figs. 3.3.9.b**).

Pour les valeurs positives de  $q$  (**Fig. 3.3.5**), la réponse spectrale est différente. La composante spectrale est centrée à 8 meV à  $q = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$  et à 9 meV à  $q = 0.36 \text{ \AA}^{-1}$ . Au-delà, il est difficile de la suivre. Les spectres IXS présentent plusieurs composantes larges d'intensité voisine distribuées entre 6 et 15 meV. Ces composantes sont au moins au nombre de 3. Si la 1<sup>ère</sup> et la 3<sup>ème</sup>

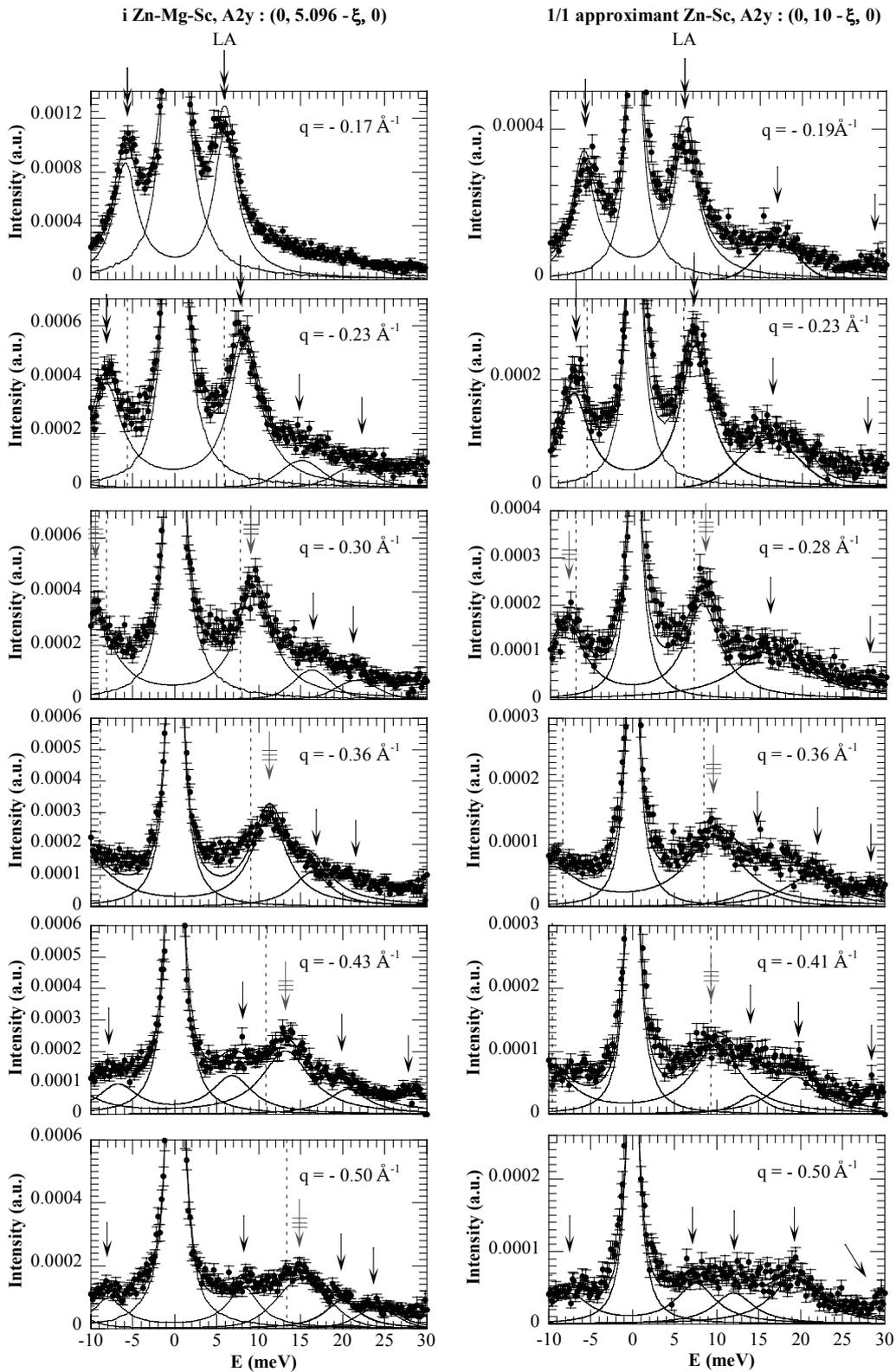
composante sont associées à des bandes d'excitations optiques sans dispersion centrées à 6 et 15 meV, la position de la 2<sup>ème</sup> composante s'écarte considérablement, à  $q = 0.43 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 0.50 \text{ \AA}^{-1}$ , de la position centrée à 9 meV déterminée pour la 2<sup>ème</sup> bande optique. Ceci permet de l'identifier comme notre composante spectrale « acoustique ». A  $q = 0.43 \text{ \AA}^{-1}$ , sa position est estimée à 10.7 meV. A  $0.50 \text{ \AA}^{-1}$ , cette position est difficile à extraire et l'incertitude sur la position déterminée est importante. La largeur totale à mi-hauteur de cette composante est constante, dès  $q = 0.36 \text{ \AA}^{-1}$ , égale à 3 meV (**Fig. 3.3.9.a**). Sa norme est également constante, dès  $q = 0.36 \text{ \AA}^{-1}$ , mais sa valeur est deux fois plus petite que celle déterminée pour le mode LA (**Fig. 3.3.5.b**). L'analyse de la norme des différentes composantes spectrales pour  $q > 0$ , **Fig. 3.3.10**, permet de corrélérer la diminution de la norme du signal acoustique à l'apparition d'une bande optique centrée à 6 meV. Il se produit comme un transfert d'intensité entre le mode acoustique et les excitations de la bande à 6 meV dès  $q = 0.43 \text{ \AA}^{-1}$  puis avec les excitations de la bande située à 15 meV dès  $q = 0.49 \text{ \AA}^{-1}$ . Dit autrement, les excitations des bandes à 6 et à 15 meV sont intenses au niveau de la deuxième pseudo-zone de Brillouin située à  $0.53 \text{ \AA}^{-1}$ .

Le régime transitoire s'étend de 0.30 à quelques  $0.60 \text{ \AA}^{-1}$ . Dans le cas  $q > 0$ , pour  $q = 0.33 \text{ \AA}^{-1}$ , le libre parcours moyen calculé (pente locale de  $19.5 \text{ meV/\AA}^{-1}$ ) devient comparable à la longueur d'onde du mode de vibration considéré. Dans le cas  $q < 0$ ,  $\lambda_{\text{path}} \sim \lambda$  pour  $q = 0.39 \text{ \AA}^{-1}$  (pente locale de  $25.4 \text{ meV/\AA}^{-1}$ ). Les distances mises en jeu sont respectivement de 18 Å et 16 Å respectivement *i.e.* de l'ordre de grandeur du diamètre des principaux amas atomiques dans la phase i-Zn-Mg-Sc.

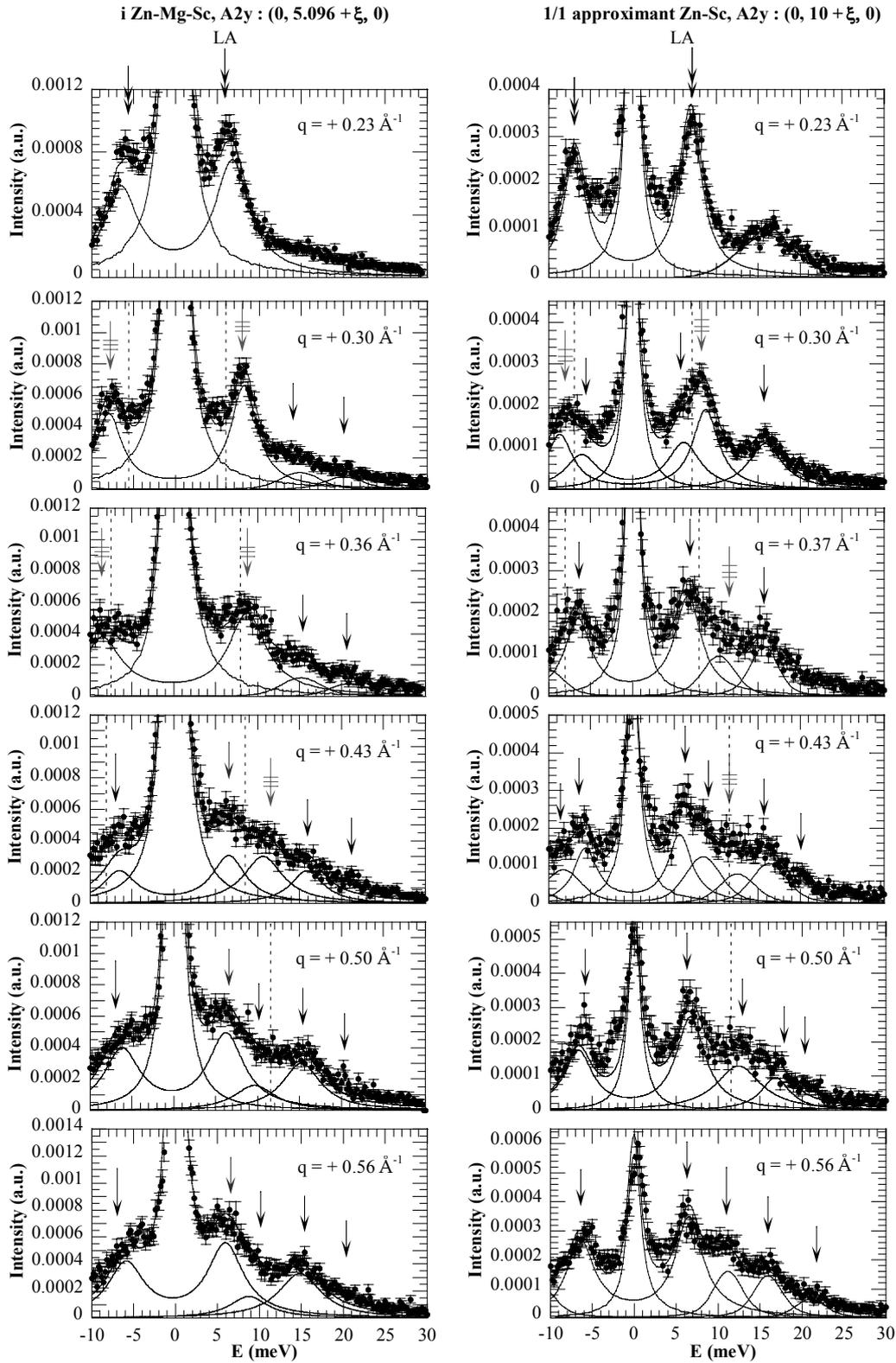
- Le régime optique est caractérisé par l'existence de 5 bandes d'excitations optiques centrées à  $5.9 \pm 0.6$ ,  $8.9 \pm 0.7$ ,  $15.1 \pm 0.6$ ,  $20.8 \pm 0.6$  et  $27.4 \pm 1.4$  meV. Ces bandes sont peu dispersives. Les barres d'erreur ici mentionnées sont les déviations standard vis-à-vis de la valeur moyenne déterminée pour le centre des bandes. La demie largeur à mi-hauteur de ces bandes est de  $1.3 \pm 0.5$ ,  $1.8 \pm 0.2$ ,  $2.0 \pm 0.3$ ,  $1.9 \pm 0.2$  et  $1.9 \pm 0.4$  meV, respectivement. Sur la courbe de dispersion, **Fig. 3.3.8**, les bandes grises permettent de se représenter la fenêtre en énergie occupée par ces bandes. La bande optique à 9 meV prend naissance à l'intersection entre la branche acoustique A2LA droite ( $q > 0$ ) et le 1<sup>er</sup> pseudo-bord de zone à  $0.33 \text{ \AA}^{-1}$ . La bande optique à 15 meV prend naissance à l'intersection entre la branche acoustique A2LA gauche ( $q < 0$ ) et le 2<sup>ème</sup> pseudo-bord de zone à  $0.53 \text{ \AA}^{-1}$ . L'analyse des normes des différentes composantes spectrales pour le cas  $q > 0$ , **Figs. 3.3.10.a** et **3.3.10.b**, indique une faible évolution de la norme pour les deux bandes centrées à 9 et 21 meV. Par contre, les bandes à 6 et 15 meV présentent un maximum d'intensité pour  $q$  proche de  $0.50 \text{ \AA}^{-1}$  *i.e.* au niveau du 2<sup>ème</sup> pseudo-bord de zone (PZB2).

Les données concernant les excitations longitudinales ont été collectées en diffusion inélastique des rayons X (IXS). Nous avons aussi obtenu des données en diffusion inélastique des neutrons (INS) pour quelques valeurs particulières du vecteur  $\mathbf{q}$ . Ces spectres INS sont présentés sur la figure **3.3.6**. Les positions des composantes spectrales lissées sont reportées sur la courbe de dispersion (**Fig. 3.3.8**) avec le symbole «  $\square$  ». La répartition en intensité des différentes composantes spectrales sur les spectres INS diffère considérablement de celle sur les spectres IXS (**Figs. 3.3.4** et **3.3.5**) aux mêmes valeurs du vecteur  $\mathbf{q}$ . En particulier, les composantes spectrales de basse énergie sont mieux définies sur les spectres IXS aux faibles valeurs de  $q$ . En diffusion inélastique des neutrons, la résolution en  $q$  est dégradée en géométrie longitudinale et les deux modes acoustiques LA et TA contribuent alors à la réponse spectrale à basse énergie. Les composantes spectrales de haute énergie associées aux bandes optiques sont, par contre, nettement mieux séparées sur les spectres INS. La position déterminée pour ces bandes est en accord avec celle déterminée en diffusion inélastique des rayons X si ce n'est pour la 3<sup>ème</sup> bande optique centrée à 19.5 meV aux neutrons au lieu de 21 meV aux rayons X. Les spectres INS ont été mesurés au

niveau des pseudo-bords de zones de Brillouin (PZBs). Pour  $q = 0.36 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\sim$  PZB1), aucune ouverture de bande interdite n'est observée. Par contre, pour  $q = 0.53 \text{ \AA}^{-1}$  (PZB2), il apparaît très clairement une région vide d'excitations entre 10 et 12 meV pour les cas  $q > 0$  et  $q < 0$ .



**Fig. 3.3.4.** Spectres IXS mesurés en géométrie longitudinale dans la phase quasicristalline *i*-Zn-Mg-Sc (**à gauche**) aux points  $\mathbf{Q} = (0, 5.096 + q, 0)$  avec  $q < 0$  et dans la phase cristalline Zn-Sc (**à droite**) aux points  $\mathbf{Q} = (0, 10 + q, 0)$  avec  $q < 0$ . Le signal acoustique est symbolisé par une double flèche noire dans le régime acoustique et par une flèche grise barrée dans le régime transitoire. Les barres verticales en pointillés indiquent la position du signal acoustique sur le spectre précédent.



**Fig. 3.3.5.** Spectres IXS mesurés en géométrie longitudinale dans la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc (**à gauche**) aux points  $\mathbf{Q} = (0, 5.096 + q, 0)$  avec  $q > 0$  et dans la phase cristalline Zn-Sc (**à droite**) aux points  $\mathbf{Q} = (0, 10 + q, 0)$  avec  $q > 0$ . Le signal acoustique est symbolisé par une double flèche noire dans le régime acoustique et par une flèche grise barrée dans le régime transitoire.

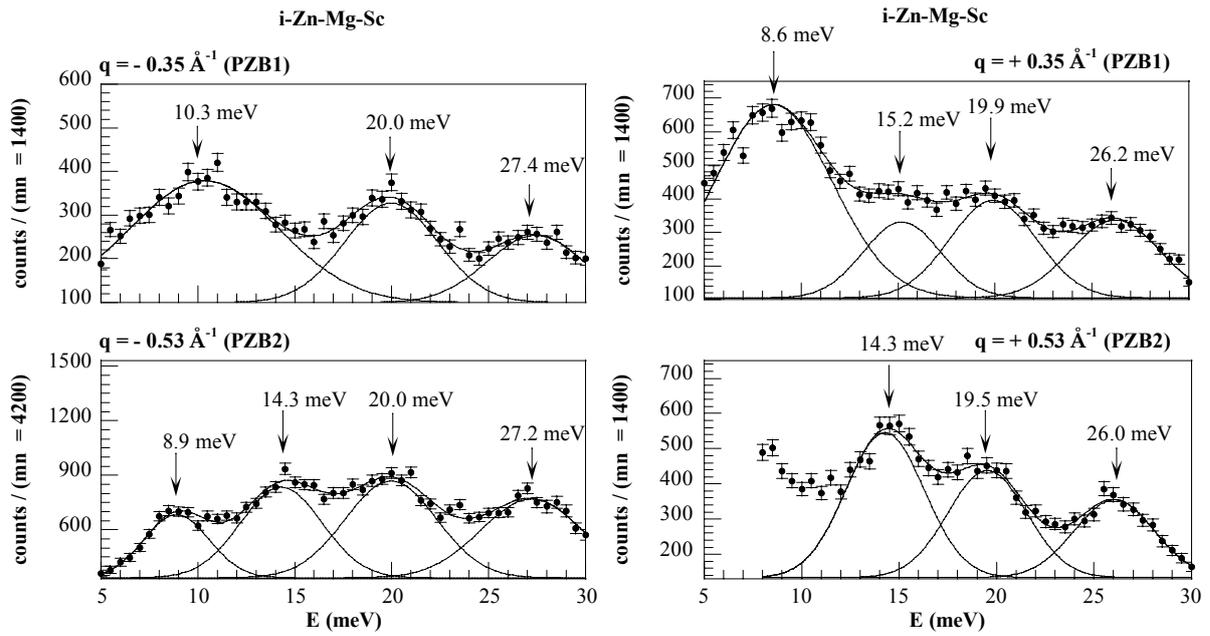


Fig. 3.3.6. Spectres INS mesurés dans la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc en géométrie longitudinale depuis le centre de zone (0, 5.096, 0).

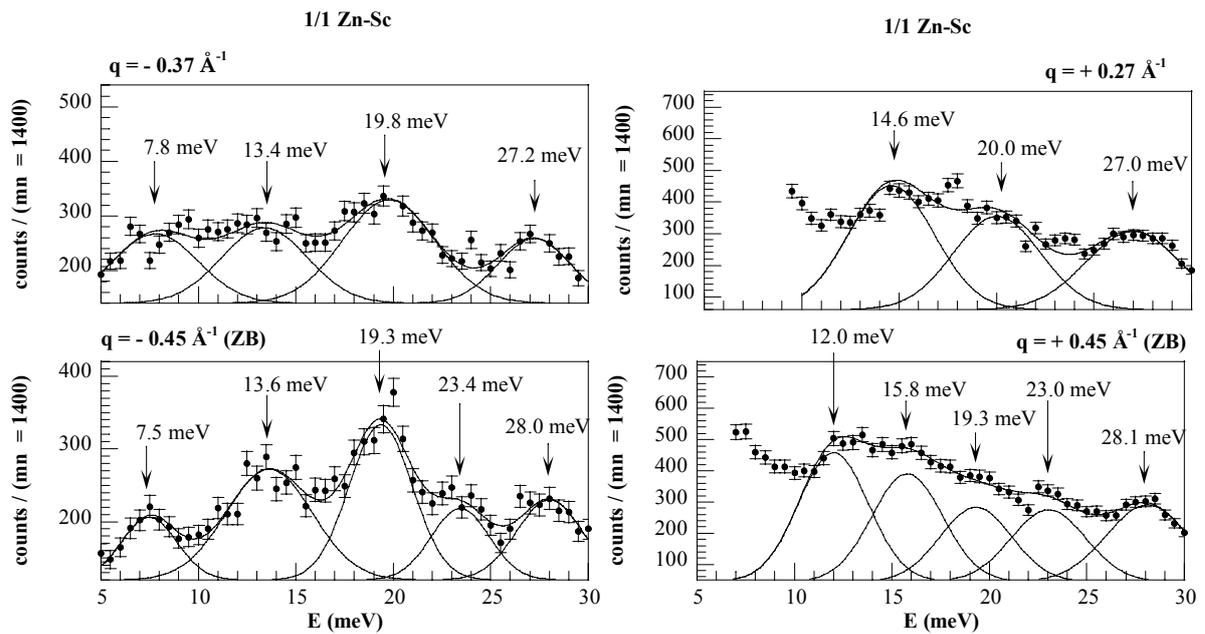
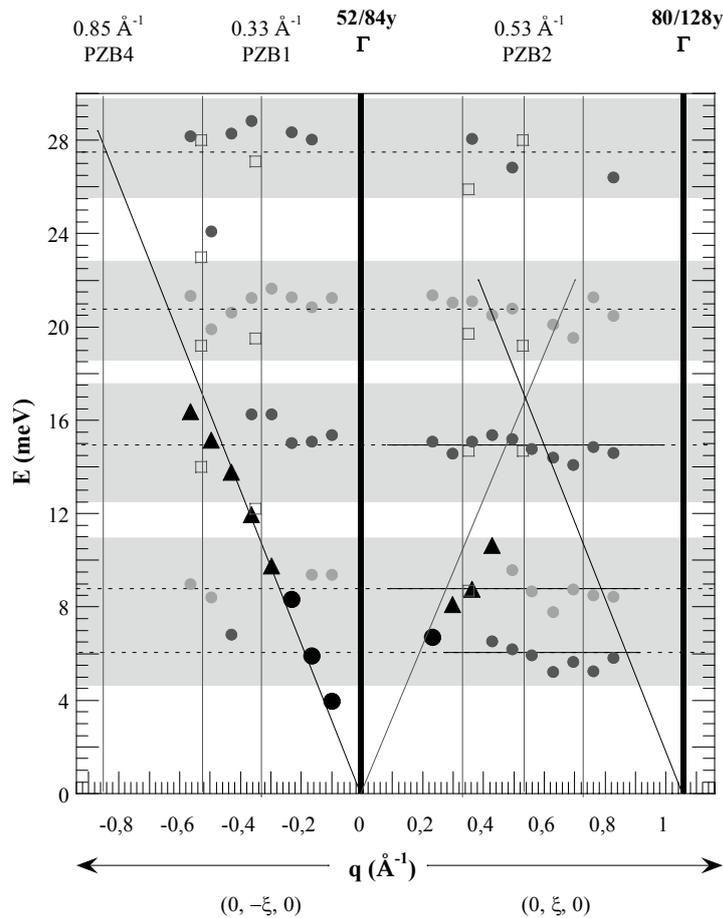
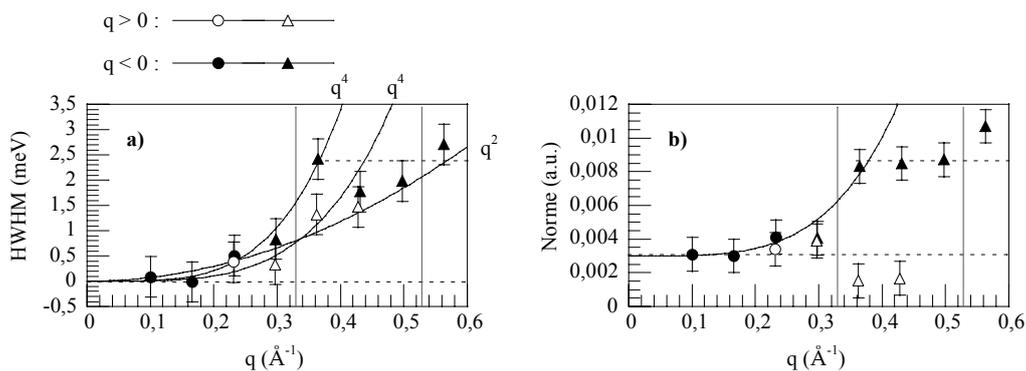


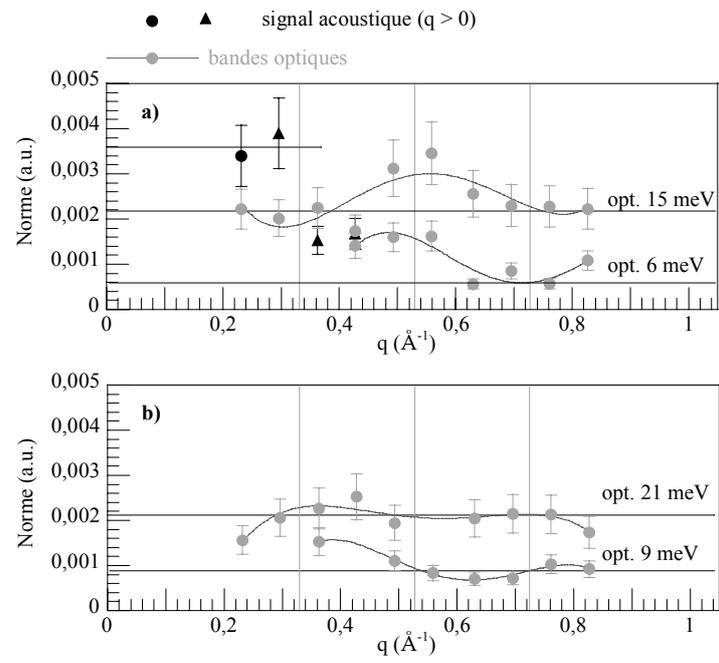
Fig. 3.3.7. Spectres INS mesurés dans la phase cristalline Zn-Sc en géométrie longitudinale depuis le centre de zone (10, 0, 0).



**Fig. 3.3.8.** Courbe de dispersion pour les excitations longitudinales mesurées en diffusion inélastique des rayons X (●, ▲, ●, ●) et des neutrons (□) près du centre de zone  $\Gamma = (0, 5.096, 0)$  pour un vecteur  $\mathbf{q}$  le long de l'axe  $2y$  dans le quasicristal  $i\text{-Zn-Mg-Sc}$ . Le régime acoustique s'étend jusqu'à  $0.27 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  : le symbole « ● » est associé au mode longitudinal acoustique. Entre  $0.30 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0.60 \text{ \AA}^{-1}$ , il reste un signal acoustique dont le « caractère acoustique » est altéré « ▲ ». Les bandes optiques sont au nombre de 5 centrées autour de 6, 9, 15, 21 et 27.5 meV. Les bandes grises ont une largeur égale à la largeur totale à mi-hauteur déterminée pour chacune des bandes. Les barres verticales noires indiquent la position des pics de Bragg forts. Les barres verticales grises indiquent la position des pseudo-bords de zone suivant l'axe  $2y$ .



**Fig. 3.3.9.** Evolution de la demie largeur intrinsèque à mi-hauteur (a) et de la norme (b) du signal acoustique dans le régime acoustique (●, ○) et dans le régime transitoire (▲, △) dans la phase quasicristalline  $i\text{-Zn-Mg-Sc}$  pour  $q > 0$  et  $q < 0$ . La courbe en trait plein est un lissage au moyen d'une fonction d'évolution en puissance 4<sup>ème</sup> du paramètre  $q$ .



**Fig. 3.3.10.** Evolution de la norme des différentes composantes spectrales lissées pour  $q > 0$  dans la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc en géométrie longitudinale. Les courbes en trait plein sont des courbes de tendance obtenues par lissage au moyen de fonctions polynomiales.

Les spectres INS mesurés dans une géométrie transverse depuis le centre de zone (5.096, 0, 0) pour la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc sont présentés **Fig. 3.3.11**. Le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est suivant la direction de haute symétrie (0, 1, 0). Seule la partie du spectre qui concerne les transferts d'énergie positifs est présentée. Aux grandes longueurs d'onde, la composante spectrale associée au mode transverse acoustique A2TA domine la réponse en intensité. Cette composante est intense et de largeur limitée par la largeur instrumentale. Pour  $q = 0.44 \text{ \AA}^{-1}$ , l'intensité au maximum de cette composante a diminué considérablement et sa largeur sensiblement augmenté. De 0.18 à 0.30  $\text{\AA}^{-1}$ , le mode TA est bien défini (double flèche noire). Au-delà, il perd de son caractère acoustique (flèche grise barrée). La dispersion est importante de 0.18 à 0.53  $\text{\AA}^{-1}$ . Au-delà, la position en énergie de la composante acoustique varie plus lentement. A 0.53  $\text{\AA}^{-1}$ , il apparaît une nouvelle composante spectrale associée à une bande optique centrée autour de 11.5 meV. Entre 0.53 et 0.62  $\text{\AA}^{-1}$ , la composante à caractère acoustique reste la composante spectrale la plus intense mais son intensité au maximum continue de diminuer donnant ainsi l'impression que la bande optique pousse en intensité. Entre les positions  $q = 0.62 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 0.71 \text{ \AA}^{-1}$ , il se produit un changement abrupt dans la répartition en intensité; à 0.71  $\text{\AA}^{-1}$ , la bande optique à 11 meV devient prédominante<sup>30</sup>. De 0.79 à 1.15  $\text{\AA}^{-1}$ , il reste deux composantes larges associées à des bandes d'excitations optiques peu dispersives centrées à 8 et 12 meV.

La dispersion des excitations transverses suivant la direction A2y (0, 1, 0) est présentée **Fig. 3.3.12**. Les évolutions en  $q$  de la largeur (HWHM) et de la norme de la composante spectrale acoustique sont présentées **Figs. 3.3.13.a** et **3.3.13.b** respectivement. Le mode acoustique TA est associé au symbole « ● » dans le régime acoustique et au symbole « ▲ » dans le régime transitoire. Les différentes bandes optiques sont associées aux symboles « ● », « ● » de couleurs grises. L'analyse de la réponse dynamique permet de dégager 3 régimes:

- Le régime acoustique est défini par la plage en vecteur d'onde  $q$  autour du centre de zone  $\Gamma$  pour laquelle la composante spectrale associable au signal acoustique garde une largeur négligeable et une norme constante après déconvolution par la résolution expérimentale. Suivant la direction A2y, le mode A2TA présente une largeur négligeable et une norme constante jusqu'à  $q = 0.33 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  *i.e.* jusqu'au premier pseudo-bord de zone (PZB1). Sa dispersion est linéaire et de pente  $\partial\omega/\partial q$  égale à 17.60 meV/  $\text{\AA}^{-1}$  (2674 m.s<sup>-1</sup>). Nous n'observons pas les branches acoustiques issues des centres de zone (5.096, 1.2030, 0) et (5.096, 1.9465, 0). Ceci s'explique par la faible intensité de ces pics de Bragg (**Fig. 3.3.1.a**).
- Pour des valeurs de  $q$  supérieures à 0.33  $\text{\AA}^{-1}$ , le caractère acoustique du mode est altéré. Sa norme augmente. Sa largeur augmente également. L'élargissement se produit entre 0.30 et 0.58  $\text{\AA}^{-1}$ . Il est possible de rendre compte de l'élargissement par une loi de puissance  $q^\beta$  avec  $\beta = 3.5 \pm 0.3$ . A 0.58  $\text{\AA}^{-1}$ , la valeur de la norme a doublé et la largeur intrinsèque atteint sa valeur maximale de 2.4 meV (FWHM). La dispersion se poursuit de 0.33 à 0.58  $\text{\AA}^{-1}$  mais elle cesse d'être parfaitement linéaire dès  $q = 0.36 \text{ \AA}^{-1}$ . Le régime transitoire s'étend de 0.30 à 0.60  $\text{\AA}^{-1}$  comme observé précédemment pour le mode acoustique longitudinal A2LA. Le libre parcours moyen calculé,  $\lambda_{\text{path}}$ , dans l'hypothèse où le signal acoustique est rattachable à une excitation unique, reste supérieur à la longueur d'onde du mode de vibration,  $\lambda$ , considéré jusqu'à 0.53  $\text{\AA}^{-1}$ . A 0.53  $\text{\AA}^{-1}$ , nous atteignons la limite du régime propagatif avec  $\lambda \cong \lambda_{\text{path}} \cong 11.5 \text{ \AA}$ .
- Pour  $q > 0.58 \text{ \AA}^{-1}$ , il reste une composante spectrale centrée à 9 meV de largeur constante égale à 2.6 meV (FWHM) ne dispersant plus. Nous sommes ici dans le régime optique défini par

<sup>30</sup> Pour ces deux positions du vecteur  $\mathbf{q}$ , nous avons attribué le signal entre 7 et 10 meV à une unique composante spectrale. Ce choix est ici discutable, la structure du signal permettant aussi de considérer une composante centrée à 8 meV et une 2<sup>ème</sup> centrée à 9.5 meV.

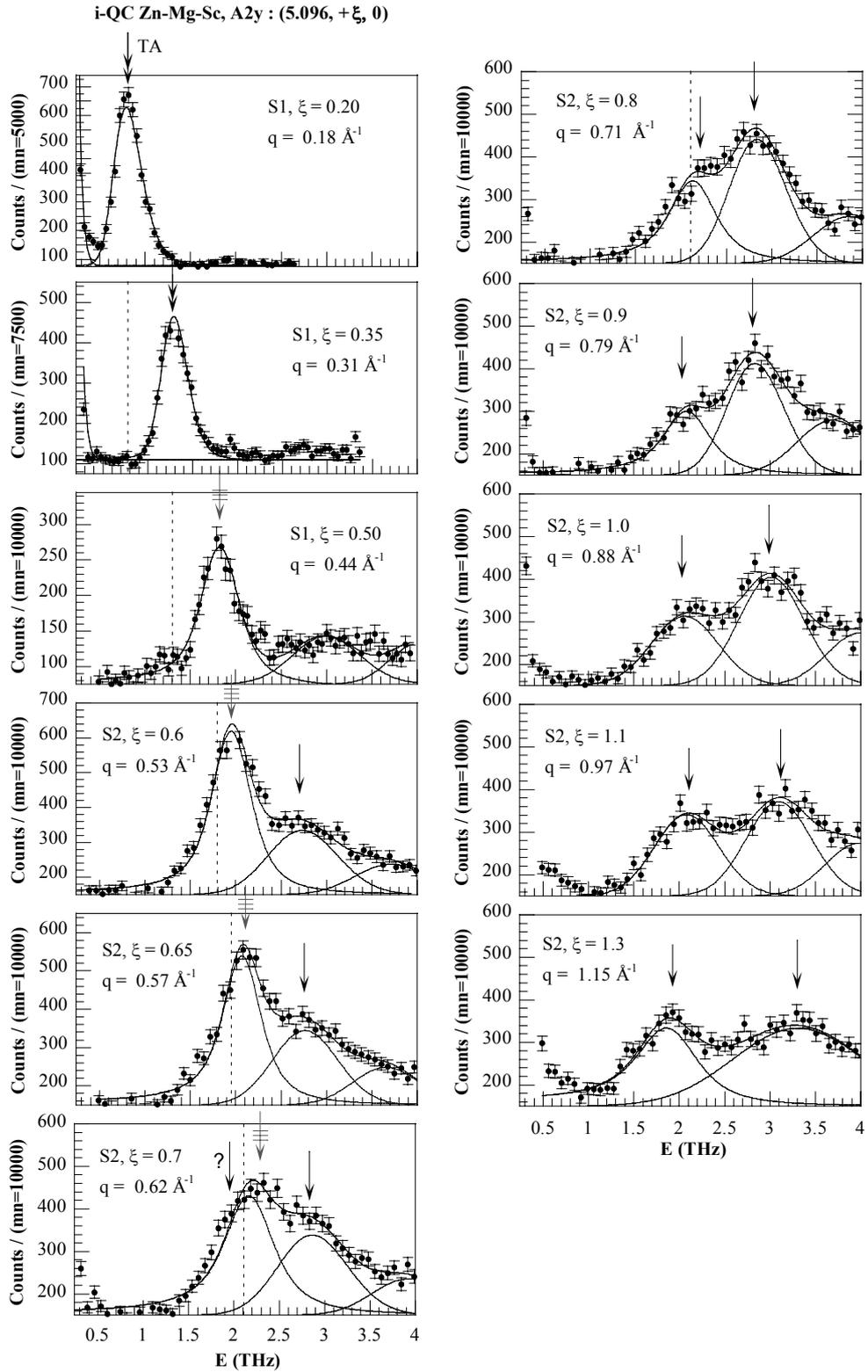
l'existence de 4 bandes d'excitations sans dispersion centrées en moyenne à 8.2, 12.3, 20 et 27 meV. Les demies largeurs à mi-hauteur de ces bandes sont de 1.3, 1.5, 2.0 et 3 meV, respectivement. Il est intéressant de comparer la position de ces bandes, en géométrie transverse, à celle des bandes optiques en géométrie longitudinale. Les mesures INS (**Fig. 3.3.6**) ont mis en évidence 4 bandes optiques centrées à 9, 14.5, 19 et 27 meV. Les mesures IXS ont révélé la présence d'une bande optique de basse énergie supplémentaire centrée à 6 meV. Les excitations optiques de la bande à 12.3 meV observée en géométrie transverse sont éteintes en géométrie longitudinale. Sur la figure **3.3.8**, autour de 12 meV, nous avons une région vide d'excitations. Inversement, les excitations des bandes à 6 et 14.5 meV ne sont pas visibles en géométrie transverse. Sur la figure **3.3.12**, la zone de 14 à 16.5 meV et la zone au-dessous de 7 meV correspondent à des régions vides d'excitations. Il est à noter que les centres des deux premières bandes optiques sur la figure **3.3.12** passent de 9 meV et 11.5 meV entre  $0.60$  et  $0.80 \text{ \AA}^{-1}$  à 7 et 14 meV au-delà de  $1.00 \text{ \AA}^{-1}$  donnant l'impression d'un repoussement de bandes depuis le pseudo-bord de zone PZB2. La bande optique à 8.2 meV prend naissance à l'intersection entre la branche acoustique A2TA et le pseudo-bord de zone défini à  $0.53 \text{ \AA}^{-1}$  (PZB2). La bande optique à 6 meV observée seulement en géométrie longitudinale, **Fig. 3.3.8**, prend naissance, quant à elle, à l'intersection entre la branche acoustique A2TA et le pseudo bord de zone défini à  $0.33 \text{ \AA}^{-1}$  (PZB1).

Nous nous sommes également intéressés à la dispersion des excitations transverses suivant d'autres directions de l'espace réciproque. Les figures **3.3.14**, **3.3.15.a**, et **3.3.16** concernent la réponse dynamique pour un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  le long de la direction de haute symétrie A5  $(-1, \tau, 0)$  depuis le centre de zone 52/84x  $(5.096, 0, 0)$ . Suivant cette direction, la plage en  $q$  étudiée est restreinte aux valeurs de  $q$  inférieures à  $0.60 \text{ \AA}^{-1}$ . Les vecteurs  $\mathbf{q}$  et  $\mathbf{Q}$  ne sont pas parfaitement orthogonaux : les modes acoustiques transverse (A5TA) et longitudinal (A5LA) sont visibles. Les spectres INS sont présentés **Fig. 3.3.14**. Le signal rattaché au mode A5LA est très faible. La réponse spectrale est dominée par la composante spectrale de basse énergie associée au mode A5TA. Sa dispersion est très nette jusqu'à  $0.53 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette composante est intense et peu élargie jusqu'à  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$ . A  $0.53 \text{ \AA}^{-1}$ , son intensité au maximum a considérablement diminué et sa largeur est plus importante.

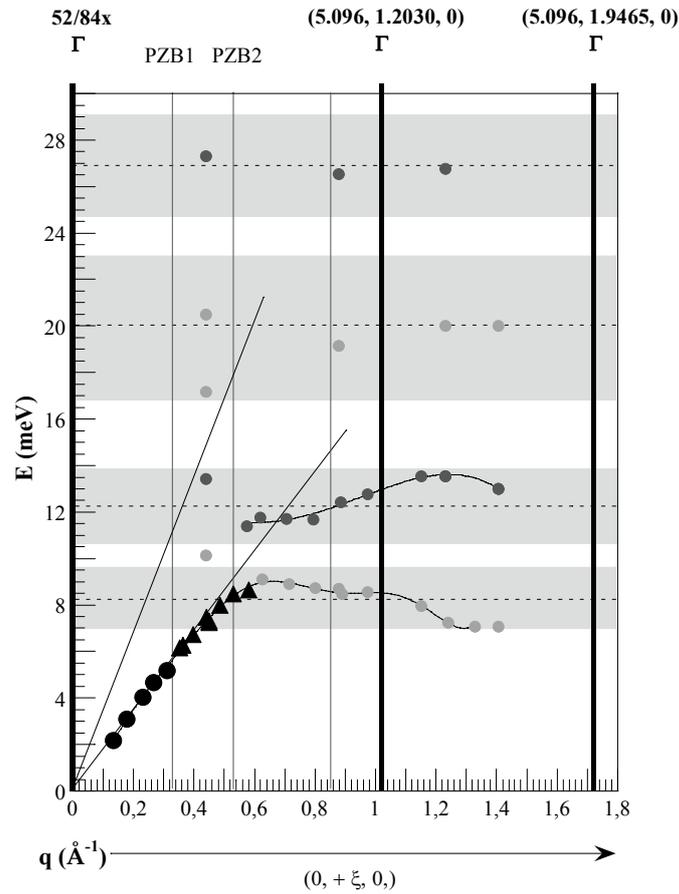
Jusqu'à  $0.25 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ , le mode A5TA est de largeur non mesurable et de norme constante. Nous sommes dans le régime acoustique. La dispersion est linéaire et de pente égale à  $17.35 \text{ meV/\AA}^{-1}$  ( $2635 \text{ m.s}^{-1}$ ). La dispersion du mode A5LA est linéaire et de pente égale à  $32.90 \text{ meV/\AA}^{-1}$  ( $4998 \text{ m.s}^{-1}$ ). Ces valeurs des vitesses du son sont égales aux vitesses du son obtenues suivant la direction A2 soit  $17.60 \text{ meV/\AA}^{-1}$  (A2TA, INS) et  $32.30 \text{ meV/\AA}^{-1}$  (A2LA, IXS). La dispersion des modes acoustiques est isotrope. De  $0.25$  à  $0.53 \text{ \AA}^{-1}$ , la norme et la largeur de la composante acoustique A5TA augmentent. Nous sommes dans le régime transitoire. Les variations de la norme (**Fig. 3.3.16.b**) et de la largeur (**Fig. 3.3.16.a**) sont moins drastiques que suivant la direction A2 (**Fig. 3.3.13**). A la position  $q = 0.53 \text{ \AA}^{-1}$ , la largeur (FWHM) à mi-hauteur de la composante acoustique est ainsi de  $1.4 \text{ meV}$  contre  $1.8 \text{ meV}$  suivant A2. Le libre parcours moyen  $\lambda_{\text{path}}$  est lui de  $16 \pm 1 \text{ \AA}$  contre  $11.5 \text{ \AA}$  suivant A2.

La figure **3.3.15.b** présente les relations de dispersion obtenues suivant la direction  $(-\tau, 1, 0)$  depuis le centre de zone 18/29  $(1.5748, 2.548, 0)$ . La géométrie est transverse,  $\mathbf{q} \perp \mathbf{Q}$ , avec  $\mathbf{Q}$  suivant l'axe A5. La direction  $(-\tau, 1, 0)$  n'est pas une direction de haute symétrie. Pour ce qui est du signal acoustique, nous observons très peu de différences entre les figures **3.3.15.b** et **3.3.12**. Le régime acoustique s'étend jusqu'à la 1<sup>ère</sup> pseudo-zone de Brillouin *i.e.*  $0.33 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ . La dispersion est linéaire de pente  $17.50 \text{ meV/\AA}^{-1}$  comme suivant les directions A5 et A2. Au-delà, s'étend le régime transitoire avec un signal acoustique élargi. Suivant cette direction du vecteur d'onde, les mesures ont été réalisées sur l'échantillon S2 (i-Zn-Mg-Sc). Etant donné la mosaïque de cet échantillon,

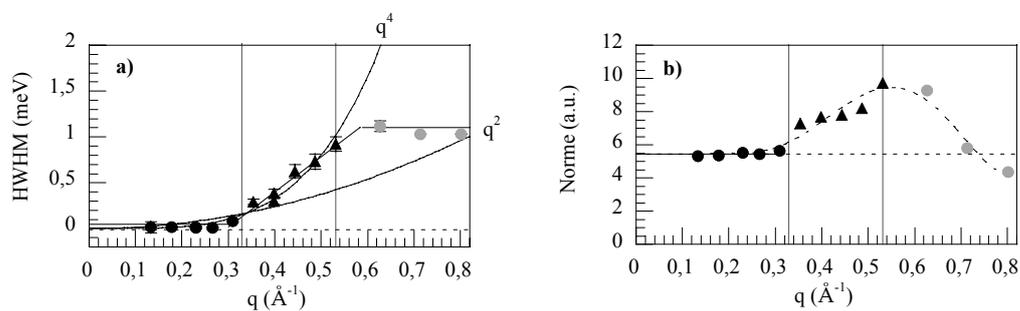
nous n'avons pas pu analyser finement le comportement (largeur, norme) de la composante acoustique. Pour ce qui est du signal optique, les bandes d'excitations sont toujours au nombre de 4 mais elles sont centrées à 7.5, 13.3, 19 et 26 meV soit une différence de plus ou moins 1 meV selon les bandes vis-à-vis de la direction A2. Ces bandes restent larges avec des demies largeurs à mi-hauteur de 2, 2, 2.7 et 1.8 meV, respectivement.



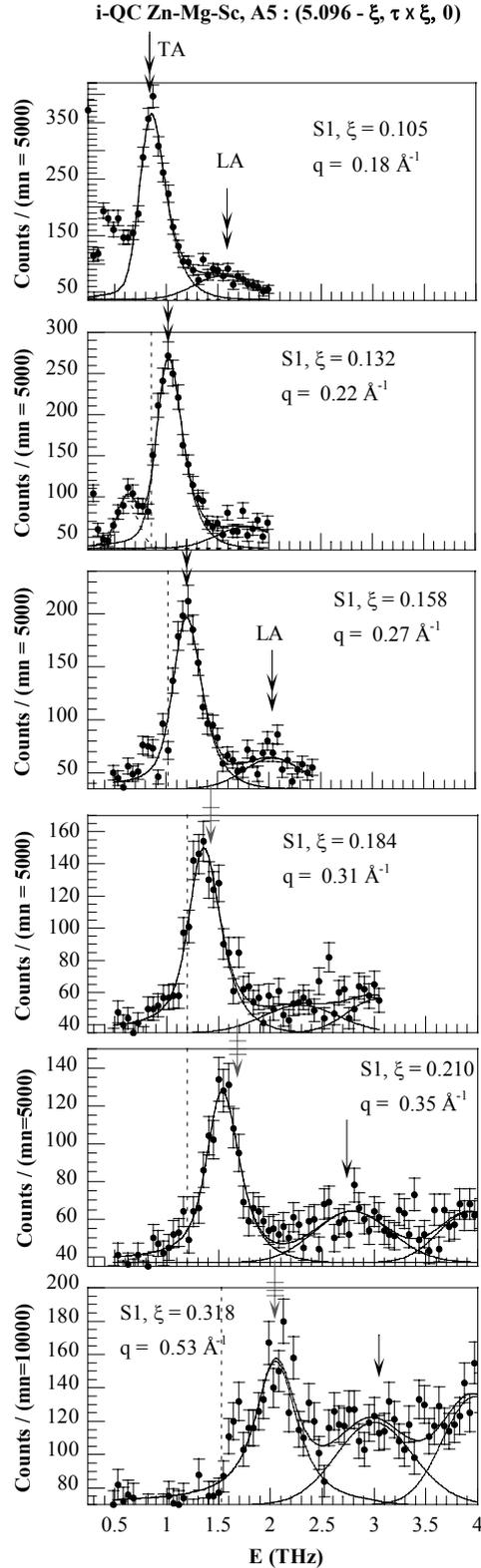
**Fig. 3.3.11.** Séquence de spectres INS mesurés sur l'instrument 1T (LLB) depuis le centre de zone  $\Gamma = 52/84x = (5.096, 0, 0)$  dans la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc en géométrie transverse avec  $q$  colinéaire à l'axe  $2y$   $(0, 1, 0)$ . Jusqu'à  $0.57 \text{ \AA}^{-1}$ , les mesures ont été réalisées sur l'échantillon zms114 (S1). Au-delà, nous avons utilisé l'échantillon zmsTS (S2). Les énergies sont indiquées en THz ( $1 \text{ meV} = 0.241792 \text{ THz}$ ). La dispersion du mode acoustique transverse A2TA (double flèche noire), dont le caractère acoustique est altéré au-delà de  $0.30 \text{ \AA}^{-1}$  (flèche grise barrée), est très nette jusqu'à  $0.57 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour  $q > 0.62 \text{ \AA}^{-1}$ , nous observons deux bandes optiques peu dispersives centrées à  $\sim 9$  et  $\sim 12 \text{ meV}$ .



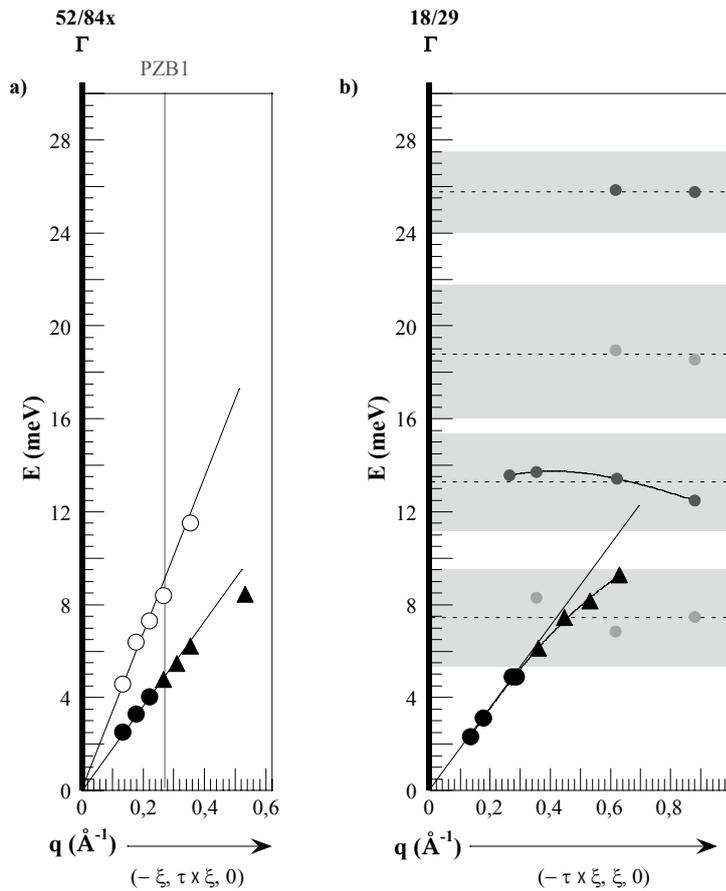
**Fig. 3.3.12.** Courbe de dispersion associée aux excitations transverses dans la phase quasicristalline  $i\text{-Zn-Mg-Sc}$  où le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est colinéaire à un axe  $2y$   $(0, 1, 0)$  et où le centre de zone est le pic de Bragg intense  $52/84x = (5.096, 0, 0)$ . Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre trois-axes 1T (LLB) pour les données entre 0 et 16 meV (voir spectres **Fig. 3.3.11**) et sur l'instrument CRG IN22 (ILL) pour celles entre 12 et 30 meV. Le régime acoustique s'étend jusqu'à  $0.30 \text{ \AA}^{-1}$  : le symbole «  $\bullet$  » est associé au mode transverse acoustique A2TA. Entre  $0.30 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0.60 \text{ \AA}^{-1}$ , il reste une composante spectrale, «  $\blacktriangle$  », dont le caractère est acoustique. Les bandes optiques ( $\bullet$ ,  $\circ$ ) sont au nombre de 4 centrées à 8.2, 12.3, 20 et 27 meV. Les bandes grises ont une largeur égale à la largeur totale à mi-hauteur déterminée pour chacune des bandes. Les barres verticales noires indiquent la position des pics de Bragg. Les barres verticales grises indiquent la position des pseudo-zones de Brillouin autour du centre de zone  $52/84x$ .



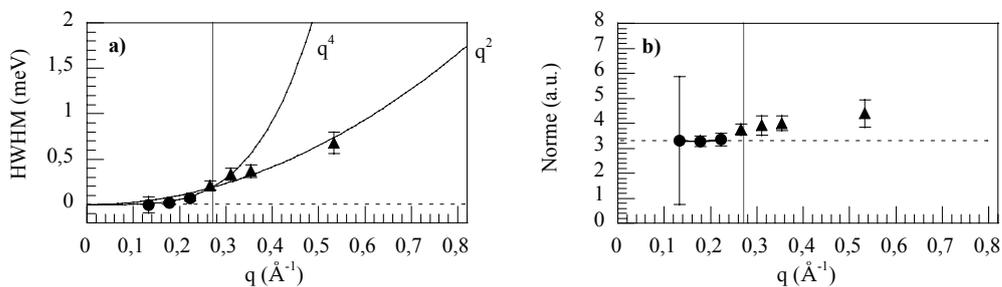
**Fig. 3.3.13.** Evolution de la demie largeur à mi-hauteur (a) et de la norme (b) du mode A2TA («  $\bullet$  »), du signal acoustique pour  $q > 0.30 \text{ \AA}^{-1}$  («  $\blacktriangle$  ») et de la bande optique centrée à 8 meV («  $\circ$  ») dans la phase quasicristalline  $i\text{-Zn-Mg-Sc}$ . La dispersion de ces 3 composantes est donnée **Fig. 3.3.12**.



**Fig. 3.3.14.** Séquence de spectres mesurés en diffusion inélastique des neutrons sur l'instrument 1T (LLB) depuis le centre de zone  $\Gamma = 52/84x = (5.096, 0, 0)$  dans la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc. Le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est suivant la direction d'axe 5  $(-1, \tau, 0)$ . Les mesures ont été réalisées sur l'échantillon zms114 (S1). Les énergies sont indiquées en THz (1 meV = 0.241792 THz). La géométrie n'étant pas purement transverse, nous pouvons suivre la dispersion des modes LA et TA (tracé Fig. 3.3.15.a). A  $0.22 \text{ \AA}^{-1}$ , le pic à la gauche du mode acoustique est une contamination par le pic de Bragg.



**Fig. 3.3.15.** Courbes de dispersion associées aux excitations transverses dans la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc. **(a)** Le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est colinéaire à un axe 5  $(-1, \tau, 0)$ ; le centre de zone est le pic de Bragg fort  $52/84x = (5.096, 0, 0)$ . **(b)** Le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  suit la direction  $(-\tau, 1, 0)$ , direction perpendiculaire à l'axe 5; le centre de zone est la réflexion  $18/29 = (1.5748, 2.548, 0)$ . Le régime acoustique s'étend jusqu'à  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$  en **(a)** et  $0.33 \text{ \AA}^{-1}$  en **(b)**. Le mode acoustique TA est représenté par le symbole « ● ». Pour des valeurs de  $q$  supérieures, nous sommes dans le régime transitoire (« ▲ »). Suivant la direction transverse d'axe 5, 4 bandes optiques sont centrées à 7.5, 13.3, 19 et 26 meV. Les bandes grises ont une épaisseur égale à la largeur totale à mi-hauteur déterminée pour chacune des bandes. Les barres verticales noires indiquent la position des centres de zone. Les barres verticales grises indiquent la position des pseudo-bords de zone. Suivant la direction  $(-\tau, 1, 0)$ , nous ne sommes pas dans une direction de haute symétrie et il n'est pas possible de définir le lieu des points spéciaux intenses.



**Fig. 3.3.16.** Evolution de la demie largeur à mi-hauteur **(a)** et de la norme **(a)** du mode acoustique TA (« ● ») et du signal acoustique dans le régime transitoire (« ▲ ») dans la phase quasicristalline i-Zn-Mg-Sc. Le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est suivant la direction de haute symétrie A5  $(-1, \tau, 0)$  depuis le pic de Bragg  $52/84x$ . La relation de dispersion  $\omega(\mathbf{q})$  de ces composantes est donnée Fig. 3.3.11.a.

Nous présentons maintenant les résultats pour l'approximant 1/1.

### Excitations longitudinales dans l'approximant cubique 1/1 Zn-Sc

Les spectres IXS mesurés dans une géométrie longitudinale pour l'approximant 1/1 Zn-Sc sont présentés sur les figures 3.3.4 et 3.3.5 (panneaux de droite) pour les valeurs positives et négatives du vecteur  $\mathbf{q}$ . Le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  suit la direction (1, 0, 0). Il est défini depuis le centre de zone  $\mathbf{Q} = (10, 0, 0)$ . Pour les faibles valeurs de  $q$ , la réponse spectrale est dominée par la composante spectrale associée au mode longitudinal acoustique A2LA. Cette composante est intense et de largeur limitée par la résolution jusqu'à  $0.23 \text{ \AA}^{-1}$ . Au-delà, nous pouvons observer des différences marquées entre la réponse spectrale mesurée pour  $q < 0$  (**Fig. 3.3.4**) et celle mesurée pour  $q > 0$  (**Fig. 3.3.5**). Pour les valeurs de  $q$  négatives, la dispersion de la composante à caractère acoustique est visible jusqu'à  $0.36 \text{ \AA}^{-1}$  *i.e.*  $E \sim 9 \text{ meV}$ . A  $q = 0.36 \text{ \AA}^{-1}$ , cette composante s'élargit brusquement et devient beaucoup moins intense. A  $0.41$  et  $0.50 \text{ \AA}^{-1}$ , la réponse spectrale est une distribution de plusieurs composantes d'intensités voisines, peu dispersives, larges, centrées en moyenne autour de 10, 15 et 20 meV, difficiles à séparer les unes des autres. Pour les valeurs de  $q$  positives, la dispersion de la composante à caractère acoustique est difficile à suivre. Dès  $q = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ , il apparaît, à basse énergie, en plus de la composante spectrale associée au mode LA une 2<sup>ème</sup> composante, intense, centrée à 6.5 meV. Cette composante spectrale sans dispersion domine la réponse en intensité de  $0.37$  à  $0.56 \text{ \AA}^{-1}$ . Une 3<sup>ème</sup> composante centrée à 16 meV très piquée est également visible dès  $q = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ . De  $0.37$  à  $0.56 \text{ \AA}^{-1}$ , les spectres IXS successifs se différencient par la seule distribution de l'intensité entre les deux bandes d'excitations optiques à 6.5 meV et 15 meV. En particulier, à  $0.50$  et  $0.56 \text{ \AA}^{-1}$ , un signal structuré s'installe à 12 meV.

La courbe de dispersion obtenue à partir de ces spectres est présentée **Fig. 3.3.17**. La réponse dynamique pour les excitations longitudinales dans l'approximant Zn-Sc se décompose en un régime acoustique, un régime transitoire et un régime optique comme dans le quasicristal :

- Le régime acoustique est caractérisé par l'existence d'un mode acoustique bien défini de largeur négligeable et de norme constante. Comme précédemment dans le quasicristal, nous avons associé à ce mode le symbole « ● » de couleur noire. Le mode acoustique A2LA disperse linéairement avec  $q$  depuis les deux centres de zone (10, 0, 0) et (12, 0, 0). Cette dispersion est indiquée sur la courbe de dispersion (**Fig. 3.3.17**) par le tracé de droites prenant origine aux centres de zone. La vitesse du son longitudinale déterminée est de  $32.0 \pm 1.5 \text{ meV / \AA}^{-1}$ . Le régime acoustique prend fin pour un vecteur d'onde critique  $q$  de  $0.20 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ .
- Pour des valeurs de  $q$  supérieures à  $0.20 \text{ \AA}^{-1}$ , la norme du mode acoustique cesse d'être constante (**Fig. 3.3.18.b**) ; sa largeur devient non négligeable (**Fig. 3.3.18.a**) et sa dispersion cesse d'être linéaire. Il est préférable de différencier ce signal par le symbole « ▲ » de couleur noire. Dans ce régime transitoire, le comportement du signal acoustique diffère selon que  $q$  est négatif ou positif.

Pour les valeurs négatives de  $q$ , la dispersion est notable jusqu'à  $0.41 \text{ \AA}^{-1}$  sur les spectres IXS de la figure 3.3.4. Si la dispersion est importante jusqu'à  $0.23 \text{ \AA}^{-1}$ , elle se ralentit fortement entre  $0.28$  et  $0.41 \text{ \AA}^{-1}$ . A  $0.41 \text{ \AA}^{-1}$ , la position en énergie de la composante spectrale à caractère acoustique atteint un maximum à 10.5 meV. Ceci se traduit sur la courbe de dispersion, **Fig. 3.3.17**, par une courbure de la « branche acoustique ». Pour  $q = 0.50 \text{ \AA}^{-1}$ , le signal acoustique, **Fig. 3.3.4**, n'est plus visible. Il reste une distribution de composantes spectrales d'intensités au maximum voisines, larges, difficiles à séparer les unes des autres. Entre  $0.23$  et  $0.41 \text{ \AA}^{-1}$ , la largeur et la norme du signal acoustique, reportées **Figs. 3.3.18**, augmentent considérablement. En particulier, la largeur intrinsèque augmente en obéissant à une loi de puissance en  $q^\beta$  avec  $\beta = 3.1 \pm 0.4$  ; à  $q = 0.41 \text{ \AA}^{-1}$ , elle atteint une valeur maximum égale à 5 meV (FWHM). La norme augmente elle aussi

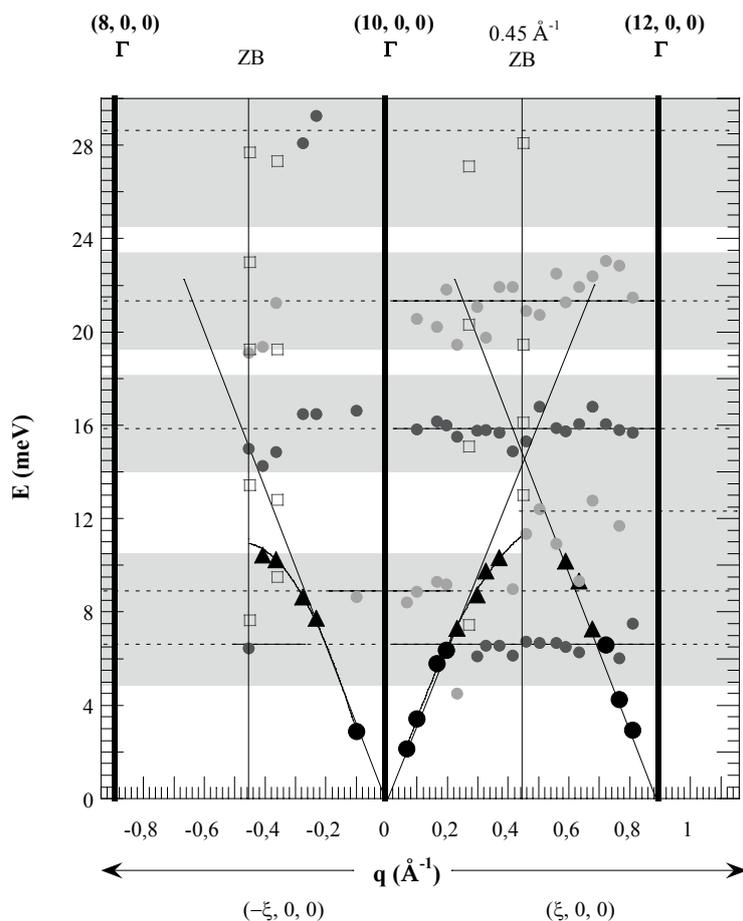
très rapidement; à  $q = 0.28 \text{ \AA}^{-1}$ , elle a déjà atteint sa valeur maximum, valeur 3 fois plus élevée que celle déterminée pour le mode A2LA pur ( $q < 0.20 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Pour les valeurs positives de  $q$ , dès  $q = 0.37 \text{ \AA}^{-1}$ , la réponse spectrale est dominée par deux composantes spectrales intenses, peu dispersives, larges, centrées à 6.5 et 16 meV (**Fig. 3.3.5**). Ces deux composantes sont associées à des bandes d'excitations optiques sur la courbe de dispersion, **Fig. 3.3.17**. Entre 0.30 et 0.50  $\text{\AA}^{-1}$ , les spectres IXS successifs se différencient par la seule distribution de l'intensité du signal entre ces deux bandes optiques. Il est toujours possible de suivre la dispersion de la composante à caractère acoustique jusqu'à 0.43  $\text{\AA}^{-1}$  mais son intensité au maximum est très faible. Les composantes étant très proches les unes des autres, il est difficile de les lisser convenablement ; il en résulte une forte incertitude sur la position en énergie et sur la largeur du signal acoustique. Celui-ci est centré à 11 meV à 0.37  $\text{\AA}^{-1}$  et à 12 meV à 0.43  $\text{\AA}^{-1}$ . La dispersion cesse d'être linéaire dès 0.23  $\text{\AA}^{-1}$  et la branche acoustique longitudinale se courbe à l'approche du bord de zone (**Fig. 3.3.17**). Entre 0.30 et 0.37  $\text{\AA}^{-1}$ , la largeur de la composante à caractère acoustique augmente abruptement ( $q^\beta$  avec  $\beta = 4.8 \pm 1.0$ ) comme illustré **Fig. 3.3.18.a**. Sa norme reste proche de celle déterminée pour le mode A2LA pur (**Fig. 3.3.18.b**).

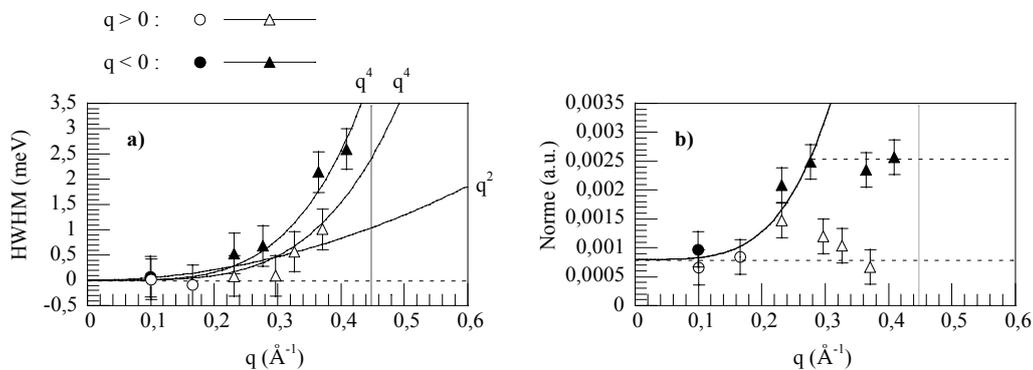
Le régime transitoire s'étend de 0.20  $\text{\AA}^{-1}$  jusqu'au bord de zone à 0.45  $\text{\AA}^{-1}$ . Dans le cas  $q < 0$ , le libre parcours moyen devient comparable à la longueur d'onde du mode de vibration considéré pour  $q \sim 0.27 \text{ \AA}^{-1}$  (pente locale de 22 meV/ $\text{\AA}^{-1}$ ). Dans le cas  $q > 0$ , cela a lieu pour  $q \sim 0.37 \text{ \AA}^{-1}$  (pente locale de 18.6 meV/ $\text{\AA}^{-1}$ ). Les distances mises en jeu sont de 23  $\text{\AA}$  et 16.5  $\text{\AA}$  respectivement.

- Le régime optique est caractérisé par l'existence de 5 bandes d'excitations optiques centrées à  $6.6 \pm 0.1$ ,  $8.9 \pm 0.4$ ,  $15.8 \pm 0.6$ ,  $21.2 \pm 1.2$  et 28.7 meV. Ces bandes sont peu dispersives et larges. Les demies largeurs à mi-hauteur sont de  $1.3 \pm 0.3$ ,  $1.1 \pm 0.8$ ,  $2.2 \pm 0.9$ ,  $2.2 \pm 0.8$  et 3.5 meV. Il est à noter la présence d'un signal optique très structuré à 12 meV pour les valeurs de  $q$  positives à 0.50 et 0.56  $\text{\AA}^{-1}$  sur les spectres IXS de la figure **3.3.5**. Ce signal résulte en une bande optique supplémentaire sur la courbe de dispersion.

Nous avons aussi obtenu pour les excitations longitudinales des données en diffusion inélastique des neutrons (INS) pour quelques valeurs particulières du vecteur  $\mathbf{q}$ . Les spectres INS sont présentés **Fig. 3.3.7**. Les positions des composantes spectrales lissées sont reportées sur la courbe de dispersion (**Fig. 3.3.17**) avec le symbole «  $\square$  ». Aux mêmes valeurs du vecteur  $\mathbf{q}$ , la répartition en intensité des différentes composantes spectrales diffère d'une technique à l'autre. Dans le cas  $q$  positif, seule la partie haute énergie des spectres INS est exploitable. Pour les transferts d'énergie supérieurs à 10 meV, les bandes optiques sont plus nombreuses et mieux séparées sur les spectres INS mesurés à  $q = 0.27 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 0.45 \text{ \AA}^{-1}$  (**Fig. 3.3.7**, panneaux de droite), que sur les spectres IXS mesurés aux positions  $q = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = 0.43 \text{ \AA}^{-1}$ , (**Fig. 3.3.5**, panneaux de droite). Pour  $q$  négatif, à  $q \sim 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q \sim 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ , les spectres IXS et INS diffèrent considérablement. Alors qu'une composante spectrale intense à caractère « acoustique », dispersive et large, domine la réponse en intensité en diffusion inélastique des rayons X (**Fig. 3.3.4**, panneaux de droite), nous observons, en diffusion inélastique des neutrons (**Fig. 3.3.7**, panneaux de gauche), quatre à cinq composantes spectrales distinctes à caractère « optique » de dispersion faible. Ces différences entre données IXS et INS résultent sur la courbe de dispersion, **Fig. 3.3.17**, en un désaccord notable entre les positions en énergie déterminées pour les bandes optiques avec ces deux techniques. Ces désaccords allant jusqu'à 2 meV de décalage restent à expliquer.



**Fig. 3.3.17.** Courbe de dispersion pour les excitations longitudinales mesurées en diffusion inélastique des rayons X (●, ▲, ●, ●) et des neutrons (□) dans l'approximant 1/1 Zn-Sc près du centre de zone  $\Gamma = (10, 0, 0)$  pour un vecteur  $\mathbf{q}$  le long de l'axe 2x. Le régime acoustique s'étend jusqu'à  $0.20 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ . Le symbole « ● » est associé au mode longitudinal acoustique A2LA et le symbole « ▲ » au signal acoustique dans le régime transitoire. Les bandes optiques sont au nombre de 5 centrées autour de 6.5, 9, 16, 21 et 28.5 meV. Une composante supplémentaire centrée à 12 meV est visible pour les valeurs positives de  $q$ . Les bandes grises ont une épaisseur égale à la largeur totale à mi-hauteur déterminée pour chacune des bandes. Les barres verticales noires indiquent la position des pics de Bragg forts. Les barres verticales grises indiquent la position des bords de zone de Brillouin suivant l'axe 2.



**Fig. 3.3.18.** Evolution de la demie largeur à mi-hauteur (a) et de la norme (b) du mode acoustique longitudinal A2LA (●, ○) et de la composante spectrale acoustique pour  $q > 0.20 \text{ \AA}^{-1}$  (▲, △) dans la phase cristalline Zn-Sc pour  $q > 0$  et  $q < 0$ .

## Excitations transverses dans l'approximant 1/1 Zn-Sc

Les spectres INS mesurés dans une géométrie transverse depuis le centre de zone (10, 0, 0) dans l'approximant 1/1 Zn-Sc sont présentés **Fig. 3.3.19**. Le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est suivant la direction de haute symétrie A2y (0, 1, 0). Seule la partie du spectre qui concerne les transferts d'énergie positifs est présentée. Aux grandes longueurs d'onde, la composante spectrale associée au mode A2TA domine la réponse en intensité. Elle est intense et de largeur limitée par la résolution. A  $q = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$ , une deuxième composante spectrale, à caractère optique, centrée à 7 meV est également visible. A  $0.45 \text{ \AA}^{-1}$ , les deux composantes spectrales, optique et acoustique, se confondent en une seule composante spectrale, intense et large, centrée à 7.8 meV. De  $0.18$  à  $0.32 \text{ \AA}^{-1}$ , le mode A2TA est bien défini (double flèche noire). Au-delà, il perd de son caractère acoustique (flèche grise barrée). La dispersion du signal est importante de  $0.18$  à  $0.45 \text{ \AA}^{-1}$ ; elle se ralentit fortement de  $0.54$  à  $0.63 \text{ \AA}^{-1}$ . A  $0.59 \text{ \AA}^{-1}$ , la composante à caractère optique centrée à 7 meV est à nouveau visible ainsi qu'une composante spectrale, large, peu dispersive centrée à 12.4 meV. Le signal acoustique domine la réponse en intensité jusqu'à  $0.59 \text{ \AA}^{-1}$  mais son intensité au maximum ne cesse de diminuer. A  $0.63 \text{ \AA}^{-1}$ , la bande à 12.4 meV et la composante à caractère acoustique ont même intensité au maximum. De  $0.73$  à  $0.91 \text{ \AA}^{-1}$ , il reste deux composantes spectrales très larges, peu dispersives, centrées autour de 8 et 12 meV associées à des bandes d'excitations optiques.

La dispersion des excitations transverses suivant la direction A2y est présentée **Fig. 3.3.20.a**. Les évolutions en  $q$  de la demie largeur à mi-hauteur (HWHM) et de la norme sont présentées **Figs. 3.3.21**.

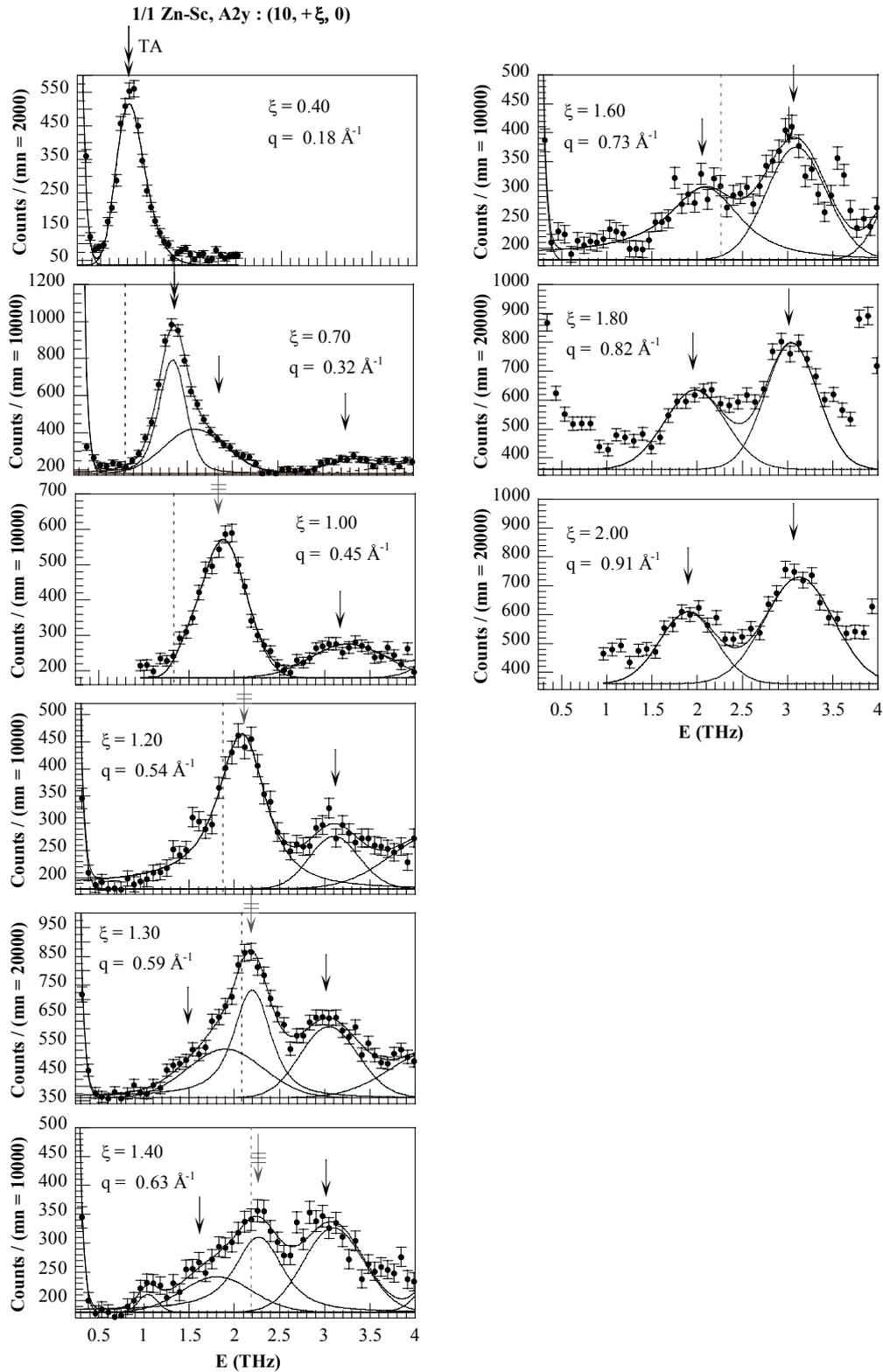
- Le régime acoustique s'étend jusqu'à  $0.34 \pm 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ . La réponse spectrale est dominée par une composante intense de norme constante (**Fig. 3.3.21.b**) et de largeur non mesurable (**Fig. 3.3.21.a**) après déconvolution par la résolution expérimentale. Cette composante spectrale peut-être associée au mode acoustique transverse pur A2TA. La dispersion du mode est linéaire jusqu'à  $0.27 \text{ \AA}^{-1}$  et de pente  $17.5 \pm 0.2 \text{ meV/ \AA}^{-1}$  ( $2560 \text{ m.s}^{-1}$ ).
- Pour des valeurs de  $q$  supérieures ou égales à  $0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , le caractère acoustique de cette composante spectrale est altéré. Sa norme augmente (**Fig. 3.3.21.b**). Elle est maximale en bord de zone avec une valeur deux fois supérieure à celle du mode A2TA pur. La largeur augmente avec  $q$ . Il est possible de rendre compte de cet élargissement par une loi de puissance  $q^\beta$  avec  $\beta = 2.8 \pm 0.3$  (**Fig. 3.3.21.a**). A  $0.46 \text{ \AA}^{-1}$ , la largeur intrinsèque atteint sa valeur maximale égale à 1.8 meV (FWHM). Au-delà de  $0.46 \text{ \AA}^{-1}$ , la largeur du signal reste constante alors que sa norme continue d'évoluer. Jusqu'à  $0.63 \text{ \AA}^{-1}$ , la dispersion est importante. Nous n'observons pas de courbure de la branche acoustique transverse à l'approche du bord de zone comme c'est le cas pour la branche acoustique longitudinale (**Fig. 3.3.17**). Le régime transitoire prend fin à  $0.63 \text{ \AA}^{-1}$  avec l'arrêt brutal de la dispersion. Ce régime se caractérise par l'interaction entre le signal acoustique et une bande d'excitations optiques centrée à 7.4 meV. Jusqu'à  $0.60 \pm 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ , le libre parcours moyen,  $\lambda_{\text{path}}$ , reste supérieur à la longueur d'onde. A  $0.60 \pm 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ , nous sommes à la limite du régime propagatif avec  $\lambda \cong \lambda_{\text{path}} \cong 10.5 \text{ \AA}$  (pente locale  $10.7 \text{ meV/ \AA}^{-1}$ ).
- Le régime optique se caractérise par l'existence de plusieurs bandes optiques, peu dispersives, larges, centrées à  $7.4 \pm 0.7$ ,  $13 \pm 0.3$ ,  $18.9 \pm 0.7$  et  $27.6 \pm 0.2 \text{ meV}$  de largeurs à mi-hauteur 3.5, 3.9 et 2.9 meV (FWHM). Il est intéressant de comparer la position de ces bandes (**Fig. 3.3.20.a**) avec la position des bandes optiques déterminée en géométrie longitudinale (**Fig. 3.3.17**). Les mesures IXS ont permis de mettre en évidence 5 bandes d'excitations optiques centrées à 6.5, 9, 16, 21 et 28.5 meV. Les données INS révèlent au-dessus de 10 meV la présence de 4 bandes centrées à 13, 15.6, 19.5 et 27.5 meV. La bande optique centrée à 16 meV en géométrie longitudinale n'est pas visible en géométrie transverse. La bande optique à 9 meV en géométrie longitudinale est éteinte en géométrie transverse. Il est à noter que la bande optique centrée à 7.4 meV prend naissance à

l'intersection entre la branche acoustique transverse et le bord de zone à  $0.45 \text{ \AA}^{-1}$ , scénario déjà observé pour les premières bandes optiques dans le quasicristal.

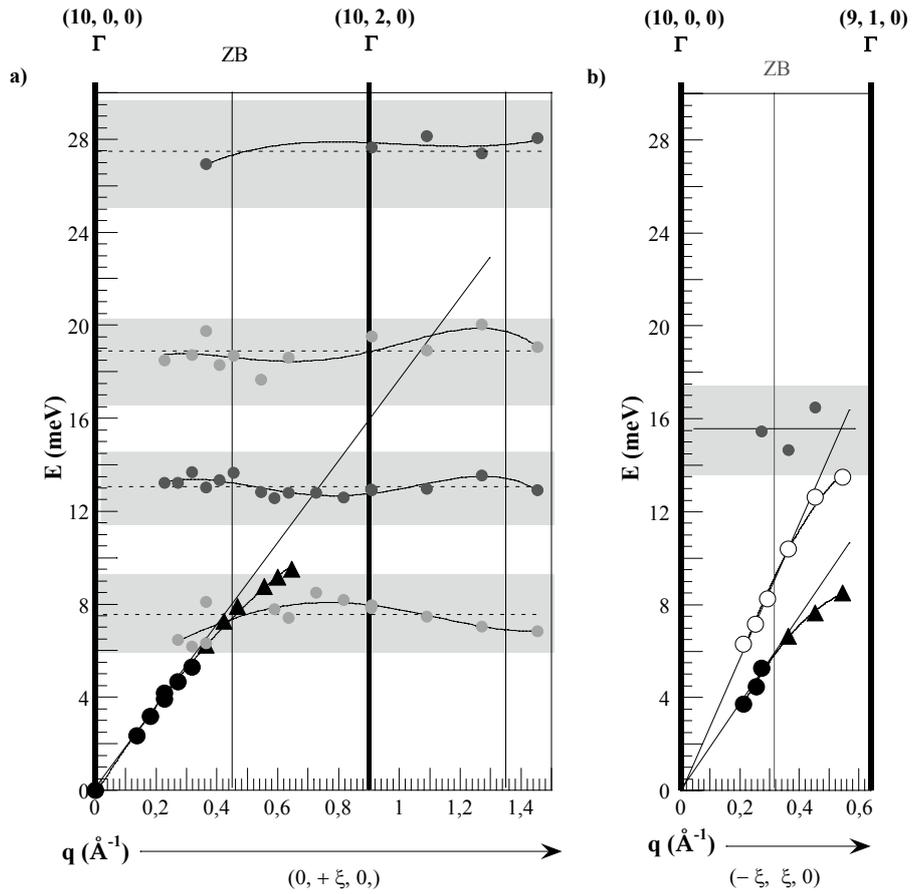
Entre  $0.63$  et  $0.73 \text{ \AA}^{-1}$ , nous observons sur les spectres INS, **Fig. 3.3.19**, comme un transfert d'intensité entre le signal acoustique situé à  $2.3 \text{ THz}$  et la bande optique à  $3 \text{ THz}$  ( $13 \text{ meV}$ ). Ce transfert est observé aux mêmes valeurs de  $q$  dans le quasicristal, **Fig. 3.3.11**. Entre  $0.73$  et  $0.91 \text{ \AA}^{-1}$ , la bande optique à  $13 \text{ meV}$  domine la réponse en intensité.

Nous nous sommes également intéressés à la réponse dynamique suivant la direction  $(-1, 1, 0)$ . Les mesures ont été réalisées pour un vecteur de propagation  $\mathbf{q}$  défini depuis le centre de zone  $(10, 0, 0)$ . La géométrie est mixte ( $45^\circ$ ); nous pouvons ainsi suivre la dispersion des composantes acoustiques longitudinale et transverse. La courbe de dispersion est présentée **Fig. 3.3.20.b**. La branche acoustique transverse est linéaire jusqu'au bord de zone à  $0.32 \text{ \AA}^{-1}$  et de pente  $18.1 \pm 0.2 \text{ meV/ \AA}^{-1}$  ( $2750 \pm 30 \text{ m.s}^{-1}$ ). La branche acoustique longitudinale est linéaire jusqu'à  $0.36 \text{ \AA}^{-1}$  et de pente  $28.7 \pm 0.2 \text{ meV/ \AA}^{-1}$  ( $4360 \pm 30 \text{ m.s}^{-1}$ ). Ces vitesses du son déterminées suivant la direction  $(-1, 1, 0)$  diffèrent de celles obtenues suivant la direction  $(0, 1, 0)$  soit  $17.5 \pm 0.2 \text{ meV/ \AA}^{-1}$  ( $2660 \pm 30 \text{ m.s}^{-1}$ ) et  $32.3 \pm 1.5 \text{ meV/ \AA}^{-1}$  ( $4910 \pm 230 \text{ m.s}^{-1}$ ). L'approximant Zn-Sc est de symétrie cubique; nous nous attendons donc à des différences dans la dispersion des modes acoustiques suivant des directions de  $\mathbf{q}$  différentes. En particulier, alors que 3 constantes élastiques, ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ), sont requises pour rendre compte des propriétés élastiques du solide cristallin de symétrie cubique, il en faut seulement deux dans le cas du solide cristallin isotrope. L'anisotropie est quantifiée par le facteur  $A = 2 C_{44} / (C_{11} - C_{12})$ . Dans le cas isotrope,  $A = 1$ . Les vitesses du son déterminées ici dans l'approximant 1/1 Zn-Sc donnent  $A = 1.085 \pm 0.025$ <sup>31</sup>. Cette anisotropie est de loin l'anisotropie la plus forte mise en évidence dans un approximant cristallin à ce jour. L'anisotropie déterminée par spectroscopie ultrasons résonnante dans l'approximant cubique Al-Li-Cu est de seulement  $A = 1.0105 \pm 0.0014$  (**Spoor 1985** [156]). Suivant la direction  $(1, 1, 0)$ , le régime acoustique associé à l'existence d'un mode acoustique transverse de largeur négligeable et de norme constante s'étend jusqu'au bord de zone *i.e.* jusqu'à  $q = 0.32 \text{ \AA}^{-1}$ . La 1<sup>ère</sup> bande optique visible est centrée à  $16 \text{ meV}$  (**Fig. 3.3.20.b**). Cette bande est inexistante dans le cas  $\mathbf{q} // (1, 0, 0)$  sur la figure **3.3.20.a** mais elle est observée en géométrie longitudinale **Fig. 3.3.17**. La bande à  $7.4 \text{ meV}$  dans le cas  $\mathbf{q} // (1, 0, 0)$ , **Fig. 3.3.20.b**, est inversement éteinte pour  $\mathbf{q} // (-1, 1, 0)$ , **Fig. 3.3.20.a**.

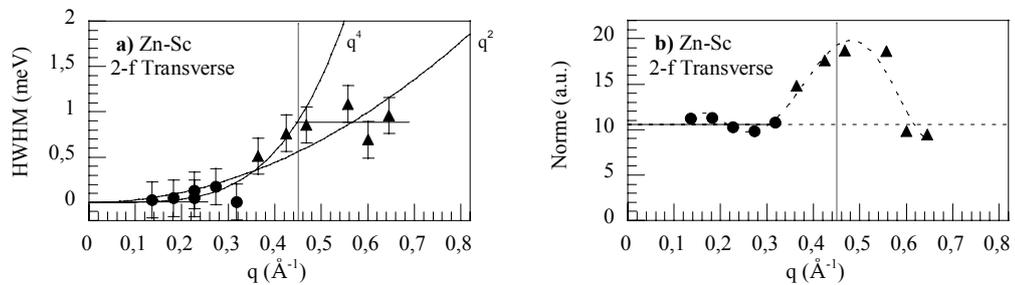
<sup>31</sup> Dans un cristal de symétrie cubique, nous avons, entre les vitesses du son et les constantes élastiques, les relations suivantes :  $v_{TA, \mathbf{q} // (1, 0, 0)} = \sqrt{C_{44} / \rho}$ ,  $v_{TA, \mathbf{q} // (1, 1, 0)} = \sqrt{C_{44} / (\rho \times A)}$ ,  $v_{LA, \mathbf{q} // (1, 0, 0)} = \sqrt{C_{11} / \rho}$  et  $v_{LA, \mathbf{q} // (1, 1, 0)} = \sqrt{(C_{11} + C_{44} \times (A - 1)/A) / \rho}$  où  $\rho$  est la densité massique.



**Fig. 3.3.19.** Séquence de spectres mesurés en diffusion inélastique des neutrons sur l'instrument 1T (LLB) depuis le centre de zone  $\Gamma = (10, 0, 0)$  dans la phase cristalline Zn-Sc en géométrie transverse avec  $\mathbf{q}$  colinéaire à l'axe A2y (0, 1, 0). Les énergies, axe des abscisses, sont indiquées en THz (1 meV = 0.241792 THz). Jusqu'à  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$ , la composante spectrale la plus intense peut-être associée au mode acoustique A2TA (double flèche noire). De  $0.35$  à  $0.63 \text{ \AA}^{-1}$ , le caractère acoustique de ce mode est altéré (flèche grise barrée). Il est possible de suivre la dispersion du signal acoustique jusqu'à  $0.63 \text{ \AA}^{-1}$ . Au-delà, il reste deux composantes spectrales intenses, larges, peu dispersives, centrées autour de 8 et 12 meV. Une même séquence de spectres est présentée **Fig. 3.3.11** pour le quasicristal i-Zn-Mg-Sc.



**Fig. 3.3.20. (a)** Courbe de dispersion associée aux excitations transverses dans la phase cristalline Zn-Sc. Le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est suivant l'axe 2y (0, 1, 0) et défini depuis le centre de zone (10, 0, 0). Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre trois-axes 1T (LLB) pour les données entre 0 et 16 meV (voir spectres **Figs. 3.3.19**) et sur l'instrument CRG IN22 (ILL) pour celles entre 16 et 30 meV. Le régime acoustique s'étend jusqu'à  $0.34 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  : le symbole «●» est associé au mode transverse acoustique. Jusqu'à là, la dispersion du mode TA est linéaire de pente  $17.5 \text{ meV/ \AA}^{-1}$ . Pour des valeurs de  $q$  supérieures à  $0.34 \text{ \AA}^{-1}$ , il reste une composante spectrale, «▲», dont le caractère acoustique est altéré. Les bandes optiques, (●, ○), sont au nombre de 4 centrées à 7.4, 13.0, 19 et 27.6 meV. Les bandes grises ont une largeur égale à la largeur totale à mi-hauteur déterminée pour chacune des bandes. Les barres verticales noires indiquent la position des pics de Bragg suivant la direction (0, 1, 0) depuis la réflexion (0, 10, 0). Les barres verticales grises indiquent la position de la 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin suivant l'axe 2y **(b)** Courbe de dispersion associée aux excitations transverses où le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est suivant l'axe (-1, 1, 0) et défini depuis le centre de zone (10, 0, 0). La géométrie est mixte. Il est possible de suivre la dispersion des deux modes acoustiques LA, «○», et TA, «●». La dispersion des modes LA et TA est linéaire jusqu'à  $0.32$  et  $0.36 \text{ \AA}^{-1}$ , respectivement, de pentes  $18.1 \text{ meV/ \AA}^{-1}$  et  $28.7 \text{ meV/ \AA}^{-1}$ .



**Fig. 3.3.21.** Evolution de la demie largeur à mi-hauteur **(a)** et de la norme **(b)** du mode A2TA («●»), de la composante spectrale à caractère acoustique pour  $q > 0.34 \text{ \AA}^{-1}$  («▲») dans la phase cristalline Zn-Sc pour  $\mathbf{q}$  suivant la direction A2y. La dispersion de ces 3 composantes est donnée **Fig. 3.3.20**.

**Constantes élastiques :** Dans le quasicristal  $i\text{-Zn}_{85}\text{Mg}_5\text{Sc}_{15}$  et dans le cristal cubique  $\text{Zn}_6\text{Sc}$ , l'étude de la dispersion des modes acoustiques suivant des directions de propagation particulières nous a permis d'extraire les vitesses du son longitudinale et transverse. Aux grandes longueurs d'onde, la dispersion des modes,  $\omega(\mathbf{q})$ , est linéaire de pente  $\partial\omega/\partial q$  égale à la vitesse de groupe des excitations. Pour  $\mathbf{q}$  suivant la direction d'axe 2, dans l'approximant  $1/1$ , nous obtenons, à température ambiante,  $v_{\text{TA}} = 2660 \pm 30 \text{ m. s}^{-1}$  et  $v_{\text{LA}} = 4910 \pm 230 \text{ m. s}^{-1}$ . Dans le quasicristal, suivant cette même direction,  $v_{\text{TA}} = 2670 \pm 30 \text{ m. s}^{-1}$  et  $v_{\text{LA}} = 4910 \pm 150 \text{ m. s}^{-1}$ . Le quasicristal et l'approximant ont des vitesses du son égales ce qui traduit à l'échelle atomique des constantes de force identiques dans ces structures. Ces vitesses du son diffèrent peu de celles obtenues dans le quasicristal  $i\text{-Zn}_{60}\text{Mg}_{30}\text{Y}_{10}$  où  $v_{\text{TA}} = 3100 \text{ m. s}^{-1}$  et  $v_{\text{LA}} = 4800 \text{ m. s}^{-1}$  (**Shibata 2002a** [147], **2002b** [148]).

**Régimes acoustique et transitoire :** En géométrie transverse, suivant la direction de haute symétrie  $A2y$ , nous observons peu de différences entre les courbes de dispersion dans le quasicristal, **Fig. 3.3.12**, et dans l'approximant  $1/1$ , **Fig. 3.3.20.a**. La dispersion  $\omega(\mathbf{q})$  associée au signal acoustique évolue identiquement dans ces deux phases jusqu'à  $0.60 \text{ \AA}^{-1}$ . Dans le quasicristal, à  $0.62 \text{ \AA}^{-1}$ , il y a comme une continuité de la dispersion entre la branche acoustique et une bande optique sans dispersion centrée à  $8.3 \text{ meV}$ . Dans l'approximant, à  $0.62 \text{ \AA}^{-1}$ , il y a arrêt brutal de la branche acoustique. Le signal acoustique et la première bande optique centrée à  $7.4 \text{ meV}$  restent séparables. Le régime acoustique s'étend jusqu'à  $0.33 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\sim 5 \text{ meV}$ ) dans les deux phases. Le régime transitoire s'étend jusqu'à  $0.60 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\sim 9 \text{ meV}$ ). Le régime transitoire se caractérise, dans les deux phases, par un élargissement rapide ( $q^\beta$ ,  $\beta > 2$ ) du signal acoustique. Cet élargissement est plus rapide dans le quasicristal ( $\beta = 3.5 \pm 0.3$ ) que dans le cristal ( $\beta = 2.8 \pm 0.3$ ). Les positions  $q \sim 0.33 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q \sim 0.56 \text{ \AA}^{-1}$  coïncident avec les bords des 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> pseudo-zones de Brillouin dans le quasicristal alors qu'elles ne correspondent à aucune position particulière dans le cristal. Le libre parcours moyen à la limite du régime propagatif est de  $\lambda_{\text{path}} \sim \lambda \cong 11 \text{ \AA}$  dans les deux phases. Pour cette valeur du vecteur d'onde,  $q \sim 0.56 \text{ \AA}^{-1}$ , la norme et la largeur intrinsèque du signal acoustique sont maximum. Dans les deux phases, entre  $0.60$  et  $0.70 \text{ \AA}^{-1}$ , il se produit comme un transfert d'intensité entre le signal acoustique et une bande optique à  $12 \text{ meV}$  (**Figs. 3.311** et **3.3.19**).

En géométrie longitudinale, suivant la direction de haute symétrie  $A2y$ , les différences sont plus marquées. Sur les courbes de dispersion, **Fig. 3.3.8** dans le quasicristal et **Fig. 3.3.17** dans l'approximant, la distribution périodique / quasipériodique des centres de zone et des pseudo-bords de zone reflète d'une part la différence de l'ordre à longue portée dans ces deux phases. D'autre part, la dispersion du signal diffère dans les deux phases. Dans l'approximant, les branches acoustiques émanant des différents centres de zone se courbent à l'approche du bord de zone ( $q \sim 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ ) où elles atteignent un extremum autour de  $11 \text{ meV}$ . Dans le quasicristal, ce comportement n'est pas observé. Pour les valeurs positives de  $q$ , la dispersion du signal acoustique cesse vers  $9 \text{ meV}$  au niveau du 1<sup>er</sup> pseudo-bord de zone ( $q \sim 0.36 \text{ \AA}^{-1}$ ). Pour les valeurs négatives de  $q$ , elle cesse vers  $16 \text{ meV}$  au niveau du 2<sup>ème</sup> pseudo-bord de zone ( $q \sim 0.56 \text{ \AA}^{-1}$ ). Le régime acoustique s'étend jusqu'à  $0.20 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  ( $ZB / 2$ ) dans le cristal alors que jusqu'à  $0.33 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\sim \text{PZB1}$ ) dans le quasicristal. Le régime transitoire s'étend jusqu'à  $0.45 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  ( $ZB$ ) dans le cristal alors que jusqu'à  $0.58 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\sim \text{PZB2}$ ) dans le quasicristal. Dans le régime transitoire, il se produit, dans les deux phases, un élargissement rapide du signal acoustique longitudinal du type  $q^\beta$  avec  $\beta = 4.0 \pm 0.7$  dans le quasicristal ( $q < 0$ ) et  $\beta = 4.8 \pm 1.0$  en moyenne dans l'approximant. Le libre parcours moyen à la limite du régime propagatif est comparable dans les deux phases avec  $\lambda_{\text{path}} \sim \lambda$

$\cong 17 \pm 1.3 \text{ \AA}$  dans le quasicristal ( $q \sim 0.36 \pm 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ ) et  $\lambda_{\text{path}} \sim \lambda \cong 20 \pm 3.0 \text{ \AA}$  dans l'approximant ( $q \sim 0.32 \pm 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ ).

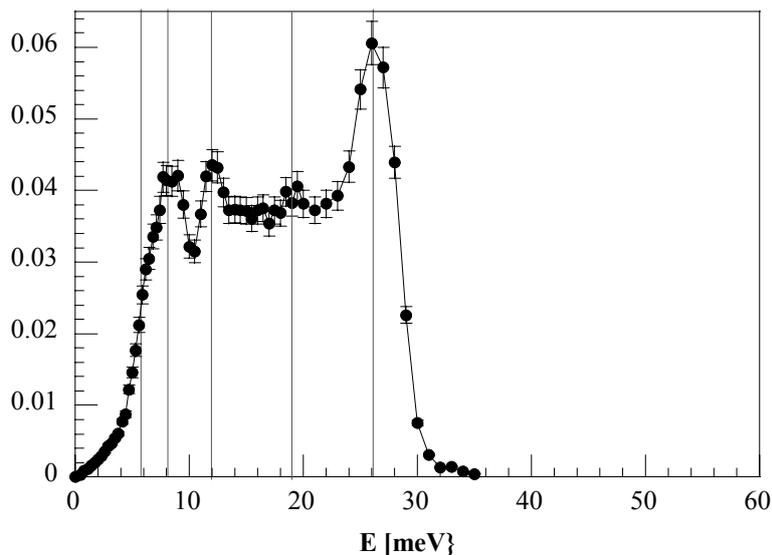
**Régime optique :** Les bandes optiques sont des bandes d'excitations optiques, peu dispersives ( $\partial\omega/\partial q \sim 0$ ) et larges (HWHM  $> 1 \text{ meV}$ ). Les positions et les demies largeurs à mi-hauteur de ces bandes sont reportées dans le tableau **Tab. 3.3.22**. Le nombre de bandes optiques est identique dans les deux phases. Nous observons des décalages fins dans la position centrée en énergie de ces bandes entre l'approximant et le quasicristal. Néanmoins, ces décalages n'excèdent pas les  $1.5 \text{ meV}$ . La première bande optique est ainsi centrée à  $5.9 \text{ meV}$  dans le quasicristal alors qu'à  $6.6 \text{ meV}$  dans le cristal. Les quatrième et cinquième bandes optiques sont centrées à  $14.8$  et  $19.9 \text{ meV}$  dans le quasicristal alors qu'à  $15.8$  et  $18.9 \text{ meV}$  dans l'approximant. En raison de ces décalages, les bandes optiques apparaissent mieux séparées (et plus structurées) sur les spectres dans l'approximant que dans le quasicristal. Dans le quasicristal, les positions centrées des premières bandes optiques coïncident avec l'intersection entre les branches acoustiques et les pseudo- bords de zone comme reporté dans le tableau **3.3.22**. Les bandes optiques à  $8.9$  et  $14.8 \text{ meV}$  prennent ainsi naissance aux intersections entre la branche acoustique longitudinale et les pseudo - bords de zone à  $0.33 \text{ \AA}^{-1}$  (PZB1) et  $0.53 \text{ \AA}^{-1}$  (PZB2). Les largeurs des bandes optiques sont comparables deux à deux dans la phase approximante et dans la phase quasicristalline.

Des extinctions de bandes se produisent identiquement dans les deux phases. La bande optique centrée à  $\sim 13 \text{ meV}$  visible en géométrie transverse est éteinte en géométrie longitudinale. Les bandes optiques centrées à  $\sim 6$  et  $\sim 15 \text{ meV}$  visibles en géométrie longitudinale sont éteintes en géométrie transverse. Des effets de facteurs de structure dynamique se retrouvent d'une phase à l'autre. Ainsi, en géométrie transverse, suivant la direction d'axe 2, la bande optique à  $12 \text{ meV}$  est intense des  $0.60 \text{ \AA}^{-1}$  dans les deux phases. En géométrie longitudinale, pour les valeurs positives de  $q$ , les bandes à  $6 \text{ meV}$  et à  $15 \text{ meV}$  sont intenses des  $0.40 \text{ \AA}^{-1}$  (**Fig. 3.3.5**). Ces deux bandes sont difficiles à discerner aux valeurs négatives de  $q$  (**Fig. 3.3.6**).

Enfin, il est intéressant de comparer ces résultats avec la densité d'états vibrationnels généralisée (GVDOS) mesurée dans l'approximant cubique Zn-Sc (**Shibata 2006b** [198]). Celle-ci, présentée **Fig. 3.3.23**, est formée d'une bande principale centrée à  $17 \text{ meV}$ . La fréquence de coupure est à  $30 \text{ meV}$ . Trois sous bandes sont visibles piquées à  $8.5 \text{ meV}$ ,  $12.2 \text{ meV}$  et  $26 \text{ meV}$  de largeurs  $3.5 \text{ meV}$ . Un pseudo - gap centré à  $10.6 \text{ meV}$  sépare les deux premières sous bandes. Une structure fine est également observée. A  $6.2 \text{ meV}$ , la première sous bande présente un épaulement. A  $19.3 \text{ meV}$ , il y a une sur-intensité. Les positions des singularités dans la GVDOS coïncident avec les positions en énergie déterminées pour les bandes optiques dans l'approximant Zn-Sc.

	i-Zn-Mg-Sc, A2LA (Fig. 3.3.8)	1/1 Zn-Sc, A2LA (Fig. 3.3.17)	i-Zn-Mg-Sc, A2TA (Fig. 3.3.12)	1/1 Zn-Sc, A2TA (Fig. 3.3.20.a)
<b>Bande Optique 1</b>	$\omega_0 = 5.9 \pm 0.6$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.3$ meV (TA & PZB1)(?)	$\omega_0 = 6.6 \pm 0.6$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.3$ meV		
<b>Bande Optique 2</b>	$\omega_0 = 8.9 \pm 0.7$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.8$ meV (LA & PZB1)	$\omega_0 = 8.9 \pm 0.4$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.1$ meV	$\omega_0 = 8.3 \pm 0.7$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.3$ meV (TA & PZB2)	$\omega_0 = 7.4 \pm 0.7$ $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.7$ meV (TA & ZB)
<b>Bande Optique 3</b>		$\omega_0 = 11.2 \pm 1.2$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.8$ meV $\sim$ (LA & ZB)	$\omega_0 = 12.3 \pm 0.9$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.5$ meV	$\omega_0 = 13.0 \pm 0.3$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.9$ meV
<b>Bande Optique 4</b>	$\omega_0 = 14.8 \pm 0.6$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 2.0$ meV (LA & PZB2)	$\omega_0 = 15.8 \pm 0.6$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 2.2$ meV		
<b>Bande Optique 5</b>	$\omega_0 = 19.9 \pm 1.1$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.9$ meV	$\omega_0 = 20.3 \pm 1.5$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 2.2$ meV	$\omega_0 = 19.9 \pm 0.3$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 2$ meV	$\omega_0 = 18.9 \pm 1.1$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.5$ meV
<b>Bande Optique 6</b>	$\omega_0 = 27.2 \pm 1.4$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 2.2$ meV	$\omega_0 = 28.7 \pm 0.7$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 3.3$ meV	$\omega_0 = 26.9 \pm 0.4$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 3.0$ meV	$\omega_0 = 27.6 \pm 0.2$ meV $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 3.3$ meV

**Tab. 3.3.22** : Positions ( $\omega_0$ ) et largeurs ( $\Gamma_{\text{HWHM}}$ ) des bandes optiques déterminées en géométries longitudinale et transverse dans l'approximant 1/1 Zn-Sc et dans le quasicristal i-Zn-Mg-Sc. Nous avons indiqué les correspondances, lorsqu'elles existent, entre la position des bandes et le croisement des branches acoustiques avec les principaux bords de zone.



**Fig. 3.3.23.** Densité d'états de phonons mesurée à 295 K sur le spectromètre LAM-D (source de spallation KENS, Japon) dans l'approximant 1/1 Zn-Sc par K. Shibata (Shibata 2006b [198]).

### 3.4. Dynamique de réseau dans le quasicristal i-Cd<sub>5,7</sub>Yb et son approximant 1/1 Cd<sub>6</sub>Yb (Francoual 2004 [199])

#### Mesures en diffusion inélastique des rayons X ; configuration expérimentale

Nous avons utilisé la diffusion inélastique des rayons X (IXS) pour étudier la réponse dynamique dans la phase icosaédrique i-Cd-Yb et dans l'approximant 1/1 cubique Cd<sub>6</sub>Yb. Il n'est pas possible ici d'opérer en diffusion inélastique des neutrons car, aux neutrons, le cadmium est un élément pour lequel le phénomène d'absorption l'emporte sur le processus de diffusion cohérente. Le rapport entre section efficace d'absorption du cadmium et section efficace de diffusion cohérente est de  $(\sigma_{\text{abs}} / \sigma_{\text{coh}}) \sim 1000$ . Les mesures IXS ont été réalisées sur la ligne BL35xu à SPring-8. La configuration expérimentale est la même que celle décrite dans la section 3.3 dans le cas de l'étude IXS de la dynamique de réseau dans les phases i-Zn-Mg-Sc et Zn-Sc. L'énergie incidente, sélectionnée au moyen d'un monochromateur Si (11,11,11), est de 21.75 keV. La résolution en énergie  $\Delta E$  mesurée sur plexiglas est de  $1.45 \pm 0.10$  meV (FWHM) pour l'analyseur 1, de  $1.70 \pm 0.10$  meV pour les analyseurs 2 et 3 et de  $1.90 \pm 0.10$  meV pour l'analyseur 4. La résolution spatiale transverse  $\Delta Q_{\perp}$  est de  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  (FWHM).

L'échantillon i-Cd-Yb (AR-2-184-1a,  $a_{6D} = 8.047 \text{ \AA}$ ) est extrait d'un lingot de composition nominale Cd<sub>84</sub>Yb<sub>16</sub> élaboré avec la technique de croissance Bridgmann par T. A. Lograsso et A. R. Ross (Ames Laboratory, USA). Il est de forme parallélépipédique, de taille  $5 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$  et orienté avec un axe 2 orthogonal à la face de taille  $5 \times 2 \text{ mm}^2$ . Des balayages systématiques le long des axes de haute symétrie ont confirmé le caractère quasicristallin de cet échantillon. L'échantillon 1/1 Cd<sub>6</sub>Yb ( $a_{6D} = 15.54 \text{ \AA}$ ) est lui de taille micrométrique ( $\sim 40 \times 40 \times 100 \text{ \mu m}^3$ ). C'est un fragment extrait d'un lingot élaboré par A. P. Tsai et H. Takakura (NIMS, Tsukuba, Japon).

A 21.75 keV, la profondeur de pénétration des RX est de  $53 \text{ \mu m}$  (Cd<sub>5,7</sub>Yb,  $\rho = 8.83 \text{ g/cm}^3$ ). En géométrie de réflexion, l'empreinte du faisceau à la surface de l'échantillon est de  $1000 \times 100 \text{ \mu m}^2$ . Pour l'échantillon i-Cd-Yb, celui-ci étant « de grande taille », nous avons opéré en géométrie de réflexion sur la face 2 polie. Le volume d'échantillon éclairé est limité par la taille du faisceau et par la profondeur de pénétration des rayons X soit un volume de  $5.3 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ . Pour l'échantillon 1/1 Cd-Yb, sa « petite taille » permet de travailler en transmission. L'échantillon est entièrement illuminé soit un volume diffractant de  $1.6 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ . Pour ce dernier échantillon, la principale difficulté rencontrée lors des mesures a été de maintenir le faisceau centré sur l'échantillon.

Dans ces deux phases, nous avons étudié la réponse dynamique associée aux excitations longitudinales et transverses. Dans le quasicristal, le centre de zone choisi est la réflexion 52/84y (0, 5.096, 0) ( $Q = 3.98 \text{ \AA}^{-1}$ ) et, pour l'approximant 1/1, la réflexion équivalente (0, 10, 0) ( $Q = 4.04 \text{ \AA}^{-1}$ ). La zone sélectionnée dans le quasicristal i-Cd-Yb présente un seul grain de largeur à mi-hauteur  $\Delta\theta \sim 0.015^\circ$ . L'approximant 1/1 Cd-Yb présente deux grains, séparés de  $0.3^\circ$ , de largeurs à mi-hauteur  $0.04$  et  $0.08^\circ$ , d'intensités au maximum dans un rapport 2 pour 1. L'intensité intégrée (voir section 2.3.4) mesurée dans le quasicristal pour la réflexion 52/84y est deux fois plus grande que celle mesurée dans l'approximant pour la réflexion (0, 10, 0). Pour les excitations longitudinales ( $\mathbf{q} // \mathbf{Q}$ ), le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est pris le long de la direction de haute symétrie A2y (0, 1, 0). Pour les excitations transverses,  $\mathbf{q}$  est suivant les directions de haute symétrie A2z (0, 0, 1), A5 (0, -1,  $\tau$ ) et A3 ( $\tau^2$ , 1, 0) dans la phase quasicristalline et suivant les directions A2y, A2x et A5 dans la phase approximante. Suivant les directions A5 et A3, la géométrie est mixte.

Nous présentons, **Figs. 3.4.3, 3.4.4, 3.4.7 et 3.4.8**,<sup>32</sup> les spectres IXS mesurés pour une même configuration ( $\mathbf{q}, \mathbf{Q}$ ) dans le quasicristal (à gauche) et dans l'approximant (à droite). Dans le

<sup>32</sup> Nous avons utilisé le programme mfit sous matlab pour traiter les données IXS. Dans le temps de la rédaction, nous avons néanmoins pu avoir accès au programme Fit28 mis au point à l'ESRF. Ce programme permet de lisser les spectres

quasicristal, l'intensité du pic élastique est toujours plus importante que dans l'approximant. Cette observation est vraie aussi pour les phases *i*-Zn-Mg-Sc et 1/1 Zn-Sc (**Figs. 3.3.4** et **3.3.5**). Nous voyons deux raisons à cette différence. D'une part, dans le quasicristal, il y a, près des pics de Bragg, un signal de diffusion diffuse additionnel dû aux modes de phason de grandes longueurs d'onde. Ce signal, absent dans la phase approximante (voir section 2.3.5), participe à la réponse élastique dans le quasicristal. D'autre part, le nombre de pics de Bragg est plus important dans le quasicristal que dans la phase approximante. Il arrive ainsi plus fréquemment dans le quasicristal que le point de la mesure se retrouve à proximité d'un pic de Bragg (pic de Bragg dans ou hors du plan de diffusion) ce qui peut alors accroître considérablement l'intensité du pic élastique.

Sur la figure **3.4.1**, nous présentons les spectres IXS mesurés en géométrie longitudinale pour  $q \sim 0.30 \text{ \AA}^{-1}$  dans la phase Cadmium pur et pour les deux phases *i*-Cd-Yb et 1/1 Cd-Yb. Dans la phase Cd pur, l'intensité du pic élastique est non mesurable (**Fig. 3.4.1.a**) ; la réponse spectrale est seule associée aux composantes représentatives des phonons acoustiques. Cette répartition des intensités entre signal élastique et signal inélastique reflète la très bonne qualité de l'échantillon de cadmium utilisé (qualité structurale, qualité de surface, ...). Dans les trois phases, à  $q = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ , de part et d'autre de la ligne élastique, la composante spectrale la plus intense est associée au signal acoustique longitudinal (LA). Le signal acoustique dispersif est lissé au moyen d'une fonction d'oscillateur harmonique amorti (DHO) convoluée par la résolution expérimentale. Dans la phase Cd, la composante à basse énergie, à 2.5 meV, correspond au mode transverse acoustique (TA). Elle est lissée au moyen d'une fonction DHO, également. Dans cette phase, les deux fonctions modèle utilisées reproduisent parfaitement le signal mesuré entre - 10 meV et 25 meV. Dans les phases intermétalliques Cd-Yb et *i*-Cd-Yb, ce n'est pas le cas. Deux autres composantes spectrales sont visibles à haute énergie centrées à 9 et 17 meV. Ces « bosses » d'intensité, larges et peu intenses, correspondent à des bandes d'excitations optiques. Il est plus facile de les mettre en évidence avec un axe des ordonnées en échelle logarithme (panneaux de droite). Ces composantes sont lissées par deux fonctions gaussiennes convoluées par la résolution instrumentale.

La figure **3.4.1** permet par ailleurs de mesurer l'effet d'une résolution instrumentale lorentzienne sur l'allure du spectre IXS. Que ce soit pour la fonction modèle gaussienne (section 3.2.1., **Fig. 3.2.2**) ou pour la fonction modèle DHO (section 3.2.1., **Fig. 3.2.1**), la forme de raie de ces fonctions, après convolution par la résolution, reste inchangée autour de la position centrée *i.e.* piquée pour le DHO et arrondie pour la gaussienne. Par contre, les pieds de ces deux fonctions sont modifiés. Ils sont « lorentziens » *i.e.* très étendus en énergie.

### Facteurs de structure statiques et Pseudo-zones de Brillouin

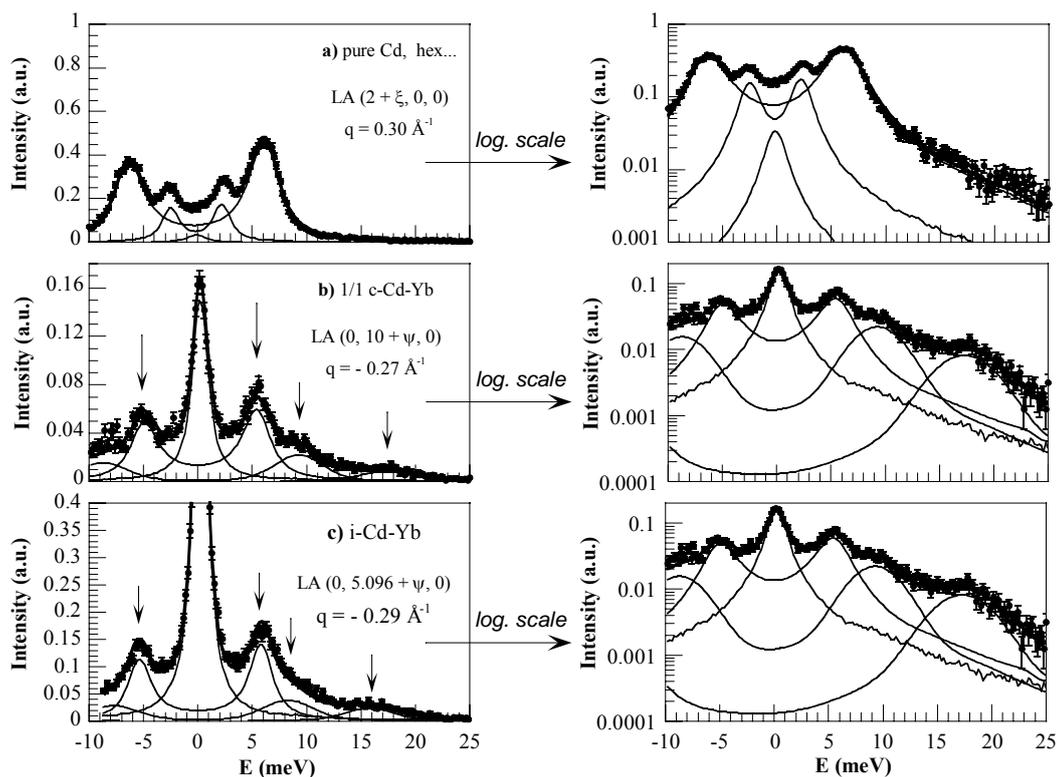
La répartition des intensités est similaire dans les phases quasicristallines *i*-Cd<sub>5,7</sub>Yb et *i*-Zn<sub>80</sub>Mg<sub>5</sub>Sc<sub>15</sub> avec, en particulier, une même distribution spatiale des taches fortes comme illustré **Figs. 3.4.2.a** et **3.4.2.b**. Ces deux phases sont iso-structurales (même symétrie et mêmes clusters fondamentaux) ce qui justifie de cette similarité de leurs facteurs de structure statiques. Les rapports des pouvoirs diffusants des espèces chimiques mises en présence dans ces structures ne sont néanmoins pas identiques ce qui amène à des différences. Nous avons :  $(c_{Zn} \times Z_{Zn}^2)/(c_{Sc} \times Z_{Sc}^2) \sim 10.3$  alors que  $(c_{Cd} \times Z_{Cd}^2)/(c_{Yb} \times Z_{Yb}^2) \sim 2.7$ .

Les diagrammes de diffraction des phases approximantes Zn-Sc et Cd-Yb ressemblent fortement aux diagrammes de diffraction de leurs phases quasicristallines parentes, à l'apériodicité près, comme discuté en début de section **3.3**. La répartition dans l'espace réciproque des réflexions intenses étant similaire dans les phases *i*-Zn-Mg-Sc (1/1 Zn-Sc) et *i*-Cd-Yb (1/1 Cd-Yb), le lieu des

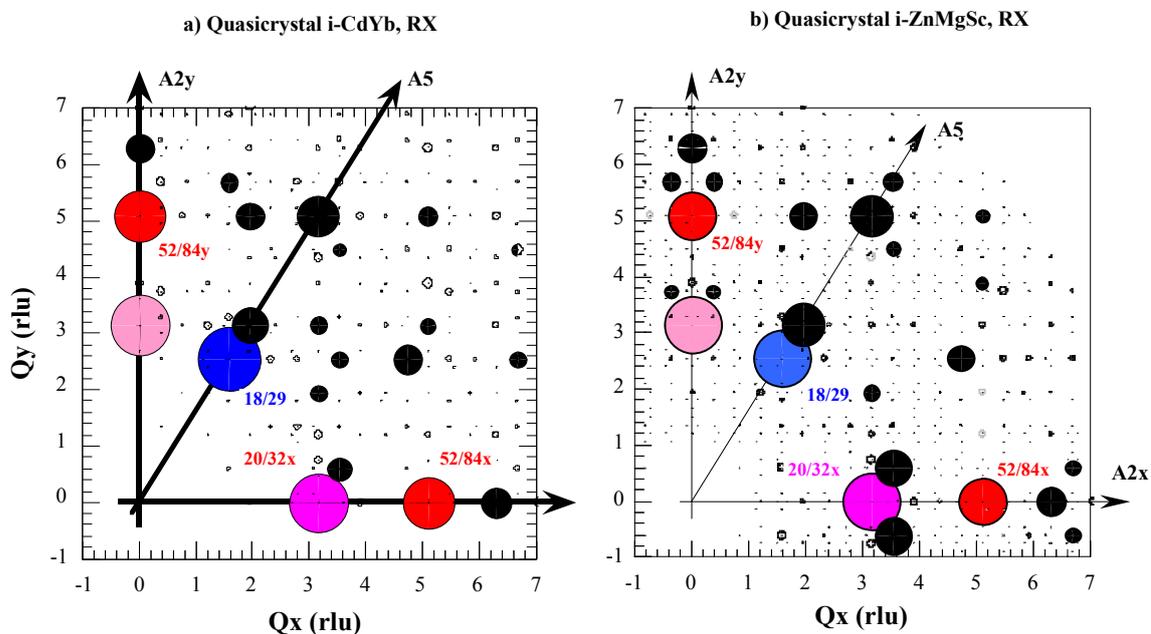
---

IXS en tenant compte de la vraie résolution expérimentale. Nous nous sommes servis de ce programme pour représenter graphiquement les spectres IXS lissés des figures **3.4.1**, **3.4.3**, **3.4.4**, **3.4.7** et **3.4.8**.

pseudo-zones (zones) de Brillouin est le même dans ces phases. La figure 3.3.2, dessinée en unités du réseau réciproque, se transporte donc, telles que, au cas des phases i-Cd-Yb et 1/1 Cd-Yb.



**Fig. 3.4.1.** Spectres IXS pour la phase hexagonale Cd en (a), la phase cubique 1/1-Cd-Yb en (b) et la phase icososaédrique i-Cd-Yb en (c). Le vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est colinéaire au vecteur  $\mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$ , celui-ci pointant les centres de zone (2, 0, 0), (0, 10, 0) et (0, 5.096, 0) respectivement. L'axe des ordonnées est en échelle linéaire (à gauche) et en échelle logarithme (à droite).

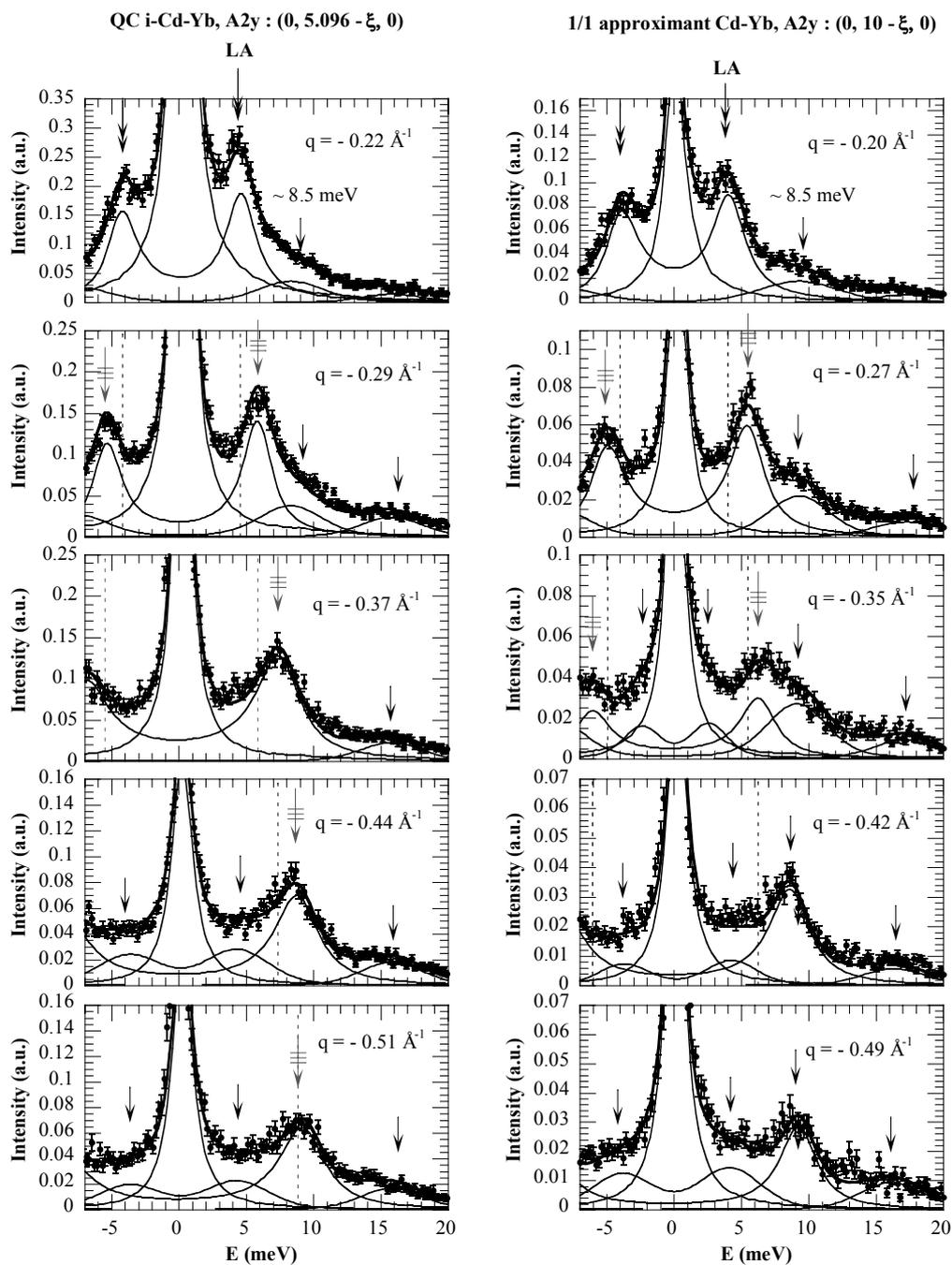


**Fig. 3.4.2.** Facteurs de structure mesurés en diffraction des Rayons X dans le plan défini par les directions A2x (1, 0, 0) et A2y (0, 1, 0) dans les phases quasicristallines i-Cd-Yb (a) et i-Zn-Mg-Sc (b). Source : M. de Boissieu, H. Takakura

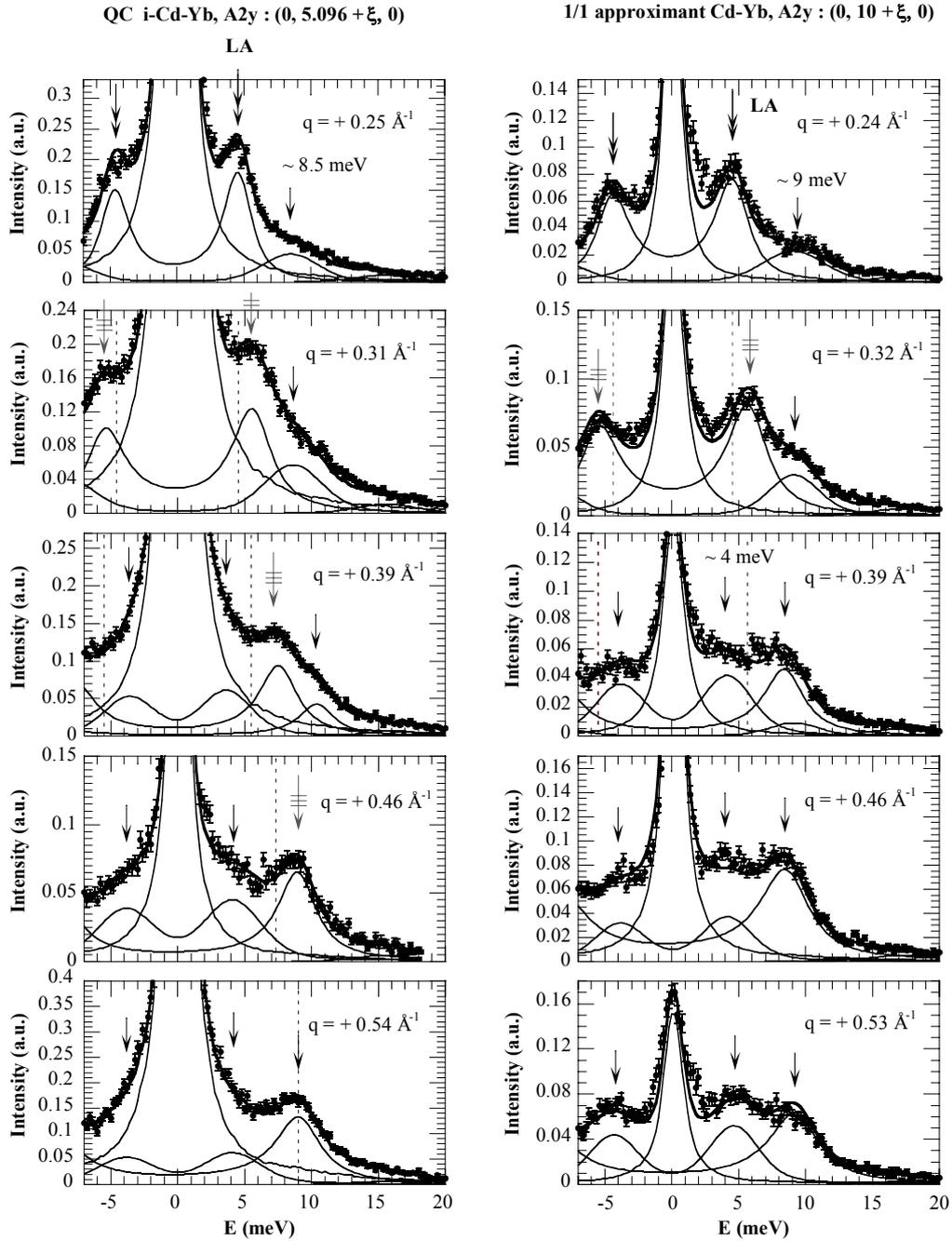
Les spectres IXS mesurés en géométrie longitudinale sont présentés dans le quasicristal i-Cd-Yb sur les figures 3.4.3 et 3.4.4 (panneaux de gauche) pour un vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  suivant  $(0, 5.096 + \xi, 0)$  et  $(0, 5.096 - \xi, 0)$ , respectivement. De part et d'autre du pic élastique, aux grandes longueurs d'onde ( $q < 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ ), nous observons une composante spectrale intense, dispersive, de largeur limitée par la résolution associée au mode pur acoustique A2LA (double flèche noire). Deux autres composantes, d'intensités moindres, sont visibles à 8.5 et 16 meV. Ces composantes, larges, peu dispersives, correspondent à des bandes d'excitations optiques. Pour  $q$  négatif, **Fig. 3.4.3**, pour des valeurs de  $q$  supérieures à  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$ , la composante acoustique se mélange avec la bande d'excitations optiques centrée à 8.5 meV. La composante spectrale résultante, de forme lorentzienne, est élargie (flèche grise barrée). La dispersion de cette composante reste importante jusqu'à  $0.51 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour  $q$  positif, **Fig. 3.4.4**, l'intensité très importante du pic élastique rend difficile l'extraction des données. A  $q = + 0.39 \text{ \AA}^{-1}$ , le signal acoustique et la bande optique à 9 meV sont difficiles à séparer l'un de l'autre. A  $q = + 0.46 \text{ \AA}^{-1}$ , deux composantes sont visibles: une composante intense, très structurée, de forme gaussienne, centrée à 9 meV et une composante à basse énergie centrée vers 4 meV. Ce signal à basse énergie est aussi présent à  $0.39 \text{ \AA}^{-1}$  et à  $0.54 \text{ \AA}^{-1}$  mais sous la forme d'un excès d'intensité de part et d'autre de la ligne élastique.

La courbe de dispersion associée aux excitations longitudinales dans le quasicristal i-Cd-Yb est présentée **Fig. 3.4.5**. Comme dans la section 3.3 où nous avons décrit la réponse dynamique obtenue dans les phases i-Zn-Mg-Sc et 1/1 Zn-Sc, la réponse dynamique dans la phase i-Cd-Yb peut être découpée en 3 régimes : un régime acoustique, un régime transitoire et un régime optique.

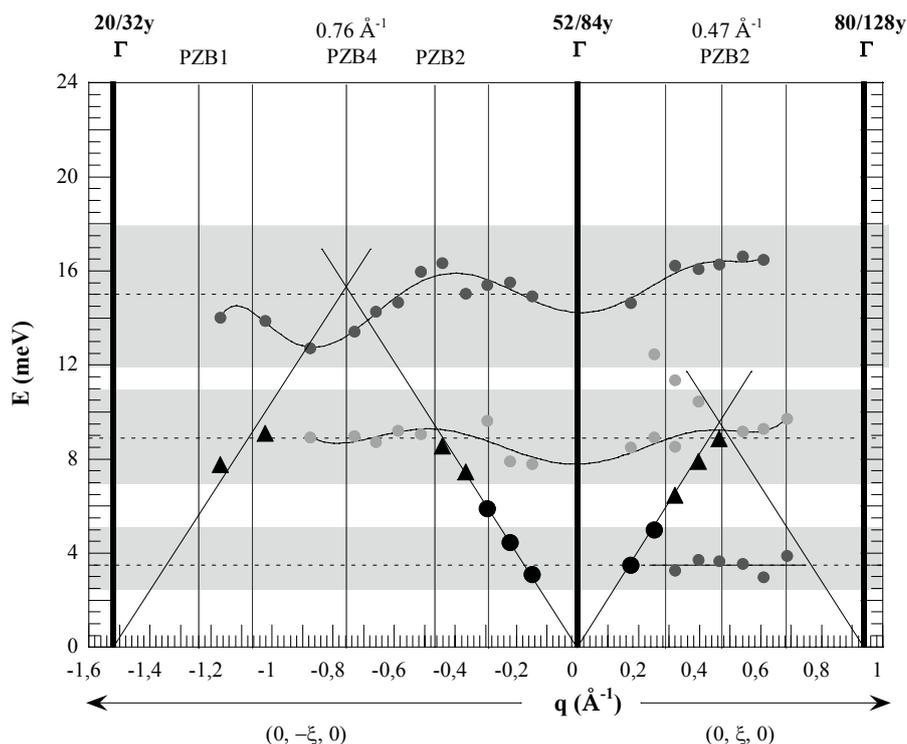
- Le régime acoustique s'étend depuis le centre de zone jusqu'à  $q = 0.31 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ . Le mode acoustique A2LA (symbole «●») y a une norme constante et une largeur négligeable. Sa dispersion est linéaire et la vitesse du son longitudinale associée est de  $3070 \pm 30 \text{ m.s}^{-1}$  ( $20.2 \pm 0.2 \text{ meV/\AA}^{-1}$ )
- Le régime transitoire s'étend de  $0.31 \text{ \AA}^{-1}$  jusqu'au deuxième pseudo - bord de zone (PZB2) à  $0.47 \text{ \AA}^{-1}$ . Dans ce régime, le caractère acoustique du mode A2LA est altéré. En effet, comme illustré sur les figures 3.4.6.a et 3.4.6.b, la largeur et la norme du signal acoustique (symbole «▲») augmentent considérablement. L'élargissement suit une évolution en  $q$  du type  $q^\beta$  avec  $\beta = 2.8 \pm 0.5$ . A  $q = 0.44 \text{ \AA}^{-1}$ , la norme vaut 3 fois celle du mode acoustique A2LA pur et la largeur est de 1.2 meV (HWHM). La dispersion du signal se poursuit linéairement jusqu'au 2<sup>ème</sup> pseudo - bord de zone. Pour des valeurs de  $q$  supérieures à  $0.47 \text{ \AA}^{-1}$ , il reste une bande sans dispersion centrée à 8.8 meV. Le libre parcours moyen,  $\lambda_{\text{path}}$ , est de l'ordre de la longueur d'onde,  $\lambda$ , pour  $q \sim 0.50 \text{ \AA}^{-1}$  soit  $\lambda_{\text{path}}$  de l'ordre de  $12.5 (\pm 1) \text{ \AA}$ .
- Les bandes optiques sont au nombre de 3 centrées à  $3.5 \pm 0.3$ ,  $8.8 \pm 0.7$  et  $15.1 \pm 1.1 \text{ meV}$ . Les demies largeurs à mi-hauteur de ces bandes sont respectivement de  $1.4 \pm 0.4$ ,  $1.8 \pm 0.8$  et  $3.0 \pm 1.0 \text{ meV}$ . La position centrée de la dernière bande optique varie avec  $q$  ; elle passe par un minimum au centre de zone  $\Gamma$  et par un 1<sup>er</sup> maximum à  $q = 0.47 \text{ \AA}^{-1}$  (PZB2). La bande à 9 meV prend naissance à l'intersection entre la branche acoustique longitudinale et la PZB2.



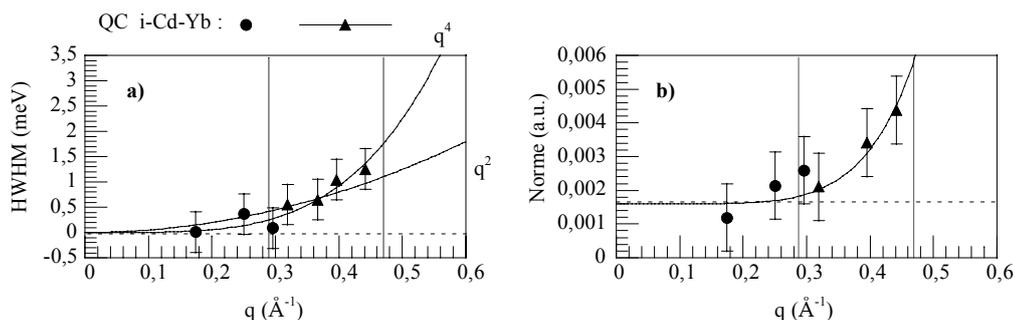
**Fig. 3.4.3.** Séquence de spectres IXS mesurés pour un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  le long de la direction  $A2y$   $(0, -1, 0)$  depuis le centre de zone  $(0, 5.096, 0)$  dans le quasicristal  $i\text{-Cd-Yb}$  (à gauche) et depuis le centre de zone  $(0, 10, 0)$  dans l'approximant cubique  $1/1$   $\text{Cd-Yb}$  (à droite). Pour  $q \leq 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ , nous observons, à la droite du pic élastique, trois composantes spectrales associées au signal acoustique (mode acoustique  $A2LA$  pur pour  $q \leq 0.20 \text{ \AA}^{-1}$ ) et à deux bandes optiques peu dispersives centrées à  $\sim 9 \text{ meV}$  et à  $\sim 16 \text{ meV}$ .



**Fig. 3.4.4.** Séquence de spectres IXS mesurés pour un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  le long de la direction A2y (0, 1, 0) depuis le centre de zone (0, 5.096, 0) dans le quasicristal i-Cd-Yb (**à gauche**) et depuis le centre de zone (0, 10, 0) dans l'approximant 1/1 Cd-Yb (**à droite**). Pour  $q \leq 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ , nous observons, à la droite du pic élastique, deux composantes spectrales associées au signal acoustique (mode acoustique A2LA pur pour  $q \leq 0.20 \text{ \AA}^{-1}$ ) et à une bande optique peu dispersive centrée à  $\sim 9 \text{ meV}$ . Une composante spectrale centrée à  $\sim 4 \text{ meV}$  entre  $+0.39 \text{ \AA}^{-1}$  et  $+0.54 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Fig. 3.4.5.** Courbe de dispersion obtenue dans le quasicristal i-Cd.Yb en diffusion inélastique des rayons X pour les excitations longitudinales avec  $q$  le long des directions  $(0, \xi, 0)$  et  $(0, -\xi, 0)$ . Les symboles «●» et «▲» sont associés au signal acoustique dans le régime acoustique et dans le régime transitoire respectivement. Les symboles «●» et «●» de couleurs grises sont associées aux bandes optiques. Le régime acoustique s'étend jusqu'à  $0.31 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ . La dispersion est linéaire avec une vitesse du son longitudinale de  $3050 (\pm 80) \text{ m.s}^{-1}$ . Entre  $0.32$  et  $0.47 \text{ \AA}^{-1}$ , le caractère acoustique du mode est altéré (Figs. 3.4.6.a et 3.4.6.b). Les bandes optiques sont au nombre de 3 centrées à  $3.5$ ,  $8.8$  et  $15.1 \text{ meV}$ . Les bandes grises ont une largeur égale à la largeur à mi-hauteur des bandes optiques. Les barres verticales indiquent la position des pseudo-bords de zone de Brillouin suivant l'axe2.

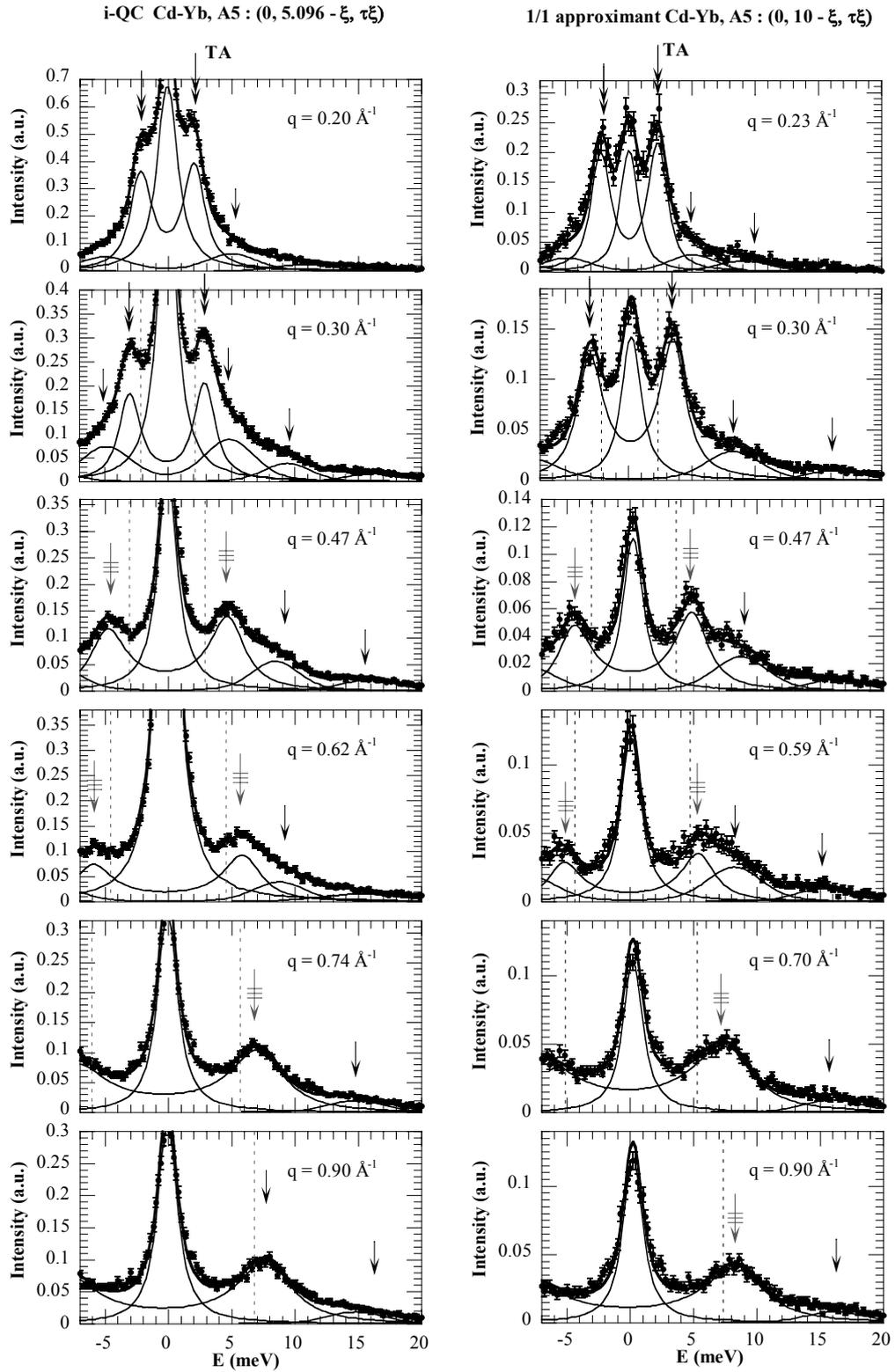


**Fig. 3.4.6.** Evolution en  $q$  de la demie largeur à mi-hauteur (a) et de la norme (b) du signal acoustique pour  $q$  le long de la direction A2y dans le quasicristal i-Cd-Yb.

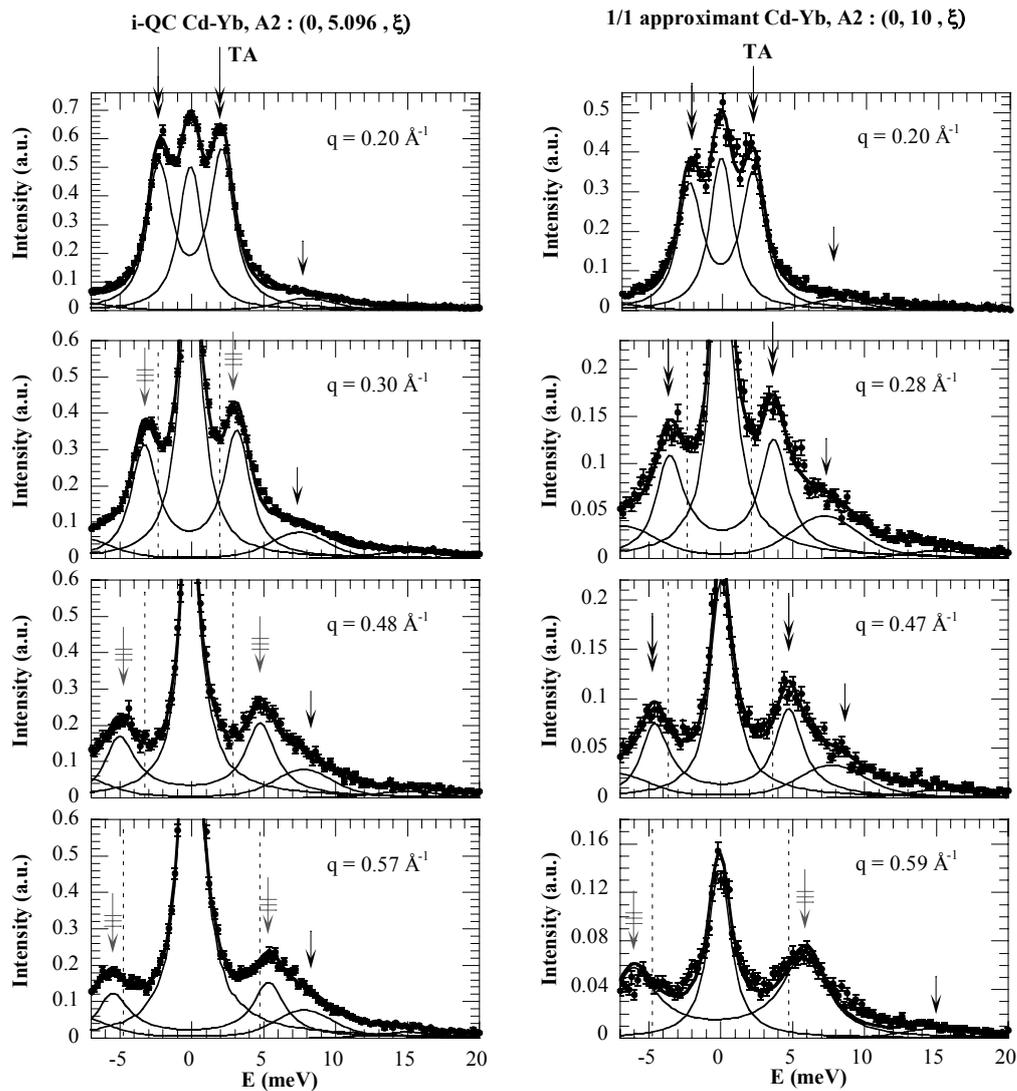
Les spectres IXS mesurés en géométrie transverse suivant les directions de haute symétrie A5 (0,  $\xi$ ,  $\tau \times \xi$ ) et A2z (0, 0,  $\xi$ ) dans la phase quasicristalline i-Cd-Yb sont présentés, colonne de gauche, **Figs. 3.4.7** et **3.4.8**. Suivant la direction A5 (**Fig. 3.4.7**), pour des valeurs de  $q$  inférieures à  $0.62 \text{ \AA}^{-1}$ , nous observons à la droite de la ligne élastique deux composantes spectrales associées au signal acoustique transverse, intense, dispersif et à une bande d'excitations optiques, large ( $\Gamma_{\text{hwhm}} \sim 1.0 \pm 0.4 \text{ meV}$ ), peu dispersive ( $\partial E/\partial q \sim 0$ ), centrée à  $8.3 \text{ meV}$ . Le signal acoustique a une largeur intrinsèque faible jusqu'à  $0.47 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\Gamma_{\text{hwhm}} < 0.5 \pm 0.4 \text{ meV}$ ). Sa position en énergie augmente avec  $q$ . A  $0.62 \text{ \AA}^{-1}$ , le signal acoustique est à  $6.2 \text{ meV}$ . A  $0.74 \text{ \AA}^{-1}$ , il rejoint les excitations de la bande à  $8 \text{ meV}$ . Une seule composante spectrale est alors observée, large ( $1.8 \text{ meV}$ ), centrée à  $7.5 \text{ meV}$ . La dispersion se poursuit. A  $0.90 \text{ \AA}^{-1}$ , le signal est centré à  $8.2 \text{ meV}$ . Pour  $q > 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ , la dispersion cesse et le signal reste centré à  $9 \text{ meV}$ . Suivant la direction A2z (**Fig. 3.4.8**), la composante spectrale rattachée au signal transverse acoustique (TA) est intense, dispersive et peu élargie jusqu'à  $0.69 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\Gamma_{\text{hwhm}} < 0.5 \pm 0.4 \text{ meV}$ , largeur intrinsèque). La bande optique est peu intense, large ( $2.9 \text{ meV}$ ), centrée à  $7.3 \text{ meV}$ . Dès  $0.57 \text{ \AA}^{-1}$ , il devient difficile, sur les spectres, de séparer le signal acoustique de la bande optique. Néanmoins, jusqu'à  $0.69 \text{ \AA}^{-1}$ , un lissage du signal acoustique est possible en maintenant fixés les paramètres du fit pour la seule bande optique.

Les courbes de dispersion obtenues dans la phase quasicristalline pour un vecteur de propagation  $q$  suivant les directions de haute symétrie A2, A3 et A5 sont présentées **Fig. 3.4.9.a**, à gauche, **Fig. 3.4.9.a**, à droite et **Fig. 3.4.10.a**.

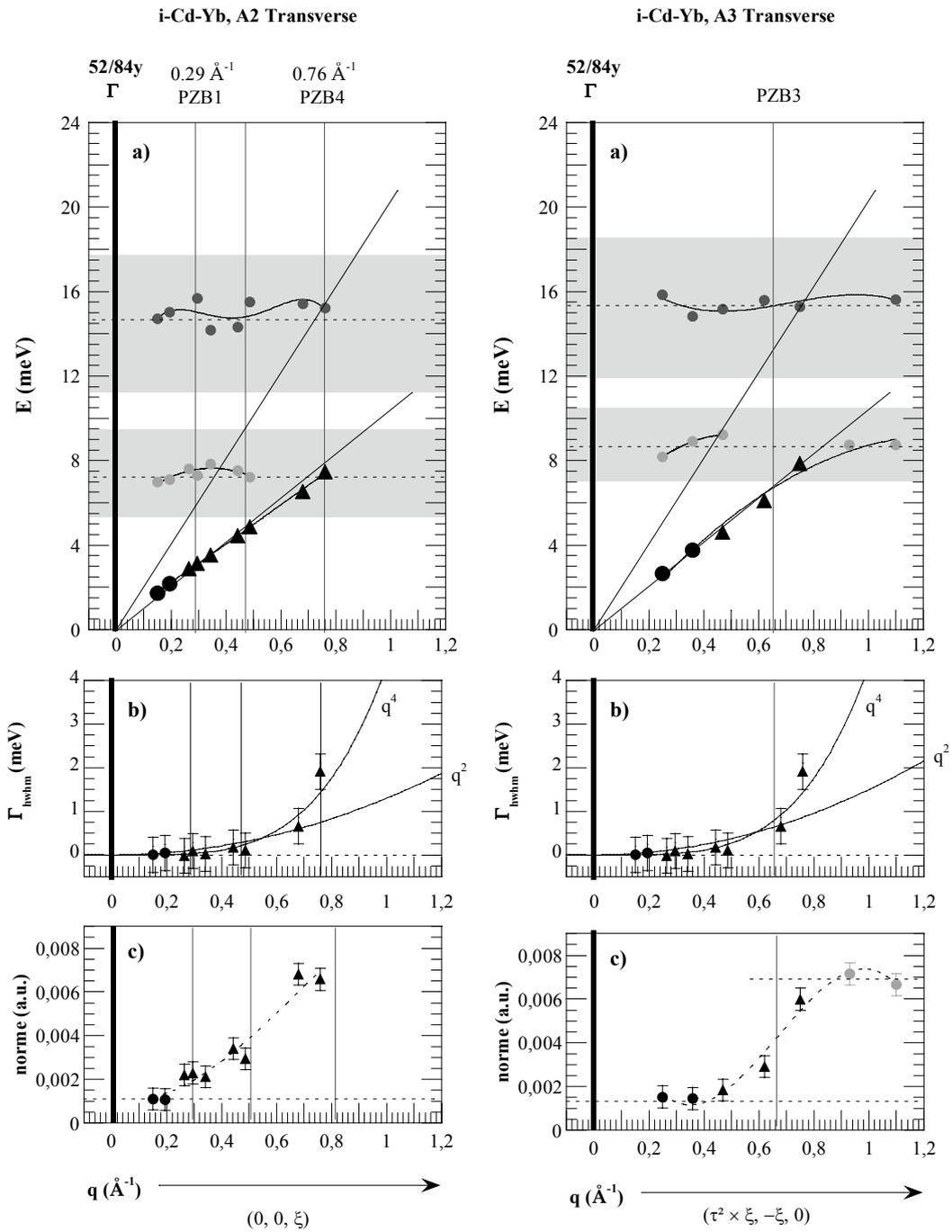
- Dans le régime acoustique, la composante spectrale la plus intense est associée au mode acoustique transverse TA. Dans ce régime, la norme est constante. La limite haute du régime acoustique est située à  $0.38 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  suivant A3 et A5 et à  $0.23 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  suivant A2. Le mode acoustique a une largeur intrinsèque négligeable et sa dispersion est linéaire, isotrope, de pente égale à  $10.9 \pm 0.4 \text{ meV/\AA}^{-1}$  soit une vitesse du son transverse de  $1660 \pm 60 \text{ m.s}^{-1}$ .
- Dans le régime transitoire, la norme du signal acoustique évolue considérablement. A  $0.80 \text{ \AA}^{-1}$ , quelle que soit la direction de propagation considérée, la valeur de la norme est 7 fois supérieure à celle du mode acoustique TA pur. Parallèlement, il se produit un élargissement dont l'évolution est bien décrite par une loi de puissance en  $q^\beta$ ,  $\beta = 2.2 \pm 0.30$ , dont le coefficient de pente est commun aux trois directions de propagation. L'élargissement est important : à  $0.80 \text{ \AA}^{-1}$ , la largeur intrinsèque HWHM du signal est de  $1.8 (\pm 0.2) \text{ meV}$ . La dispersion est linéaire et isotrope jusqu'à  $0.50 \pm 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  (écart à la linéarité  $< 10 \%$ ). Entre  $0.50$  et  $0.80 \text{ \AA}^{-1}$ , la branche acoustique s'incurve pour laisser place, dès  $0.80 \text{ \AA}^{-1}$ , à une bande d'excitations sans dispersion, large, de largeur et de norme constantes. Toutes directions confondues, le régime propagatif cesse pour un vecteur d'onde critique  $q$  de  $0.60 \text{ \AA}^{-1}$ . Le libre parcours moyen  $\lambda_{\text{path}}$  est de  $10.2 \text{ \AA}$  (pente locale  $8.7 \text{ meV/\AA}^{-1}$ ).
- Le régime optique est composé de plusieurs bandes d'excitations optiques, larges, peu dispersives. La 1<sup>ère</sup> bande optique est centrée à  $7.4 \pm 0.4 \text{ meV}$  suivant A2,  $8.7 \pm 0.5 \text{ meV}$  suivant A3 et  $8.2 \pm 0.3 \text{ meV}$  suivant A5. Les demies largeurs à mi-hauteur correspondantes sont de  $2.9 \pm 0.5$ ,  $1.7 \pm 0.6$  et  $1.9 \pm 0.5 \text{ meV}$  respectivement. Cette 1<sup>ère</sup> bande optique prend naissance à l'intersection entre la branche acoustique transverse A2TA avec le pseudo bord de zone associé à la 4<sup>ème</sup> pseudo-zone de Brillouin à  $0.76 \text{ \AA}^{-1}$ . Une 2<sup>ème</sup> bande optique est centrée à  $15.0 \pm 0.6 \text{ meV}$  suivant A2 ( $\Gamma_{\text{hwhm}} = 2.8 \pm 1.1 \text{ meV}$ ),  $15.4 \pm 0.4 \text{ meV}$  suivant A3 ( $\Gamma_{\text{hwhm}} = 3.3 \pm 0.3 \text{ meV}$ ) et  $14.1 \pm 0.8 \text{ meV}$  suivant A5 ( $\Gamma_{\text{hwhm}} = 4.1 \pm 1.2 \text{ meV}$ ). Suivant A5, une 3<sup>ème</sup> bande est identifiée à  $17.0 \pm 0.9 \text{ meV}$  ( $\Gamma_{\text{hwhm}} = 2.2 \pm 0.6 \text{ meV}$ ).



**Fig. 3.4.7.** Séquence de spectres IXS mesurés pour un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  le long de la direction A5  $(0, -\xi, \tau \times \xi)$  depuis le centre de zone  $(0, 5.096, 0)$  dans le quasicristal i-Cd-Yb (**à gauche**) et  $(0, 10, 0)$  dans l'approximant 1/1 Cd-Yb (**à droite**). Pour  $q < 0.60 \text{ \AA}^{-1}$ , nous observons deux composantes spectrales associées au signal transverse acoustique dispersif et à une bande sans dispersion centrée à 8 meV.

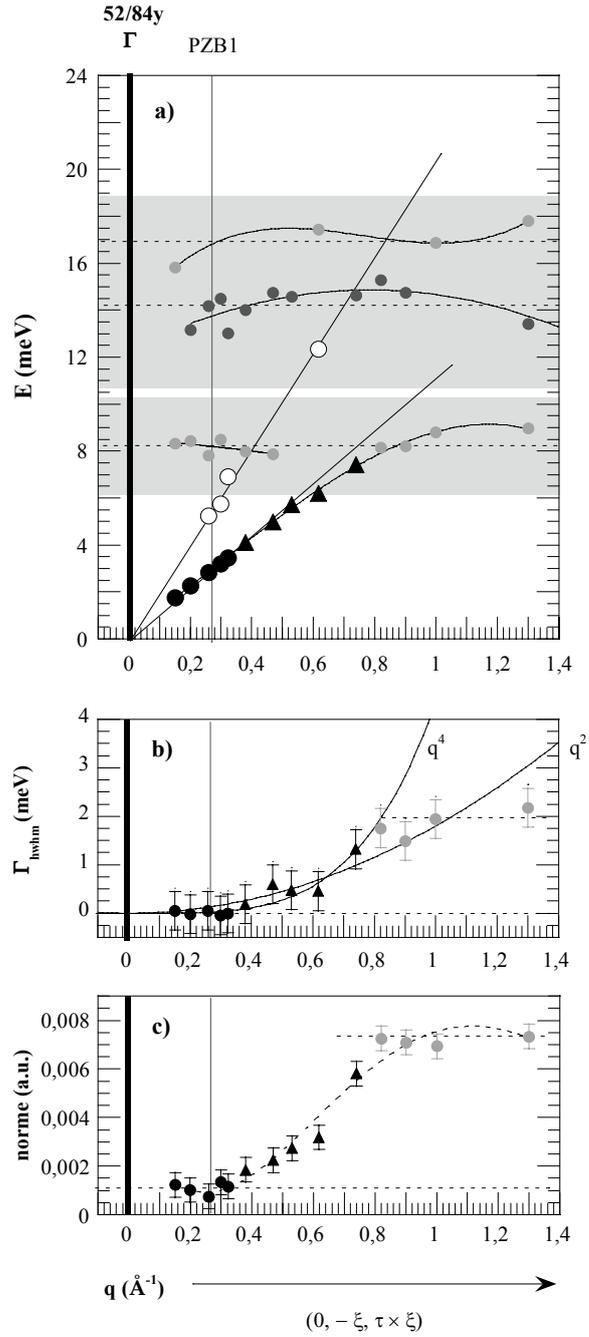


**Fig. 3.4.8.** Séquence de spectres IXS mesurés pour un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  suivant la direction de haute symétrie  $A2z$  (0, 0, 1) depuis le centre de zone (0, 5.096, 0) dans le quasicristal i-Cd-Yb (**à gauche**) et depuis le centre de zone (0, 10, 0) dans l'approximant cubique 1/1 Cd-Yb (**à droite**).



**Figs. 3.4.9. (a)** : Courbe de dispersion  $E(\mathbf{q})$  associées aux excitations transverse dans le quasicristal  $i\text{-Cd}_{5.7}\text{Yb}$  pour un vecteur de propagation  $\mathbf{q}$  suivant la direction d'axe 2  $(0, \xi, 0)$  (**à gauche**) et suivant la direction d'axe 3  $(\tau^2 \times \xi, \xi, 0)$  (**à droite**) depuis le centre de zone  $\Gamma = (0, 5.096, 0)$ . Le symbole «●» est associé au mode transverse acoustique. Le symbole «▲» est associé au signal acoustique dans le régime transitoire. Les symboles «●» et «●» sont associés aux bandes optiques **(b)** **(c)**: Evolutions en  $q$  de la largeur (de la norme) du signal.

i-Cd-Yb, A5 Transverse

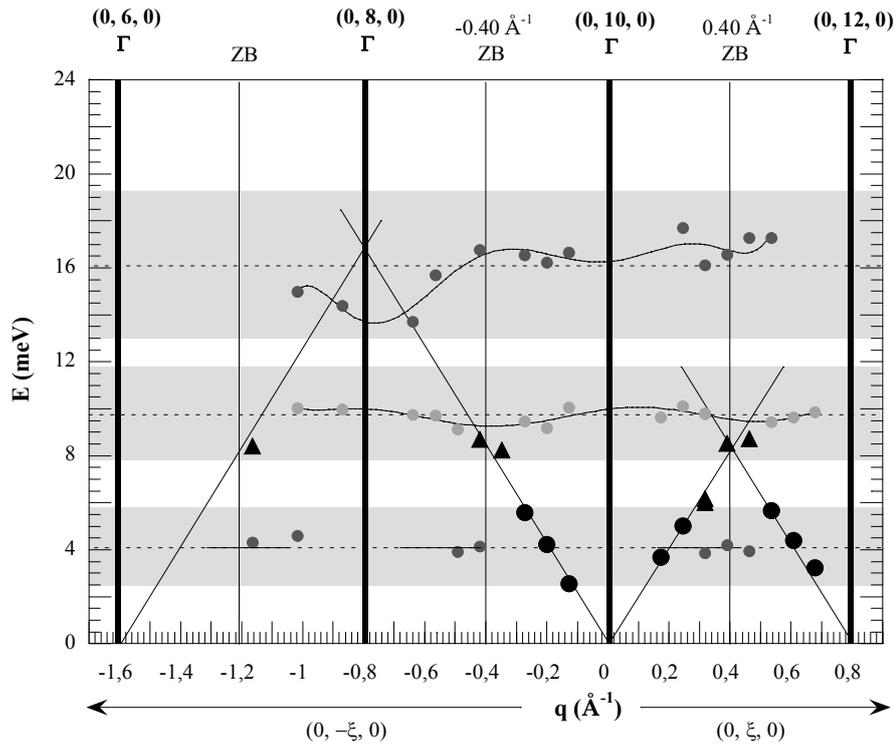


**Figs. 3.4.10.** (a) Courbe de dispersion  $E(q)$  associée aux excitations transverses et longitudinales dans le quasicristal  $i\text{-Cd}_{5,7}\text{Yb}$  depuis le centre de zone  $\Gamma = (0, 5.096, 0)$  suivant la directions d'axe 5  $(0, -\xi, \tau \times \xi)$ .  
**(b)((c))** : Evolutions en  $q$  de la largeur et de la norme du signal acoustique pour  $q < 0.80 \text{\AA}^{-1}$  et du signal optique restant à 9 meV pour  $q > 0.80 \text{\AA}^{-1}$ .

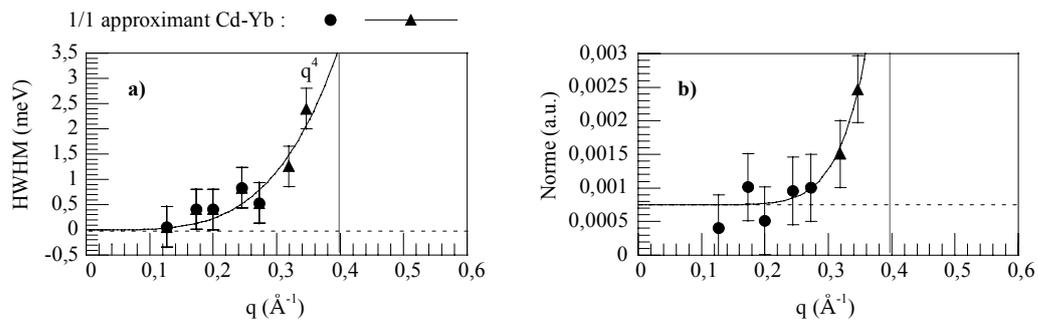
Les spectres IXS correspondant aux excitations longitudinales mesurées dans l'approximant cubique 1/1 Cd<sub>6</sub>Yb sont présentés **Figs. 3.4.3** et **3.4.4** (panneaux de droite) pour un vecteur de diffusion  $\mathbf{q}$  suivant les directions A2y (0, + $\xi$ , 0) et (0, - $\xi$ , 0) depuis le centre de zone (0, 10, 0). Pour  $q < 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ , la composante spectrale la plus intense, de largeur limitée par la résolution, peut être associée au mode acoustique pur A2LA (double flèche noire). Une 2<sup>ème</sup> composante spectrale, peu dispersive, centrée à 9 meV, est associée à l'existence d'une bande d'excitations optiques (flèche noire). Pour  $q$  négatif, ces deux composantes se rapprochent considérablement en raison de la dispersion importante du signal acoustique. Jusqu'à  $q = -0.35 \text{ \AA}^{-1}$ , ces deux composantes sont séparables. Aux positions  $q = -0.42 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q = -0.49 \text{ \AA}^{-1}$ , il ne reste plus qu'une composante spectrale intense centrée à 9 meV. Une composante supplémentaire est centrée à 4 meV. Pour  $q$  positif, la répartition en intensité des différentes composantes spectrales diffère du cas  $q$  négatif. Entre +0.39 et +0.53  $\text{ \AA}^{-1}$ , les spectres IXS successifs présentent deux composantes spectrales, structurées, intenses, d'intensités au maximum voisines. Ces composantes, larges, peu dispersives, correspondent à des bandes d'excitations optiques centrées à 4 et 9 meV. A  $q = +0.39 \text{ \AA}^{-1}$ , le signal acoustique a donc disparu.

La courbe de dispersion associée aux excitations longitudinales dans l'approximant 1/1 Cd-Yb est présentée Fig. **3.4.11**. Les évolutions de la norme et de la largeur du signal acoustique sont présentées Fig. **3.4.12.a** et **3.4.12.b**.

- Le régime acoustique s'étend jusqu'à  $0.30 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ . La composante spectrale la plus intense a dans le régime acoustique une norme constante (**Fig. 3.4.12.b**), une largeur négligeable (**Fig. 3.4.12.b**) et une dispersion linéaire (**Fig. 3.4.12**). Elle peut-être associée au mode acoustique longitudinal pur A2LA («●»). La vitesse du son longitudinale est de  $3160 \pm 30 \text{ m.s}^{-1}$  ( $20.80 \pm 0.20 \text{ meV/\AA}^{-1}$ ). La dispersion linéaire du mode A2LA est visible depuis le centre de zone (0, 10, 0) mais également depuis le centre de zone (0, 12, 0) (voir **Fig. 3.4.11**).
- Le régime transitoire s'étend de  $0.30 \text{ \AA}^{-1}$  jusqu'au bord de zone ( $q = 0.40 \text{ \AA}^{-1}$ ). Dans le régime transitoire, le caractère acoustique du mode A2LA est altéré. Sa norme varie de même que sa largeur. Ces variations sont abruptes et importantes. Entre 0.27 et  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$ , la norme est ainsi multipliée par 3 (**Fig. 3.4.12.b**). La demie - largeur à mi-hauteur vaut 2.0 meV près du bord de zone (**Fig. 3.4.12.a**). L'élargissement suit une évolution en  $q$  du type  $q^\beta$  avec  $\beta = 3.9 \pm 1.0$ . Pour  $q > 0.40 \text{ \AA}^{-1}$ , il reste une bande d'excitations centrée à 9.7 meV. Les branches acoustiques émanant des centre de zone (0, 10, 0) et (0, 12, 0) se croisent en bord de zone sans qu'il en résulte une ouverture de gap mesurable. Ces branches acoustiques ne présentent, par ailleurs, aucune courbure à l'approche du bord de zone. Dans l'approximant 1/1 Cd-Yb, la limite du régime propagatif est atteinte pour  $q = 0.30 \pm 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ . Le libre parcours moyen est alors de  $21.0 \pm 3.5 \text{ \AA}$ .
- Les bandes optiques («●» «●») sont au nombre de 3 centrées à  $4.0 \pm 0.3$ ,  $9.7 \pm 0.3$  et  $16.1 \pm 1.2 \text{ meV}$ . Les demies largeurs à mi-hauteur de ces bandes sont de  $1.3 \pm 0.4$ ,  $2.1 \pm 0.7$  et  $3.0 \pm 0.5 \text{ meV}$ , respectivement.



**Fig. 3.4.11.** Courbe de dispersion  $E(q)$  obtenue en diffusion inélastique des rayons X pour les excitations longitudinales dans la phase approximante 1/1  $\text{Cd}_6\text{Yb}$  où  $q$  suit les directions  $(0, \xi, 0)$  et  $(0, -\xi, 0)$ . Le régime acoustique s'étend jusqu'à  $0.30 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ . La dispersion du mode acoustique A2LA («●») depuis les centres de zone  $(0, 10, 0)$  et  $(0, 12, 0)$  est linéaire. La vitesse du son longitudinale correspondante est de  $3050 (\pm 80) \text{ m.s}^{-1}$ . Entre  $0.30$  et  $0.40 \text{ \AA}^{-1}$ , le caractère acoustique du mode est altéré («▲») (Figs. 3.4.12.a et 3.4.12.b). Les bandes d'excitations optiques («●», «●») sont au nombre de 3 centrées à 4, 9.7 et 16.1 meV.



**Fig. 3.4.12.** Evolutions en  $q$  de la demie largeur à mi-hauteur (a) et de la norme (b) du mode acoustique longitudinal A2LA ( $q < 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ ) et de la composante spectrale à caractère acoustique ( $q > 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ ) dans l'approximant 1/1  $\text{Cd-Yb}$ .

Les spectres IXS mesurés en géométrie transverse suivant les directions A5 (0,  $\xi$ ,  $\tau \times \xi$ ) et A2z (0, 0,  $\xi$ ) dans la phase approximante Cd-Yb sont présentés, colonne de droite, **Figs. 3.4.7** et **3.4.8**, respectivement. Suivant A5 (**Fig. 3.4.7**), jusqu'à  $0.47 \text{ \AA}^{-1}$ , nous discernons deux composantes spectrales associées au signal acoustique et à une bande d'excitations optiques centrée à 8.4 meV. La composante rattachée au signal acoustique est intense et sa dispersion  $E(\mathbf{q})$  est importante. Son intensité au maximum diminue pour les valeurs croissantes de  $q$ . Jusqu'à  $0.30 \text{ \AA}^{-1}$ , sa largeur est limitée par la résolution expérimentale. A  $0.47 \text{ \AA}^{-1}$ , elle s'est élargie sensiblement avec une demie largeur intrinsèque à mi-hauteur de  $0.65 \pm 0.40 \text{ meV}$ . La composante rattachée à la bande optique est peu intense jusqu'à  $0.30 \text{ \AA}^{-1}$ , large ( $\Gamma_{\text{hwhm}} \sim 1.8 \pm 0.4 \text{ meV}$ ) et de dispersion négligeable ( $\partial E/\partial q \sim 0$ ). A  $0.59 \text{ \AA}^{-1}$ , les positions en énergie de ces deux composantes se sont considérablement rapprochées et leur intensité au maximum est comparable. Il devient, dès lors, difficile de dissocier ces deux composantes. A  $0.59 \text{ \AA}^{-1}$ , un lissage de la composante acoustique est encore possible en imposant la largeur et la position de la bande optique. A  $0.70 \text{ \AA}^{-1}$ , ces deux signaux se fondent en une seule composante très large (2.20 meV) centrée à 7.5 meV<sup>33</sup>. Cette composante continue de disperser et de s'élargir. A  $0.90 \text{ \AA}^{-1}$ , elle est centrée à 9.4 meV et sa largeur intrinsèque est de 3.40 meV (HWHM)<sup>34</sup>. Suivant la direction A2z (**Fig. 3.4.8**), tout se passe à peu près comme suivant la direction A5 avec un signal transverse acoustique (TA) intense, dispersif et peu élargi jusqu'à  $0.47 \text{ \AA}^{-1}$  ( $0.60 \pm 0.40 \text{ meV}$ ) et une bande optique peu intense, large, centrée à 7.5 meV (au lieu de 8.4 meV suivant A5). A  $0.59 \text{ \AA}^{-1}$ , alors que le signal acoustique et la bande optique sont encore séparables suivant la direction A5, il ne reste, suivant A2z, qu'une seule composante spectrale élargie (1.6 meV), centrée à 6.2 meV. A  $0.70 \text{ \AA}^{-1}$ , dernière valeur de  $q$  mesurée suivant A2z, cette composante est centrée à 6.9 meV et sa largeur intrinsèque est de 2.0 meV (HWHM).

La courbe de dispersion  $E(\mathbf{q})$  déduite du lissage des spectres IXS des figures **3.4.7** et **3.4.8** est présentée **Fig. 3.4.13.a**. Les évolutions de la largeur et de la norme de la composante associée au signal acoustique sont présentées sur la même figure en **b**) et en **c**), respectivement.

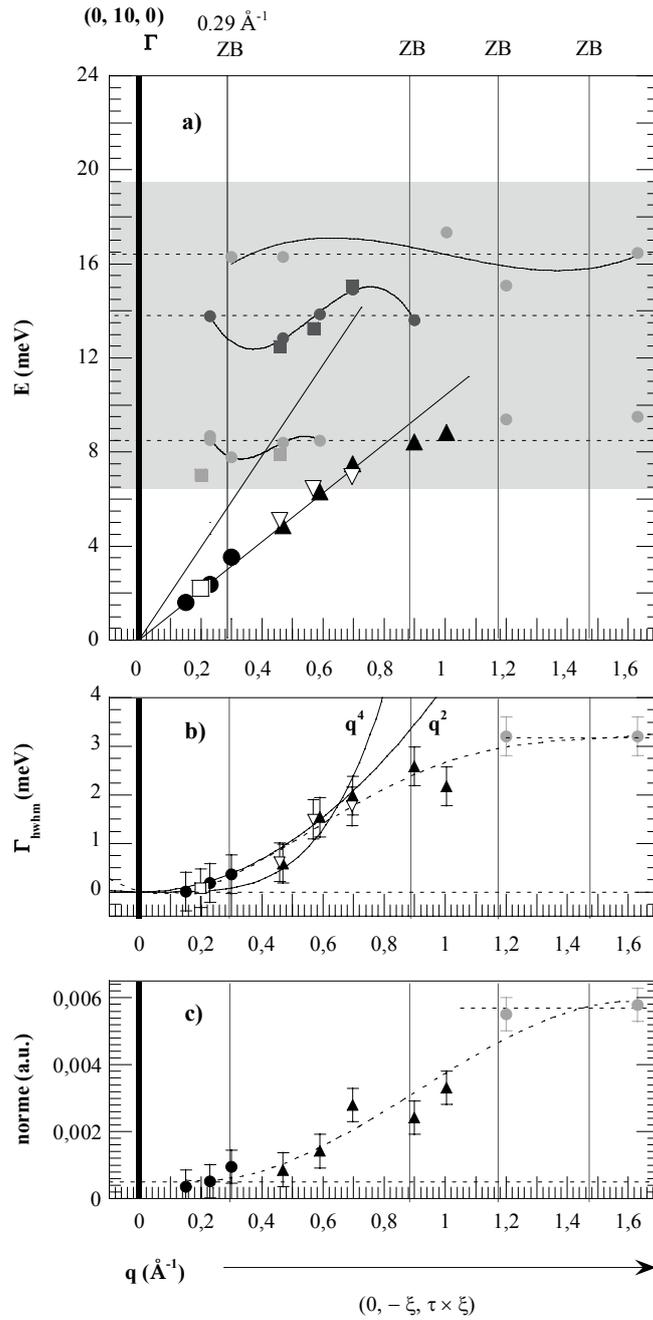
- Le régime acoustique s'étend jusqu'à  $0.30 \pm 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ . La composante spectrale lissée y a une norme constante (**Fig. 3.4.13.c**) et, à ce titre, elle peut être associée au seul mode transverse acoustique TA. Dans ce régime, le mode a une largeur intrinsèque négligeable ( $< 0.40 \text{ meV}$ ) et sa dispersion est linéaire en  $q$  de pente  $11.20 \pm 0.50 \text{ meV/\AA}^{-1}$  soit une vitesse du son transverse de  $1700 \pm 75 \text{ m.s}^{-1}$ . L'erreur sur la pente est ici importante et nous n'avons pas pu mettre en évidence d'anisotropie dans la dispersion du mode TA entre les directions A2z et A5.
- Dans le régime transitoire, la norme du signal acoustique évolue. Entre  $0.30$  et  $0.70 \text{ \AA}^{-1}$ , la norme est ainsi multipliée par 4. Entre  $0.30$  et  $1.00 \text{ \AA}^{-1}$ , elle est multipliée par 5. La dispersion du signal reste linéaire jusqu'à  $0.70 \text{ \AA}^{-1}$ . De  $0.70$  à  $1.20 \text{ \AA}^{-1}$ , il se produit un important ralentissement de la dispersion amenant à une forte courbure de la branche acoustique. Au-delà de  $1.20 \text{ \AA}^{-1}$ , la dispersion cesse ( $\partial E/\partial q = 0$ ). Il reste une bande d'excitations centrée à 9 meV de norme et de largeur constantes. Nous sommes dans le régime optique. Le régime transitoire s'étend donc de  $0.30$  à  $1.10 \text{ \AA}^{-1}$ . Entre  $0.30$  et  $0.70 \text{ \AA}^{-1}$ , il est difficile de dire si l'élargissement du signal est dû à l'anharmonicité ou à un mélange de modes. La largeur augmente en suivant une loi de puissance en  $q$  du type  $q^\beta$  avec  $\beta = 2.4 \pm 0.40$ . Le libre parcours moyen calculé devient comparable à la longueur

<sup>33</sup> Un autre lissage serait possible en séparant une 1<sup>ère</sup> composante centrée à 6 meV d'une 2<sup>ème</sup> composante plus intense centrée à 7.5 meV.

<sup>34</sup> La fonction DHO est ici appropriée. Elle permet de reproduire la forme piquée de la composante spectrale observée. La largeur de cette composante conduit par contre à une position centrée à 9.4 meV, la largeur et la position centrée en énergie étant des paramètres couplés dans la fonction DHO. L'utilisation d'une fonction gaussienne aurait conduit, quant à elle, à une position centrée à 8.2 meV indépendamment de sa largeur.

d'onde pour  $q = 0.52 \pm 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  soit un libre parcours moyen  $\lambda_{\text{path}} \sim \lambda \sim 12 \pm 1.5 \text{ \AA}$ . Au-delà de cette valeur du vecteur d'onde, le régime propagatif cesse.

- Le régime optique est composé, en géométrie transverse, suivant A5 de trois bandes d'excitations centrées à  $8.4 (\pm 0.3)$ ,  $13.8 (\pm 0.7)$  et  $16.3 (\pm 0.8)$  meV. Ces bandes sont peu dispersives et larges. Les demies largeurs à mi-hauteur estimées pour chacune sont de  $2.0 (\pm 0.3)$ ,  $4.2 (\pm 1.5)$  et  $3.1 (\pm 1.0)$  meV respectivement. Suivant la direction A2z, la position de la 1<sup>ère</sup> bande optique est centrée plus bas à  $7.4 (\pm 0.4)$  meV et la 3<sup>ème</sup> bande optique n'est pas observée.



**Figs. 3.4.13. (a):** Courbe de dispersion présentée en schéma de zone étendu ( $E(\mathbf{q})$ ) pour un vecteur d'onde suivant la direction d'axe 5 ( $0, -\xi, \tau \times \xi$ ) depuis le centre de zone  $\Gamma = (0, 10, 0)$  dans l'approximant  $1/1 \text{ Cd}_6\text{Yb}$ . Les symboles «●», «▲» désignent le mode acoustique transverse et le signal acoustique dans le régime transitoire respectivement. Les symboles «●» et «◐» sont associés aux bandes d'excitations optiques. Les données qui concernent les excitations mesurées pour  $\mathbf{q}$  suivant la direction d'axe 2 sont également superposées. Les symboles utilisés sont alors «□», «▽», «■» et «■». Les barres verticales délimitent les zones de Brillouin suivant la direction A5. La 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin est à  $0.29 \text{ \AA}^{-1}$ . La direction d'axe 5 n'est pas une direction de haute symétrie dans la phase cristalline.

**(b) ((c)):** Evolution en  $q$  de la largeur (de la norme) du signal acoustique pour  $q < 1.10 \text{ \AA}^{-1}$  et de la composante centrée à 9 meV pour  $q > 1.10 \text{ \AA}^{-1}$ .

Comparaison de la réponse dynamique  $S(\mathbf{Q}, \omega, T)$  dans le quasicristal icosaédrique i-Cd<sub>5.7</sub>Yb et dans l'approximant cubique 1/1 Cd<sub>6</sub>Yb (Synthèse)

**Constantes élastiques :** Aux grandes longueurs d'onde, la dispersion des modes,  $\omega(\mathbf{q})$ , est linéaire de pente  $\partial\omega/\partial q$  égale à la vitesse de groupe des excitations. Pour les différentes directions du vecteur  $\mathbf{q}$  explorées en géométrie transverse, nous n'avons pas observé d'anisotropie. Les vitesses du son transverse et longitudinale déterminées à température ambiante sont  $v_{TA} = 1660 \pm 60 \text{ m. s}^{-1}$  et  $v_{LA} = 3070 \pm 300 \text{ m. s}^{-1}$  dans le quasicristal i-Cd-Yb,  $v_{TA} = 1700 \pm 75 \text{ m. s}^{-1}$  et  $v_{LA} = 3160 \pm 30 \text{ m. s}^{-1}$  dans l'approximant 1/1 Cd-Yb. Les vitesses du son dans le quasicristal sont en bon accord avec celles mesurées en spectroscopie ultrasons résonnante par Schreuer *et al.*:  $v_{TA} = 1710 \text{ m. s}^{-1}$  et  $v_{LA} = 3115 \text{ m. s}^{-1}$  (Schreuer 2004 [161]).

**Régimes acoustique et transitoire :**

En géométrie transverse, les seules données comparables sont celles qui concernent la direction d'axe 5. La dispersion  $\omega(\mathbf{q})$  du signal acoustique évolue identiquement dans ces deux phases jusqu'à  $1.20 \text{ \AA}^{-1}$  comme illustré **Fig. 3.4.10** dans le quasicristal et **Fig. 3.4.13** dans l'approximant. Dans les deux phases, il y a comme une continuité de la dispersion entre la branche acoustique et une bande optique sans dispersion centrée à 9 meV. Dans les deux phases, le régime acoustique s'étend approximativement jusqu'à  $0.35 \pm 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\sim 4 \text{ meV}$ ). Le régime transitoire est lui défini jusqu'à  $1.00 \pm 0.10 \text{ \AA}^{-1}$ . Dans le régime transitoire, le signal acoustique s'élargit. L'élargissement est lent ( $q^\beta$ ,  $\beta = 2 \pm 0.3$ ) mais important. A  $0.90 \text{ \AA}^{-1}$ , la largeur intrinsèque HWHM est de 2.5 meV dans l'approximant et de 1.6 meV dans le quasicristal. A la limite du régime propagatif ( $q \sim 0.55 \text{ \AA}^{-1}$ ), le libre parcours moyen calculé,  $\lambda_{\text{path}}$ , est de  $11.0 \pm 1.0 \text{ \AA}$  dans les deux phases.

En géométrie longitudinale, suivant la direction A2y, les courbes de dispersion dans le quasicristal et l'approximant **Figs. 3.4.5** et **3.4.11** présentent peu de différences hors la distribution périodique / quasipériodique des centres de zone intenses et pseudo-bords de zones. Les branches acoustiques ont un même comportement jusqu'à  $0.50 \text{ \AA}^{-1}$  *i.e.* jusqu'à 8.5 meV. Au-delà, elles laissent place à une bande optique sans dispersion centrée à 8.8 meV dans le quasicristal et à 9.7 meV dans l'approximant 1/1. Dans les deux phases, le régime acoustique s'étend jusqu'à  $0.30 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\sim 6 \text{ meV}$ ). Le régime transitoire s'étend lui jusqu'à  $0.40 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  (ZB) dans le cristal et jusqu'à  $0.47 \pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  (PZB2) dans le quasicristal. Dans le régime transitoire, il se produit un élargissement important dans les deux phases mais cet élargissement est plus rapide dans l'approximant ( $q^\beta$ ,  $\beta = 3.5 \pm 1.0$ ) que dans le quasicristal ( $q^\beta$ ,  $\beta = 2.8 \pm 0.5$ ).

**Régime optique :** Les bandes optiques sont des bandes d'excitations, peu dispersives ( $\partial\omega/\partial q \sim 0$ ) et larges (HWHM  $> 1 \text{ meV}$ ). Les positions et les demies largeurs à mi-hauteur de ces bandes sont reportées dans le tableau **3.4.14**. Pour les géométries A5TA et A2LA, nous avons un même nombre de bandes optiques dans les phases Cd-Yb et i-Cd-Yb. Entre l'approximant et le QC, en géométrie longitudinale, nous observons des décalages dans la position centrée en énergie des bandes optiques. La 1<sup>ère</sup> bande, centrée à 3.5 meV dans le quasicristal, est centrée à 4.0 meV dans le cristal. Les 2<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> bandes optiques, centrées à 8.8 et 15.1 meV dans le quasicristal, sont centrées à 9.7 et 16.1 meV dans l'approximant. Les largeurs des bandes sont quant à elles comparables d'une phase à l'autre. Les positions de certaines bandes optiques coïncident, dans le quasicristal, avec l'intersection entre les branches acoustiques et les pseudo-bords de zones de Brillouin. Ainsi, en géométrie longitudinale, **Fig. 3.4.5**, la bande optique centrée à 9.0 meV prend naissance à l'intersection entre la branche acoustique et le 2<sup>ème</sup> pseudo-bord de zone à  $0.47 \text{ \AA}^{-1}$  (PZB2). En géométrie transverse, la position de la bande optique observée à 8 meV, **Figs. 3.4.10**, correspond au

croisement entre la branche acoustique et le 3<sup>ème</sup> pseudo-bord de zone à  $0.76 \text{ \AA}^{-1}$  (PZB4). La position de la bande à 3.5 meV (15.1 meV) pourrait correspondre à l'intersection entre la branche acoustique A2TA (A2LA) avec la PZB1 (PZB4).

En fonction de la géométrie de diffusion et de la position dans l'espace réciproque, nous observons des variations importantes de l'intensité  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  pour ces bandes. Ces variations d'intensité (ou extinctions de bandes) sont similaires dans les deux phases. Ainsi, la bande à 4 meV est éteinte en géométrie transverse et la bande à 14 meV éteinte en géométrie longitudinale. En géométrie longitudinale, dans les deux phases, les bandes à 4 et 9 meV sont intenses, d'intensités au maximum comparables, dès  $0.46 \text{ \AA}^{-1}$  pour les valeurs positives de  $q$  (**Fig. 3.4.4**) alors que seule la bande à 9 meV est intense dès  $0.42 \text{ \AA}^{-1}$  pour les valeurs négatives de  $q$  (**Fig. 3.4.3**).

	i-Cd-Yb, A2LA ( <b>Fig. 3.4.5</b> )	1/1 Cd-Yb, A2LA ( <b>Fig. 3.4.11</b> )	i-Cd-Yb, A5TA ( <b>Fig. 3.4.10</b> )	1/1-Cd-Yb, A5TA ( <b>Fig. 3.4.13</b> )
<b>Bande Optique 1</b>	$\omega_0 = 3.5 \pm 0.3 \text{ meV}$ $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.4 \text{ meV}$ (TA & PZB1)( ?)	$\omega_0 = 4.0 \pm 0.3 \text{ meV}$ $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.3 \text{ meV}$		
<b>Bande Optique 2</b>	$\omega_0 = 8.8 \pm 0.7 \text{ meV}$ $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.8 \text{ meV}$ (LA & PZB2)	$\omega_0 = 9.7 \pm 0.3 \text{ meV}$ $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 2.1 \text{ meV}$	$\omega_0 = 8.2 \pm 0. \text{ meV}$ $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 2.0 \text{ meV}$ (TA & PZB4)	$\omega_0 = 8.4 \pm 0.3 \text{ meV}$ $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 1.9 \text{ meV}$
<b>Bande Optique 3</b>			$\omega_0 = 14.1 \pm 0.8 \text{ meV}$ $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 4.1 \text{ meV}$	$\omega_0 = 13.8 \pm 0.7 \text{ meV}$ $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 4.2 \text{ meV}$
<b>Bande Optique 4</b>	$\omega_0 = 15.1 \pm 1.1 \text{ meV}$ $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 3.0 \text{ meV}$ (LA & PZB4)( ?)	$\omega_0 = 16.1 \pm 1.2 \text{ meV}$ $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 3.0 \text{ meV}$	$\omega_0 = 17.0 \pm 0.9 \text{ meV}$ $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 2.2 \text{ meV}$	$\omega_0 = 16.3 \pm 0.8 \text{ meV}$ $\langle \Gamma_{\text{HWHM}} \rangle = 3.1 \text{ meV}$

**Tab. 3.4.14** : Positions ( $\omega_0$ ) et largeurs ( $\Gamma_{\text{HWHM}}$ ) des bandes optiques déterminées en géométries longitudinale et transverse dans l'approximant 1/1 Cd-Yb et dans le quasicristal i-Cd-Yb. Nous avons indiqué les correspondances, lorsqu'elles existent, entre la position des bandes et le croisement des branches acoustiques avec les principaux bords de zone.

### 3.5. Conclusions

#### Phonons dans un quasicristal et son approximant 1/1

Nous avons étudié la réponse dynamique associée aux vibrations du réseau dans un quasicristal de symétrie icosaédrique et dans son approximant cubique 1/1 pour les systèmes Cd-Yb et Zn-(Mg)-Sc. *La réponse dynamique est globalement similaire dans le quasicristal et dans son approximant 1/1.* Le mode acoustique de grandes longueurs d'onde est bien défini jusqu'à  $\sim 0.30 - 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ . Au-delà, le signal acoustique s'élargit considérablement. Cet élargissement est plus rapide en moyenne dans le système Zn-(Mg)-Sc ( $q^\beta$ ,  $\beta \sim 3.8 \pm 1.3$ ) que dans le système Cd-Yb ( $q^\beta$ ,  $\beta \sim 2.6 \pm 1.2$ ). Le signal acoustique est de nature « propagative » jusqu'à  $\sim 0.55 - 0.60 \text{ \AA}^{-1}$  en géométrie transverse et jusqu'à  $\sim 0.30 - 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  en géométrie longitudinale. Les libres parcours moyens mis en jeu sont respectivement de  $11 \pm 1.0 \text{ \AA}$  et  $19 \pm 3.0 \text{ \AA}$ . Ces distances sont de l'ordre de grandeur des distances inter-clusters identifiées dans les phases Cd-Yb et Zn-(Mg)-Sc. Une augmentation de la norme du signal acoustique accompagne systématiquement l'élargissement. La plage en énergie sur laquelle les variations de la norme et de la largeur se produisent s'étend de 6 à 9 meV. Dans le système Zn-(Mg)-Sc, cette plage est occupée par deux bandes d'excitations optiques centrées à 6.2 meV (FWHM = 2.5 meV) et à 8.4 meV (FWHM  $\sim 3$  meV). Dans le système Cd-Yb, cette plage en énergie est vide d'excitations en géométrie longitudinale et occupée par une bande d'excitations optiques centrée à 8.3 meV (FWHM = 2.0 meV) en géométrie transverse. Dans l'approximant et dans le quasicristal, le signal optique est très structuré avec plusieurs bandes d'excitations optiques sans dispersion. Ces bandes sont centrées aux mêmes positions en énergie ( $\pm 1$  meV près) dans les deux phases et elles ont même largeurs ( $\pm 0.5$  meV près). En fonction de la géométrie de diffusion et de la position dans l'espace réciproque, ces bandes optiques présentent des variations d'intensité (extinctions de bandes et effets de facteur de structure dynamique) identiques dans les deux phases. *Nous observons néanmoins des différences.* La distribution des centres de zone et des (pseudo)-bords de zone sur les courbes de dispersion est périodique dans l'approximant vs quasipériodique dans le quasicristal. Cette différence est avant tout la conséquence d'une différence des facteurs de structure statiques des deux phases. Nous observons par ailleurs une anisotropie de la dispersion des modes acoustiques dans l'approximant et une isotropie de la dispersion des modes acoustiques dans le quasicristal. Cette différence, attendue, est la conséquence de l'appartenance de ces phases à des groupes de symétrie différents : cubique vs icosaédrique. Au niveau du facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{Q}, \omega)$ , nous observons des décalages dans la position centrée des bandes optiques entre l'approximant et le quasicristal. Ces décalages n'excèdent pas les 1 meV. Une mesure de la GVDOS dans la phase i-Zn-Mg-Sc, comparée à celle mesurée dans la phase 1/1 Zn-Sc (**Shibata 2006b** [198]), devrait permettre de confirmer ces décalages. De tels décalages ne sont par ailleurs pas surprenants. Les simulations numériques de la DOS dans le système i-Al(Mg)-Zn montrent en effet que les quasi-singularités de Van-Hove sont plus piquées dans l'approximant 5/3 que dans l'approximant 3/2 et qu'elles sont décalées en fréquences d'environ 0.5 à 1.0 meV (**Hafner 1993** [131]). De tels décalages peuvent être la conséquence d'une moins grande diversité des interactions de paire dans l'approximant par comparaison au quasicristal. Enfin, dans le système Zn-(Mg)-Sc, en géométrie longitudinale, le facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  diffère considérablement entre les deux phases suivant la direction d'axe 2. Dans l'approximant, la branche acoustique a une dispersion qui devient horizontale à l'approche du bord de zone ( $q = 0.31 \text{ \AA}^{-1}$ ) pour une énergie de 11 meV. Dans le quasicristal, la situation est différente puisque le signal acoustique disperse jusqu'à 9 meV jusqu'au 1<sup>er</sup> pseudo-bord de zone ( $q = 0.31 \text{ \AA}^{-1}$ ) pour  $q > 0$  et jusqu'à 16 meV jusqu'au 2<sup>ème</sup> pseudo-bord de zone ( $q = 0.56 \text{ \AA}^{-1}$ ) pour  $q < 0$ . *L'approximant 1/1 est l'approximant dont la structure atomique totale s'écarte le plus de celle du quasicristal. Les plus*

grandes différences dans la réponse dynamique associée aux vibrations du réseau sont donc attendues entre l'approximant 1/1 et sa phase quasicristalline parente. Ces différences sont peu marquées que ce soit dans le système Cd-Yb ou dans le système Zn-(Mg)-Sc. La réponse dynamique reflète avant tout la similarité de l'ordre local icosaédrique dans la phase approximante et dans la phase quasicristalline.

### **Phonons dans des phases icosaédriques iso-structurales i-Cd-Yb et i-Zn-Mg-Sc; Comparaison avec la dynamique dans les phases i-Al-Pd-Mn et i-Zn-Mg-Y**

La réponse dynamique n'est pas identique dans les phases i-Cd-Yb et i-Zn-Mg-Sc. Les vitesses du son sont d'une part plus molles dans la phase Cd-Yb. La limite du régime acoustique est la même dans les deux phases. Dans le régime transitoire, l'élargissement est plus rapide en moyenne dans le système Zn-(Mg)-Sc ( $q^\beta$ ,  $\beta \sim 3.8 \pm 1.3$ ) que dans le système Cd-Yb ( $q^\beta$ ,  $\beta \sim 2.6 \pm 1.2$ ). La position des bandes optiques diffère considérablement d'un système à l'autre. Néanmoins, dans les deux phases, le signal optique est très structuré et pour les 3 premières bandes optiques, nous observons des effets d'extinction ou variations d'intensité assez similaires. Dans le régime optique, la 1<sup>ère</sup> bande optique observée prend ainsi naissance à l'intersection entre la branche acoustique TA et le 1<sup>er</sup> pseudo-bord de zone: elle est centrée à 3.5 meV dans la phase i-Cd-Yb et à 5.9 meV dans la phase i-Zn-Mg-Sc. Cette bande est éteinte en géométrie transverse dans les deux phases. La 2<sup>ème</sup> bande optique est centrée à 8.6 meV. Elle est visible en géométries de diffusion transverse et longitudinale. Une 3<sup>ème</sup> bande optique, éteinte en géométrie longitudinale, est centrée à 13.8 meV dans la phase i-Cd-Yb et à 12.3 meV dans la phase i-Zn-Mg-Sc. Les GVDOS mesurées à 295 K pour les éléments Cd et Zn présentent des singularités à 5.4, 8.5 et 16 meV et 7.2, 9.2, 13.3 et 22.4 meV (**Eremeev 1973** [200], **1976** [201]). La DOS calculée pour l'élément Sc (**Wakabayashi 1971** [202]) et la GVDOS mesurée pour l'élément Mg (**Eremeev 1973** [200]) présentent des singularités à 23.4 et 27.3 meV et à 18 meV, 22.4 et 27.5 meV, respectivement. Dans la phase i-Cd-Yb, il semble possible de rattacher la bande sans dispersion à 8.6 meV au seul mouvement des atomes de Cd et dans la phase i-Zn-Mg-Sc, au seul mouvement des atomes de Zn. De même la bande à 27.5 meV dans la phase i-Zn-Mg-Sc, visible à 26 meV sur la GVDOS mesurée pour la phase Zn-Sc (**Shibata 2006b** [198]), **Fig. 3.3.23**, peut être rattachée au mouvement des seuls atomes de Sc. Toutes les autres bandes optiques ont des positions en énergie qui semblent être spécifiques à la phase métallique considérée : Cd-Yb ou Zn-Mg-Sc. Seuls des calculs ab initio permettront de déterminer avec certitude le caractère « element specific » de certaines bandes d'excitations optiques. Il est à noter que dans les deux phases, Cd-Yb et Zn-Mg-Sc, la 1<sup>ère</sup> bande optique est située anormalement bas en énergie lorsque nous la comparons aux positions des 1<sup>ères</sup> bandes optiques dans les systèmes i-Zn-Mg-Y (**Shibata 2002a** [147], **2002b** [148]) et i-Al-Pd-Mn (**de Boissieu 1993** [152], **Boudard 1995b** [146]) et aux positions des 1<sup>ères</sup> fréquences de bords de zone dans les systèmes Cd pur (**Dorner 1981** [203]) et Zn pur (**Mc Donald 1969** [204]). Ces excitations optiques à basse énergie doivent certainement leur origine à des mouvements atomiques particuliers dans ces phases, mouvements atomiques qu'il serait intéressant d'identifier. *La nature chimique des éléments mis en présence dans ces phases : Cd vs Zn, Yb vs Sc joue sans doute un rôle important dans la réponse dynamique vibrationnelle  $S(\mathbf{Q}, \omega)$ . Dans les systèmes Cd-Yb et Zn-Mg-Sc, les bandes optiques sont intenses et bien séparées en énergie. Cette réponse optique structurée est la conséquence d'un ordre chimique plus important dans ces phases (voir section 1). Enfin, les extinctions de bandes observées dans les deux systèmes peuvent certainement être mises en relation avec l'existence de modes de vibration bien particuliers, spécifiques à leur structure locale commune.*

Les phases quasicristallines icosaédriques i-Zn-Mg-Y et i-Zn-Mg-Sc ont des vitesses du son comparables. Elles sont composées des mêmes éléments Mg et Zn quoique dans des concentrations différentes. Nous observons des différences tant dans la réponse dynamique acoustique que dans la

*réponse dynamique optique.* Le régime acoustique est défini jusqu'à  $0.40-0.50 \text{ \AA}^{-1}$  dans la phase *i-Zn-Mg-Y* alors que jusqu'à  $0.30 \text{ \AA}^{-1}$  dans la phase *i-Zn-Mg-Sc*. L'élargissement du signal acoustique transverse se produit dans les deux phases entre  $0.30$  et  $0.60 \text{ \AA}^{-1}$ ; il est rapide avec une évolution en  $q$  du type  $q^4$ . L'élargissement du signal acoustique longitudinal se produit entre  $0.20$  et  $0.40 \text{ \AA}^{-1}$  dans les deux phases mais il est rapide, proportionnel à  $q^4$ , dans la phase *i-Zn-Mg-Sc* alors qu'il est lent, proportionnel à  $q^2$ , dans la phase *i-Zn-Mg-Y*. Les bandes optiques sont centrées à  $8, 12, 17$  et  $24 \text{ meV}$  dans la phase *i-Zn-Mg-Y* alors qu'à  $6, 8.5, 12, 15, 20$  et  $27 \text{ meV}$  dans la phase *i-Zn-Mg-Sc*. La fréquence de coupure de la GVDOS est à  $30 \text{ meV}$  dans les deux phases. *Ces différences sont la conséquence d'un ordre icosaédrique local différent entre ces phases.*

*Dans les phases quasicristallines i-Al-Pd-Mn, i-Zn-Mg-Y, i-Zn-Mg-Sc et i-Cd-Yb, le régime transitoire se caractérise par un important élargissement du signal acoustique dès  $q = 0.20 - 0.30 \text{ \AA}^{-1}$ . Cet élargissement est plus ou moins rapide selon la phase métallique considérée et selon la polarisation des modes. Les données expérimentales ne permettent pas ici de dire si l'élargissement observé est dû à un mélange de modes entre le signal acoustique et plusieurs excitations optiques ou bien s'il est dû à de l'anharmonicité. Pour déterminer lequel de ces processus est à l'origine de cet élargissement, il serait nécessaire de procéder à des mesures de l'élargissement avec  $q$  du signal acoustique à basse température. Dans le cas d'un mélange de modes, aucune différence de comportement n'est attendue entre les cas basse et haute température alors que dans le cas d'une anharmonicité, nous attendons des différences. Des mesures ont été faites dans la phase *i-Al-Pd-Mn* à  $800^\circ\text{C}$ . Les largeurs des modes transverses à  $800^\circ\text{C}$  sont comparables aux largeurs déterminées à température ambiante. L'élargissement des modes avec  $q$  serait, dans cette phase, la conséquence d'un mélange de modes. Dans toutes ces phases, les libres parcours moyens déterminés à la limite du régime propagatif sont de l'ordre de grandeur des distances inter-clusters identifiées dans ces structures i.e. entre  $10$  et  $20 \text{ \AA}$ . Le régime optique est lui composé de plusieurs bandes d'excitations optiques larges et sans dispersion. Ces caractéristiques de la réponse dynamique ne sont pas spécifiques au quasicristal puisqu'elles sont aussi observées dans les phases approximantes  $1/1 \text{ Zn-Sc}$  et  $1/1 \text{ Cd-Yb}$ .*





## Conclusions générales et Perspectives

### Modes de phason dans la phase quasicristalline i-Al-Pd-Mn et mesures en diffraction cohérente des rayons X de la dynamique des modes de phason

Dans la phase quasicristalline icosaédrique i-Al-Pd-Mn, les études en diffraction des rayons X menées par de Boissieu *et al.* (**de Boissieu 1994a** [54], **1994b** [55]) ont mis en évidence l'existence d'un signal de diffusion diffuse aux pieds des pics de Bragg dans l'espace réciproque. Ce signal a pour origine la diffusion par les fluctuations de phason de grande longueur d'onde comme l'indiquent la décroissance en  $1/q^2$  de l'intensité diffuse et sa dépendance en  $Q_{\perp}^2$ . Les constantes élastiques de phason ont été déterminées à l'échelle absolue. A 300 K, en considérant une constante de couplage phonon - phason K3 négligeable, le rapport des constantes K2/K1 est égal à  $-0.52$  (**de Boissieu 1995** [57], **Létoublon 2001** [58]). Le système i-Al-Pd-Mn est proche d'une instabilité hydrodynamique d'axe 3 où les modes de phason les plus mous ont un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  suivant les directions d'axe 3. De  $600^{\circ}\text{C}$  à  $770^{\circ}\text{C}$ , l'intensité diffuse diminue, sa distribution spatiale est moins anisotrope et l'intensité des pics de Bragg augmente (**Boudard 1996** [59]). A  $770^{\circ}\text{C}$ , le rapport K2/K1 des constantes élastiques de phason est de  $-0.4$ ; les fluctuations de phason sont activées thermiquement au-dessus de  $600^{\circ}\text{C}$  et gelées cinétiquement en dessous de  $600^{\circ}\text{C}$ . La dynamique des modes de phason fait intervenir des sauts d'atomes corrélés dans le temps et dans l'espace. Notre étude de la phase i-Al-Pd-Mn en diffraction cohérente des rayons X permet, pour la 1<sup>ère</sup> fois, de donner un ordre de grandeur des temps de relaxation des fluctuations de phason à  $650^{\circ}\text{C}$  et de confirmer la nature diffusive de ces fluctuations. A  $650^{\circ}\text{C}$ , le temps de relaxation moyen mesuré est de 100 s pour une onde de phason de longueur d'onde 90 nm ( $\lambda = 2\pi/q$ ) (**Francoual 2003** [93], **2006a** [94]). Ce temps de relaxation présente une dépendance linéaire en  $q^{-2}$  comme attendu dans le cas d'une dynamique diffusive. Le coefficient de diffusion  $D_{\perp}$  extrait est de  $2 (\pm 0.5) \times 10^{-18} \text{ m.s}^{-1}$ . A  $650^{\circ}\text{C}$ , la dynamique des modes de phason est  $10^4$  fois plus lente que la diffusion atomique des éléments Mn et Pd dans la phase i-Al-Pd-Mn.

Ces résultats, s'ils marquent une avancée expérimentale importante dans l'étude des modes de phason dans les systèmes quasicristallins, ne sont qu'un avant-goût de ce qu'il reste à mettre en oeuvre pour aller plus loin dans notre compréhension des modes de phason dans les quasicristaux. Il est important tout d'abord d'appuyer ces résultats en vérifiant leur reproductibilité par une 2<sup>ème</sup> série de mesures. Ensuite, une détermination plus précise de l'évolution en température de la dynamique des modes de phason s'impose. La dépendance en  $q^2$  du temps de relaxation des modes n'a pu être mise en évidence qu'à  $650^{\circ}\text{C}$ ; à  $600^{\circ}\text{C}$ , les temps de relaxation sont certainement trop longs à l'échelle de la mesure. Des mesures entre  $620^{\circ}\text{C}$  et  $670^{\circ}\text{C}$  par pas de  $10^{\circ}\text{C}$  permettraient de déduire la loi d'évolution en température  $D_{\perp}(T)$  et de donner des pistes quant aux caractéristiques microscopiques de la diffusion atomique associée aux modes de phason. Enfin, il serait intéressant de confirmer l'anisotropie en  $\mathbf{q}$  de la dynamique des modes de phason comme attendue théoriquement.

Aujourd'hui, le principal obstacle à cette feuille de route reste la difficulté à mettre en place des mesures en diffraction cohérente des rayons X en faisceau synchrotron. Le succès de ces mesures tient à leur préparation : préparation de l'échantillon, de l'environnement échantillon mais aussi préparation de l'optique, ainsi qu'à la bonne définition des conditions expérimentales.

## Mesures de diffusion diffuse dans les phases quasicristallines i-Zn-X-Sc (X = Ag, Co, Mg) et dans la phase approximante Zn-Sc

Les mesures en diffusion diffuse sont une méthode indirecte pour mettre en évidence l'existence des modes de phason et de phonon dans les solides cristallins et quasicristallins. Réalisées à l'échelle absolue, ces mesures permettent de déterminer précisément la valeur des constantes élastiques de phonon et de phason et de comparer quantitativement entre des phases différentes la quantité de signal diffus. Une étude exhaustive de la distribution de l'intensité diffuse dans l'espace réciproque a été menée pour la phase quasicristalline i-Al-Pd-Mn permettant de déterminer les caractéristiques de l'intensité diffuse de phason dans cette phase et la valeur des constantes élastiques de phason (**de Boissieu 1994a** [54], **1994b** [55], **1995** [57], **Boudard 1996** [59], **Létoublon 2001** [58]).

Nous avons étudié à température ambiante le diagramme de diffraction des phases quasicristallines iso-structurales i-Zn-Mg-Sc, i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Co-Sc. Dans ces trois phases, nous observons un signal de diffusion diffuse au pied des pics de Bragg. Cette intensité diffuse a pour origine la diffusion par les modes de phason de grande longueur d'onde comme l'indique sa dépendance en  $Q_{\perp}^2/q^2$ . Les constantes K1, K2 et K3 ont été déterminées à l'échelle absolue (**Tab. 2.3.5**). La quantité d'intensité diffuse de phason va croissante de la phase i-Zn-Mg-Sc ( $\times 1$ ) à la phase i-Zn-Ag-Sc ( $\times 1.8 \pm 0.5$ ) puis à la phase i-Zn-Co-Sc ( $\times 3.2 \pm 1.8$ ). Les phases i-Zn-Ag-Sc et i-Zn-Mg-Sc présentent une instabilité hydrodynamique d'axe 3 avec  $K2/K1 = -0.37$  et  $K2/K1 = -0.18$  alors que la phase i-Zn-Co-Sc présente une instabilité hydrodynamique d'axe 5 avec  $K2/K1 = +0.27$ . La constante K3 est non négligeable dans ces trois phases, la barre d'erreur restant à être estimée. Dans la phase cristalline approximante Zn-Sc, la diffusion diffuse au pied des pics de Bragg a pour seule origine la diffusion diffuse thermique (**de Boissieu 2005a** [102]).

Notre étude démontre l'existence des modes de phason dans les phases i-Zn-Mg-Sc, i-Zn-Co-Sc et i-Zn-Ag-Sc. Ce signal est absent dans la phase approximante cristalline Zn-Sc. La diffusion diffuse de phason reste une caractéristique propre du diagramme de diffraction des quasicristaux. Les systèmes i-Zn-X-Sc se révèlent par ailleurs des systèmes très prometteurs pour l'étude du lien entre la chimie et les modes de phason de grande longueur d'onde dans les quasicristaux. Le 3<sup>ème</sup> élément X est nécessaire à la formation du quasicristal et sa nature chimique joue sur la valeur des constantes élastiques de phason. Cette étude soulève des questions importantes. Pourquoi K2/K1 est-il négatif dans le système i-Zn-Co-Sc alors que positif dans le système i-Zn-Ag-Sc ? Pourquoi le désordre de phason est-il plus important dans la phase i-Zn-Co-Sc que dans la phase i-Zn-Mg-Sc ? Est-ce que seuls des facteurs géométriques et structuraux (taille des atomes, frustration, ...) interviennent ou les électrons ont-ils aussi leur place ? Est-ce que le traitement thermique (refroidissement lent, abrupt, recuit) des échantillons joue sur la distribution du diffus de phason ? Des études sur des échantillons ayant subi des traitements thermiques différents s'imposent pour confirmer les caractéristiques du désordre de phason pour une phase quasicristalline donnée. Des études expérimentales ultérieures à température ambiante sur le système i-Zn-X-Sc avec X = Cu, Ni, Fe, Pd devraient permettre de préciser le lien entre la nature chimique du 3<sup>ème</sup> élément et les caractéristiques du désordre de phason. A terme, des modèles microscopiques nouveaux et des simulations numériques seront certainement nécessaires pour rendre compte de ces résultats expérimentaux. Enfin, il serait intéressant de mener une étude en température de la distribution du diffus de phason dans les phases i-Zn-X-Sc. Si comme dans la phase i-Al-Pd-Mn, nous avons un régime basse température où les fluctuations de phason sont gelées cinétiquement et un régime haute température où les fluctuations de phason sont activées thermiquement, la façon dont la température de transition entre ces deux régimes évolue avec la

nature chimique du 3<sup>ème</sup> élément apportera une information supplémentaire quant aux caractéristiques microscopiques du mécanisme de diffusion associé aux modes de phason.

### **Phonons dans les phases quasicristallines i-Zn-Mg-Sc et i-Cd-Yb et dans leurs approximants 1/1 Zn-Sc et Cd-Yb**

Nous observons des différences peu marquées entre la réponse en  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  des phases approximantes 1/1 cubiques Zn-Sc et Cd-Yb et celle de leurs phases quasicristallines parentes respectives i-Zn-Mg-Sc et i-Cd-Yb. Ceci va à l'encontre de nos premières attentes où nous aurions pu espérer observer des effets plus importants de la quasipériodicité sur la réponse dynamique associée aux vibrations du réseau. Le comportement du signal acoustique est globalement similaire dans ces deux types de système, périodique et non périodique, avec une dispersion  $\omega(\mathbf{q})$  linéaire en  $q$  et un élargissement non mesurable jusqu'à  $0.30 - 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  et, au-delà, un ralentissement de la dispersion et un élargissement en  $q$  conséquent qu'il est certainement possible de rattacher à un mélange de plusieurs excitations. Nous n'observons par ailleurs pas clairement d'ouvertures de gap à l'endroit des zones et pseudo-zones de Brillouin dans ces systèmes. La réponse dynamique reflète avant tout la similarité de l'ordre local dans ces phases où l'ordre local a pour entité représentative des amas atomiques de grande taille ( $\sim 16 \text{ \AA}$ ), de symétrie icosaédrique, comportant environ 160 atomes, clusters agencés quasipériodiquement dans le quasicristal et périodiquement dans l'approximant. La réponse dynamique dans ces phases est complexe et cette complexité s'explique en partie par le nombre important de branches de phonon ( $> 450$ ) dans ces phases. La réponse dynamique n'en est pas moins très structurée avec, en particulier, des bandes optiques bien définies dont l'intensité varie en fonction de la géométrie de diffusion.

D'un point de vue expérimental, il n'est pas certain que nous ayons été assez loin dans notre étude de la réponse dynamique des systèmes i-Zn-Mg-Sc, Zn-Sc, i-Cd-Yb et Cd-Yb. En particulier, les différences les plus marquantes entre la réponse dynamique du quasicristal et celle de son approximant cubique 1/1 sont observées en géométrie longitudinale dans les phases i-Zn-Mg-Sc (**Fig. 3.3.8**) et 1/1-Zn-Sc (**Fig. 3.3.17**). Ceci laisse à penser qu'il y a d'autres régions de l'espace réciproque où des différences devraient pouvoir être observées expérimentalement entre ces deux phases. Des calculs ab initio de la réponse dynamique dans l'approximant 1/1 et un approximant d'ordre supérieur approchant le quasicristal permettraient néanmoins de déterminer précisément où.

D'un point de vue théorique, notre étude apporte un premier jeu complet de données pour deux phases approximantes binaires iso-structurales Cd-Yb et Zn-Sc dont la structure atomique est connue et pour lesquelles des calculs numériques ab initio de la réponse dynamique sont possibles par diagonalisation directe de la matrice dynamique. Une comparaison des facteurs de structure dynamique calculés et mesurés pour les phases approximantes permettra d'affiner les potentiels de paire pour les interactions Zn - Zn, Sc - Sc, Cd - Cd, Yb - Yb, Zn - Sc et Cd - Yb dans ces structures. Une fois l'accord obtenu, les calculs permettront de préciser la nature des excitations dans ces phases, de justifier de la position et de la largeur des bandes optiques et enfin de déterminer si des modes de vibration particuliers existent dans ces structures. En étendant ces calculs à des approximants d'ordre supérieur par des méthodes récursives, les facteurs de structure mesurés et observés dans le quasicristal pourront, là encore, être comparés et les différences dans la réponse dynamique entre un système périodique et un système quasipériodique précisées.







## Annexes

### A.2.1.1. Diagonalisation de la matrice dynamique $C_{//,//}(\mathbf{q})$ dans un plan quelconque de l'espace réciproque

La matrice associée aux phonons  $C_{//,//}(\mathbf{q})$  s'écrit :

$$C_{//,//}(\mathbf{q}) = \mu \times q^2 \times \mathbf{I} + (\lambda + \mu) \begin{pmatrix} q_x^2 & q_y \times q_x & q_z \times q_x \\ q_x \times q_y & q_y^2 & q_z \times q_y \\ q_x \times q_z & q_y \times q_z & q_z^2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2.1.1})$$

Soit  $\mathbf{Q}_{//}$  la position d'un pic de Bragg. Le vecteur  $\mathbf{Q}_{//}$  définit ici l'origine des  $\mathbf{q}$ .

Soit un plan de l'espace réciproque contenant  $\mathbf{Q}_{//}$ . Dans ce plan, nous pouvons écrire  $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z) = (q \times \cos(\theta), q \times \sin(\theta), 0)$  où  $q_z$  est pris normal au plan de la mesure (colinéaire à  $\mathbf{e}_z$ ) et où nous avons décomposé  $\mathbf{q}$  sur une base de vecteurs unitaires ( $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ ).

Nous avons :

$$C_{//,//}(\vec{\mathbf{q}}) = \mu \times q^2 \times \mathbf{I} + (\lambda + \mu) q^2 \begin{pmatrix} \cos^2(\theta) & \cos(\theta) \times \sin(\theta) & 0 \\ \cos(\theta) \times \sin(\theta) & \sin^2(\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2.1.2})$$

Soient  $\alpha_i$  et  $\mathbf{e}_i$  les  $i^{\text{èmes}}$  valeurs propres et vecteurs propres de la matrice avec  $i = 1, 2, 3$  tels que :

$$C_{//,//}(\mathbf{q}) \times \mathbf{e}_i = \alpha_i \times \mathbf{e}_i \quad (\text{A.2.1.3})$$

Les valeurs propres et vecteurs propres déterminées en résolvant le système (A.2.1.3) sont :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \alpha_1 = \mu \times q^2, & \mathbf{e}_1 = (-\sin(\theta) / \cos(\theta), 1, 0) \\ \alpha_2 = (2 \times \mu + \lambda) \times q^2, & \mathbf{e}_2 = (\cos(\theta) / \sin(\theta), -1, 0) \\ \alpha_3 = \mu \times q^2 & \mathbf{e}_3 = (0, 0, 1) = \mathbf{e}_z \end{array} \right\} \quad (\text{A.2.1.4})$$

Parmi les vecteurs propres, deux sont perpendiculaires à  $\mathbf{q}$  :  $\mathbf{e}_1$  et  $\mathbf{e}_3$ . Ces deux vecteurs sont associés à une même valeur propre  $\alpha_1 = \alpha_3 = \mu \times q^2$ . Ces deux solutions correspondent aux deux modes acoustiques transverses dégénérés. Le 3<sup>ième</sup> vecteur  $\mathbf{e}_2$  est parallèle à  $\mathbf{q}$ . Il est associé à la valeur propre  $\alpha_2 = (2 \times \mu + \lambda) \times q^2$  et il correspond au mode acoustique longitudinal transverse.

### A.2.1.2. Expression de l'intensité associée à la diffusion diffuse thermique ; Réécriture de la relation (2.1.28)

La matrice  $\mathbf{C}_{//,//}(\mathbf{q})$  est diagonale. La relation (A.2.1.3) nous permet d'écrire (propriété des matrices diagonales) :

$$\mathbf{C}_{//,//}^{-1}(\mathbf{q}) \times \mathbf{e}_i = \mathbf{A} \times \mathbf{e}_i = \frac{1}{\alpha_i} \times \mathbf{e}_i \quad (\text{A.2.1.5})$$

Soit  $\mathbf{D}$  la matrice diagonale composée des valeurs propres ( $1/\alpha_i$ ) et  $\mathbf{P}$  la matrice de passage composée des vecteurs propres associés  $\mathbf{e}_i$  :

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1/\alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\alpha_3 \end{bmatrix} \quad (\text{A.2.1.6})$$

$$\mathbf{P} = [\mathbf{e}_1 \quad \mathbf{e}_2 \quad \mathbf{e}_3] \quad (\text{A.2.1.7})$$

D'où :

$$\mathbf{A} = \mathbf{P}^{-1} \times \mathbf{D} \times \mathbf{P} \quad (\text{A.2.1.8})$$

La relation (2.1.28) peut être mise sous la forme :

$$I_{\text{TDS}}(\mathbf{Q}) = k_B \times T \times I_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q}_{//}) \times {}^t\mathbf{Q}_{//} \times \mathbf{A} \times \mathbf{Q}_{//} = k_B \times T \times I_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q}_{//}) \times {}^t\mathbf{Q}_{//} \times \mathbf{P}^{-1} \times \mathbf{D} \times \mathbf{P} \times \mathbf{Q}_{//}$$

Soit :

$$I_{\text{TDS}}(\mathbf{Q}) = k_B \times T \times I_{\text{Bragg}}(\mathbf{Q}_{//}) \times \sum_{i=1,2,3} \frac{1}{\alpha_i} \times (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{Q}_{//})^2 \quad (\text{A.2.1.9})$$

### A. 2.1.3. Diagonalisation de la matrice dynamique $\mathbf{C}_{\perp,\perp}(\mathbf{q})$ pour la direction $\mathbf{q} // (\tau, -1, 0)$

$\tau$  est le nombre d'or, égal à  $((1 + \sqrt{5})/2)$  i.e. 1.61803.....

Le nombre d'or a des propriétés particulières. En particulier,  $\tau^{-1} = (\tau - 1)$  et  $\tau^2 = (\tau + 1)$ .

Dans la direction  $(\tau, -1, 0)$ , nous avons  $q_x = -\tau \times q_y$  et  $q_z = 0$ .

La matrice dynamique  $\mathbf{C}_{\perp,\perp}(\mathbf{q})$ , relation (2.1.12), s'écrit dans cette direction particulière :

$$\mathbf{C}_{\perp,\perp}(\vec{\mathbf{q}}) = \left( K1 - \frac{K2}{3} \right) \times q^2 \times \mathbf{I} + K2 \times q^2 \times \frac{1}{\tau \times (\tau^2 + 1)} \times \begin{bmatrix} -1 & -2 \times \tau^2 & 0 \\ -2 \times \tau^2 & \tau^4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A.2.1.10})$$

Soient  $K_{\perp, \mathbf{q}, i}$  et  $\mathbf{e}_{\perp, \mathbf{q}, i}$  les  $i^{\text{èmes}}$  valeurs propres et vecteurs propres de la matrice  $\mathbf{C}_{\perp,\perp}(\mathbf{q})$  définis tels que :

$$\mathbf{C}_{\perp,\perp}(\mathbf{q}) \times \mathbf{e}_{\perp, \mathbf{q}, i} = K_{\perp, \mathbf{q}, i} \times \mathbf{e}_{\perp, \mathbf{q}, i} \quad (\text{A.2.1.11})$$

où  $\mathbf{e}_{\perp, \mathbf{q}, i} = (\mathbf{e}_{\perp, \mathbf{q}, i, x}, \mathbf{e}_{\perp, \mathbf{q}, i, y}, \mathbf{e}_{\perp, \mathbf{q}, i, z})$ .

En diagonalisant par blocs la matrice (A.2.1.10), nous obtenons les trois valeurs propres  $\alpha_{\perp, \mathbf{q}, i}$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{\perp,q,1} = (K1 - \frac{K2}{3}) \times q^2 + K2 \times \tau \times q^2 \\ K_{\perp,q,2} = (K1 - \frac{K2}{3}) \times q^2 - K2 \times \frac{1}{\tau} \times q^2 \\ K_{\perp,q,3} = (K1 - \frac{K2}{3}) \times q^2 \end{array} \right\} \quad (A.2.1.12)$$

Ces valeurs propres s'écrivent comme la somme de deux termes :

$$K_{\perp,q,i} = (K1 - \frac{K2}{3}) \times q^2 + \Lambda_{\perp,q,i} \times K2 \times q^2 \quad (A.2.1.13)$$

Insérant les valeurs déterminées pour les valeurs propres de la matrice dynamique  $C_{\perp,\perp}(\mathbf{q})$ , relations (A.2.1.12) et (A.2.1.13), dans la relation (A.2.1.11), nous obtenons:

$$(K1 - \frac{K2}{3}) q^2 \begin{bmatrix} e_{\perp,q,i,x} \\ e_{\perp,q,i,y} \\ e_{\perp,q,i,z} \end{bmatrix} + K2 \times q^2 \times \frac{1}{\tau \times (\tau^2 + 1)} \times \begin{bmatrix} -1 & -2 \times \tau^2 & 0 \\ 2 \times \tau^2 & \tau^4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} e_{\perp,q,i,x} \\ e_{\perp,q,i,y} \\ e_{\perp,q,i,z} \end{bmatrix} \quad (A.2.1.14)$$

Il vient donc :

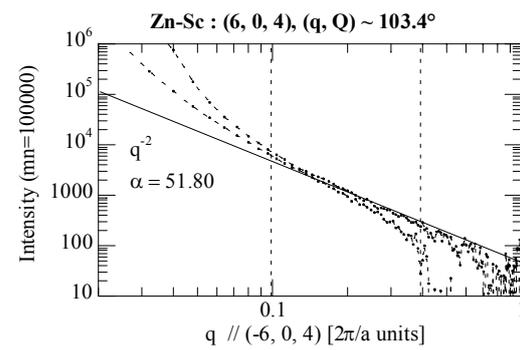
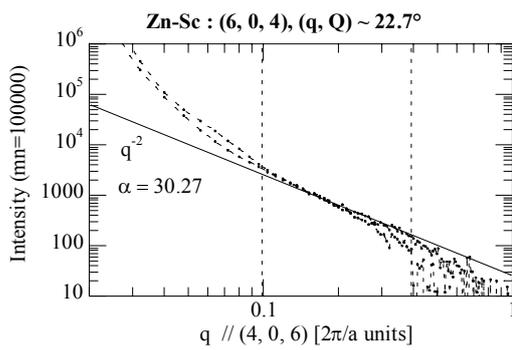
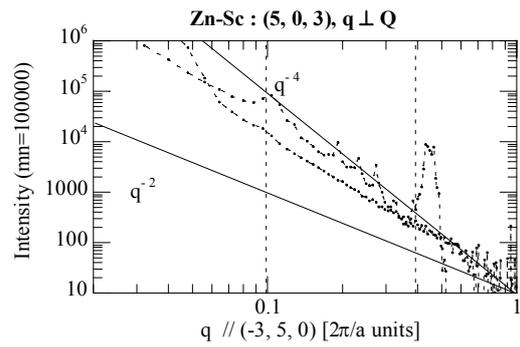
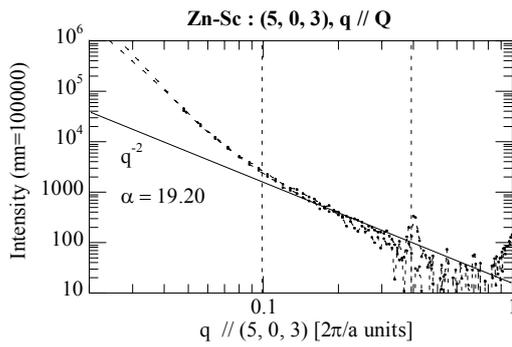
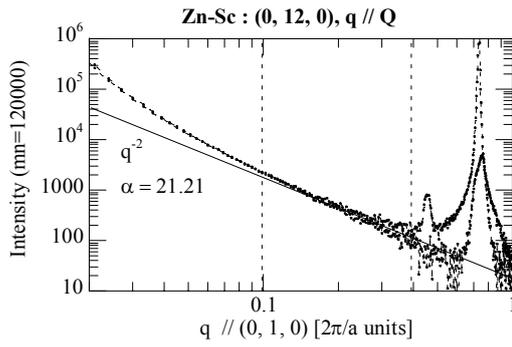
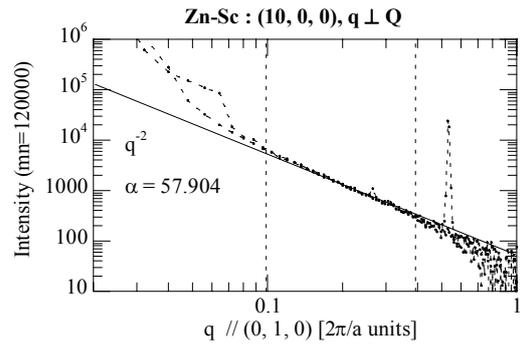
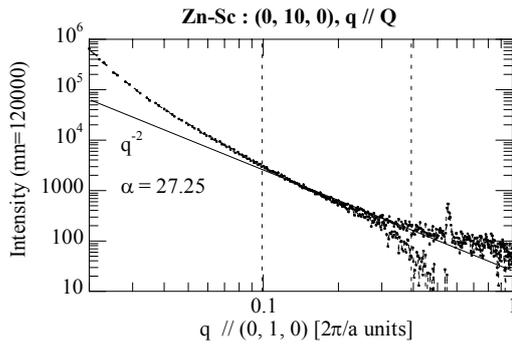
$$\begin{bmatrix} -1 & -2\tau^2 & 0 \\ 2\tau^2 & \tau^4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} e_{\perp,q,i,x} \\ e_{\perp,q,i,y} \\ e_{\perp,q,i,z} \end{bmatrix} = \tau \times (\tau^2 + 1) \times \Lambda_{\perp,q,i} \times \begin{bmatrix} e_{\perp,q,i,x} \\ e_{\perp,q,i,y} \\ e_{\perp,q,i,z} \end{bmatrix} \quad (A.2.1.15)$$

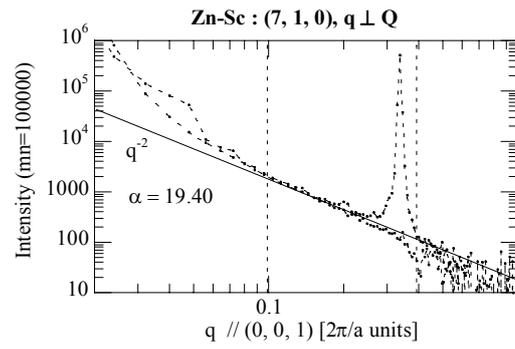
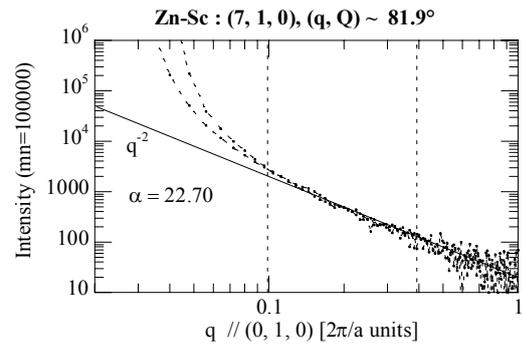
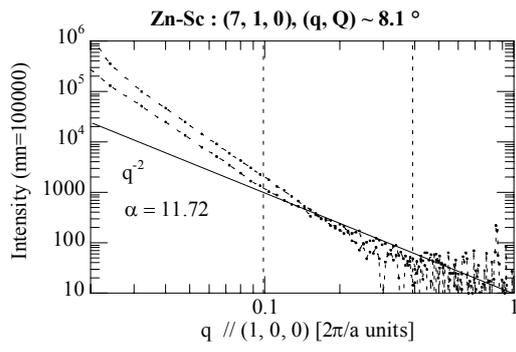
d'où les solutions vecteur propres  $e_{\perp,q,i}$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} e_{\perp,q,1} // (-1/2, 1, 0) \\ e_{\perp,q,2} // (1, 1/2, 0) \\ e_{\perp,q,3} // (0, 0, 1) \end{array} \right\} \quad (A.2.1.16)$$

où nous vérifions la relation d'orthogonalité :  $e_{\perp,q,i} \cdot e_{\perp,q,j} = \delta_{i,j}$ .

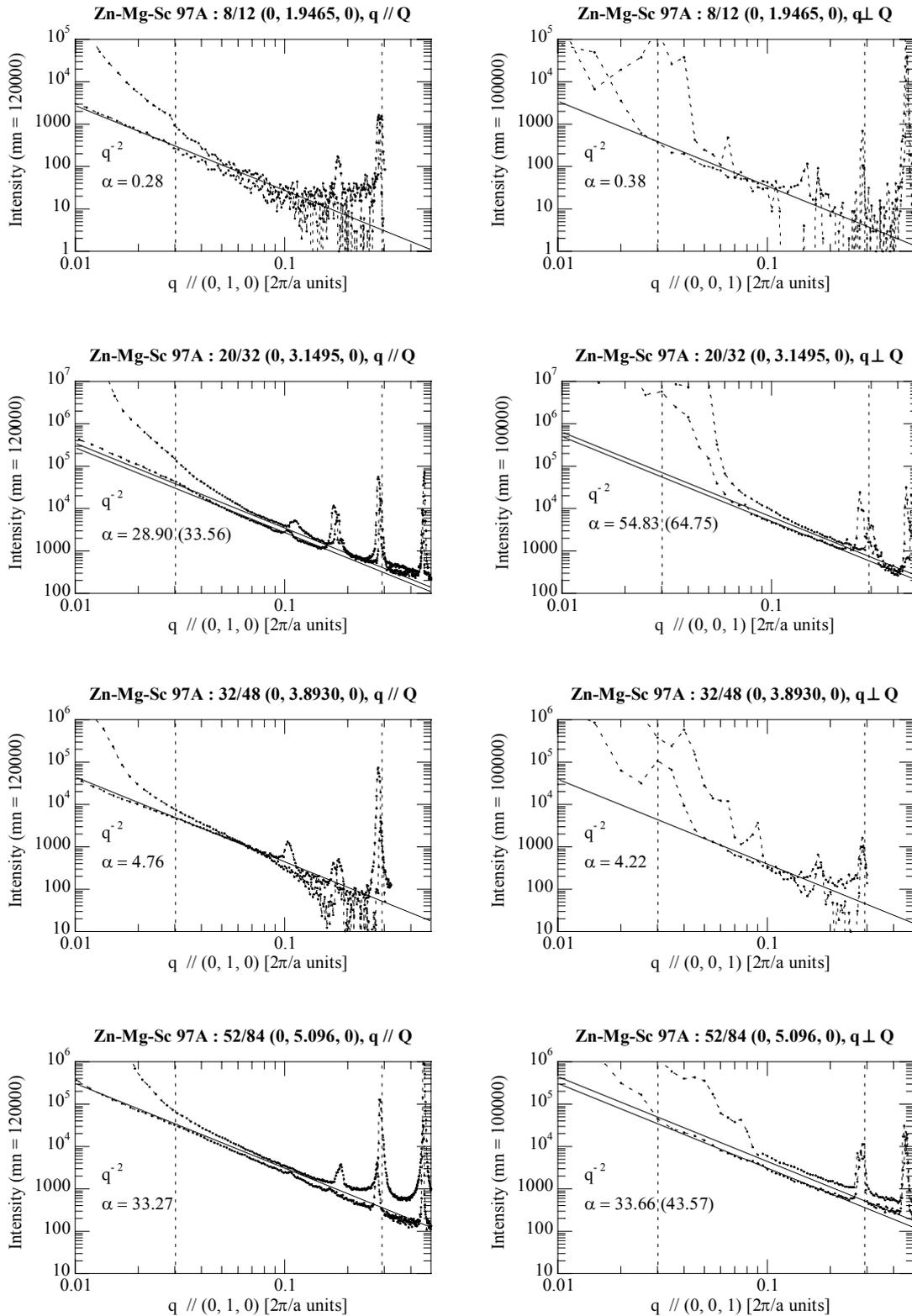




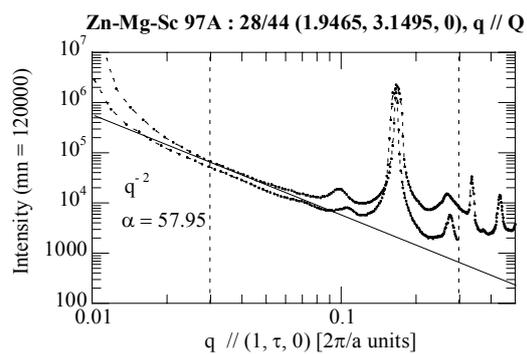
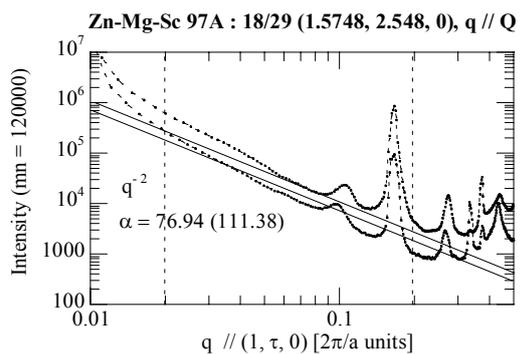


**A.2.3.2. Distribution de l'intensité diffuse au pied des pics de Bragg suivant des directions de  $q$  particulières pour le quasicristal i-Zn-Mg-Sc zms97a : représentation log-log des profils  $I = f(|q|)$  et lissage au moyen d'une fonction en  $1/q^2$**

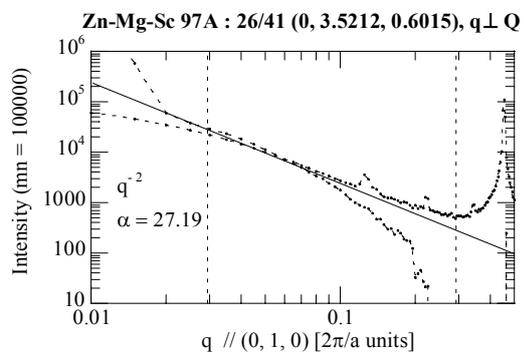
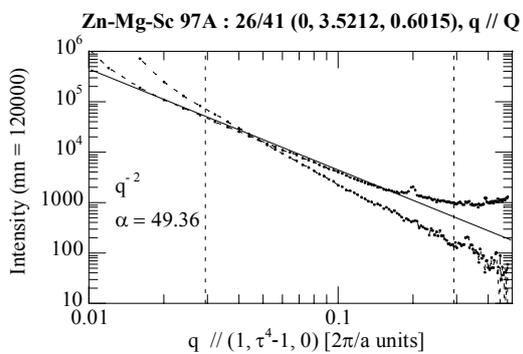
Réflexions d'axe 2y



## Réflexions d'axe 5

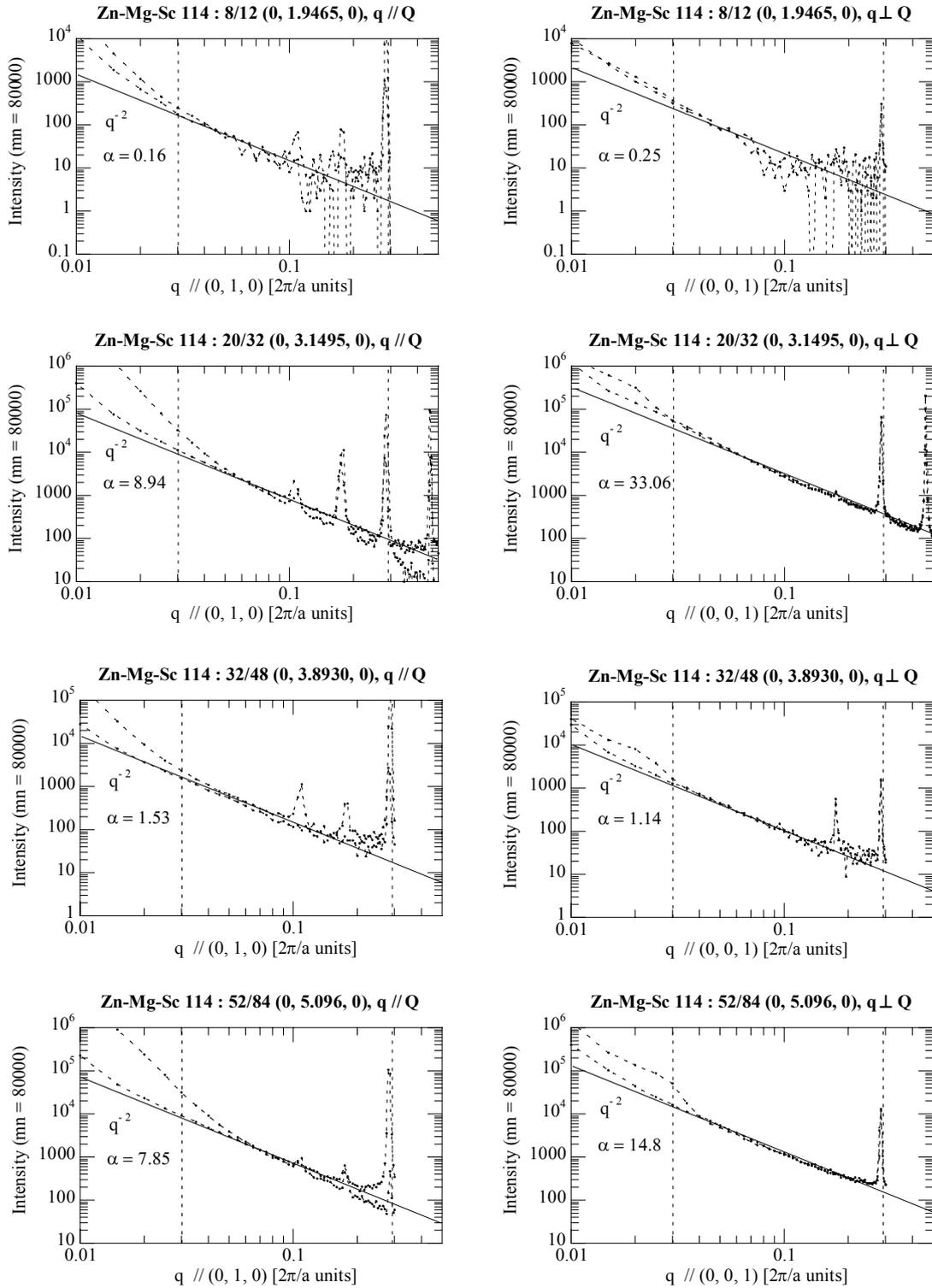


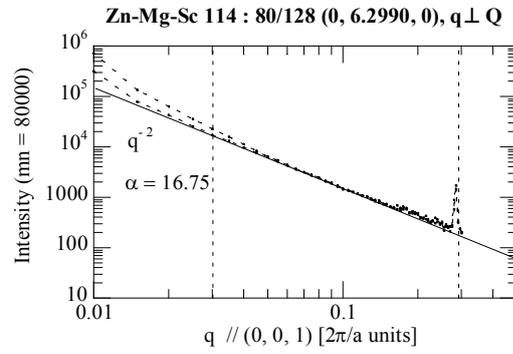
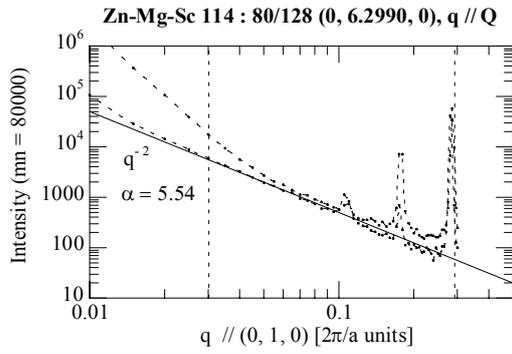
## Réflexion 26/41



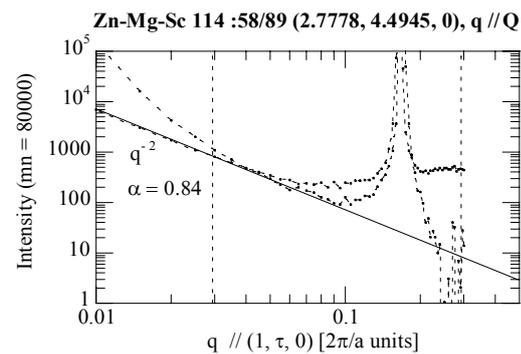
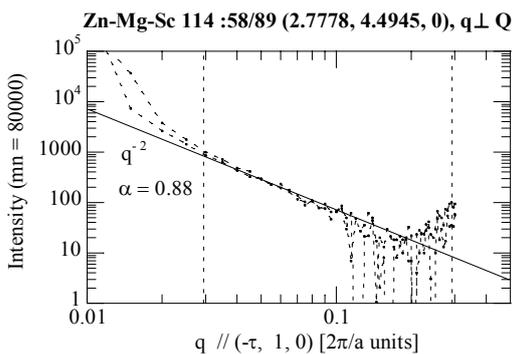
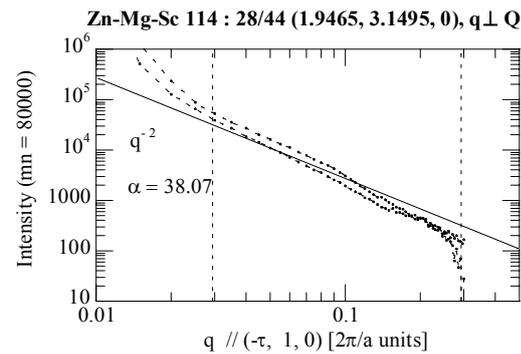
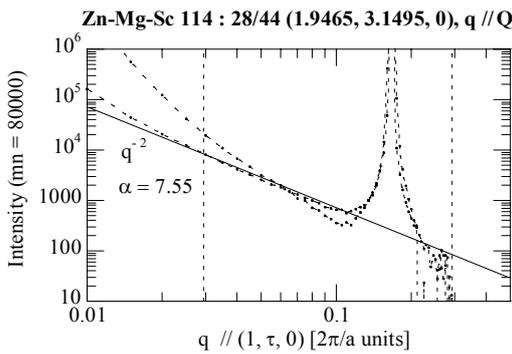
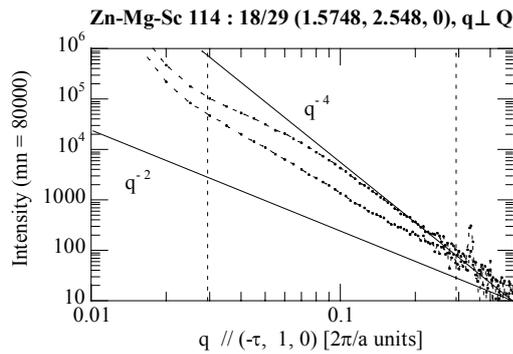
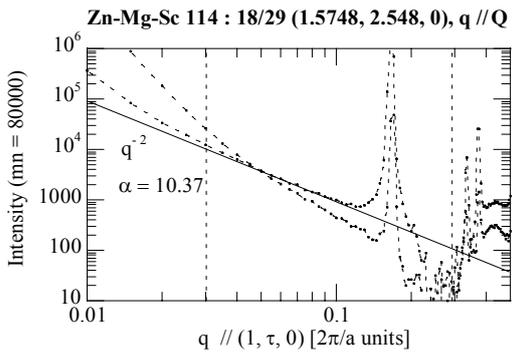
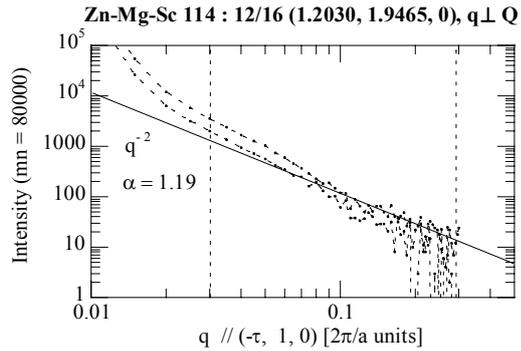
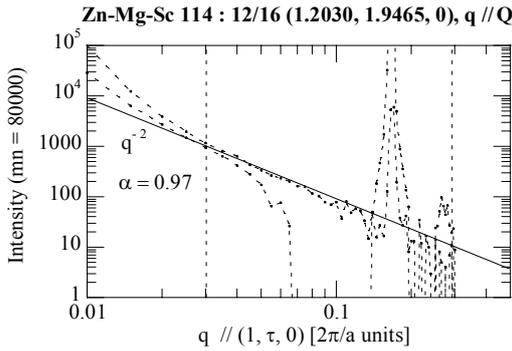
**A.2.3.3. Distribution de l'intensité diffuse au pied des pics de Bragg suivant des directions de  $q$  particulières pour le quasicristal i-Zn-Mg-Sc zms114 : représentation log-log des profils  $I = f(|q|)$  et lissage au moyen d'une fonction en  $1/q^2$**

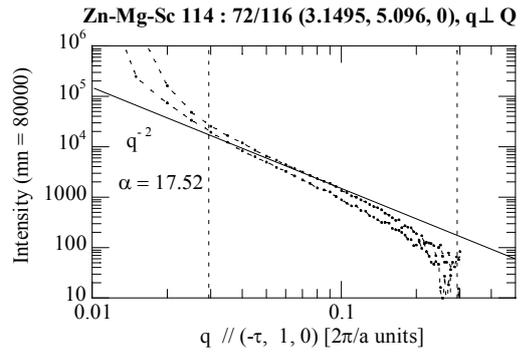
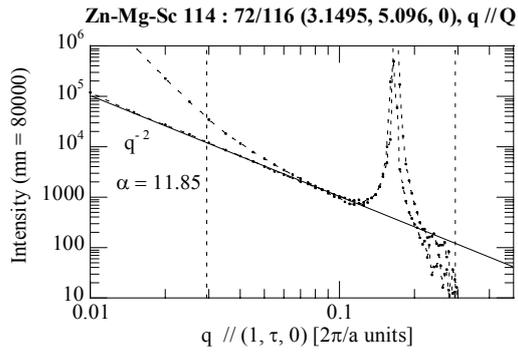
Réflexions d'axe 2y



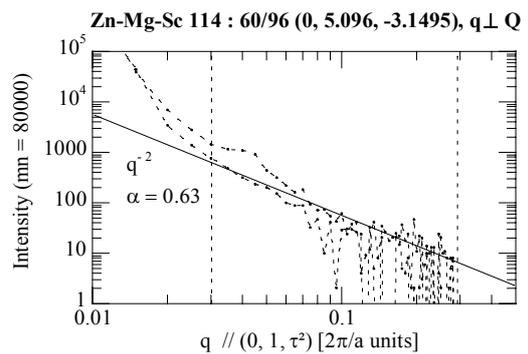
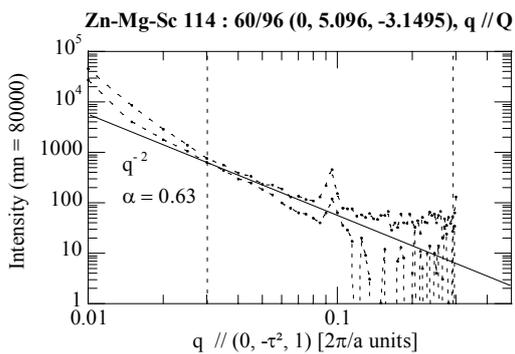
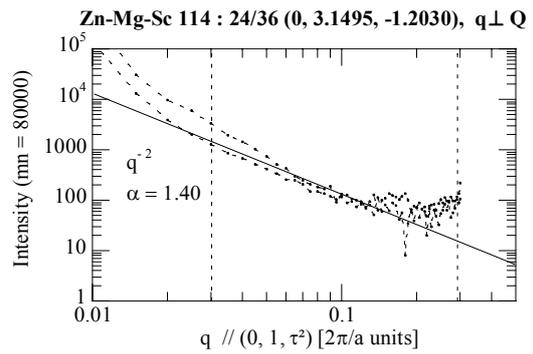
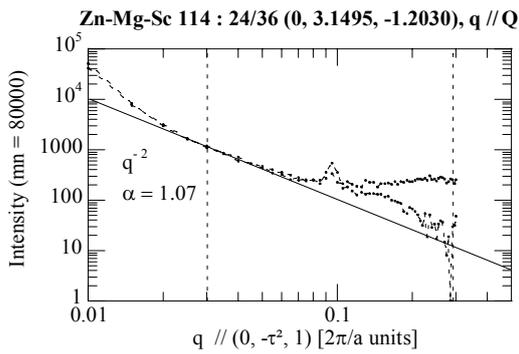
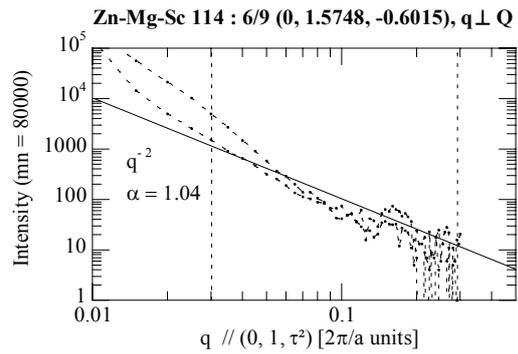
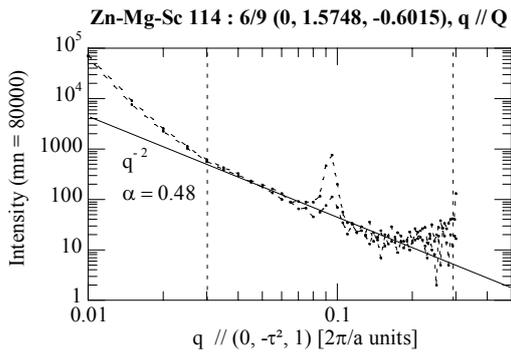


### Réflexions d'axe 5



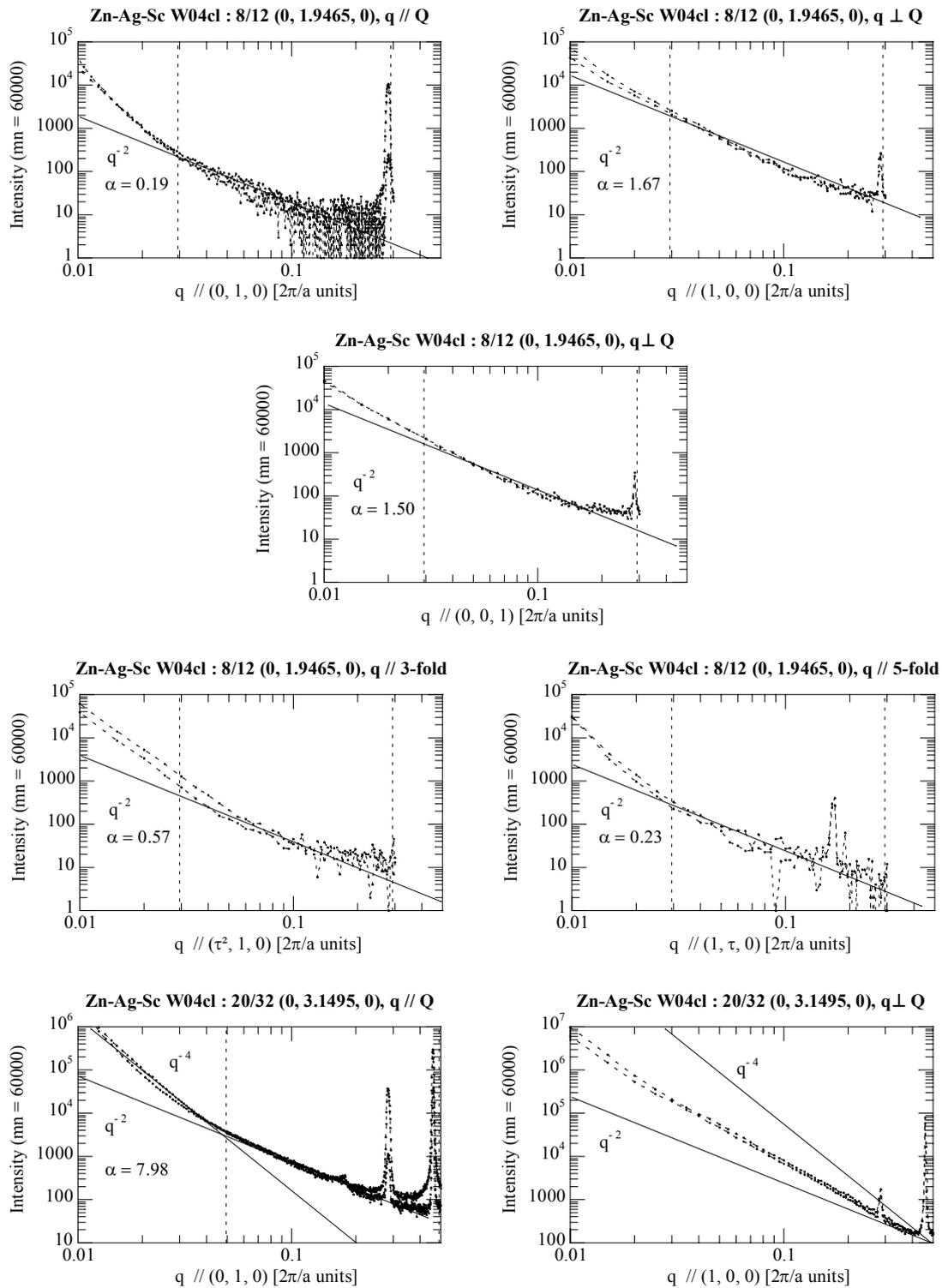


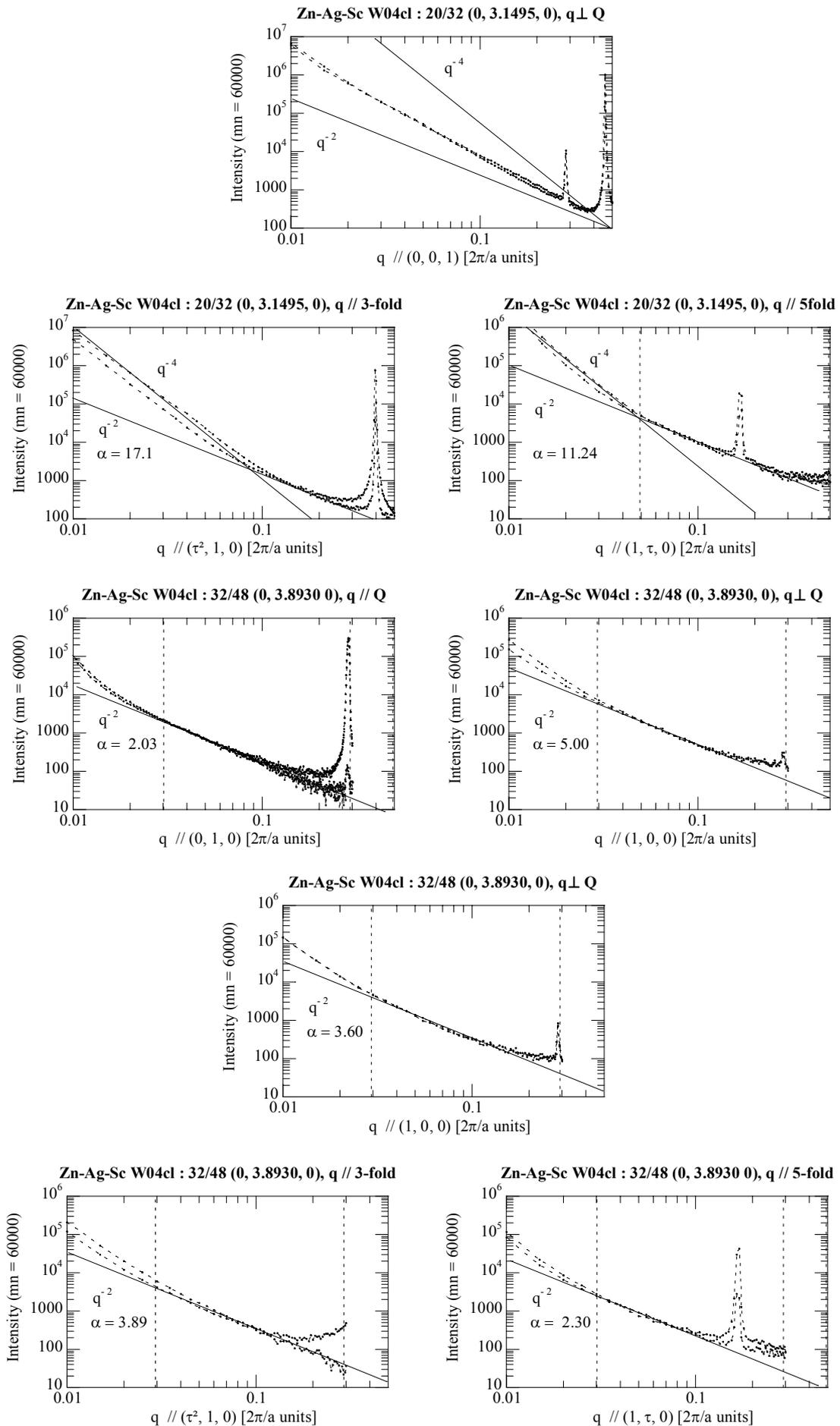
### Réflexions d'axe 3

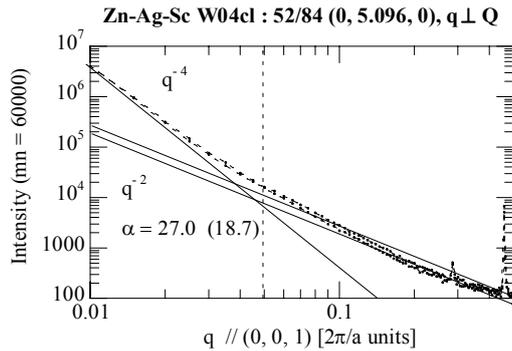
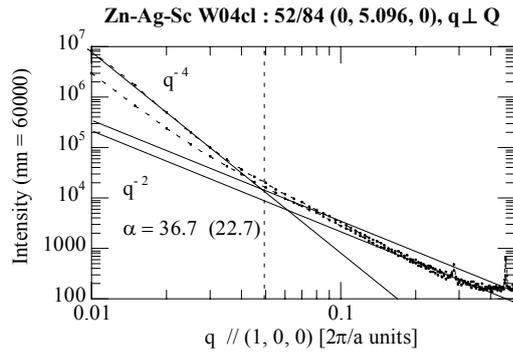
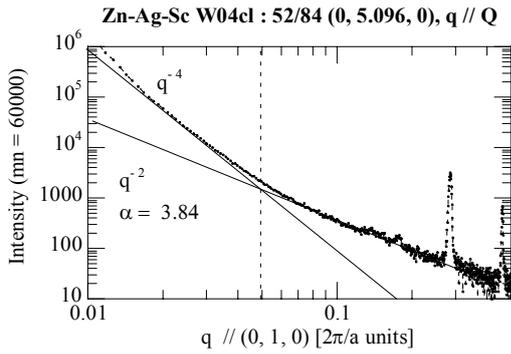
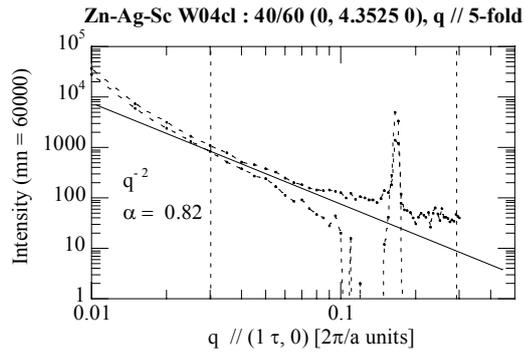
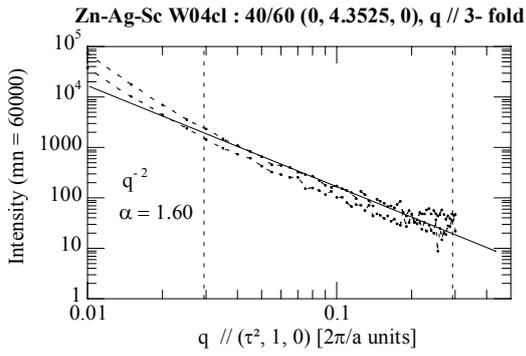
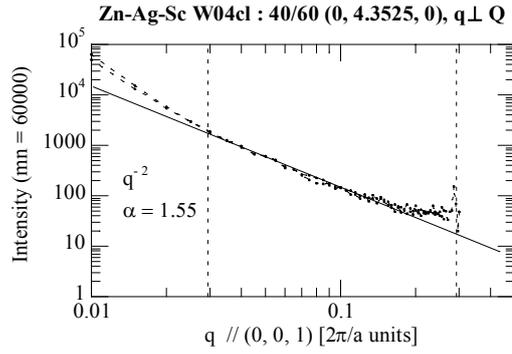
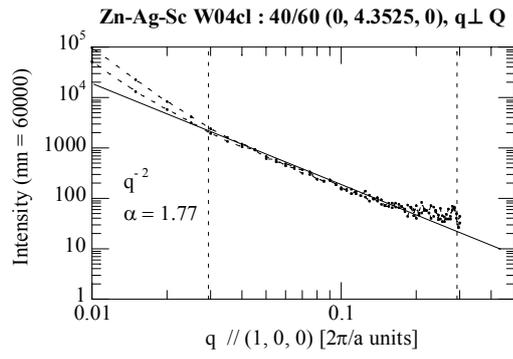
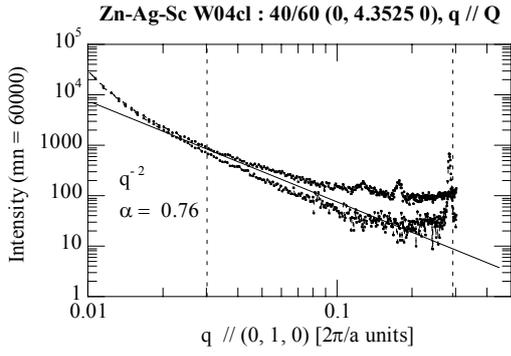


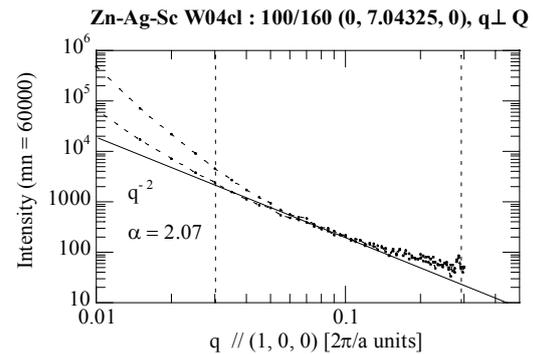
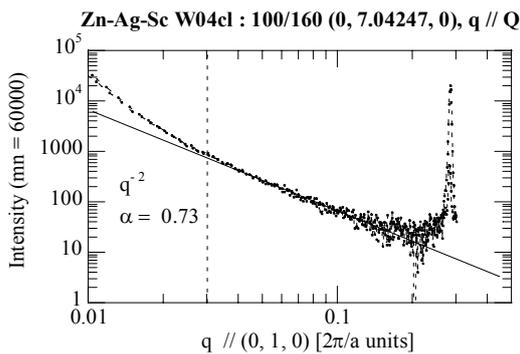
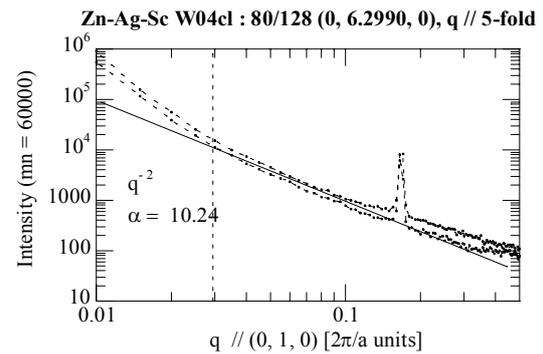
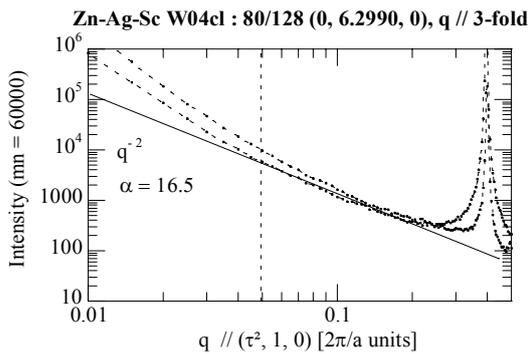
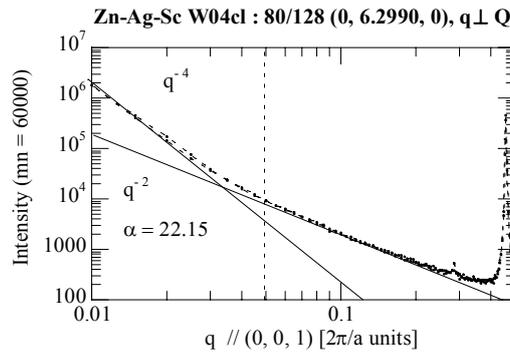
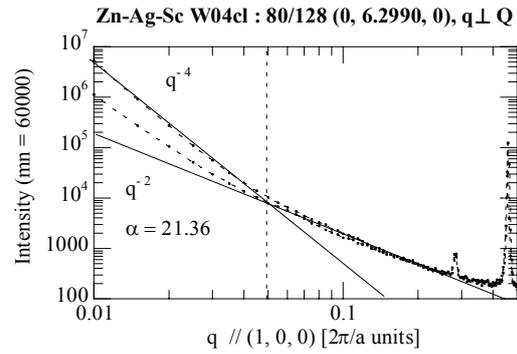
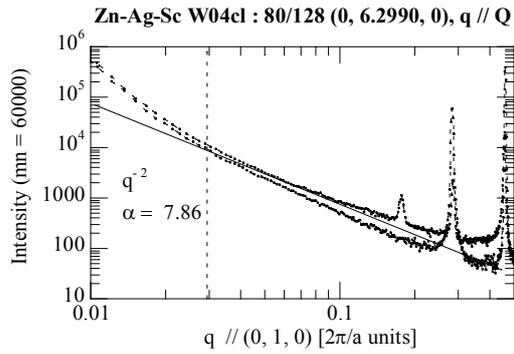
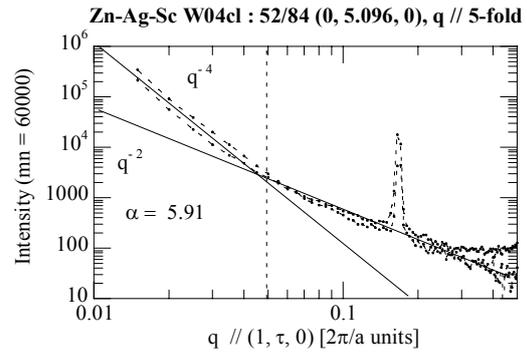
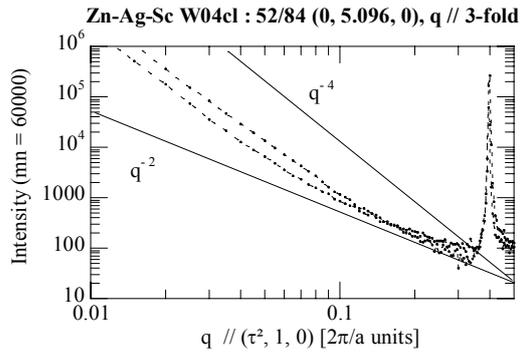
**A.2.3.4. Distribution de l'intensité diffuse au pied des pics de Bragg suivant des directions de  $q$  particulières pour le quasicristal  $i$ -Zn-Ag-Sc zasW04cl : représentation log-log des profils  $I = f(|q|)$  et lissage au moyen d'une fonction en  $1/q^2$**

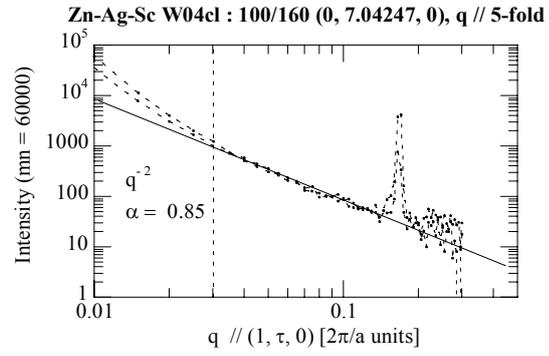
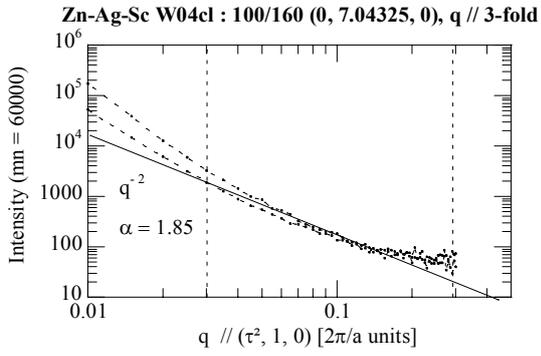
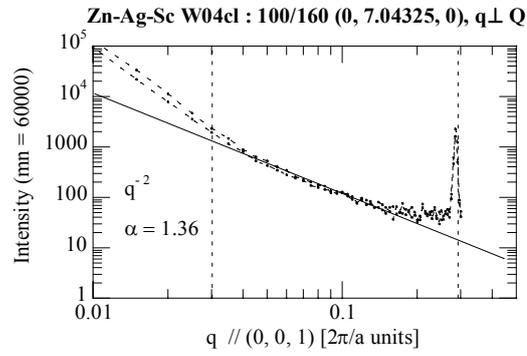
Réflexions d'axe 2y



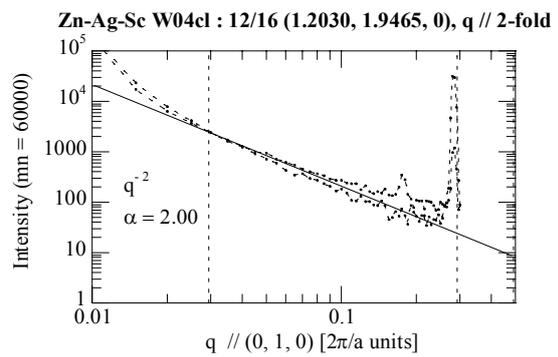
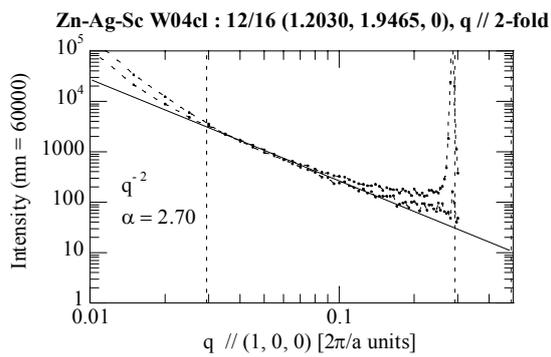
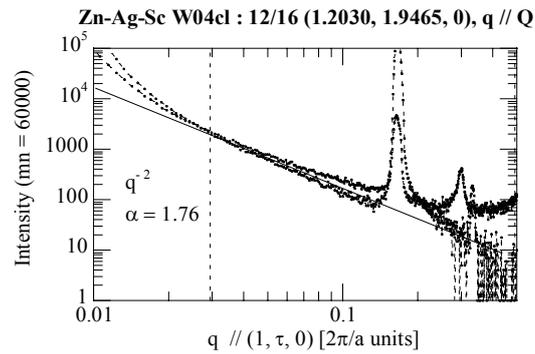


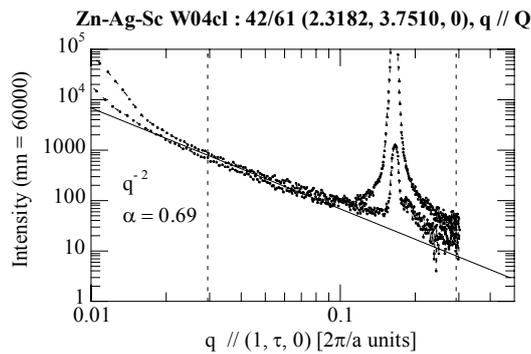
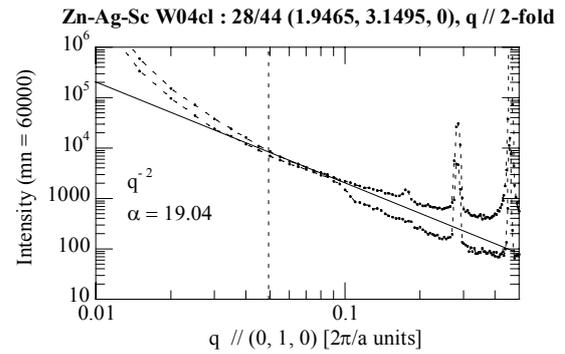
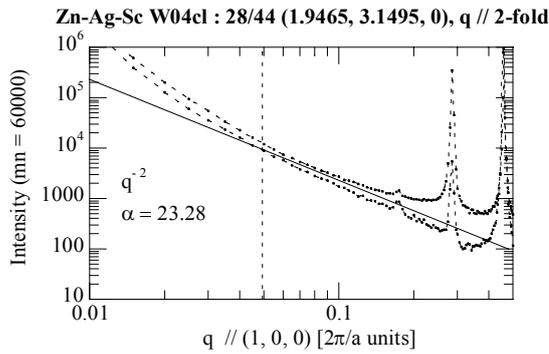
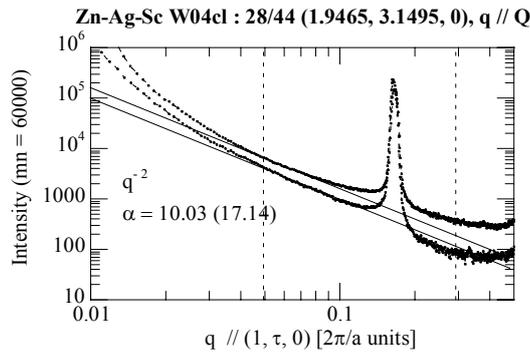
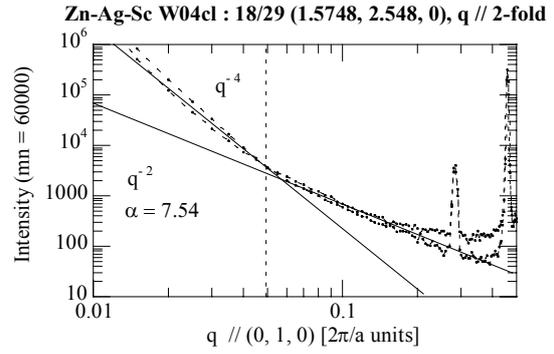
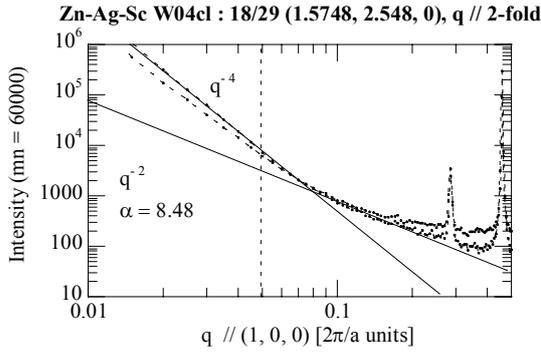
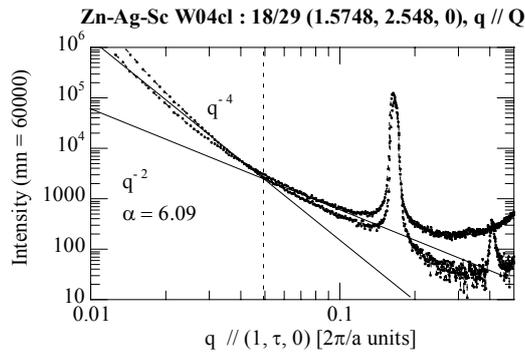


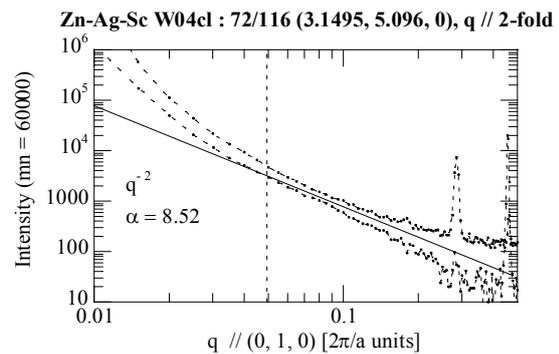
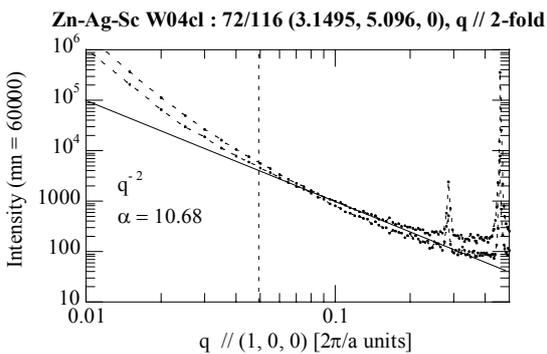
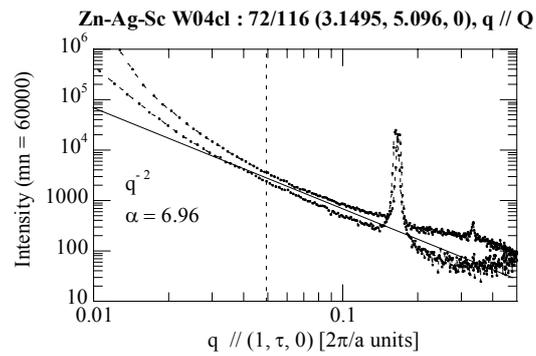
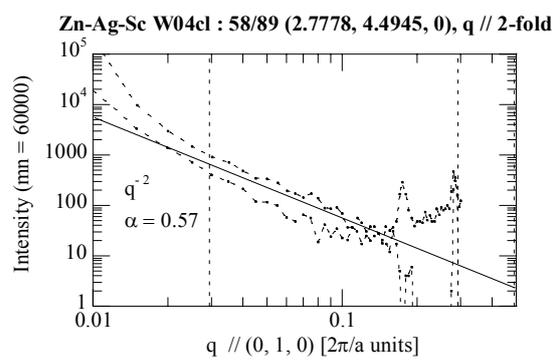
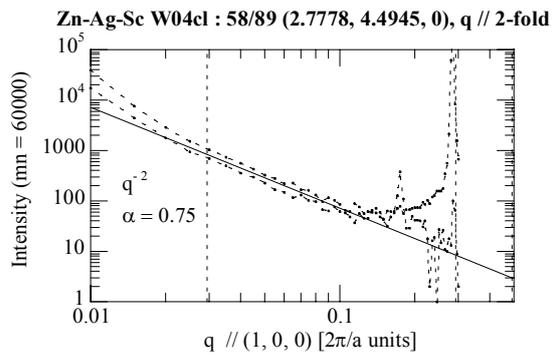
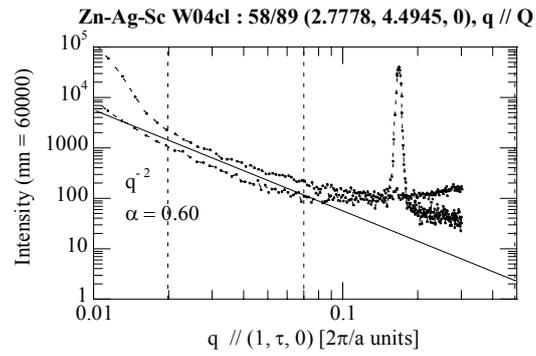
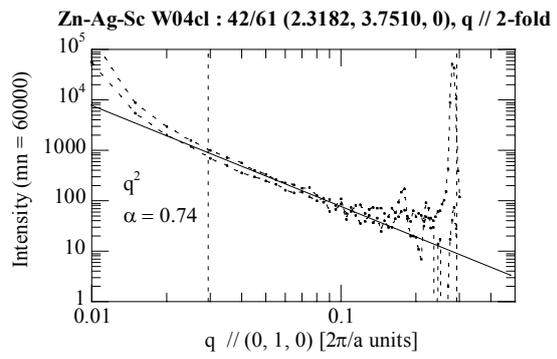
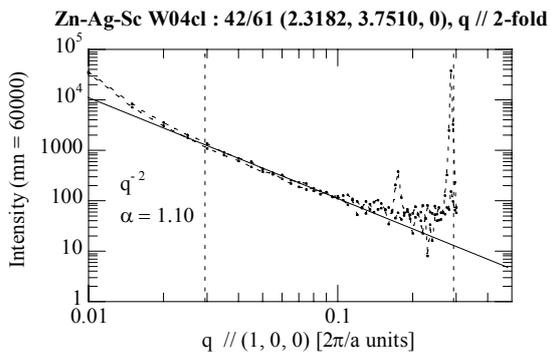




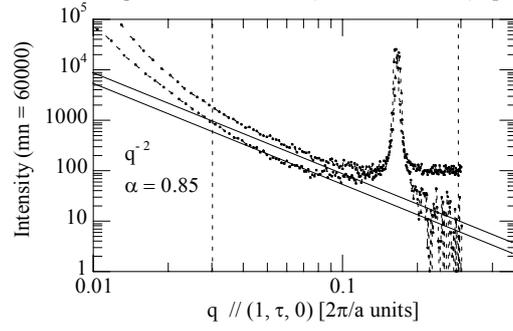
## Réflexions d'axe 5



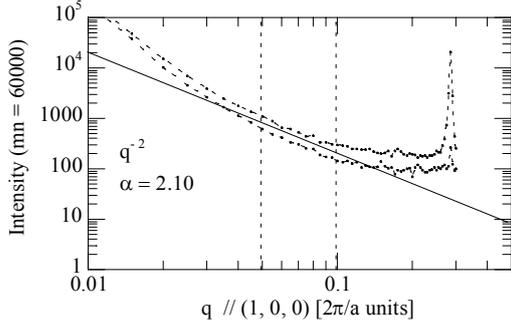




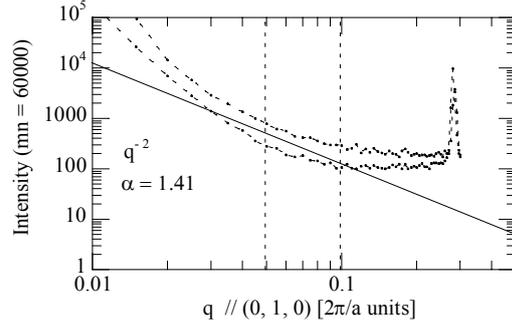
Zn-Ag-Sc W04cl : 90/145 (3.5212, 5.6974, 0), q // Q



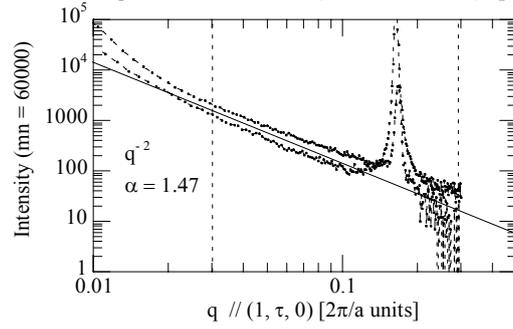
Zn-Ag-Sc W04cl : 90/145 (3.5212, 5.6974, 0), q // 2-fold



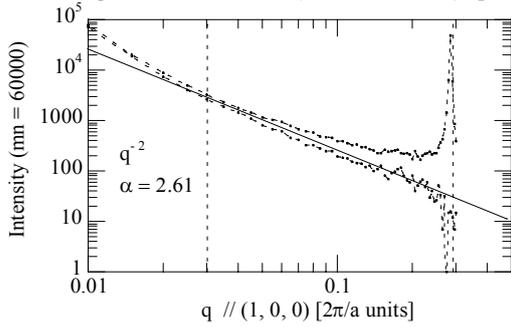
Zn-Ag-Sc W04cl : 90/145 (3.5212, 5.6974, 0), q // 2-fold



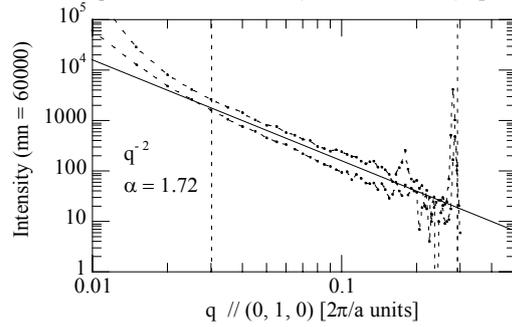
Zn-Ag-Sc W04cl : 112/176 (3.8930, 6.2990, 0), q // Q



Zn-Ag-Sc W04cl : 112/176 (3.8930, 6.2990, 0), q // 2fold

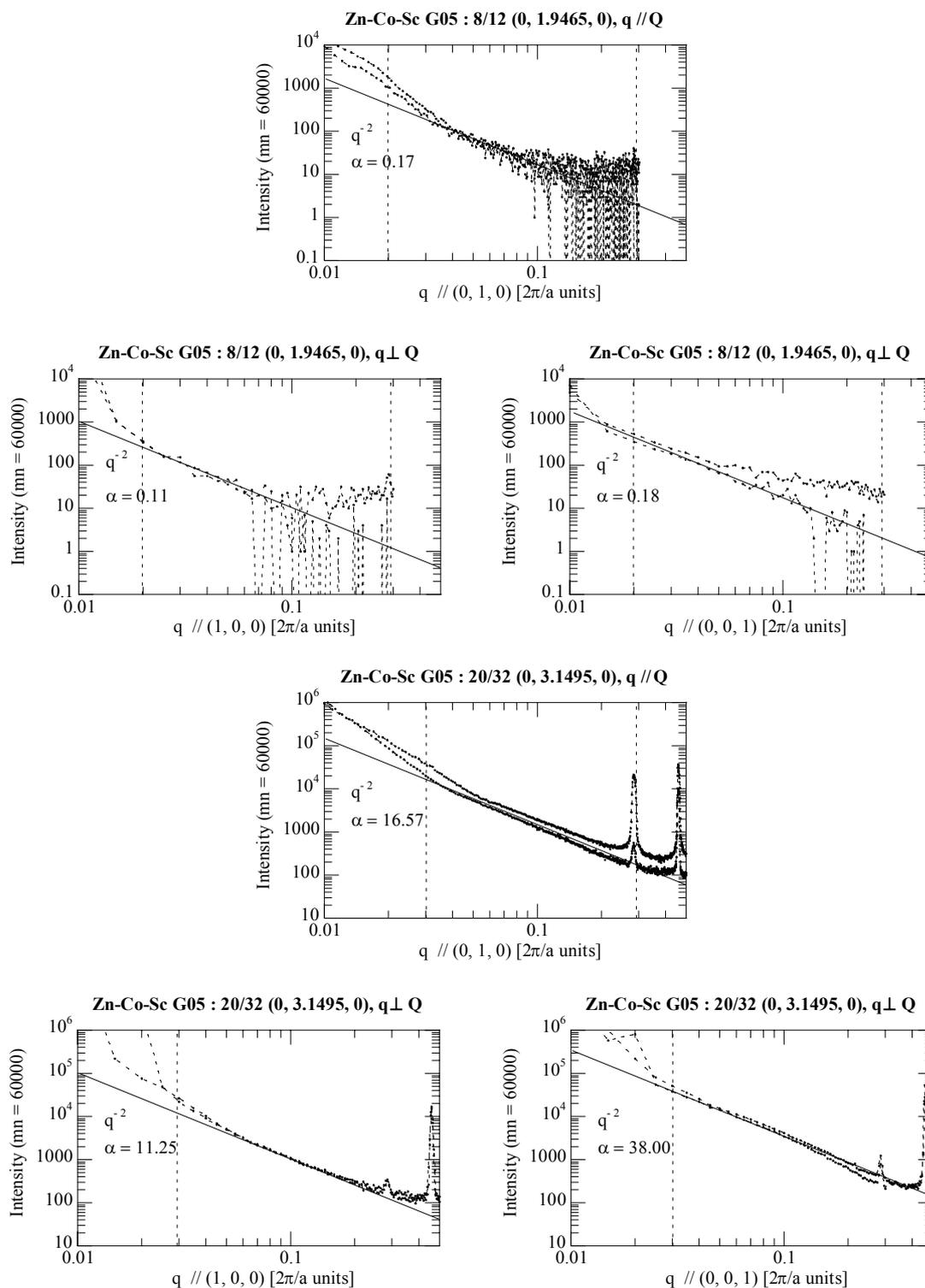


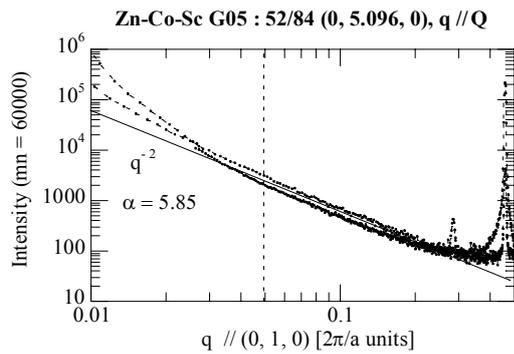
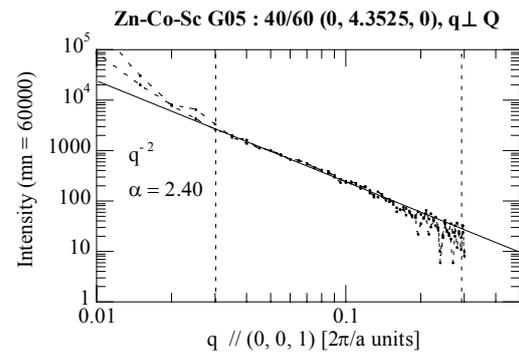
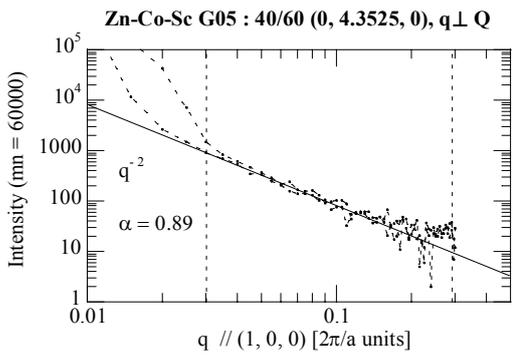
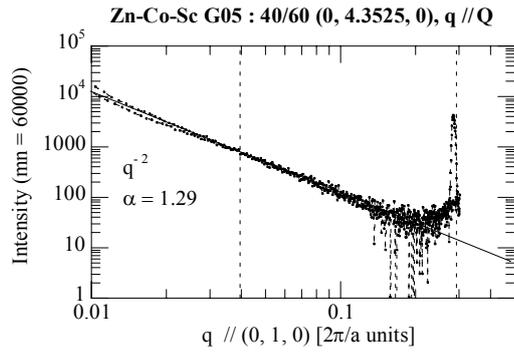
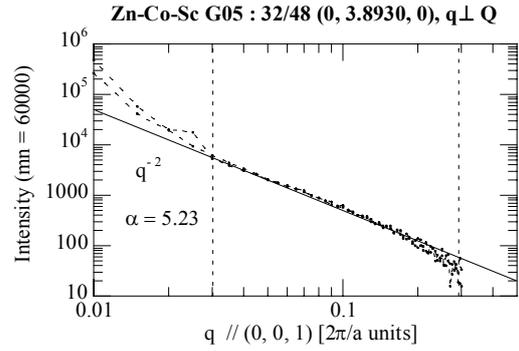
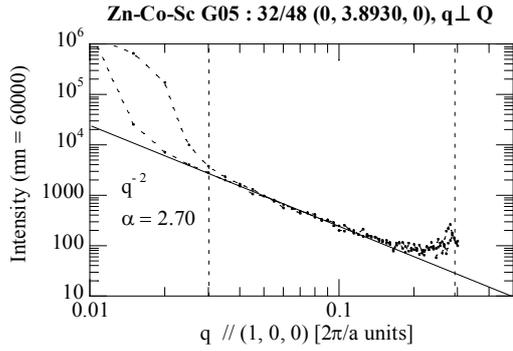
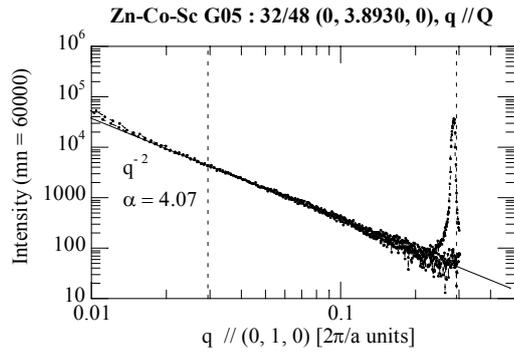
Zn-Ag-Sc W04cl : 112/176 (3.8930, 6.2990, 0), q // 2-fold

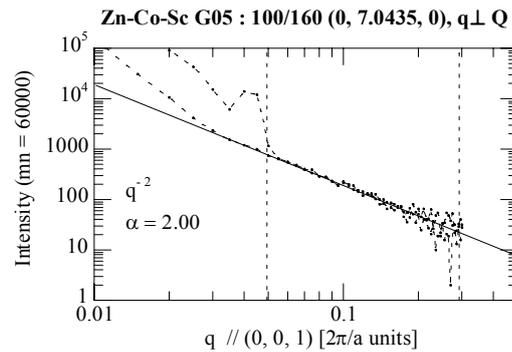
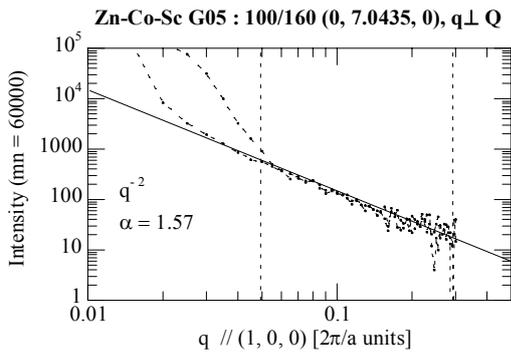
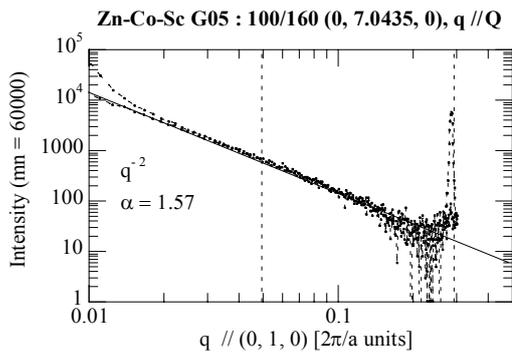
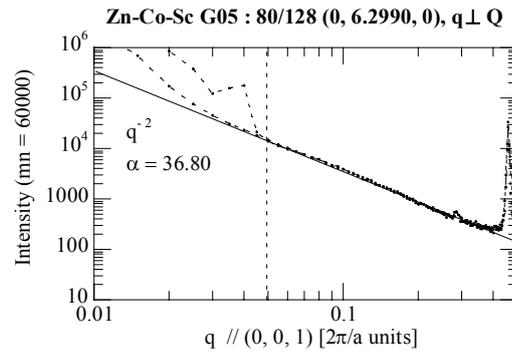
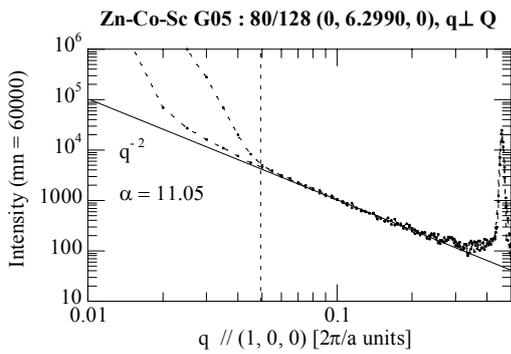
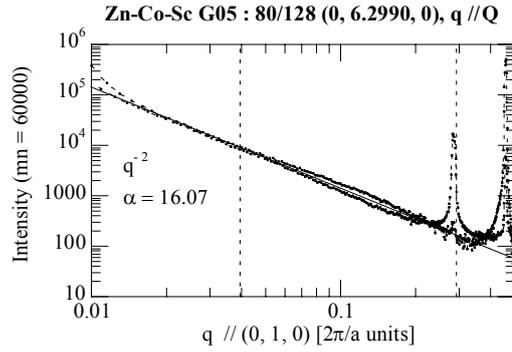
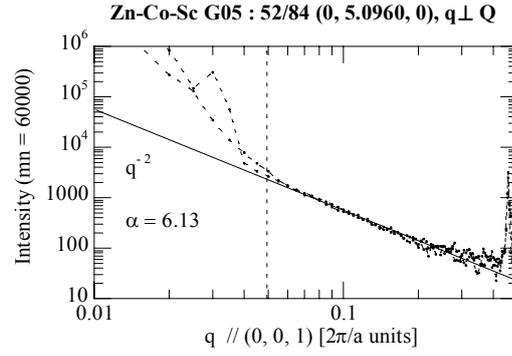
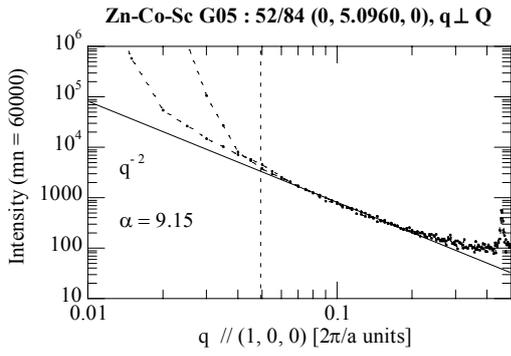


**A.2.3.5. Distribution de l'intensité diffuse au pied des pics de Bragg suivant des directions de  $q$  particulières pour le quasicristal i-Zn-Co-Sc G05 : représentation log-log des profils  $I = f(|q|)$  et lissage au moyen d'une fonction en  $1/q^2$**

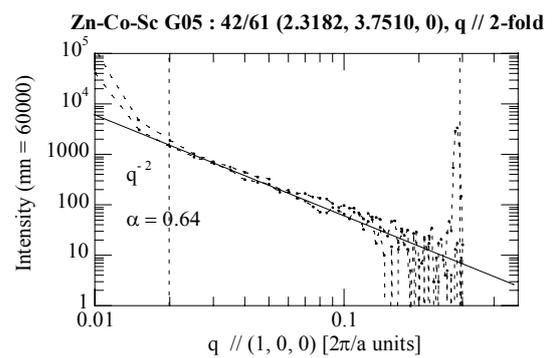
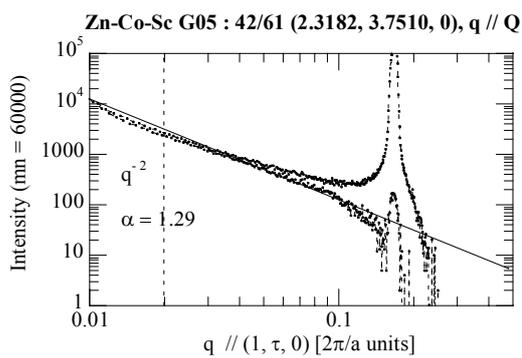
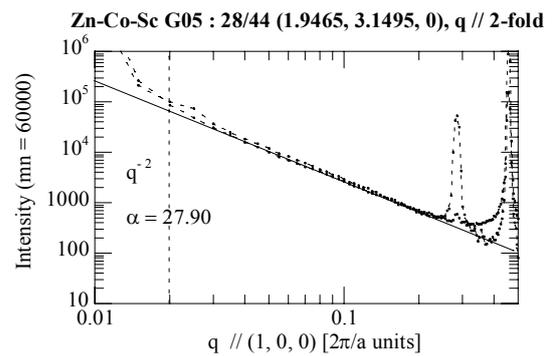
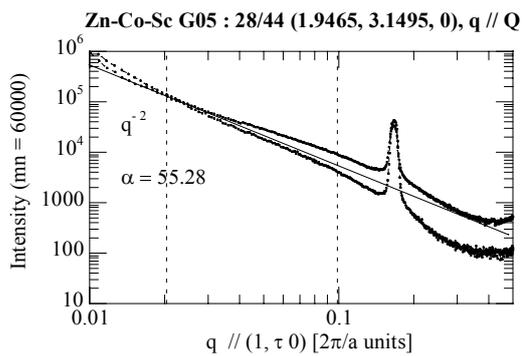
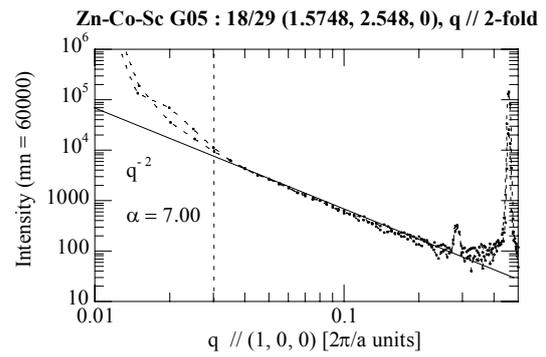
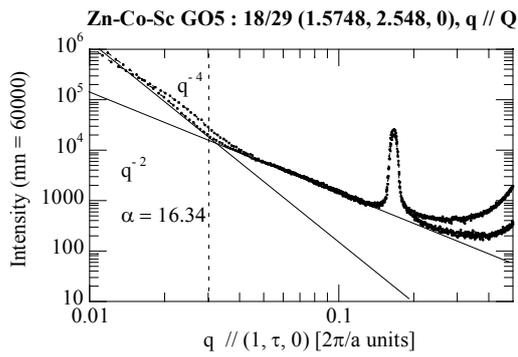
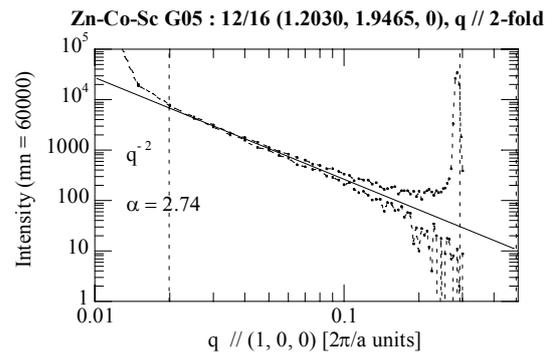
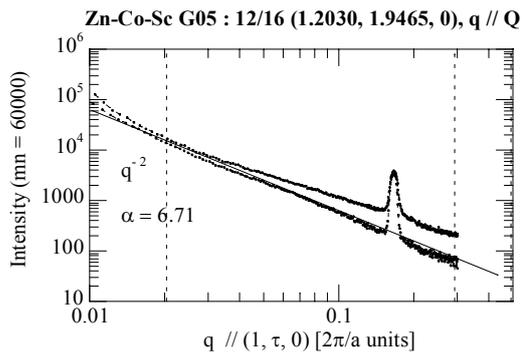
Réflexions d'axe 2y



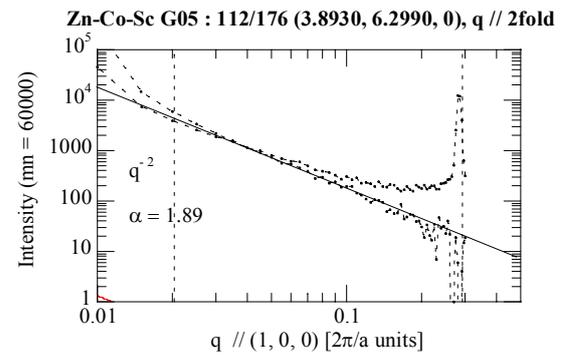
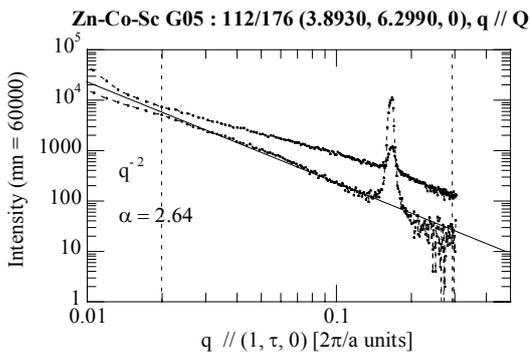
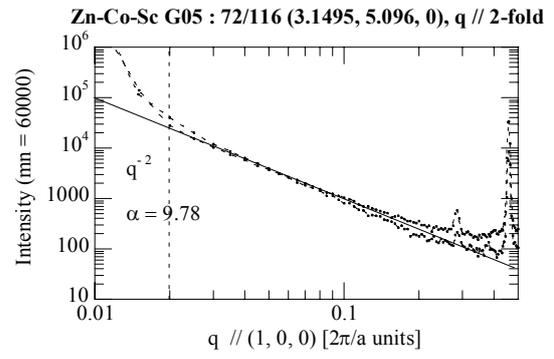
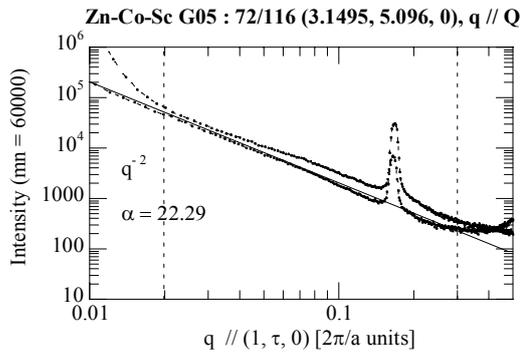
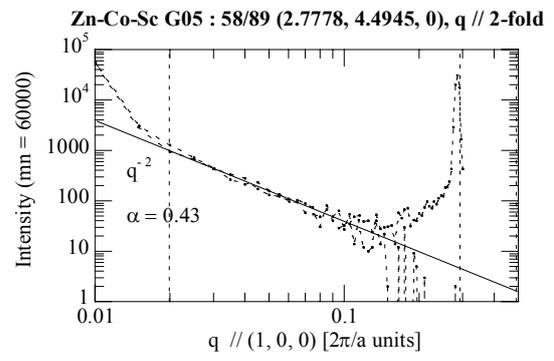
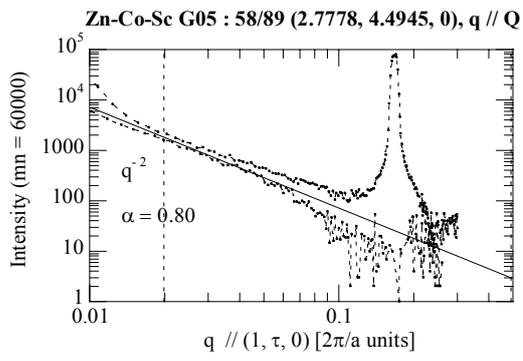




Réflexions d'axe 5











## Références

### Classement par ordre alphabétique

- Abe E., Pennycook S. J., Tsai A. P., (2003), *Nature* 421, p. 347
- Amazit Y., de Boissieu M., Zarembowitch A., (1992), *Europhys. Lett.* 20, p. 703
- Amazit Y., Fisher M., Perrin B., Zarembowitch A., de Boissieu M., (1994), *Europhys. Lett.* 25, p. 441
- Ashcroft N. W., Mermin N.D., (1976), *Solid State Physics*, Saunders College
- Audier M., Sainfort P., Dubost B., (1986), *Phil. Mag. B* 54, p. L105
- Audier M., Bellissent R., Berger C., Billard J. L., Bresson L., Coddens ., de Boissieu M., Duneau M., Gratias D., Guyot P., Janssen T., Katz A., Lançon F., Mayou D., Mosseri R., Quilichini M., Sire S., Urban K., Wollgarten M., (1994), *Lectures on Quasicrystals*, ed. by F. Hippert and D. Gratias, Les Editions de Physique Les Ulis
- Bak P., (1985), *Phys. Rev. B*, 32(9), p. 5764
- Baron A. Q. R., Tanaka Y., Goto S., Takeshita K., Matsushita T., Ishikawa T., (2000), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61, p 461
- Bastie P., Dolino G., Hamelin B., (2003), *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 A139
- Bergman G., Waugh J. L. T., Pauling L., (1957), *Acta Cryst.* 10, p. 254
- Berne B. and Pecora R., (1976), *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons
- Biham O., Mukamel D., Shtrikman S., (1988), *Stability and deformations in quasicrystalline Solids*, Aperiodicity and order : Introduction to Quasicrystals, Chap. 5, ed. by M. V. Jaric
- Blétry M., (2001), *Fluctuations de phasons dans les phases icosaédriques Al-Pd-Re et Cd-Yb*, Rapport de DEA, INPG, Grenoble, France
- Bloomfield V. A., (1985), in *Dynamic Light Scattering : Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, ed. by R. Pecora, Plenum press
- Blüher R., Scharwaechter P., Frank W., Kronmüller H., (1998), *Phys. Rev. Lett.* 80(5), p. 1014
- de Boissieu M., Janot C., Dubois J. M., Audier M., Dubost B., (1991), *J. Phys.: Condens. Matter* 3, p. 1
- de Boissieu M., Boudard M., Bellissent R., Quilichini M., Hennion B., Currat R., Goldman A. I., Janot C., (1993), *J. Phys. : Condens. Matter* 5, p. 4945
- de Boissieu M., Stephens P., Boudard M., Janot C., Chapman D. L., Audier M., (1994a), *Phys. Rev. Lett.* 72(22), p. 3538
- de Boissieu M., Stephens P., Boudard M., Janot C., Chapman D. L., Audier M., (1994b), *J. Phys.: Condens. Matter* 6, p. 10725
- de Boissieu M., Guyot P., Audier M., (1994), *Introduction to Quasicrystals*, in *Lectures on Quasicrystals*, ed. by D. G. F. Hippert, Les éditions de physique Aussois
- de Boissieu M., Boudard M., Hennion B., Bellissent R., Kycia S., Goldman A., Janot C., Audier M., (1995), *Phys. Rev. Lett.* 75(1), p. 89

- de Boissieu M., Boudard M., Ishimasa T., Elkaim E., Lauriat J. P., Létoublon A., Audier M., Duneau M., Davroski A, **(1998)**, *Phil. Mag. A.* 78, p. 305
- de Boissieu M., Takakura H., Bletry M., Guo J. Q., Tsai A. P., **(2002)**, *Journal of Alloys and Compounds* 342, p. 265
- Boissieu M., Currat R., Francoual S., Kats E., **(2004a)**, *Phys. Rev. B* 69, p. 054205\1
- de Boissieu M., Shibata K., Currat R., Baron A. Q. R., Tsutsui S., Tsai A. P., **(2004b)**, *J. of Non Crystalline Solids* 334-335, p.303
- de Boissieu M., Francoual S., Kaneko Y., Ishimasa T., **(2005a)**, *Phys. Rev. Lett.* 95, p. 105503\1
- de Boissieu M., Francoual S., **(2005b)**, *Z. Kristallogr.* 220, p. 1043
- de Boissieu M., Currat R., Francoual S., **(2005c)**, *submitted*
- Boudard M., de Boissieu M., Janot C., Dubois J. M., Dong C., **(1991)**, *Phil. Mag. Lett.* 64 (4), p. 197
- Boudard M., **(1993)**, *Structure et propriétés dynamiques de la phase icosaédrique AlPdMn*, thèse INPG, Grenoble, France
- Boudard M., Bourgeat-Lamy E., de Boissieu M., Janot C., Durand-Charre M., Klein H., Audier M., Hennion B., **(1995a)**, *Phil. Mag. Lett.* 71, p. 11
- Boudard M., de Boissieu M., Kycia S., Goldman A. I., Hennion B., Bellissent R., Quilichini M., Currat R., Janot C., **(1995b)**, *J. Phys. : condens. Matter* 7, p. 7299
- Boudard M., de Boissieu M., Létoublon A., hennion B., Bellissent R., Janot C., **(1996)**, *Europhys. Lett.* 33(3), p. 199
- Brand R. A. , Coddens. G., Chumakov A. I., Dianoux A.-J., Calvayrac Y., **(1999)**, *Phys. Rev. B* 59, p. R14145
- Bresson L., **(1994)**, *Mechanical properties of quasicrystals*, Lectures on Quasicrystals, Chap. 13, ed. by F. Hippert and D. Gratias, Les éditions de Physique Paris
- Burkel E., **(2000)**, *Rep. Prog. Phys.* 63, p 171
- Cahn J. W., Shechtman D., Gratias D., **(1986)**, *J. Mat. Res.* 1, p. 13
- Caillard D., Vanderschaeve, Bresson L., Gratias D., **(2000)**, *Phil. Mag. A* 80(1), pp. 237-253
- Cappello G., Chevrier J., Schmithusen F., Stierle A., Formoso V., Comin F., de Boissieu M., Boudard M., Lograsso T., Jenks C., Delaney D., **(2002)**, *Phys. Rev. B* 65(24), p.245405/1
- Chernikov M. A., Bernasconi A., Beeli C., Ott H. R., **(1997)**, *Phys. Rev. B.* 48, p. 3058
- Cochran W., **(1973)**, *The Dynamics of atoms in crystals*
- Coddens G., Lyonard S., Hennion B., Calvayrac Y., **(2000)**, *Phys. Rev. B* 62(10), p. 6268
- Currat R., Janssen T., **(1988)**, *Solid State Physics* 41, p. 201
- Currat R., **(1993)**, *Numerical expressions and notations*, Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies, vol. I, Chap. XX, pp. 437-441, ed. by J. Baruchel *et al.*, Springer Verlag Berlin Heidelberg and Les Editions de Physique Les Ulis
- Currat R., Kulda J., **(2001)**, *Three-axis spectroscopy*, Neutron Data Booklet, ed. by A.-J. Dianoux and G. Lander, ILL Neutrons for Science, France

Curat R., (2006), *Three-axis inelastic neutron scattering*, Neutron and W-ray spectroscopy, ed. by F. Hippert, Kluwer Academic publishers

Damson B., Weller M., Feuerbacher M., Grushko B., Urban K., (2000), *Materials Science & Engineering A* 294-296, p. 806

Dorner B., (1972), *Acta Cryst.* A28, p. 319

Dorner B., Chernyshov A. A., Pushkarev V. V., Rumyantsev A. Y., Pynn R., (1981), *J. Phys. F : Metal. Phys.* 11, p. 365

Dotera T., Steinhardt P. J., (1994), *Phys. rev. Lett.* 72 (11), p. 1670

Dufresne E., (1995), *Intensity fluctuation spectroscopy with coherent x-rays*, Thesis, Mc Gill University, Montreal, Canada

Dugain F., Mihalkovič M., Suck J.-B., (1997), *Mater. Sci. Eng. A* 226-228, p. 967

Dugain F., de Boissieu M., Shibata K., Currat R., Sato T. J., Kortan A. R., Suck J. -B., Hradil K., Frey F., Tsai A. P., (1999), *Eur. Phys. J. B.* 7, p. 513

Edagawa K., Ichihara M., Suzuki K., Takeuchi S., (1992), *Phil Mag Lett* 66, p. 19

Edagawa E., Suzuki K., Takeuchi S., (2000), *Phys. Rev. Lett.* 85(8), p. 1674

Elser V., (1996), *Phil. Mag. B* 73, p. 641

Eremeev I. P., Chernyshov A.-A., Sadikov I. P., (1973), *JETP Lett.* 18, p. 177

Eremeev I. P., Sadikov I. P., Chernyshov A.-A., (1976), *Sov. Phys. – Solid State* 18, p. 960

Fak B., Dorner B., (1997), *Physica B.* 234-236, p. 1107

Feuerbacher M., (2005), *private communication*

Francoual S., (2002), *Vers une étude en température de la dynamique des fluctuations de phasons de grandes longueurs d'onde dans la phase icosaédrique i-ALPdMn*, Rapport de DEA, UJF, INPG, Grenoble, France

Francoual S., Livet F., de Boissieu M., Yakhou F., Bley F., Létoublon A., Caudron A., Gastaldi J., (2003), *Phys. Rev. Lett.* 91, p. 225501/1

Francoual S., Shibata K., de Boissieu M., Baron A.Q.R., Tsutsui S., Currat R., Takakura H., Tsai A. P., Lograsso T. and Ross A. R., (2004), *Proceedings of the Aperiodic 2003 conference*, *Ferroelectrics* 305, p. 235

Francoual S., Livet F., de Boissieu M., Yakhou F., Bley F., Létoublon A., Caudron R., Gastaldi J., Currat R., (2006a), *Phil. Mag.* 86(6-8), p. 1029

Francoual S., de Boissieu M., Johnson M. *et al.* (2006b), unpublished

Frank C, Kasper J., (1958), *Acta Cryst.* 11, p. 184

Frank C., Kasper J., (1959), *Acta Cryst.* 12, p. 483

Fujiwara T., Mitsui T. and Yamamoto S., (1996), *Phys. Rev. B* 53, p. 2910

Galler R., Mehrer H., (2000), *Materials Science and Engineering A* 294-296, p. 693

Glicksman M. E., (2000), *Diffusion in Solids: Field Theory, Solid-State principles and applications*, John Wiley & Sons Inc.

- Goldman A. I., Stassis C., Bellissent R., Moudden H., Pika N., Gayle F. W., (1991), Phys. Rev. B 43(18), p. 8763
- Goldman A. I., Stassis C., de Boissieu M., Currat R., Janot C., Bellissent R., Moudden H., Gayle F. W., (1992), Phys. rev. B 45 (18), p. 10280
- Gómez C. P., Lidin S., (2001), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 40 p. 4037
- Gómez C. P., Lidin S., (2003), Phys. Rev. B 68, p. 024203\1
- Gratias D., Puyraimond F., Quiquandon M., Katz A., (2001), Phys. Rev. B 63, p. 024202/1
- Guyot P., (2003), Scr. Metall. Mater 49, p. 1
- Hafner J., Krajčí M., (1993), J. Phys. : Condens. Matter 5, p. 2489
- Hafner J., Krajčí M., Windisch M., (1995), J. of Non Cryst. Solids 192-193, p. 212
- Hafner J., Krajčí M., (1999), *Elementary Excitations and Physical Properties*, Physical properties of quasicrystals, ed. By Z. M. Stadnik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Hamelin B., Bastie P., Dolino G., Eiaazzouzi A., (2004), J. Phys. IV France 118, p. 437
- Henley C. L., (1991), *Random Tiling Modes*, in Quasicrystals : the state of the art, ed. by D. P. Di Vincenzo and P. Steinhardt, World Scientific
- Henley C. L., Elser V., Mihalkovic M., (2000), Z. Krist. 215, p. 553
- Inaba A., Tsai A.-P., Shibata K., (1998), *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Quasicrystals, Tokyo, 1997*, ed. by S. Takeuchi and T. Fujiwara, World Scientific Press, Singapore, p. 443
- Inaba A., Takakura H., Tsai A.-P., Fisher I. R., Canfield P. C., (2000), Mat. Science and Engineering 294-296, p. 723
- Ishii Y., (1989), Phys. Rev. B. 39(16), p. 11862
- Ishii Y., (1992), Phys. Rev. B. 45(10), p. 5228
- Ishii Y., Fujiwara T., (2001), Phys. Rev. Lett. 87(20), p. 206408/1
- Ishii Y., Fujiwara T., (2002), J. of alloys and compounds 342, p. 343
- Ishimasa T., Kashimoto S. and Maezawa R., (2003), Proceedings of Material research Society Symposium, Boston (USA)
- Janot C., (1992), *Quasicrystals: A primer*, Oxford University Press Inc., New York
- Janssen T., Radulescu O., Rubtsov A.N., (2002), Eur. Phys. J. B 29, p. 85
- Jaric M. V., Nelson D. R., (1988), Phys. Rev. B 37(9), p. 4458
- Kalugin P. A., Kitaev A. Yu., Levitov L. S., (1985a), J. Phys. (France) Lett. 46, p. L- 601
- Kalugin P. A., Katz A., (1993), Europhys. Lett. 21(9), p. 921
- Kaneko Y., Arichika Y. and Ishimasa T., (2001), Phil. Mag. Lett. 81, p. 777
- Kaneko Y., Maezawa R., Kaneko H. and Ishimasa T., (2002), Phil. Mag. Lett. 82, p. 483
- Kashimoto S., Maezawa R., Kasano Y., Mitani T. and Ishimasa T., (2003), Jap. J. Appl. Phys. 42, p. L 1268
- Katz A., Gratias D., (1993), J. Non-Cryst. Solids 153, p. 187

- Khoukaz C., Galler R., Feuerbacher M., and Mehrer H., **(2001)**, Defect and Diffusion Forum 194 - 199, p. 873
- Klein T., Berger D., Mayou D., Cyrot-Lackmann F., **(1991)**, Phys. Rev. Lett. 66, p. 2907
- Klein T., Pares G., Suck J.-B., Fourcaudot G., Cyrot-Lackmann F., **(1993)**, J. Non-Cryst. Solids 153-154, p. 562
- Kozinkina Y. A., Lorman V. L., Rochal S. B., **(2003)**, Physics of the Solid State 45(7), p. 1315
- Krisch M., Brand R. A., Chernikov M., Ott H. R., **(2002)**, Phys. Rev. B 65, pp. 134201/1
- Lasjaunias J. C., Calvayrac Y., Yang H., **(1997)**, J. Phys. I 7(8), p. 1553
- Létoublon A., Yakhou F., Livet F., Bley F., de Boissieu M., Caudron R., Vettier C, **(1999)**, ESRF Highlights
- Létoublon A., **(2000)**, *Diffusion Diffuse et phasons dans les phases icosaédriques et icosaédriques modulées Al-Pd-Mn*, Thèse, INPG, Grenoble, France
- Létoublon A., de Boissieu M., Boudard M., Mancini L., Gastaldi J., Hennion B., Caudron R., Bellissent R., **(2001)**, Phil. Mag. Lett. 81(4), p. 273
- Lin Q. S., Corbett J. D., **(2003)**, Phil. Mag. Lett. 83, p. 755
- Lin Q. S., Corbett J. D., **(2004)**, Inorg. Chem. 43(6), p. 1912
- Livet F., Bley F., Létoublon A., Simon J. P., Bézar J. F., **(1998)**, J. Synchrotron Rad. 5, pp. 1337-1345
- Livet F., Bley F., Mainville J., Caudron R., Mochrie S. G. J., Geissler E., Dolono F., Abernathy D., Grübel G., Sutton M., **(2000)**, Nuc. Inst. Meth. 451, p. 596
- Los J, Janssen T., **(1990)**, J. Phys. Condens. Mat. 2., p. 9553-9566
- Los J. H., **(1992)**, *An approach to the lattice dynamics of quasicrystals*, Thesis, Katholieke Universiteit, Nijmegen, The Netherlands
- Los J., Janssen T., Gálher F., **(1993a)**, J. Phys. France I 3, p. 107
- Los J., Janssen T., Gálher F., **(1993b)**, J. Phys. France I 3, p. 1431
- Lu J. P., Birman J. L., **(1987)**, Phys. Rev. B 36(8), p. 4471
- Lu J. P., Birman J. L., **(1988)**, Phys. Rev. B 38(12), p. 8067
- Lubensky T. C., Ramaswamy S., Toner J., **(1985)**, Phys. Rev. B 32 (11), p. 7444
- Lubensky T. C., **(1988)**, *Symmetry, Elasticity, and Hydrodynamics in Quasiperiodic Structures*, Aperiodicity and order : Introduction to Quasicrystals, Chap. 6, p. 199, ed. by M. V. Jaric, Academic Press
- Mackay A. L., **(1962)**, Acta Crystallogr. 15, p. 916
- Maradudin A. A., Vosko S. H., **(1968)**, Rev. of Modern Physics 40(1), p. 1
- Martin P. C., Parodi O., Pershan P. S., Phys. Rev. A 6 **(1972)**, p. 2401
- Mc Donald D. L., Elcombe M. M., Pryor A. W., **(1969)**, J. Phys. C (London), Solid State Phys. 2, p. 1857
- Mehrer H., Galler R., Frank W., Blueher R., Strohm A., **(2003)**, *Diffusion in Quasicrystals*, in Quasicrystals - Structure and Physical Properties, ed. by H.-R. Trebin, WILEY-VCH Weinheim

Miceli P. F., Youngquist S. E., Neumann D. A., Zabel H., Rush J. J. and Rowe J. M., **(1986)**, Phys. rev. B 32, p. 2778

Mihalkovič M., Zhu W.-J., Henley C. L., Oxborrow M., **(1996a)**, Phys. Rev. B 53(14), p. 9002

Mihalkovič M., Zhu W.-J., Henley C. L., Phillips R., **(1996b)**, Phys. Rev. B 53(14), p. 9021

Mihalkovič M., Dugain F., Suck J.-B., **(1996c)**, J. Non-cryst. Solids 205-207, p. 701

Mihalkovič M., Henley C. L., **(2002)**, arXiv: cond-mat/0205271 v1 p. 1

Momprou F., Caillard D., Feuerbacher M., (2004), Phil. Mag. 84(Nos.25-26), p. 2777

Niizeki K., Akamatsu T., **(1990a)**, J. Phys. Condens. Matter 2(33), p. 7043

Niizeki K., Akamatsu T., **(1990b)**, J. Phys. Condens. Matter 2(12), p. 2759

Onoda G. Y., Steinhardt P. J., Di Vincenzo, D. P., Socolar J. E. S., **(1988)**, Phys. Rev. Lett. 60(25), p. 2656

Ostlund S., Pandit R., Rand D., Siggia E. D., **(1983)**, Phys. Rev. Lett. 50(23), p. 1873

Ostlund S., Pandit R., Rand D., Siggia E. D., **(1984)**, Phys. Rev. B 29(3), p. 1394

Pérez J. P., **(1996)**, Optique, Masson Paris

Pierce F. S., Bancel P. A., Biggs B. D., Guo Q., Poon S. J., **(1993)**, Phys. Rev. B. 47, p. 5670

Poussigues G., Benoît C., de Boissieu M., Currat R., **(1994)**, J. Phys. : Condens. Matter 6, p. 659

Puyraimond F., Quiquandon M., Gratiàs D., Tillard M., Belin C., Quivy A., Calvayrac Y., **(2002)**, Acta Cryst. A58, p. 391

Quilichini M., Heger G., Hennion B., Lefebvre S., Quivy A., **(1990)**, J. Phys. France 51, p. 1735

Quilichini M., Hennion B., Heger G., Lefebvre S., Quivy A., **(1992)**, J. Phys. II France 2, p. 125

Quilichini M., Janssen T., **(1997)**, Review of Modern Physics 69(1), p. 277

Rauch H., Waschkowski W., **(2001)**, *Neutron Scattering lengths*, Neutron Data Booklet, ed. by A.-J. Dianoux and G. Lander, ILL Neutrons for Science, France

Reynolds G. A. M., Golding B., Kortan A. R., Parsey Jr., J. M., **(1990)**, Phys. Rev. B. 41, p. 1194

Rochal S. B., Lorman V. L., **(2000)**, Phys. Rev. B 62(2), p. 874

Rochal S. B., **(2001)**, Phys. Rev. B 64(14), p. 144204\1

Rouijaa M., Suck J.-B., Sterzel R., **(2002a)**, J. of Alloys and Compounds 342, p. 283

Rouijaa M., Suck J.-B., Sterzel R., **(2002b)**, J. of Alloys and Compounds 342, p. 314

Samson S., **(1958)**, Acta Cryst. 11, p. 851

Scheffer M., Suck J.-B., **(2002)**, J. of Alloys and Compounds 342, p. 310

Schmithüsen F., **(2001)**, *Ordre à Courte et Longue distance dans le quasicristal Al-Pd-Mn*, Thèse, UJF, Grenoble, France

Schmithüsen F., **(2002)**, *unpublished*

Schreuer J., Steurer W., **(2004)**, Phil. Mag. Lett. 84(10), p. 643

Shaw L. J., Elser V., Henley C. L., **(1991)**, Phys. Rev. B 43(4), p. 3423

Shechtman D., Blech I., Gratiàs D., Cahn J. W., **(1984)**, Phys. Rev. Lett. 53, p. 1951

Shibata K., de Boissieu M., Currat R., Sato T.J., Takakura H., Tsai A. P., **(2002a)**, *J. of Alloys and Compounds* 342, p. 278

Shibata K., Currat R., de Boissieu M., Sato T.J., Takakura H., Tsai A. P., **(2002b)**, *J. Phys.: Condens. Matter* 14, p. 1847

Shibata K., **(2006a)**, *private communication*

Shibata K., **(2006b)**, *private communication*

Smith A. P., Ashcroft N. W., **(1987)**, *Phys. Rev. Lett.* 59(12), p. 1365

Spoor P.S., Maynard J. D., Kortan A. R., **(1995)**, *Phys. Rev. Lett.* 75 (19), p. 3462

Squires G. L., **(1978)**, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press, New-York, USA (Dover edition, 1996)

Sterzel R., Hinkel C., Haas A., Langsdorf A., Bruls G., Assmus W., **(2000)**, *Europhys. Lett.* 49(6), p. 742

Sterzel R., Bruls G., Kounis A., G. Miehe, Saitoh K., Fuess H., Karpus V., Babonas G.-J., Réza L., Assmus W., *Mat. res. Soc. Symp. Proc.* 643, **(2001)**, p. K141

Strandburg J., **(1991)**, *Phys. Rev. B.* 44(9), p. 4644

Suck J.-B., Janot C., de Boissieu M., **(1990)**, *Phonons* 89, p. 576, ed. by S. L. Hunklinger et G. Weiss, World Scientific, Singapore

Suck J.-B., **(1993)**, *J. Non-Cryst. Solids* 156-158, p. 872

Suck J.-B., **(1997)**, *Mater. Sci. Eng. A* 226-228, p. 479

Suck J.-B., Scheffer M., Sterzel R., **(2004)**, *Ferroelectrics* 305, p. 203

Sutton M., Mochrie S. G. J., Greytak T., Nagler S. E., Berman L. E., Held G. A., Stephenson G. B., **(1991)**, *Nature* 352, p. 608

Sutton M., **(2001)**, *Coherent X-ray Diffraction*, in *Third –Generation Hard X-ray Synchrotron Radiation Sources : Source Properties, Optics, and Experimental Techniques*, ed. by D. M. Mills, John Wileys & Sons, Inc

Swenson C. A., Fisher I. R., Anderson N. E., Canfield Jr., Canfield P. C., **(2002a)**, *Phys. rev. B* 65, p. 184206

Swenson C. A., Lograsso T. A., Ross A. R., Anderson N. E., **(2002b)**, *Phys. Rev. B* 66, p. 184206

Takakura H., **(2005)**, *ICQ9 oral presentation*

Takakura H. , Yamamoto A., Sato T. J., Tsai A.P., Ozawa Y., Yasuda N., Toriumi K., **(2006)**, *Phil. Mag.* 86(3-5), p. 621

Tamura R., Murao Y., Takeuchi S., Ichihara M., Isobe M., Ueda Y., **(2002)**, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, p. L524

Tamura R., Edagawa K., Murao Y., Takeuchi S., Suzuki K., Ichihara M., Isobe M., Ueda Y., **(2004)**, *J. of Non-Cryst. Solids*, p. 334

Tamura R., Nishimoto K., Takeuchi S., Edagawa K., Isobe M., Ueda Y., **(2005)**, *Phys. Rev. B* 71, p. 092203\1

Tanaka K., Mitarai Y., Koiwa M., **(1996)**, *Phil. Mag. A.* 73, p. 1715

Tang L.-H., **(1990)**, *Phys. Rev. Lett.* 64(20), p. 2390

- Thurn-Albrecht T., Steffen W., Patkowi A., meier G., Fisher E. W., Grübel G., Albernathy D. L., (1996), Phys. Rev. Lett. 77(27), p. 5437
- Thurn-Albrecht T., Zontone F., Grübel G., Steffen W., Müller-Buschbaum P., Patkowi A., (2003), Phys. Rev. E 68, p. 031407\1
- Tsai A.P., Inoue A., Masumoto T., (1987), Japan. J. Appl. Phys. 26, p. L1505
- Tsai A.P., Inoue A., Yokoyama Y., Masumoto T., (1990), Mat. Trans., JIM 31, p. 98
- Tsai A. P., Guo J. Q., Abe E., Takakura H., Sato T. J., (2000), Nature 408, p. 537
- Tsai A. P. (1999), *Metallurgy of Quasicrystals*, in Physical Properties of Quasicrystals, ed. by Z. M. Stadnick, Springer series in Solid-State Sciences 126
- Tsai A. P., (2005), *submitted*
- Uhlig. H., Rouijaa M., Suck J.-B., (1999), J. Non-Cryst. Solids 250, p. 855
- Wälti Ch., felder E., Chernikov M. A., Ott H. R., (1998), Phys. Rev. B 57(17), p. 10504
- Wakabayashi N., Sinha S. K., Spedding F. H., (1971), Phys. Rev. B 4, p. 2398
- Wang K., Garoche P., (1997), Phys. Rev. B 55, p. 250
- Warren B. E., (1990), *X-Ray Diffraction*, Dover editions, New York, (republication of Addison-Wesley 1969)
- Widom M., (1991), Phil. Mag. Lett. 64(5), p. 297
- Windisch M., Hafner J., Krajčič M., Mihalakovič M., (1994), Phys. Rev. B 49 (13), p. 8701
- de Wolff P. M., (1974), Acta Cryst. A 30, p. 777
- Yamamoto A., (1996), Acta Cryst. A52, p. 509
- Yamamoto A., Takakura H., Tsai A. P., (2002), J. of Alloys and Compounds 342, p. 159
- Yamamoto A., Takakura H., Tsai A. P., (2003), Phys. Rev. B 68, p. 94201
- Yamamoto A., Takakura H., (2004a), Ferroelectrics 305, p. 223
- Yamamoto A., Takakura H., Tsai A. P., (2004b), Ferroelectrics 305, p. 279
- Yamamoto A., Takakura H., Tsai A. P., (2005), *unpublished*
- Zhu W.-J., Henley C. L., (1999), Eur. Phys. Lett. 46(6), p. 748
- Zumkley T., Mehrer H., Freitag K., Wollgarten M, Tamura N., Urban K., (1996), Phys. Rev. B 54(10), p. R6815

## Références

### Classement par ordre d'apparition dans le texte

- [1] M. de Boissieu, P. Guyot and M. Audier, (1994), *Introduction to Quasicrystals*, in Lectures on Quasicrystals, ed. by D. G. F. Hippert, Les éditions de physique Aussois
- [2] A. Yamamoto, (1996), *Acta Cryst.* A52, p. 509
- [3] P. M. de Wolff, (1974), *Acta Cryst.* A 30, p. 777
- [4] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, (1984), *Phys. Rev. Lett.* 53, p. 1951
- [5] A.-P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, (1987), *Japan. J. Appl. Phys.* 26, p. L1505
- [6] K. Edagawa, M. Ichihara, K. Suzuki and S. Takeuchi, (1992), *Phil Mag Lett* 66, p. 19
- [7] A. P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama and T. Masumoto, (1990), *Mat. Trans., JIM* 31, p. 98
- [8] A. P. Tsai, J. Q. Guo, E. Abe, H. Takakura and T. J. Sato, (2000), *Nature* 408, p. 537
- [9] Y. Kaneko, Y. Arichika and T. Ishimasa, (2001), *Phil. Mag. Lett.* 81, p. 777
- [10] S. Kashimoto, R. Maezawa, Y. Kasano, T. Mitani and T. Ishimasa, (2003), *Jap. J. Appl. Phys.* 42, p. L1268
- [11] T. Ishimasa, S. Kashimoto and R. Maezawa, (2003), *Proceedings of Material research Society Symposium, Boston (USA)*
- [12] C. Janot, (1992), *Quasicrystals: A primer*, Oxford University Press Inc., New York
- [13] M. Audier, Bellissent R., Berger C., J. L. Billard, L. Bresson, C. Coddens, M. de Boissieu, M. Duneau, D. Gratias, P. Guyot, T. Janssen, A. Katz, F. Lançon, D. Mayou, R. Mosseri, M. Quilichini, C. Sire, K. Urban and M. Wollgarten, (1994), *Lectures on Quasicrystals*, ed. by F. Hippert and D. Gratias, Les Editions de Physique Les Ulis
- [14] M. Boudard, M. de Boissieu, C. Janot, J. M. Dubois and C. Dong, (1991), *Phil. Mag. Lett.* 64 (4), p. 197
- [15] A. Yamamoto, H. Takakura and A. P. Tsai, (2003), *Phys. Rev. B* 68, p. 94201
- [16] M. Boudard, (1993), *Structure et propriétés dynamiques de la phase icosaédrique AlPdMn*, Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble
- [17] A. Katz and D. Gratias, (1993), *J. Non-Cryst. Solids* 153, p. 187
- [18] J. W. Cahn, D. Shechtman and D. Gratias, (1986), *J. Mat. Res.* 1, p. 13
- [19] A. Yamamoto, H. Takakura and A. P. Tsai, (2004b), *Ferroelectrics* 305, p. 279
- [20] V. Elser, (1996), *Phil. Mag.* B 73, p. 641
- [21] D. Gratias, F. Puyraimond, M. Quiquandon and A. Katz, (2001), *Phys. Rev. B* 63, p. 024202/1
- [22] A. L. Mackay, (1962), *Acta Crystallogr.* 15, p. 916
- [23] G. Bergman, J. L. T. Waugh and L. Pauling, (1957), *Acta Cryst.* 10, p. 254
- [24] F. Puyraimond, M. Quiquandon, D. Gratias, M. Tillard, C. Belin, A. Quivy and Y. Calvayrac, (2002), *Acta Cryst.* A58, p. 391

- [25] S. Samson, (1958), *Acta Cryst.* 11, p. 851
- [26] B. Audier, P. Sainfort and B. Dubost, (1986), *Phil. Mag. B* 54, p. L105
- [27] M. de Boissieu, C. Janot, J. M. Dubois, M. Audier and B. Dubost, (1991), *J. Phys.: Condens. Matter* 3, p. 1
- [28] Y. A. Takakura H. , Sato T. J., Tsai A.P., Ozawa Y., Yasuda N., Toriumi K., (2006), *Phil. Mag.* 86(3-5), p. 621
- [29] C. Frank and J. Kasper (1958), *Acta Cryst.* 11, p. 184
- [30] C. Frank and J. Kasper, (1959), *Acta Cryst.* 12, p. 483
- [31] C. P. Gomez and S. Lidin, (2001), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 40 p. 4037
- [32] C. P. Gomez and S. Lidin, (2003), *Phys. Rev. B* 68, p. 024203\1
- [33] H. Takakura, (2005), *ICQ9 oral presentation*
- [34] P. C. Martin, O. Parodi and P. S. Pershan, (1972), *Phys. Rev. A* 6, p. 2401
- [35] M. de Boissieu, R. Currat and S. Francoual, (2005c), *submitted*
- [36] P. Bak, (1985), *Phys. Rev. B* 32(9), p. 5764
- [37] P. A. Kalugin, A. Y. Kitaev and L. S. Levitov, (1985a), *J. Phys. (France), Lett* 46, p. L601
- [38] T. C. Lubensky, (1988), *Symmetry, Elasticity, and Hydrodynamics in Quasiperiodic Structures*, in *Aperiodicity and order : Introduction to quasicrystals*, Chap. 6, ed. by M. V. Jaric, Academic Press
- [39] T. C. Lubensky, S. Ramaswamy and J. Torner, (1985), *Phys. Rev. B* 32(11), p. 7444
- [40] N. W. Aschcroft and N. D. Mermin, (1976), *Solid State Physics*, Saunders College
- [41] T. Janssen, O. Radulescu and A. N. Rubtsov, (2002), *Eur. Phys. J. B* 29, p. 85
- [42] S. B. Rochal, (2001), *Phys. Rev. B* 64(14), p. 144204/1
- [43] O. Biham, D. Mukamel and S. Shtrikman, (1988), *Stability and deformations in quasicrystalline Solids*, in *Aperiodicity and order : Introduction to Quasicrystals*, Chap. 5, ed. by M. V. Jaric,
- [44] Y. Ishii, (1989), *Phys. Rev. B* 39(16), p. 11862
- [45] M. Widom, (1991), *Phil. Mag. Lett.* 64(5), p. 297
- [46] Y. Ishii, (1992), *Physical Review B - Condensed Matter* 45(10), p. 5228
- [47] M. V. Jaric and D. R. Nelson, (1988), *Phys. Rev. B* 37(9), p. 4458
- [48] G. Y. Onoda, P. J. Steinhardt, D. P. DiVicenzo and J. E. S. Socolar, (1988), *Phys. Rev. Lett.* 60(25), p. 2653
- [49] T. Dotera and P. J. Steinhard, (1994), *Phys. Rev. Lett.* 72(11), p. 1670
- [50] L. J. Shaw, V. Elser and C. L. Henley, (1991), *Phys. Rev. B* 43(4), p. 3423
- [51] K. J. Strandburg, (1991), *Phys. Rev. B* 44(9), p. 4644
- [52] C. L. Henley, (1991), *Random tiling models*, in *Quasicrystals: the state of the art*, ed. by D. P. DiVicenzo and P. Steinhardt, World Scientific
- [53] C. L. Henley, V. Elser and M. Mihalkovic, (2000), *Z. Krist.* 215, p. 553

- [54] M. de Boissieu, P. Stephens, M. Boudard, C. Janot, D. Chapman and M. Audier, **(1994a)**, Phys. Rev. Lett. 72(22), p. 3538
- [55] M. de Boissieu, P. Stephens, M. Boudard, C. Janot, D. Chapman and M. Audier, **(1994b)**, J. Phys.: Cond. Matter 6, p. 10725
- [56] A. Yamamoto, H. Takakura and A. P. Tsai, **(2005)**, *unpublished*
- [57] M. de Boissieu, M. Boudard, B. Hennion, R. Bellissent, S. Kycia, A. I. Goldman, C. Janot and M. Audier, **(1995)**, Phys. Rev. Lett. 75(1), p. 89
- [58] A. Létoublon, M. de Boissieu, M. Boudard, L. Mancini, J. Gastaldi, B. Hennion, R. Caudron and R. Bellissent, **(2001)**, Phil. Mag. Lett. 81(4), p. 273
- [59] M. Boudard, M. de Boissieu, A. Létoublon, B. Hennion, R. Bellissent and C. Janot, **(1996)**, Europhys. Lett. 33(3), p. 199
- [60] M. de Boissieu, M. Boudard, T. Ishimasa, J. P. Lauriat, A. Létoublon, M. Audier, M. Duneau and A. Davroski, **(1998)**, Phil. Mag. A 78, p. 305
- [61] S. Francoual, **(2002)**, *Vers une étude en température de la dynamique des fluctuations de phases de grandes longueurs d'onde dans la phase icosaédrique i-ALPdMn*, Rapport de DEA, UJF, INPG, Grenoble, France
- [62] M. de Boissieu and S. Francoual, **(2005b)**, Z. Kristallogr. 220, p. 1043
- [63] L. Bresson, **(1994)**, *Mechanical properties of quasicrystals*, in Lectures on Quasicrystals, Chap. 13, ed. by F. Hippert and D. Gratias Les Editions de Physique Paris
- [64] P. Guyot, **(2003)**, Scr. Metall. Mater. 49, p. 1
- [65] D. Caillard, G. Vanderschaeve, L. Bresson and D. Gratias, **(2000)**, Phil. Mag. A 80(1), p. 237
- [66] F. Mompou, D. Caillard and M. Feuerbacher, **(2004)**, Phil. Mag. A 84 (25-26), p. 2777
- [67] M. Feuerbacher, **(2005)**, *private communication*
- [68] B. Damson, M. Weller, M. Feuerbacher, B. Grushko and K. Urban, **(2000)**, Materials Science & Engineering A 294-296, p. 806
- [69] M. E. Glicksman, **(2000)**, *Diffusion in Solids : Field Theory, Solid-State principles and applications*, John Wiley & Sons
- [70] P. A. Kalugin and A. Katz, **(1993)**, Europhys. Lett. 21(9), p. 921
- [71] H. Mehrer, R. Galler, W. Frank, R. Blueher and A. Strohm, **(2003)**, *Diffusion in Quasicrystals*, in Quasicrystals - Structure and Physical Properties, ed. by H. R. Trebin, Wiley-VCH Weinheim
- [72] T. Zumkley, H. Mehrer, K. Freitag, M. Wollgarten, N. Tamura and K. Urban, **(1996)**, Phys. Rev. B 54(10), p. R6815
- [73] R. Blueher, P. Scharwaechter, W. Frank and H. Kronmuller, **(1998)**, Phys. Rev. Lett. 80(5), p. 1014
- [74] R. Galler and H. Mehrer, **(2000)**, Materials Science & Engineering A 294-296, p. 693
- [75] G. Coddens, S. Lyonnard, B. Hennion and Y. Calvayrac, **(2000)**, Phys. Rev. B 62(10), p. 6268
- [76] C. Khoukaz, R. Galler, M. Feuerbacher and H. Mehrer, **(2001)**, Defect and Diffusion Forum 194-199, p. 873
- [77] K. Edagawa, K. Suzuki and S. Takeuchi, **(2000)**, Phys. Rev. Lett. 85(8), p. 1674

- [78] E. Abe, S. J. Pennycook and A. P. Tsai, **(2003)**, Nature 421, p. 347
- [79] J. P. Pérez, **(1996)**, *Optique*, Masson Paris
- [80] B. Berne and R. Pecora, **(1976)**, *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons
- [81] M. Sutton, **(2001)**, *Coherent X-ray Diffraction*, in Third -Generation Hard X-ray Synchrotron Radiation Sources : Source Properties, Optics, and Experimental Techniques, ed. by D. Mills, M., John Wileys & Sons, Inc
- [82] T. Thurn-Albrecht, W. Steffen, A. Patkowi, G. Meier, E. W. Fisher, G. Grübel and D. L. Abernathy, **(1996)**, Phys. Rev. Lett. 77(27), p. 5437
- [83] T. Thurn-Albrecht, F. Zontone, G. Grübel, W. Steffen, P. Müller-Buschbaum and A. Patkowi, **(2003)**, Phys. Rev. E 68, p. 031407/1
- [84] M. Sutton, S. G. J. Mochrie , T. Greytak, N. S.E., L. E. Berman, G. A. Held and G. B. Stephenson, **(1991)**, Nature 352, p. 608
- [85] E. Dufresne, **(1995)**, *Intensity fluctuation spectroscopy with coherent x-rays*, Thesis, Mc Gill University, Montreal, Canada
- [86] A. Létoublon, F. Yakhou, F. Livet, F. Bley, M. de Boissieu, R. Caudron and C. Vettier, **(1999)**, *ESRF Highlights*
- [87] A. Letoublon, F. Yakhou, F. Livet, F. Bley, M. de Boissieu, L. Mancini, R. Caudron, C. Vettier and J. Gastaldi, **(2001)**, Europhys. Lett. 54, p. 753
- [88] F. Livet, F. Bley, A. Létoublon, J. P. Simon and J. F. Bézar, **(1998)**, J. Synchrotron Rad. 5, p. 1337
- [89] M. Boudard, E. Bourgeat-Lami , M. de Boissieu, C. Janot, M. Durand-Charre, H. Klein, M. Audier and B. Hennion, **(1995a)**, Phil. Mag. Lett. 71, p. 11
- [90] F. Schmithüsen, **(2001)**, *Ordre à Courte et Longue distance dans le quasicristal Al-Pd-Mn*, Phd Thesis, UJF, Grenoble, France,
- [91] G. Cappello, J. Chevrier, F. Schmithusen, A. Stierle, V. Formoso, F. Comin, M. de-Boissieu, M. Boudard, T. Lograsso, C. Jenks and D. Delaney, **(2002)**, Phys. Rev. B 65(24), p. 245405/1
- [92] F. Schmithüsen, **(2002)**, *unpublished*
- [93] F. Livet, F. Bley, J. Mainville, R. Caudron, S. G. Mochrie , E. Geissler, G. Dolino, Abernathy D., G. Grüebel and M. Sutton, **(2000)**, Nuc. Inst. Meth. 451, p. 596
- [94] S. Francoual, F. Livet, M. de Boissieu, F. Yakhou, F. Bley, A. Létoublon, R. Caudron and G. J., **(2003)**, Phys. Rev. Lett. 91 (22), p. 225501\1
- [95] S. Francoual, F. Livet, M. de Boissieu, F. Yakhou, F. Bley, A. Létoublon, R. Caudron, J. Gastaldi and R. Currat, **(2006a)**, Phil. Mag. 86(6-8), p. 1029
- [96] V. A. Bloomfield, **(1985)**, *Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, in Dynamic Light Scattering, ed. by R. Pecora, Plenum Press
- [97] A. Létoublon, **(2000)**, *Diffusion diffuse et phasons dans les phases icosaédriques et icosédriques modulées Al-Pd-Mn*, Thesis, INPG, Grenoble, France
- [98] M. Blétry, **(2001)**, *Fluctuations de phasons dans les phases icosaédriques Al-Pd-Re et Cd-Yb*, Rapport de DEA, INPG, Grenoble, France

- [99] M. de Boissieu, H. Takakura, M. Bletry, J. Q. Guo and A. P. Tsai, **(2002)**, *J. Alloys Compd.* 342, p. 265
- [100] Y. Kaneko, R. Maezawa, H. Kaneko and T. Ishimasa, **(2002)**, *Phil. Mag. Lett.* 82, p. 483
- [101] A. P. Tsai, **(2005)**, *submitted*
- [102] B. E. Warren, **(1990)**, *X-Ray Diffraction*, Dover editions, New York, (republication of Addison-Wesley 1969)
- [103] M. de Boissieu, S. Francoual, Y. Kaneko and T. Ishimasa, **(2005a)**, *Phys. Rev. Lett.* 95, p. 105503\1
- [104] W. J. Zhu and C. L. Henley, **(1999)**, *Europhys. Lett.* 46(6), p. 748
- [105] A. Yamamoto, H. Takakura and A. P. Tsai, **(2002)**, *J. Alloys Compd.* 342, p. 159
- [106] A. Yamamoto and H. Takakura, **(2004a)**, *Ferroelectrics* 305, p. 223
- [107] A. P. Tsai, **(1999)**, *Metallurgy of Quasicrystals*, in *Physical Properties of Quasicrystals*, ed. by Z. M. Stadnick, Springer series in Solid-State Sciences 126
- [108] J. Hafner and M. Krajci, **(1999)**, *Elementary Excitations and Physical properties*, in *Physical properties of quasicrystals*, ed. by Z. M. Stadnik, Springer Berlin
- [109] Y. Ishii and T. Fujiwara, **(2001)**, *Phys. Rev. Lett.* 87(20), p. 206408/1
- [110] Y. Ishii and T. Fujiwara, **(2002)**, *J. of alloys and compounds* 342, p. 343
- [111] Q. S. Lin and J. D. Corbett, **(2003)**, *Phil. Mag. Lett.* 83, p. 755
- [112] Q. S. Lin and J. D. Corbett, **(2004)**, *Inorg. Chem.* 43(6), p. 1912
- [113] M. Mihalkovic, W. J. Zhu, C. L. Henley and M. Oxborrow, **(1996a)**, *Phys. Rev. B* 53(14), p. 9002
- [114] M. Mihalkovic, W. J. Zhu, C. L. Henley and R. Phillips, **(1996b)**, *Phys. Rev. B* 53, p. 9021
- [115] M. Mihalkovic and C. L. Henley, **(2002)**, arXiv: cond-mat/0205271 v1 p. 1
- [116] M. Quilichini and T. Janssen, **(1997)**, *Rev. Mod. Phys.* 69, p. 277
- [117] R. Currat and T. Janssen, **(1988)**, *Sol. Stat. Phys.* 41, p. 201
- [118] J. Hafner, M. Krajci and M. Windish, **(1995)**, *J. of Non Cryst. Solids* 192-193, p. 212
- [119] W. Cochran, **(1973)**, *The dynamics of atoms in crystals*, Edward Arnold
- [120] A. A. Maradudin and S. H. Vosko, **(1968)**, *Review of Modern Physics* 40, p. 1
- [121] K. Niizeki and T. Akamatsu, **(1990b)**, *J. Phys: Cond. Matter* 2(12), p. 2759
- [122] K. Niizeki and T. Akamuatsu, **(1990a)**, *J. Phys.: Condens. Matter* 2(33), p. 7043
- [123] A. P. Smith and N. W. Ashcroft, **(1987)**, *Phys. Rev. Lett.* 59(12), p. 1365
- [124] J. P. Lu and J. Birman, **(1987)**, *Phys. Rev. B* 36(8), p. 4471
- [125] J. P. Lu and J. Birman, **(1988)**, *Phys. Rev. B* 38(12), p. 8067
- [126] J. H. Los, **(1992)**, *An approach to the lattice dynamics of quasicrystals*, Thesis, Katholieke Universiteit, Nijmegen, The Netherlands
- [127] J. Los and T. Janssen, **(1990)**, *J. Phys. : Cond. Matter* 2, p. 9553
- [128] J. Los, T. Janssen and F. Gahler, **(1993a)**, *J. Phys. France I* 3, p. 107

- [129] J. Los, T. Janssen and F. Gahler, **(1993b)**, J. Phys. France I 3, p. 1431
- [130] G. Poussigue, C. Benoit, M. de Boissieu and R. Currat, **(1994)**, J. Phys.: Condens. Matter 6, p. 659
- [131] J. Hafner and M. Krajci, **(1993)**, J. Phys.: Condens. Matter 5, p. 2489
- [132] M. Windisch, J. Hafner, M. Krajci and M. Mihalkovic, **(1994)**, Phys. Rev. B 49(13), p. 8701
- [133] P. F. Miceli, S. E. Youngquist, D. A. Neumann, H. Zabel, J. J. Rush and J. M. Rowe, **(1986)**, Phys. Rev. B 32, p. 2778
- [134] J. B. Suck, C. Janot, M. de Boissieu and B. Dubost, **(1990)**, *A comparative study of the lattice dynamics of AlLiCu in the crystalline R-phase and the T2-Phase*, in Phonons 89, ed. by S. Hunklinger, W. Ludwig and G. Weiss, World Scientific Singapore
- [135] S. Ostlund, R. Pandit, D. Rand, H. J. Schellenhuber and E. D. Siggia, **(1983)**, Phys. Rev. Lett. 50(23), p. 1873
- [136] S. Ostlund and R. Pandit, **(1984)**, Phys. Rev. B 29(3), p. 1394
- [137] T. Fujiwara, T. Mitsui and S. Yamamoto, **(1996)**, Phys. Rev. B 53, p. 2910
- [138] M. de Boissieu, R. Currat, S. Francoual and E. Kats, **(2004a)**, Phys. Rev. B 69(5), p. 54205
- [139] S. B. Rochal and V. L. Lorman, **(2000)**, Phys. Rev. B 62(2), p. 874
- [140] Y. A. Kozinkina, V. L. Lorman and S. B. Rochal, **(2003)**, Physics of The Solid State 45(7), p. 1315
- [141] M. Quilichini, G. Heger, B. Hennion, S. Lefebvre and A. Quivy, **(1990)**, J. Phys. France 51, p. 1785
- [142] M. Quilichini, B. Hennion, G. Heger, S. Lefebvre and A. Quivy, **(1992)**, J. Phys. II France p.
- [143] A. I. Goldman, C. Stassis, R. Bellissent, H. Mouden, N. Pyka and F. W. Gayle, **(1991)**, Phys. Rev. B - Short communication 43, p. 8763
- [144] A. I. Goldman, C. Stassis, M. de Boissieu, R. Currat, C. Janot, R. Bellissent, H. Mouden and F. W. Gayle, **(1992)**, Phys. Rev. B 45, p. 10280
- [145] M. de Boissieu, M. Boudard, H. Moudou, M. Quilichini, R. Bellissent, B. Hennion, R. Currat, A. Goldman and C. Janot, **(1993)**, J. Non-Cryst. Solids 153, p. 552
- [146] M. Boudard, M. de Boissieu, S. Kycia, A. I. Goldman, B. Hennion, R. Bellissent, M. Quilichini, R. Currat and C. Janot, **(1995b)**, J. Phys.: Condens. Matter 7, p. 7299
- [147] K. Shibata, M. de-Boissieu, R. Currat, T. Sato, H. Takakura and A. P. Tsai, **(2002a)**, J. Alloys Compd. 342, p. 278
- [148] K. Shibata, R. Currat, M. de-Boissieu, T. J. Sato, H. Takakura and A. P. Tsai, **(2002b)**, J. Phys.: Condens. Matter 14, p. 1847
- [149] F. Dugain, M. de Boissieu, K. Shibata, R. Currat, T. J. Sato, A. R. Kortan, J.-B. Suck, K. Hradil, F. Frey and A. P. Tsai, **(1999)**, Eur. Phys. J. B 7, p. 513
- [150] M. Krisch, R. A. Brand, M. Chernikov and H. R. Ott, **(2002)**, Phys. Rev. B 65, p. 134201/1
- [151] M. de Boissieu, K. Shibata, R. Currat, A. Q. R. Baron, S. Tsutsui and A. P. Tsai, **(2004)**, J. of Non Cryst. Solids 334-335, p. 303

- [152] M. de Boissieu, M. Boudard, R. Bellissent, M. Quilichini, B. Hennion, R. Currat, A. I. Goldman and C. Janot, (1993), *J. Phys.: Condens. Matter* 5, p. 4945
- [153] Y. Amazit, M. de Boissieu and A. Zarembovitch, (1992), *Eurpohys. Lett.* 20, p. 703
- [154] Y. Amazit, M. Fischer, B. Perrin, A. Zarembowitch and M. de Boissieu, (1994), *Europhys. Lett.* 25, p. 441
- [155] G. A. M. Reynolds, B. Golding, A. R. Kortan and J. M. Parsey, Jr., (1990), *Phys. Rev. B* 41, p. 1194
- [156] P. S. Spoor, J. D. Maynard and A. R. Kortan, (1995), *Phys. Rev. Lett.* 75, p. 3462
- [157] C. A. Swenson, I. R. Fisher, N. E. Anderson, P. C. Canfield and A. Migliori, (2002a), *Phys. Rev. B* 65, p. 184206/1
- [158] K. Tanaka, Y. Mitarai and M. Koiwa, (1996), *Phil. Mag. A* 73, p. 1715
- [159] R. Sterzel, C. Hinkel, A. Haas, A. Langsdorf, G. Bruls and W. Assmus, (2000), *Europhys. Lett.* 49(6), p. 742
- [160] R. Sterzel, G. Bruls, A. Kounis, G. Miehe, K. Saitoh, H. Fuess, V. Karpus, G. J. Babonas, L. Reza and W. Assmus, (2001), *Materials Research Society Symposium Proceedings* 643, p. K141
- [161] J. Schreuer, W. Steurer, T. A. Lograsso and D. Wu, (2004), *Phil. Mag. Lett.* 84(10), p. 643
- [162] J. B. Suck, (1993), *J. Non-Cryst. Solids* 156-158, p. 872
- [163] J.-B. Suck, (1997), *Mater. Sci. Eng. A* 226-228, p. 479
- [164] H. Uhlig, M. Rouijaa and J. B. Suck, (1999), *J. of Non Cryst. Solids* 250-252, p. 855
- [165] T. Klein, G. Pares, J. B. Suck, G. Fourcaudot and F. Cyrot-Lackmann, (1993), *J. Non Cryst. Solids* 153-154, p. 562
- [166] M. Rouijaa, J. B. Suck and R. Sterzel, (2002a), *J. Alloys Compd.* 342, p. 283
- [167] M. Rouijaa, J. B. Suck, R. Sterzel and O. A. Petrenko, (2002b), *J. Alloys Compd.* 342, p. 314
- [168] F. Dugain, M. Mihalkovic and J. B. Suck, (1997), *Mater. Sci. Eng. A* 226-228, p. 967
- [169] M. Mihalkovic, F. Dugain and J. B. Suck, (1996c), *J. of Non Cryst. Solids* 205-207, p. 701
- [170] R. A. Brand, G. Coddens, A. I. Chumakov and Y. Calvayrac, (1999), *Phys. Rev. B* 59, p. R14145
- [171] M. Scheffer and J. B. Suck, (2002), *J. Alloys Compd.* 342, p. 310
- [172] J. B. Suck, M. Scheffer and R. Sterzel, (2004), *Ferroelectrics* 305, p. 203
- [173] K. Shibata, (2006a), *private communication*
- [174] S. Francoual, M. de Boissieu and M. Johnson, (2006b), *unpublished*
- [175] M. A. Chernikov, A. Bernasconi, C. Beeli and H. R. Ott, (1997), *Phys. Rev. B.* 48, p. 3058
- [176] A. Inaba, A. P. Tsai and K. Shibata, *Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals, Tokyo, 1998*, ed. by S. Takeuchi and T. Fujiwara, World Scientific Press, Singapore, p. 443
- [177] C. Walti, E. Felder, M. A. Chernikov, H. R. Ou, M. de Boissieu and C. Janot, (1998), *Phys. Rev. B* 57(17), p. 10504
- [178] T. Klein, C. Berger, D. Mayou and F. Cyrot-Lackmann, (1991), *Phys. Rev. Lett.* 66, p. 2907

- [179] F. S. Pierce, P. A. Bancel, B. D. Biggs, Q. Guo and S. J. Poon, (1993), Phys. Rev. B 47, p. 5670
- [180] J. C. Lasjaunias, Y. Calvayrac and H. Yang, (1997), J. Phys. France I 7(8), p. 959
- [181] K. Wang and P. Garoche, (1997), Phys. Rev. B 55, p. 250
- [182] C. A. Swenson, T. A. Lograsso, A. R. Ross and N. E. Anderson, Jr., (2002b), Phys. Rev. B 66, p. 184206
- [183] A. Inaba, H. Takakura, P. T. An, I. R. Fisher and P. C. Canfield, (2000), Mat. Sci. Eng. A 294-296, p. 723
- [184] R. Tamura, Y. Murao, S. Takeuchi, M. Ichihara, M. Isobe and Y. Ueda, (2002), Jpn. J. Appl. Phys. 41, p. L524
- [185] R. Tamura, K. Edagawa, Y. Murao, S. Takeuchi, K. Suzuki, M. Ichihara, M. Isobe and Y. Ueda, (2004), J. of Non Cryst. Solids 334-335, p. 173
- [186] R. Tamura, K. Nishimoto, S. Takeuchi, K. Edagawa, M. Isobe and Y. Ueda, (2005), Phys. Rev. B 71, p. 092203\1
- [187] G. L. Squires, (1978), *Introduction to the theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press
- [188] E. Burkel, (2000), Rep. Prog. Phys. 63, p. 171
- [189] H. Rauch and W. Waschkowski, (2001), *Neutron Scattering lengths*, in Neutron Data Booklet, ed. by A. J. Dianoux and G. Lander, ILL Neutrons for Science, France
- [190] B. Fak and B. Dorner, (1997), Physica B 234-236, p. 1107
- [191] R. Currat and J. Kulda, (2001), *Three-axis spectroscopy*, in Neutron Data Booklet, ed. by A. J. Dianoux and G. Lander, ILL Neutron for Science France
- [192] R. Currat, (2006), *Three-axis inelastic neutron scattering*, in Neutron and W-ray spectroscopy, ed. by F. Hippert, Kluwer Academic publishers
- [193] B. Dorner, (1972), Acta Cryst. A28, p. 319
- [194] A. Q. R. Baron, Y. Tanaka, S. Goto, K. Takeshita, T. Matsushita and T. Ishikawa, (2000), J. Phys. Chem. Solids 61, p. 461
- [195] R. Currat, (1993), *Numerical expressions and notations*, in Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies, ed. by J. Baruchel, Springer Verlag Berlin Heidelberg and Les Editions de Physique Les Ulis
- [196] B. Hamelin, P. Bastie, G. Dolino and A. Eiaazzouzi, (2004), J. Phys. IV France 118, p. 437
- [197] P. Bastie, G. Dolino and B. Hamelin, (2003), J. Phys. D: Appl. Phys. A139, p. 36
- [198] K. Shibata, (2006b), *private communication*
- [199] S. Francoual, K. Shibata, M. de Boissieu, A. Q. R. Baron, S. Tsutsui, R. Currat, H. Takakura, A. P. Tsai, T. Lograsso and A. R. Ross, (2004), Ferroelectrics 305, p. 235
- [200] I. P. Ereemeev, A.-A. Chernyshov and I. P. Sadikov, (1973), JETP Lett. 18, p. 177
- [201] I. P. Ereemeev, I. P. Sadikov and A.-A. Chernyshov, (1976), Sov. Phys. - Solid State 18, p. 960
- [202] N. Wakabayashi, S. K. Sinha and F. H. Spedding, (1971), Phys. Rev. B 4, p. 2398

[203] B. Dorner, A. A. Chernyshov, V. V. Pushkarev, A. Y. Romyantsev and R. Pynn, (1981), J. Phys. F : Metal. Phys. 11, p. 365

[204] D. L. Mc Donald, M. M. Elcombe and A. W. Pryor, (1969), J. Phys. C (London), Solid State Phys. 2, p. 1857





**Mots clef :** Quasicristaux ; Dynamique ; Phonons ; Phasons ; Diffusion inélastique des neutrons; Diffusion inélastique des rayons X; Diffusion diffuse; Diffusion cohérente des Rayons

**Résumé :** Les réponses statiques et dynamiques associées aux phonons et aux phasons sont comparées dans des quasicristaux de symétrie icosaédrique et dans leurs approximants 1/1 cubiques. Quasicristaux et approximants partagent un même ordre local caractérisé par des amas atomiques icosaédriques de grande taille (diamètre  $\sim 1.6$  nm). L'ordre à longue portée est quasipériodique dans le quasicristal alors que périodique dans l'approximant. Les phasons sont de nouveaux modes hydrodynamiques induits par la quasipériodicité. Les phonons existent dans le quasicristal et dans l'approximant.

Nous avons mesuré la distribution de l'intensité diffuse autour des pics de Bragg dans la phase approximante Zn-Sc et dans les phases quasicristallines i-Zn-X-Sc ( $X = \text{Mg, Ag, Co}$ ). Dans la phase Zn-Sc, la diffusion diffuse thermique due aux phonons est seule observée. Dans les phases i-Zn-X-Sc, il y a un signal diffus supplémentaire dû aux phasons. Les constantes élastiques de phason déterminées varient avec la nature de l'élément X.

La dynamique des phasons est étudiée en diffusion cohérente des rayons X dans la phase i-Al-Pd-Mn. Les phasons sont activés au-dessus de  $600^\circ\text{C}$ . La dynamique est diffusive avec, à  $650^\circ\text{C}$ , des temps de relaxation de 100 s une longueur d'onde des modes de 90 nm.

La dynamique des phonons est mesurée dans les phases i-Zn-Mg-Sc et 1/1-Zn-Sc puis dans les phases i-Cd-Yb et 1/1-Cd-Yb en diffusions inélastiques des neutrons et des rayons X. Les facteurs de structure dynamiques sont similaires dans le quasicristal et son approximant ce qui révèle l'importance de l'ordre local sur la réponse dynamique des modes de vibration dans ces structures. Des différences sont néanmoins observées.

---

**Keywords :** Quasicrystals ; Dynamics ; Phonons ; Phasons ; Inelastic X-ray Scattering (IXS) ; Inelastic Neutron Scattering (INS); Diffuse Scattering ; Coherent X-ray Scattering (XIFS/XPCS) ;

**Abstract :** The static and dynamical responses associated with phonons and phasons are compared in icosahedral quasicrystals and their cubic 1/1 approximants. Quasicrystals and approximants share a same local order within large atomic clusters of icosahedral shape (diameter  $\sim 1.6$  nm). However, the long range order is quasiperiodic in the quasicrystal whereas it is periodic in the approximant. Quasiperiodicity yields new hydrodynamic modes called phasons. Phonons exist in the quasicrystal and in the approximant.

We measured the distribution of the diffuse intensity near Bragg peaks in the Zn-Sc approximant phase and in the i-Zn-X-Sc quasicrystalline phases with  $X = \text{Mg, Ag, Co}$ . In the Zn-Sc approximant, the thermal diffuse scattering due to phonons is observed. In the Zn-X-Sc phases, there is an additional diffuse intensity signal which one is due to phasons. The extracted phason elastic constants are shown to vary with the chemical nature of the element X.

We studied the dynamics of long-wavelength phasons using coherent X-rays in the i-Al-Pd-Mn phase. Phasons are activated above  $600^\circ\text{C}$ . The dynamics is diffusive. At  $650^\circ\text{C}$ , for phasons having a wavelength of 90 nm, the typical relaxation time is of the order of 100 s.

We investigated the phonon dynamics in the i-Zn-Mg-Sc and 1/1 Zn-Sc phases, and in the i-Cd-Yb and 1/1 Cd-Yb phases using neutron and X-ray inelastic scattering. The dynamical structure factor  $S(\mathbf{Q}, E)$  are similar in the quasicrystal and its approximant which shows the importance of the local order on the dynamical response of vibrational modes in those structures. Some differences are nevertheless observed.