

QUASI-CRISTAUX

Physique, Théorie, Mathématique

Jean BELLISSARD^{1 2}

Université Paul Sabatier, Toulouse

MSRI

&

Institut Universitaire de France

Collaboration:

J.X. ZHONG (Oak Ridge)

D. HERRMANN (Technische Universität, Berlin)

R. MOSSERI (Groupe Physique des Solides, Paris VII)

H. SCHULZ-BALDES (University of California Irvine)

D. SPEHNER (Universität Essen)

J. VIDAL (Groupe de Physique des Solides, Paris VII)

M. ZARROUATI (IRSAMC, Toulouse)

¹I.R.S.A.M.C., Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, Toulouse Cedex 04, France

²e-mail: jeanbel@irsamc2.ups-tlse.fr

PLAN

1. COMPOSÉS QUASI-CRISTALLINS
2. STRUCTURES QUASI-PÉRIODIQUES
3. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES
4. PROPRIÉTÉS SPECTRALES
5. PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT
6. TRANSPORT ANORMAL
7. POURQUOI $AlPdMn$ ET $AlPdRe$ DIFFÈRENT-ILS ?
8. CONCLUSION

Références :

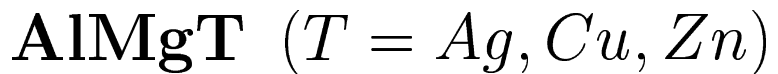
1. *Lectures on Quasicrystals*, F. Hippert & D. Gratias Eds., Editions de Physique, Les Ulis, (1994),
2. *Quasicrystals*, S. Takeuchi & T. Fujiwara Eds., World Scientific, (1998),
3. *Electronic transport properties of quasicrystals*, S. Roche, D. Mayou and G. Trambly de Laissardière, J. Math. Phys., **38**, 1794-1822 (1997),

Alliages quasicristallins :

Métastables:



(*Shechtman D., Blech I., Gratias D. & Cahn J., PRL 53, 1951 (1984)*)



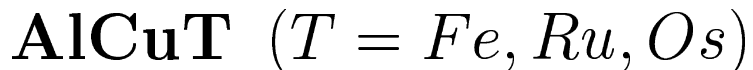
Stables avec défauts: \mathbf{AlLiCu}

(*Sainfort-Dubost, (1986)*)



(*Holzen et al., (1989)*)

De haute qualité:



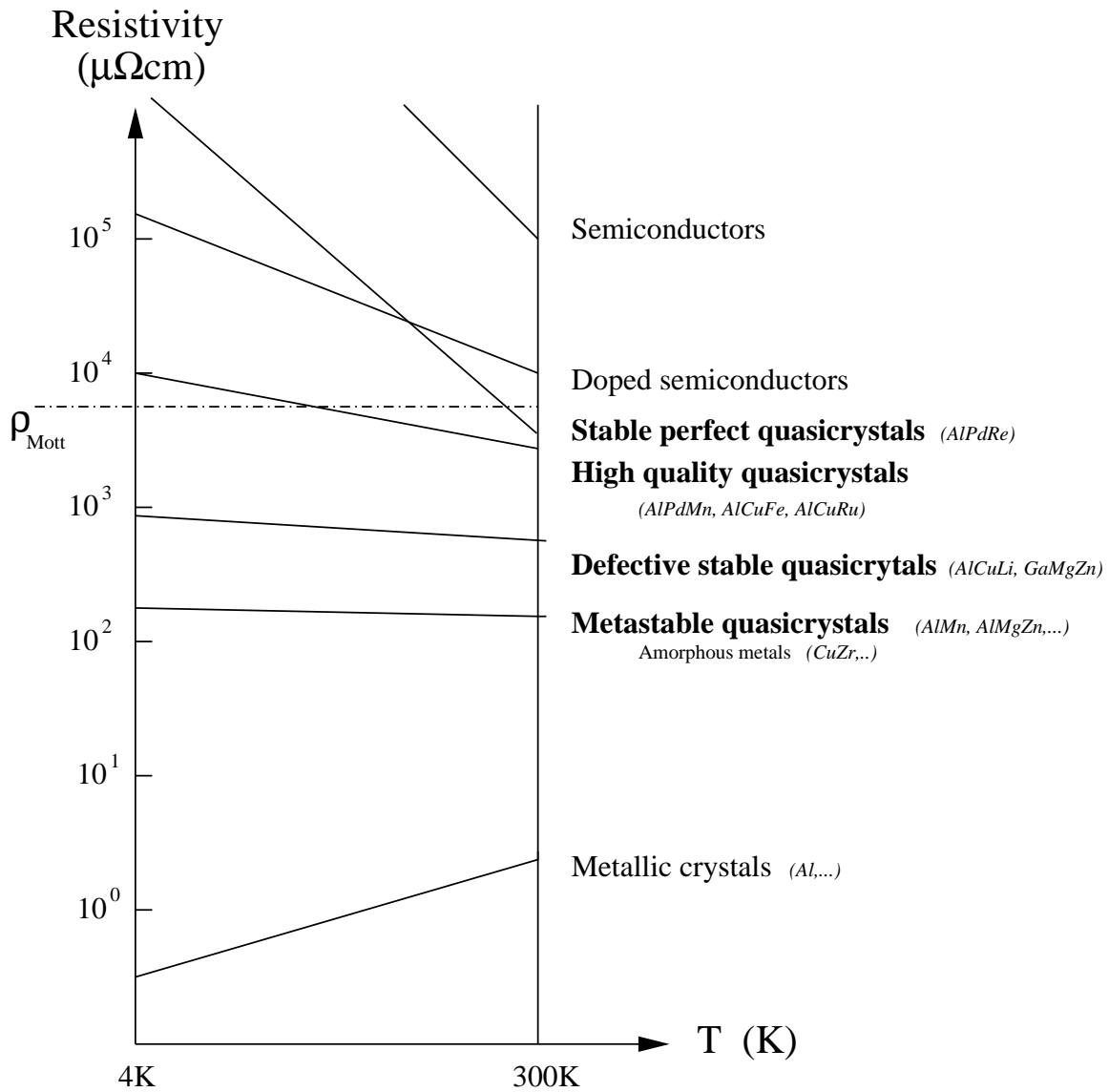
(*Hiraga, Zhang, Hirakoyashi, Inoue, (1988)*)

(*Gurnan et al., Inoue et al., (1989)*)

(*Y. Calvayrac et al., (1990)*)

“Parfaits”:





Valeurs typiques de la conductivité

(voir C. Berger dans ref. [2])

STRUCTURES QUASIPÉRIODIQUES :

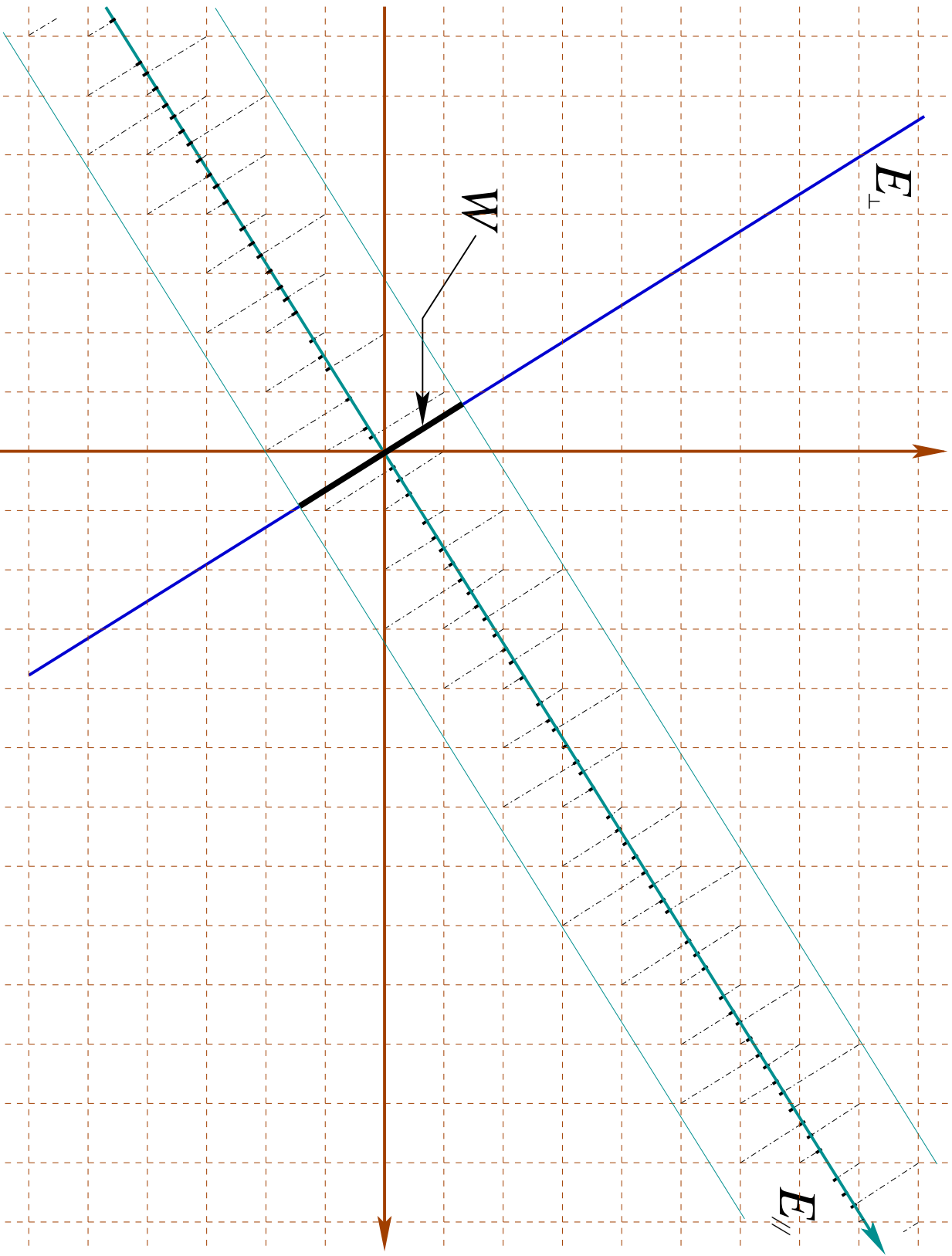
- Méthode de la coupe et projection (*Duneau-Katz (1985)*)
- La théorie des *models sets* (*Y. Meyer (1972)*)

$$\mathbf{R}^d \simeq \mathcal{E}_{\parallel} \xleftarrow{\pi_{\parallel}} \mathbf{R}^n \xrightarrow{\pi_{\perp}} \mathcal{E}_{\perp} \simeq \mathbf{R}^{n-d}$$

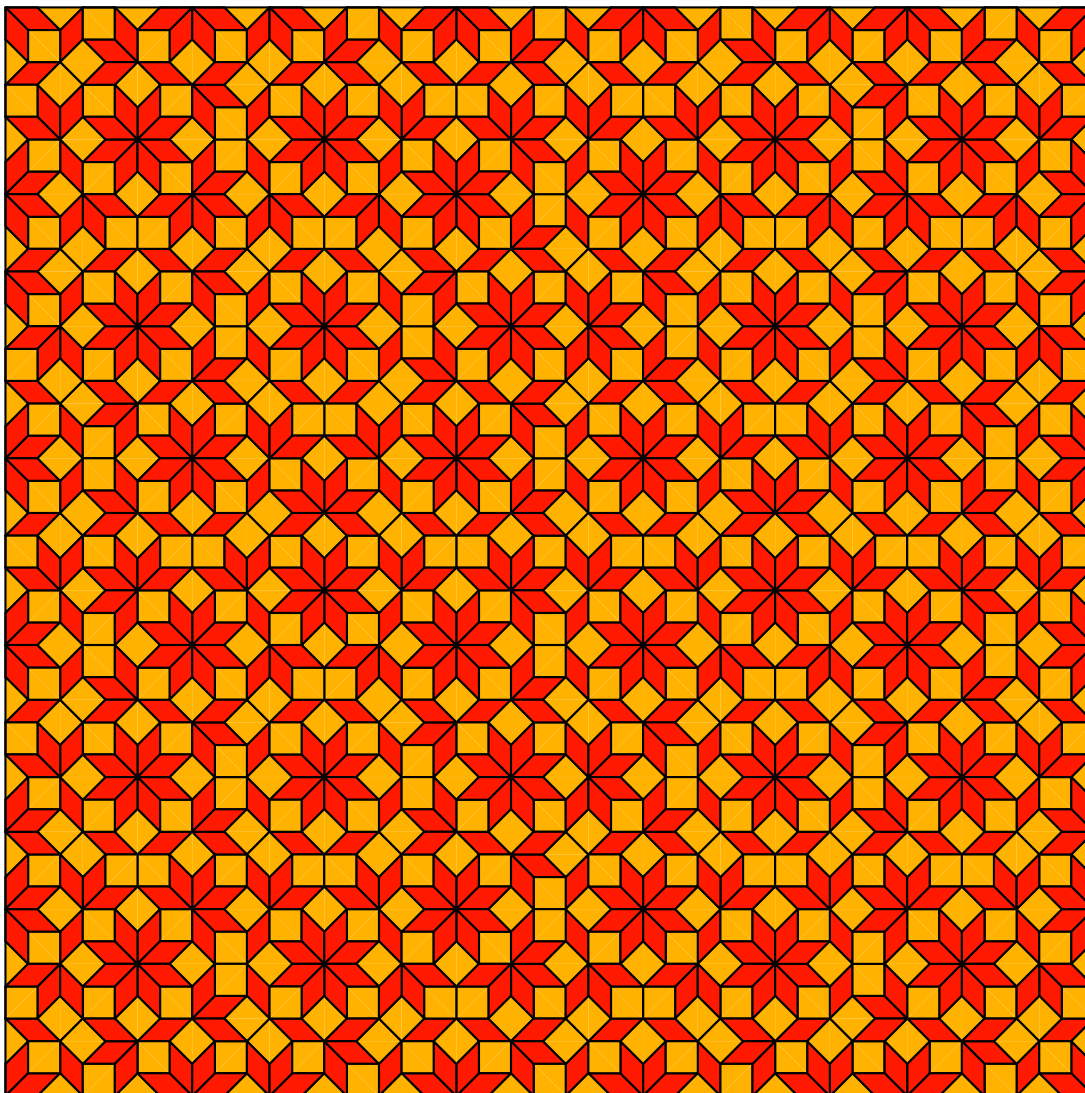
$$\mathcal{L} \xleftarrow{\pi_{\parallel}} \tilde{\mathcal{L}} \xrightarrow{\pi_{\perp}} W ,$$

Ici :

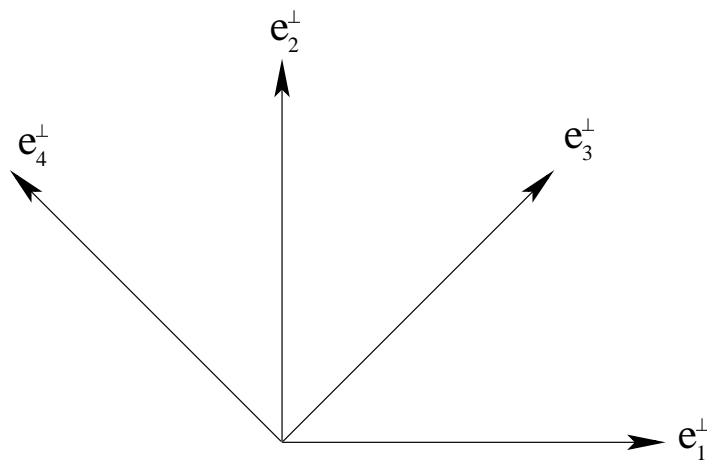
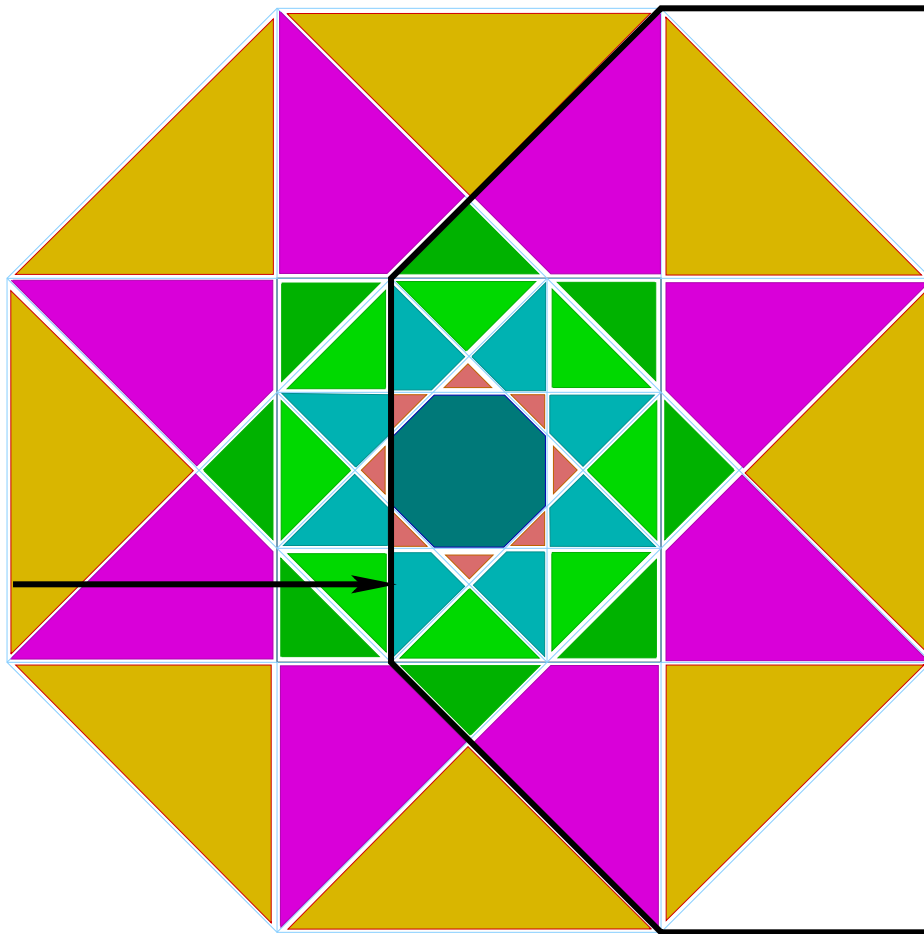
- $\tilde{\mathcal{L}}$ est un réseau dans \mathbf{R}^n ,
- la fenêtre W est un polytope compact.
- \mathcal{L} est le quasi-réseau induit dans \mathcal{E}_{\parallel} :
c'est l'ensemble des points de $\pi_{\parallel}(\tilde{\mathcal{L}})$ qui se projettent sur W par π_{\perp} .



– The cut-and-project construction –



- Le pavage octogonal -
 $n = 4$ et $d = 2$



- La fenêtre du pavage octogonal -
- elle est complètement discontinue -

PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES :

Mesure ou Calcul de la Densité d'États (DOS) au voisinage du niveau de Fermi.

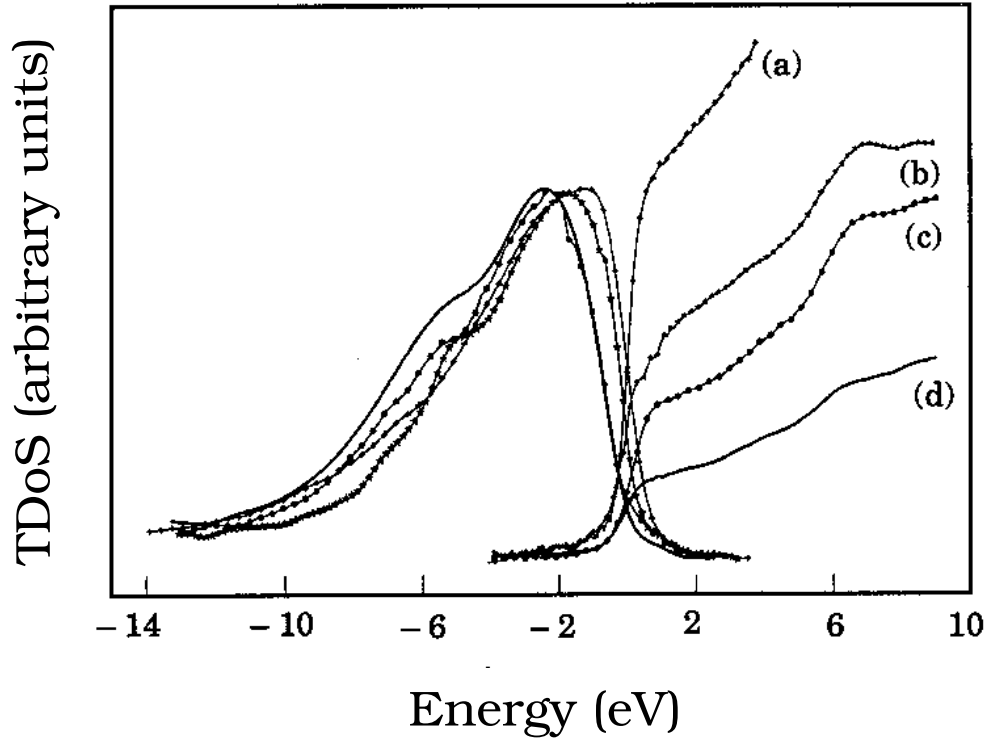
Méthodes expérimentales

1. Soft X-ray Emission Spectroscopy (SXES)
2. Soft X-ray Photoabsorption Spectroscopy (SXAS)
3. Electron Photoemission Spectroscopy (XPS)
4. Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)
5. Tunneling Effect Junction.

Méthodes numériques

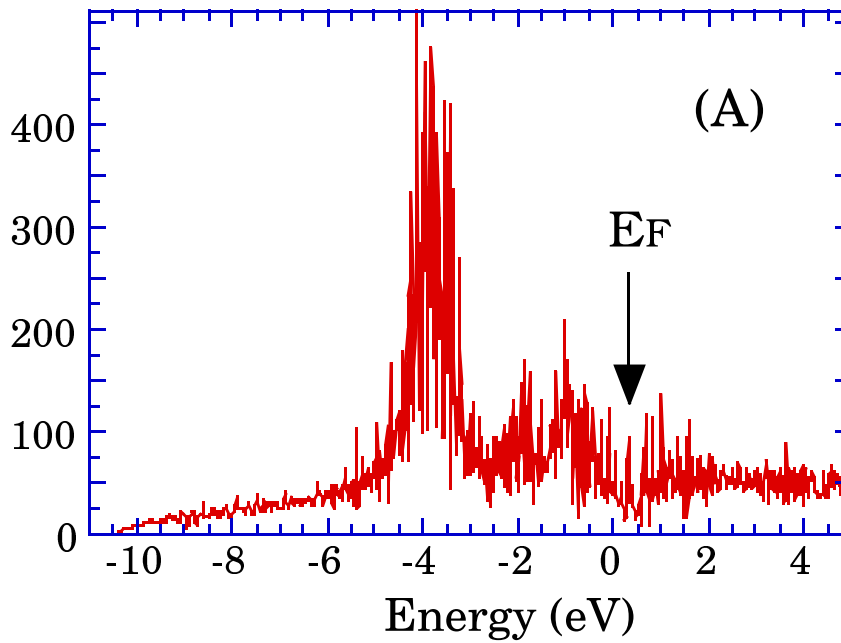
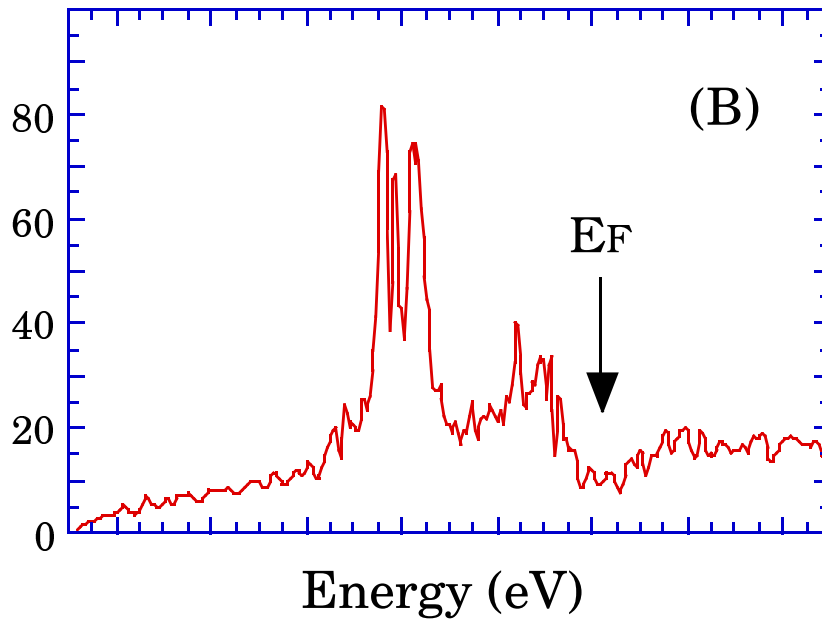
Calculs LMTO-ASA

(Linear Muffin-Tin Orbital Method in the Atomic Sphere Approximation)



Les DOS partielles mesurées par SXES ou SXAS:

- (a) *Al* pur,
- (b) $\omega - Al_7Cu_2Fe$,
- (c) approximant rhomboédrique $Al_{62.5}Cu_{26.5}Fe_{11}$,
- (d) phase icosaédrique $Al_{62}Cu_{25.5}Fe_{12.5}$ (*E. Belin et al. (1992)*)

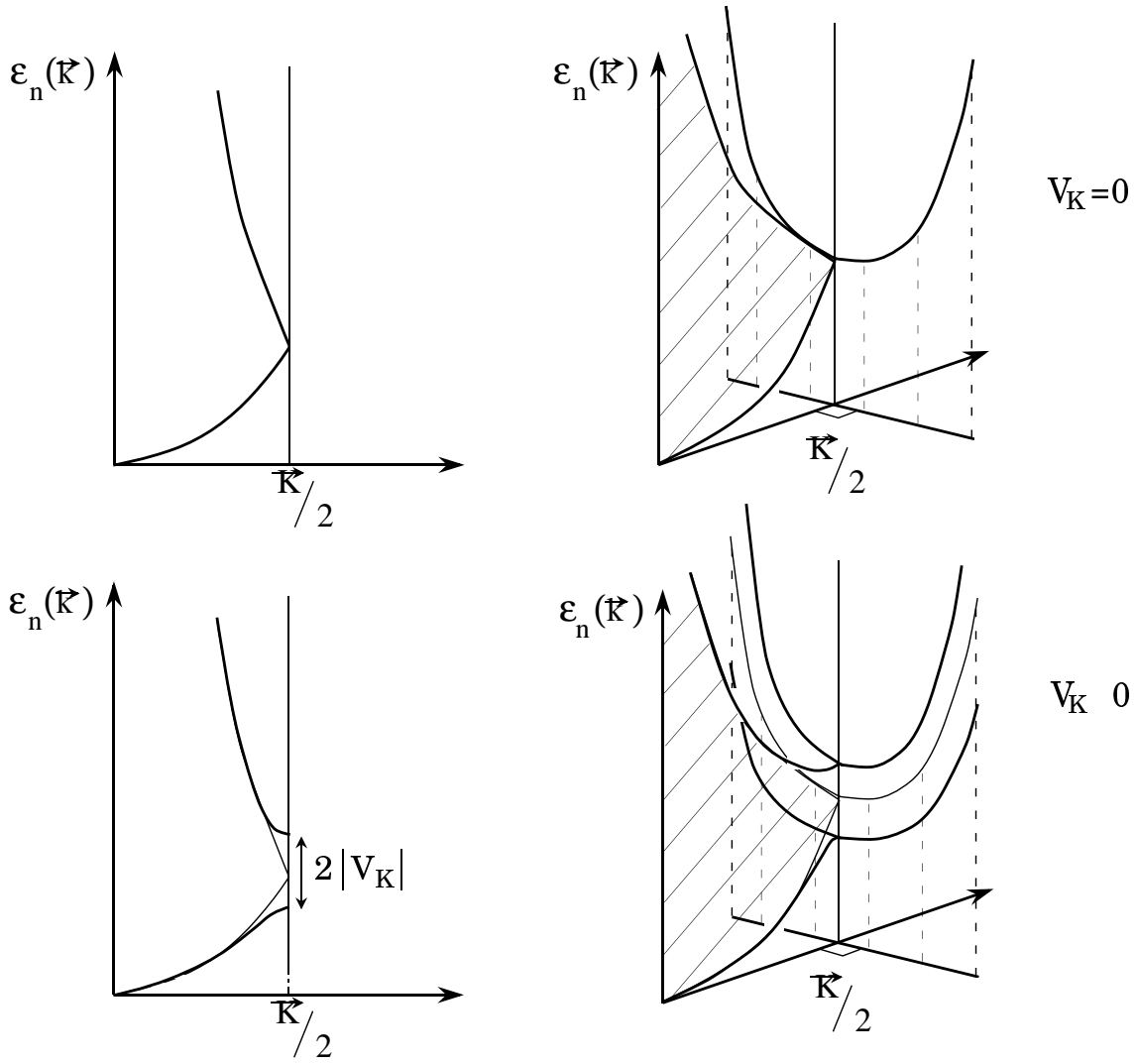


La DOS totale des alliages de composition proche :

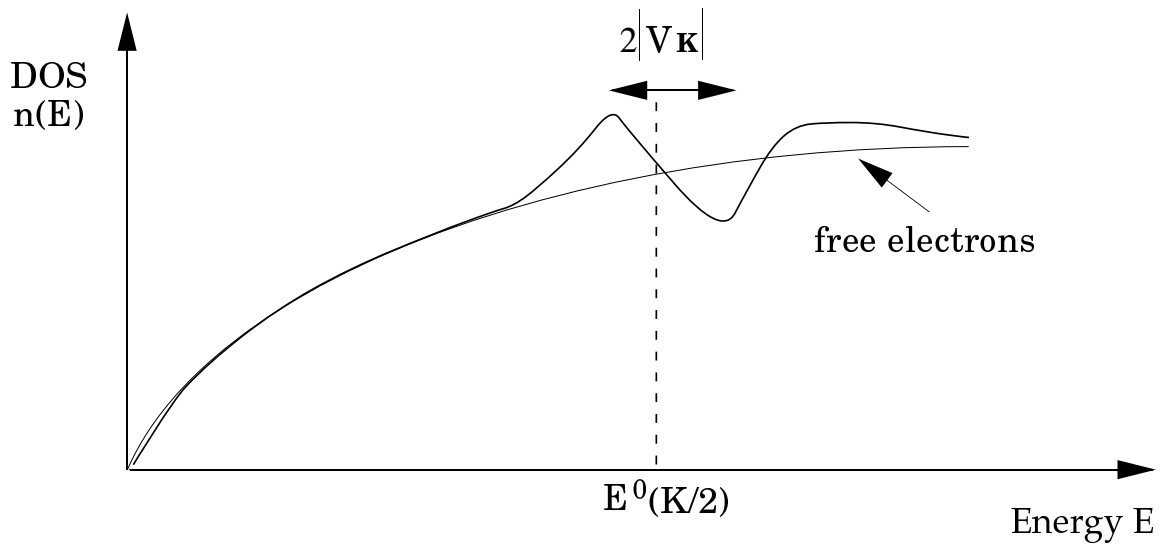
(A) approximant $1/1 i - Al_{62.5}Cu_{25}Fe_{12.5}$ 128 atoms/cell,

(B) non-approximant $\omega - Al_7Cu_2Fe$, 40 atoms/cell.

(Roche et al. (1997))

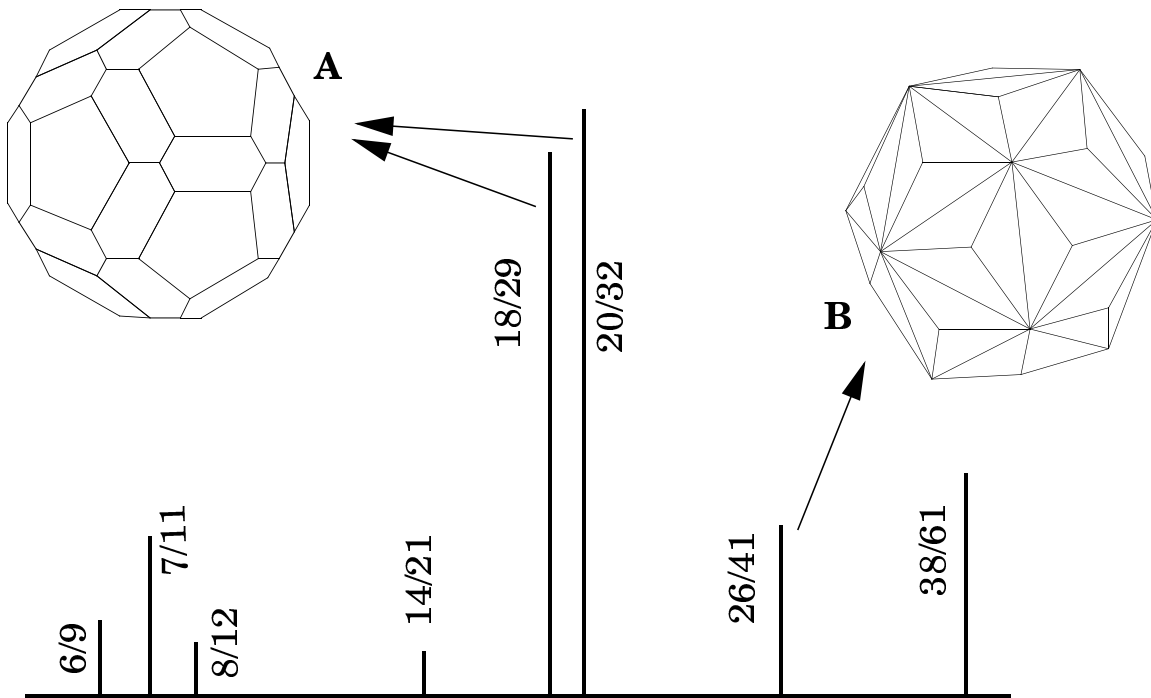


Effet de la diffraction de Bragg sur les bandes
(S. Roche et al. (1997))



Représentation d'un pseudo-gap

(*S. Roche et al. (1997)*)



Exemples d'une pseudo-zone de Brillouin pour une phase icosaédrique.

A: 42 (30+12) faces (pseudo-zone de *AlCuFe*, *AlPdMn*;

B: 60 faces (pseudo-zone de *AlCuLi*).

Les flèches viennent des pics et de leurs équivalents (par la symétrie icosaédrique) définissant les faces de la pseudo-zone.

(*S. Roche et al. (1997)*)

Similarité avec les métaux de Hume-Rothery

PROPRIÉTÉS SPECTRALES :

Densité d'états (DoS) :

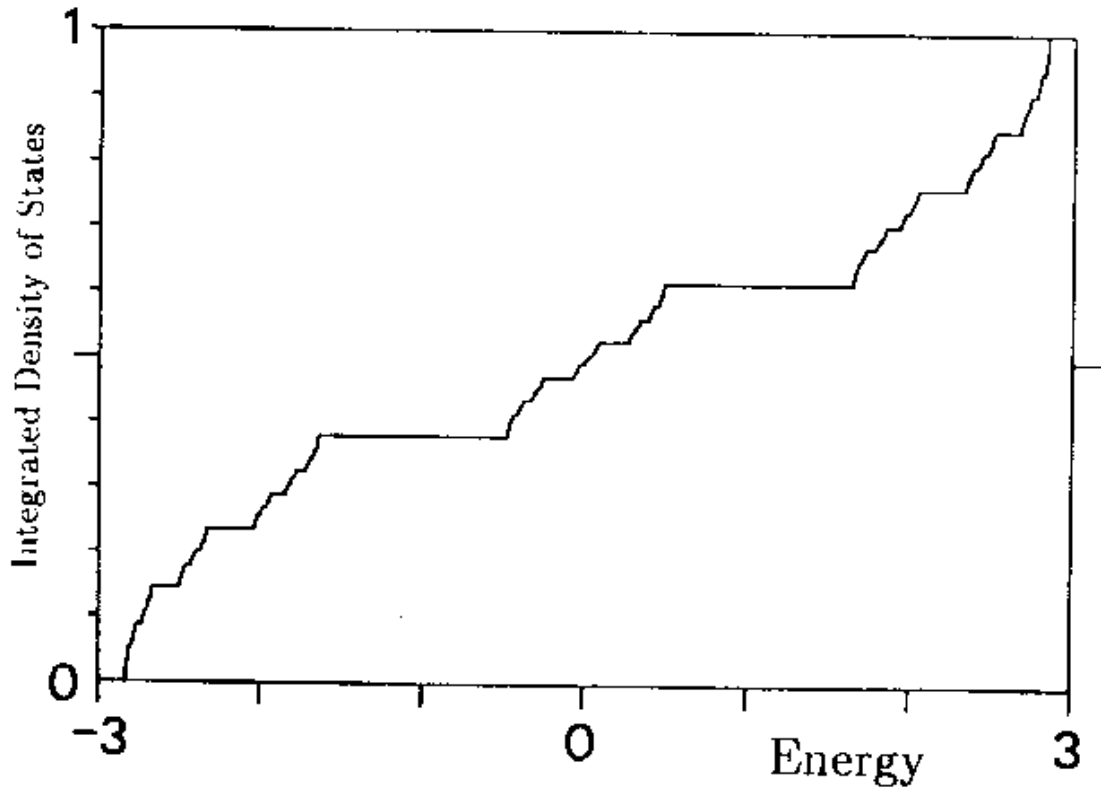
Si H est le Hamiltonien monoélectronique

- La quantité

$$\mathcal{N}(E) = \lim_{\Lambda \uparrow \mathbf{R}^d} \frac{1}{|\Lambda|} \# \{ \text{eigenvalues of } H|_{\Lambda} \leq E \}$$

est appelée **densité d'états intégrée** ou **IDoS**.

- \mathcal{N} est positive croissante et constante dans les gaps. $\mathcal{N}(E) = 0$ pour $E < \inf(\text{Spectre d'énergie})$. Pour $E \rightarrow \infty$ $\mathcal{N}(E) \sim \mathcal{N}_0(E)$ où \mathcal{N}_0 est l'IDoS du cas libre.
- $d\mathcal{N}/dE = n_{\text{DOS}}$ définit une mesure (au sens de Stieljes) appelée **densité d'états** ou **DOS**.



IDoS pour la chaîne de Fibonacci.

(*S. Roche et al. (1997)*)

Densité d'états locale (LDoS) :

Si $|\psi\rangle$ est un état initial, on écrit

$$\langle \psi | (H - E)^{-1} | \psi \rangle = \int dE' \frac{n_{\text{LDOS}}(E')}{E' - E}$$

g est appelée **densité d'états locale** ou **LDoS**

Exposants spectraux :

Les exposants sont définis par

$$\int_{E-\varepsilon}^{E+\varepsilon} dE' n(E') \underset{\varepsilon \downarrow 0}{\sim} \varepsilon^\alpha(E)$$

On associe ainsi $\alpha_{\text{DOS}}(E)$ et $\alpha_{\text{LDoS}}(E)$ à la DoS et à la LDoS.

Théorème de Lebesgue :

Toute "mesure" se décompose en somme

- (i) d'une mesure *absolument continue* ($\alpha(E) = 1$),
- (ii) d'une mesure *purement ponctuelle* (somme de pics de Dirac) et
- (iii) d'une mesure *singulière continue* ($0 < \alpha(E) < 1$)

Quelques Résultats :

- **Rigoureux**

Pour les chaînes quasipériodiques (QC 1D):
la LDoS et la DoS sont singulières continues,
le spectre est un ensemble de Cantor de mesure de Lebesgue nulle.

L'exposant dépend du modèle.

- **Exacts**

En $D \geq 2$, modèle du labyrinthe (*Sire et al.*):
il existe une transition entre un spectre de Cantor
de mesure de Lebesgue nulle et
un spectre continue sans gap, lorsqu'on augmente le
paramètre de saut.

- **Numériques**

Les modèles de liaison forte se comportent comme
celui du labyrinthe

Cependant ils exhibent une répulsion de niveaux
(Chaos Quantique).

Effets des Interactions :

L'interaction coulombienne entre électrons dans un système désordonné, crée l'apparition d'un pseudo-gap au niveau de Fermi:

- En présence de localisation forte (régime isolant d'Anderson):

$$n_{\text{DOS}}(E) \sim |E - E_F|^{D-1} \quad (\text{Efros \& Schklouky})$$

- Dans le régime de localisation faible (régime "métallique" d'Anderson):

$$n_{\text{DOS}}(E) \sim \sqrt{|E - E_F|} \quad (\text{Altshuler \& Aronov})$$

PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT :

1. *Al, Fe, Cu, Pd* sont de très bon métaux :
pourquoi la conductivité des quasicristaux correspondant est-elle si basse ?

Pourquoi est-elle décroissante en température ?

2. À température suffisamment haute

$$\sigma \propto T^\gamma \quad 1 < \gamma < 1.5$$

Ce mécanisme est nouveau !

3. À basse température pour $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{22}\text{Mn}_{7.5}$,

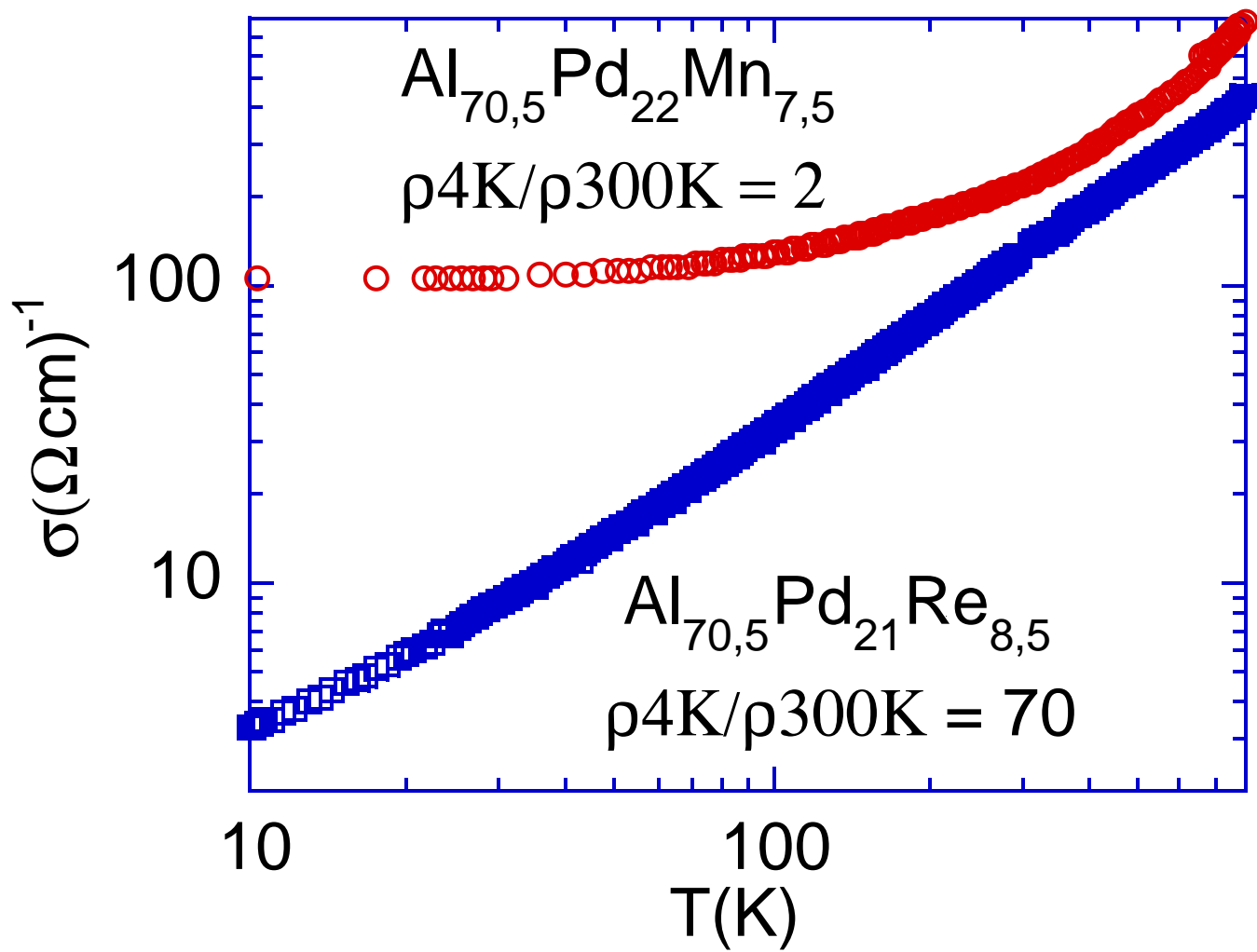
$$\sigma \approx \sigma(0) > 0$$

4. À basse température pour $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{21}\text{Re}_{8.5}$,

$$\sigma \propto e^{-(T_0/T)^{1/4}}$$

C. R. Wang et al. (1997); C. Berger et al. (1998)

Le désordre semble dominer à basse température.



Conductivités comparées de deux QC

TRANSPORT ANORMAL:

Exposants de transport

Les exposants de diffusions $\sigma_{\text{diff}}(E)$ sont définis par

$$\overline{\langle \psi_E | (\vec{X}(t) - \vec{X})^2 | \psi_E \rangle} \stackrel{\text{désordre}}{\sim} T^{\uparrow\infty} T^{2\beta(E)},$$

où ψ_E est un vecteur propre typique d'énergie E .

Inégalité de Guarneri's

$$\alpha_{\text{LDOS}}^+(\mathbf{E}) \leq \mathbf{D} \cdot \beta(\mathbf{E}),$$

où D est la dimension d'espace.

Loi de Drude anormale

À basse température, la conductivité σ :

$$\sigma \sim \tau^{(2\beta_F - 1)}$$

où τ est le *temps de relaxation inélastique*,
 E_F l'énergie de Fermi et $\beta_F = \beta(E_F)$.

Interprétation

Le temps de relaxation inélastique τ diverge à basse température.

- $\beta(E) = 1$ mouvement ballistique
ex. : *particule libre dans un cristal parfait.*
 $\sigma \sim \tau$ (Loi de Drude).
- $\beta(E) = 0$ absence de diffusion
ex. : *localisation.*
 $\sigma \sim 1/\tau$ (anti-Drude).
- $\beta(E) = 1/2$ diffusion quantique
ex. : *localisation faible.*
 $\sigma \sim 1$ (conductivité résiduelle).
- $0 < \beta(E) < 1/2$ sous-diffusion
ex. : *quasi-cristaux 3D au niveau de Fermi.*
 $\sigma \sim 1/\tau^{(1-2\beta)} \downarrow 0$ (comportement isolant).
- $1/2 < \beta(E) < 1$ sur-diffusion
ex. : *réseaux 2D quasi-périodiques.*
 $\sigma \sim \tau^{(2\beta-1)} \uparrow \infty$ (comportement conducteur).

Conductivité des QC

S. Roche & Fujiwara, Phys. Rev., B58, 11338-11396, (1998).

1. Des calculs *ab initio* par LMTO pour $i - AlCuCo$ fournissent $\beta_F = 0,375$
2. Si on ne prend en compte que les collisions avec les phonons, la *loi de Bloch* fournit: $\tau \stackrel{T \uparrow \infty}{\sim} T^{-5}$.
3. Ainsi

$$\sigma(\mathbf{T}) \stackrel{T \uparrow \infty}{\sim} \mathbf{T}^{1.25}$$

compatible avec les résultats expérimentaux !

4. À basse température ($T \leq T_{\text{dis}}$), le désordre semble dominer:
 - (a) pour $AlPdMn$, $T_{\text{dis}} \approx 300K$. Il devrait donc y avoir *une densité de défauts élevée*, d'où *localisation faible* et *conductivité résiduelle*.
 - (b) pour $AlPdRe$, $T_{\text{dis}} \approx 10K$. Il devrait donc y avoir *une faible densité de défauts* d'où *localisation forte* et aussi *une loi de Mott* pour la conductivité (conductivité par sauts).

Conductivité par sauts variables (*Mott (1968)*)

En présence de localisation forte et d'une faible DoS, la conductivité se comporte à basse température comme:

$$\sigma \propto e^{-(T_0/T)^{1/D+1}} \quad \textit{Mott's law}$$

Une alternative : le Chaos Quantique

1. Les simulations numériques sur le réseau octogonal montrent que la distribution des écarts de niveaux du hamiltonien suit les lois de Wigner-Dyson (*Zhong et al. 1998*).
2. Pour un échantillon de taille L :
 l'écart de niveau moyen vaut $\Delta \sim L^{-D}$.
 D'où un temps de Heisenberg $\tau_H \sim L^D$.
3. Le temps de Thouless pour une diffusion anormale vaut : $L \sim t_{Th}^\beta$. Il lui correspond une longueur de Heisenberg $L_H \sim L^{D\beta}$.
4. Ainsi :
 - (a) si $\beta > 1/D$ la repulsion de niveaux domine d'où
 - diffusion quantique $\langle x^2 \rangle \sim t$
 - *conductivité résiduelle*
 - spectre absolument continu au niveau de Fermi;
 - (b) si $\beta < 1/D$ au contraire
 - la diffusion anormale domine $\langle x^2 \rangle \sim t^{2\beta}$
 - le système est un isolant avec loi d'échelle
 - le spectre est singulier continu près du niveau de Fermi.

CONCLUSIONS

1. Symétries interdites en cristallographie, d'où quasi-périodicité du réseau atomique.
2. La stabilisation du réseau par la mer de Fermi est possible par le mécanisme de Hume et Rothery. D'où un *pseudo-gap* au niveau de Fermi.
3. Un vrai pseudo-gap, avec $n_{\text{DOS}} \sim \sqrt{|E - E_F|}$ au niveau de Fermi, est dû aux interactions coulombiennes entre électrons.
4. Le pseudo-gap est partiellement comblé par les effets de désordre, qui dépendent du composé.
5. La structure quasi-périodique produit du transport anormal avec $\beta < 1/2$.
D'où un *comportement isolant*.
6. Le désordre domine à basse température, comme dans les semi-conducteurs.
À faible taux d'impuretés: *conductivité de Mott*.
À plus fort taux: *conductivité résiduelle*.
7. Le Chaos Quantique eput être une alternative au désordre et expliquer aussi la transition métal-isolant entre *AlPdMn* et *AlPdRe*.