

Daniel Shechtman, prix Nobel de chimie 2011

La saga des quasi-cristaux

Jean-Claude Bernier

© Technion – Israel Institute of Technology.



Daniel Shechtman, prix Nobel de chimie 2011.

Le prix Nobel de chimie 2011 qui vient d'être attribué à Daniel Shechtman pour la découverte des quasi-cristaux remet sous le feu des projecteurs la saga de matériaux qui pendant plusieurs années furent au centre d'une polémique et restèrent quelque temps un mystère pour les métallurgistes et les physiciens, car ce sont des objets qui présentent du point de vue cristallin une symétrie inhabituelle d'ordre 5... quasi interdite !

L'aventure commence il y a près de trente ans au printemps 1982 lorsqu'un chercheur israélien de l'Institut de Technologie Technion d'Haïfa, Dany Shechtman, en séjour au National Bureau of Standard (NBS, maintenant NIST) à Washington, étudie le diagramme manganèse-aluminium dans le but d'améliorer ces alliages pour l'aéronautique ;

il pousse la concentration en manganèse au-delà des limites de solubilité et pratique l'hyper-tempre à partir de la fusion pour préparer des échantillons métalliques refroidis très rapidement. Surprise : en diffraction électronique, les phases présentent des diagrammes révélant une symétrie icosaédrique *a priori* incompatible avec une périodicité cristalline et contraire à la théorie des groupes d'espace établie par A.M. Schönflies.

Évidemment, les cristallographes haussent les épaules et l'on croit tout d'abord à un artefact. Cependant, avec la supervision de John Cahn du NBS et l'aide d'un jeune

Français, Denis Gratias, alors en stage à Washington au NBS, Dany Shechtman multiplie les expériences autour de la composition $Al_{84}Mn_{14}$; elles montrent toutes, après solidification, des diagrammes révélateurs de cette symétrie « interdite ». En 1984, il publie avec ses co-auteurs (J. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn) ses résultats dans un article resté célèbre de *Physical Review Letters* [1], concluant que c'est un arrangement atomique non périodique mais se répétant cependant à longue distance.

Les réactions de la communauté sont diverses : sceptiques, comme celle de Linus Pauling qui parle d'un « quasi-scientist » ; intéressées, comme celle de D. Levine et P. Steinhardt qui publient la même année dans *Physical Review Letters* la première description algébrique de cet ordre nouveau et proposent la dénomination « quasi-crystal » – qui restera pour ces nouveaux matériaux – ; enthousiastes, pour des centaines de chimistes, métallurgistes et physiciens qui se lancent dans la préparation de milliers d'alliages de formules Al-Me ou Al-Me-Me... qui montrent après refroidissement rapide ou même lent cette symétrie d'ordre 5.

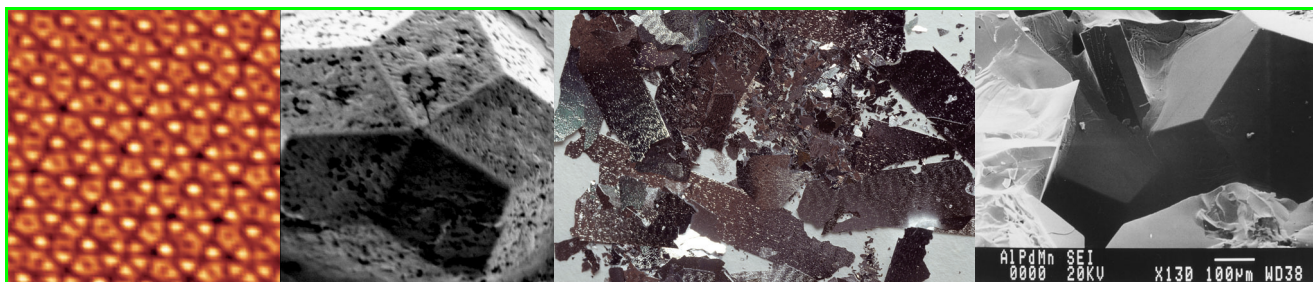
En 1986, une équipe de Pechiney à Voreppe obtient même des monocristaux d'alliage Al-Cu-Li de structure icosaédrique présents dans une cavité d'alliage, tapissée de monocristaux comme dans une espèce de géode métallique. Tout récemment, en 2009, le premier quasi-cristal « naturel » a été découvert dans des échantillons provenant des montagnes de Koriakie dans le Kamtchatka en Russie, sans doute soumis à des températures volcaniques et à un refroidissement rapide.

Et pourtant, l'image la plus simple d'un arrangement quasi-périodique était déjà connu depuis 1979 grâce aux travaux d'un physicien théoricien, Roger Penrose, qui avait inventé le pavage d'un plan par deux types de « tuiles » sous forme de losanges qui s'arrangent régulièrement mais sans répétitions des motifs, connu sous le nom de « figure de Penrose ». Début 1985, Michel Duneau et André Katz, deux physiciens théoriciens de l'École Polytechnique jettent le cadre mathématique de la description de ces objets en proposant de passer dans un espace à quatre dimensions, le quasi-cristal est alors une coupe tridimensionnelle d'un arrangement périodique d'un espace de plus grande dimension, et le pavage (de Penrose), une coupe bidimensionnelle irrationnelle d'une structure périodique de dimension 4.



De gauche à droite : John Werner Cahn, Dan Shechtman, Ilan Blech et Denis Gratias réunis à l'occasion d'un congrès international sur les quasi-cristaux (1995, Avignon).

© CNRS Photothèque/Pierre GRUMBERG.



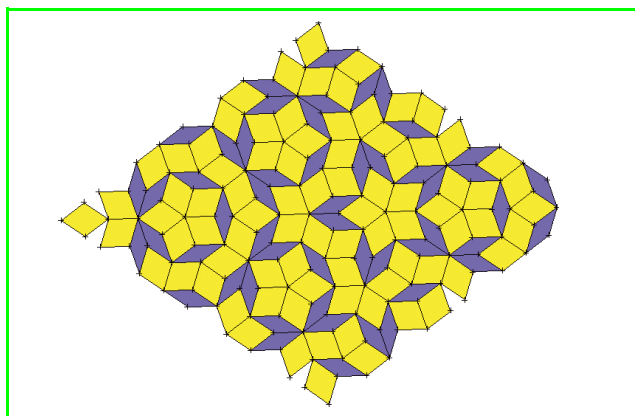
De gauche à droite : image de microscopie à effet tunnel d'une surface d'ordre 5 d'une phase quasi-cristalline Al-Pd-Mn de $73 \times 73 \text{ nm}^2$; image de microscopie ionique à balayage d'un grain de quasi-cristal Al-Li-Cu ; paillettes d'alliages quasi-cristallins Al-Cu-Fe ; image en microscopie électronique à balayage d'un quasi-cristal Al-Pd-Re. Les facettes pentagonales traduisent la fameuse symétrie cinq interdite dans les cristaux ordinaires.

© CNRS Photothèque/Vincent FOURNEE, Kang WANG, Laurence MEDARD et Claire BERGER.

La démonstration de ces théories et leur confirmation cristallographique furent données par les chimistes et métallurgistes qui réussirent à préparer des cristaux macroscopiques et de bonne qualité dans les diagrammes Al-Cu-Fe et Al-Pd-Mn. À Sendai (Japon) et à Vitry-sur-Seine au Centre d'Études de Chimie Métallurgiques (CECM), des grains de plusieurs microns et même des monocristaux de plusieurs centimètres vérifièrent ces modèles mathématiques.

Comme on s'y attendait, les propriétés de ces matériaux sont particulières. La résistivité électrique est particulièrement élevée si l'on tient compte des composants métalliques qui ont une résistance de l'ordre de quelques $\mu\Omega/\text{cm}$, alors que les alliages quasi-cristaux atteignent plusieurs Ω/cm comme Al-Pd-Re. De plus, cette résistivité augmente quand la température diminue. Enfin pour la conductivité thermique, ce sont plutôt des isolants. Du point de vue mécanique, ce sont des alliages durs et fragiles, avec une transition fragile ductile à haute température. Les poudres de quasi-cristaux peuvent être utilisées comme isolation thermique ou dispersoïdes dans les métaux à basse température de fusion, comme effet durcissant.

Mais ce sont surtout les propriétés de surface qui présentent les meilleures potentialités. En effet, l'énergie de surface de certains quasi-cristaux est à peine supérieure à celle du Teflon et bien inférieure à celle de l'acier poli. En conséquence, une goutte d'eau ne s'y étale pas et sa surface n'est pas mouillée par le liquide, elle n'est pas adhésive. Cette propriété a donné l'idée d'une application particulière pour les paliers des moteurs, mais aussi grand public pour un possible



Le pavage (en losanges) d'un plan non périodique imaginé par Penrose en 1979. Il a quelque chose de régulier mais ne se répète pas (image issue de Wikimedia).

revêtement des poêles à frire. Cette dernière application, démarrée en 1998-99 lorsque la Société nouvelle de métallisation d'industrie (SNMI, filiale du CEA), qui avait la licence d'exploitation des quasi-cristaux pour certaines applications (cédée par le CNRS), est rachetée par Saint-Gobain. Ce dernier sous-licencie le fabricant de casseroles Sitram et un projeteur de la société APS pour élaborer à partir de quasi-cristaux de type Al-Cu-Fe des revêtements d'ustensiles de cuisson concurrents du Teflon. L'opération démarre sous de bons auspices, mais se casse les dents une année plus tard ; en cause : la qualité et la reproductibilité du revêtement trop poreux et corrodable qui, malgré ses qualités antiadhésives, se dégrade rapidement. Douze ans après, avec la fin des brevets, une société américaine est en train de reprendre le flambeau, en espérant que la réglementation de plus en plus sévère sur les traces de dérivés fluorés dans l'alimentation y élimine progressivement le Téflon. Comme quoi du labo à la cuisine, le chemin est parsemé d'embûches...

Le prix Nobel 2011 qui couronne Daniel Shechtman pour la découverte des quasi-cristaux distingue le chercheur qui a dû pendant près de deux ans se battre contre les idées reçues d'une communauté bien pensante qui ne renie pas facilement ses dogmes. Lors d'un récent interview, il disait combien cette découverte lui avait appris qu'un bon scientifique doit être un scientifique humble, qui consent de voir et à accepter un phénomène nouveau en science bien qu'inattendu. On peut regretter que John Cahn n'y soit pas associé, mais notre cœur tricolore est heureux de voir que Denis Gratias ajoute un peu de rouge à un couronnement bleu et blanc.

Cet article est basé sur la rubrique le « Produit du jour », proposée tout au long de l'Année internationale de la chimie sur le site de la Société Chimique de France et coordonnée par Jean-Claude Bernier, Rose-Agnès Jacquesy, Igor Tkatchenko et Marie-Claude Vitorge (www.societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour/quasi-cristaux.html).

Pour en savoir plus

- [1] Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J., Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53, p. 1951.
- Gratias D., Les quasicristaux : quinze ans après de nombreuses énigmes subsistent..., 1999 (http://zig.onera.fr/pages_perso/Denis_GRATIAS/Generalites.pdf).
- Janot C., Dubois J.-M., *Les quasicristaux, matière à paradoxe*, EDP Sciences, 2000.