

## Le courrier du CNRS 52-53

Auteur(s) : CNRS

### Les folios

En passant la souris sur une vignette, le titre de l'image apparaît.

83 Fichier(s)

### Les relations du document

Ce document n'a pas de relation indiquée avec un autre document du projet.□

### Citer cette page

CNRS, Le courrier du CNRS 52-53, 1983-11

Valérie Burgos, Comité pour l'histoire du CNRS & Projet EMAN (UMR Thalim, CNRS-Sorbonne Nouvelle-ENS)

Consulté le 03/02/2026 sur la plate-forme EMAN :

<https://eman-archives.org/ComiteHistoireCNRS/items/show/147>

Copier

### Présentation

Date(s)1983-11

Mentions légalesFiche : Comité pour l'histoire du CNRS ; projet EMAN Thalim (CNRS-ENS-Sorbonne nouvelle). Licence Creative Commons Attribution - Partage à l'Identique 3.0 (CC BY-SA 3.0 FR).

Editeur de la ficheValérie Burgos, Comité pour l'histoire du CNRS & Projet EMAN (UMR Thalim, CNRS-Sorbonne Nouvelle-ENS)

### Information générales

LangueFrançais

CollationA4

# Informations éditoriales

N° ISSN0153-985x

## Description & Analyse

Nombre de pages83

Notice créée par [Valérie Burgos](#) Notice créée le 05/10/2023 Dernière modification le 10/12/2024

---

LE COURRIER DU  
**CNRS**

52-53

LES MÉTÉRIAUX   
Septembre-Novembre 1983 - 30 F

CNRS  
 Département du Siège  
 Service logistique  
 Des archives - Bâtiment 19  
 Avenue de la Terrasse  
 91000 Gif-sur-Yvette  
 Tél : 01 69 82 39 17

**L**es matériaux envahissent notre vie quotidienne : depuis peu des communications et des publications orientées vers le grand public leur sont consacrées. L'importance stratégique des matériaux dans la technologie est enfin officiellement reconnue. Il est donc tout naturel que le Courrier du CNRS leur consacre un numéro spécial dont la diversité des articles montre bien la multiplicité des disciplines concernées.

En effet, si l'usage actuel du mot matériaux est récent, il recouvre de nombreuses activités depuis longtemps présentes au CNRS. Cependant les chimistes, les physiciens du solide ou de la matière condensée, les métallurgistes, les mécaniciens des milieux continus ont eu et ont encore une approche des matériaux qui est différente, soit par l'échelle de leur description (microscopique au niveau atomique ou moléculaire, macroscopique à l'aide de coefficients plus ou moins phénoménologiques), soit par la finalité, en privilégiant la compréhension des phénomènes ou la recherche de nouveaux systèmes ayant une (ou des) propriété(s) déterminée(s). Depuis des années le CNRS essaie de rapprocher ces communautés afin que les diverses modélisations et les différentes échelles de description des phénomènes s'intègrent mieux pour se compléter. Après de nombreuses actions initiatives, notamment par la création d'actions thématiques programmées (ATP), le CNRS a créé un programme interdisciplinaire de recherche sur les matériaux (PIRMAT) dans le but d'accentuer ce rapprochement.

En France, le domaine des matériaux a un poids économique considérable. Au CNRS, dans les laboratoires propres et associés, sept cent cinquante chercheurs CNRS sont concernés (donc plus de 3 000 personnes en comptant les enseignants-chercheurs, les ingénieurs et les techniciens). Le PIRMAT, en collaboration avec les départements de chimie, de mathématiques et physique de base et des sciences physiques pour l'ingénieur, anime et soutient l'activité de ce vaste ensemble ; il assure la coordination avec la Mission scientifique et technique du Ministère de l'Industrie et de la Recherche et il est le lien entre le CNRS et les programmes nationaux suivants : « Programme prioritaire matériaux » - « Programme mobilisateur pour l'utilisation rationnelle de l'énergie et la diversification de l'énergie » - « Programme mobilisateur pour la maîtrise de la filière électronique ».

Lien entre les besoins en matériaux exprimés par le monde industriel et la création spontanée due à la dynamique propre du domaine scientifique, le PIRMAT tente d'instaurer un véritable dialogue entre les spécialistes des matériaux. Cette action d'agence d'objectifs et d'animateur de la politique du CNRS sur les matériaux est explicitée dans le schéma directeur de l'organisme. Quelques exemples peuvent illustrer cette politique. Si nos recherches sont excellentes dans le domaine des amorphes métalliques, des supraconducteurs organiques, (aussi devrons-nous veiller à ne pas manquer les opportunités que ces matériaux peuvent offrir), les polymères techniques, les céramiques, les matériaux composites, les semiconducteurs composés (matériaux clés qui conditionnent notre avenir technologique) doivent faire l'objet de recherches très approfondies afin que certains verrous technologiques sautent.

En plus des matériaux à haute valeur ajoutée cités précédemment, le CNRS doit réfléchir sur son rôle possible dans la recherche sur les matériaux pour le génie civil et l'habitat, le bois et bien sûr, poursuivre son effort sur les matériaux sidérurgiques, les alliages légers, les verres...

Certains thèmes de recherche concernent tous les matériaux (par exemple : les lois de comportement, les traitements de surface...) ; dans ces cas-là le CNRS doit veiller à développer des recherches en favorisant les transferts de connaissances entre les différents laboratoires et disciplines.

Pour mener à bien cette politique le CNRS doit s'en procurer les moyens, en particulier faire un effort d'équipement en appareils d'élaboration et de caractérisation des matériaux. Ces implantations nécessitent une coordination entre les différentes administrations notamment au niveau des régions. Pour de multiples raisons, qu'il n'est pas nécessaire d'expliquer ici, les efforts sur un même thème sont encore dispersés, il faut par conséquent favoriser les regroupements thématiques et géographiques pour que de véritables équipes pluridisciplinaires puissent être constituées.

Le panorama pluridisciplinaire offert dans ce numéro n'est pas complet, et il ne pourrait l'être car les matériaux et les recherches qu'ils entraînent sont très divers. On aurait pu développer les enrichissements que procurent l'étude des biomatériaux et des géomatériaux ; évoquer les structures des ailes de coléoptères ou des carapaces des crustacés qui alimentent l'imagination des concepteurs et qui, pourquoi pas, nous permettront peut-être de mieux maîtriser les interfaces entre les matériaux organiques et les minéraux...



Jean HANUS

Directeur du Programme interdisciplinaire de recherche sur les matériaux

## Sommaire

---

Introduction	3		Jean Hanus
Entretien	7	Entretien avec Jean-Pierre Causse	
Propriétés et structures	12	Qu'est-ce qu'un matériau ?	Jean Philibert
	14	Le renouveau de la mécanique	Jean Lemaitre
	18	des matériaux	
	21	Les matériaux à une ou deux dimensions	Jean-Rouxel
		Les traitements de surface	Michel Fayard
Le temps et l'espace	23	Les premiers métaux	Gérard Béranger
	25	La mécanique des matériaux terrestres	Jean-Paul Poirier
Mesures	31	Les grands instruments au service	Jacques Winter
		des matériaux	
Matériaux de demain : électronique	35	Les semi-conducteurs III-V	Henri Martinot
	39	Les applications optiques	Jean-Pierre Noblanc
	47	des matériaux III-V	
	50	Le silicium polycristallin	André Rocher, Michel Rodot
		Le silicium amorphe	Michel Claverie
			Joseph Baixeras Bernard Equer
Matériaux de demain : les verres	52	Les nouveaux verres	Jacques Lucas
	56	Les alliages hypertremplés	Christian Janot

---

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
15, quai Anatole France - 75700 Paris - Tél. : 555.92.25.

**Directeur de publication :** Goéry Delacôte

**Secrétaire de rédaction :** Martine Chabrier-Elkik

**La vie des laboratoires :** Véronique Brossollet

**Entretiens :** Monique Mounier

**Comité de rédaction :** Martine Barrère, Georges Chevallier, Robert Clarke, Michel Crozon, Bernard Dormy, Elisabeth Gordon, Gilbert Grynberg, James Hiéblot, Gérard Llamand, Jacqueline Mirabel, Jean-Claude Porée, Jean-Claude Ribes, Janine Rondest, Jean Tavlitzki.

LE COURRIER DU  
**CNRS**

Septembre-Novembre 1983

---

Matériaux de demain : la biocompatibilité	63	Les biomatériaux	Georges-Michel Chevallier
	64	Les polymères hémocompatibles	Jacqueline Jozefowicz
	67	Les biomatériaux carbonés	Marcel Jozefowicz André Marchand
Matériaux de demain : les polymères	68	L'irrésistible ascension des polymères	Henri Benoit
	69	Les polymères conducteurs	Jean-Jacques André
Matériaux de demain : Les céramiques	70	La céramique : vieille technique, jeune science	Anne-Marie Anthony
	71	Les céramiques thermomécaniques	Philippe Boch
Relations avec l'industrie	74	Les matériaux dans l'industrie	Jean-Jacques Duby
	74	Elf-Aquitaine	Sames Sicsic
	76	Saint-Gobain	Claude Weisbuch
	78	Thomson CSF	Jean-Pierre Duchemin
	80	Péchiney	Michel Wintenberger
	81	Glossaire	
Pour en savoir plus	82	Les Éditions du CNRS	
	85	Images et sons, réalisations du CNRS- audiovisuel	
	86	LABINFO	

---

Ce numéro a été réalisé avec la collaboration de Jean-Louis Lavallard.

Abonnement et vente au numéro, le numéro 30 F.

Abonnement annuel : 65 F - 75 F pour l'étranger (voir bulletin p. 43-46 pour l'année 1984).

Tout changement d'adresse doit être signalé au secrétariat de rédaction.

Revue bimestrielle comportant cinq numéros par an.

Nous remercions les auteurs et les organismes qui ont participé à la rédaction de ce numéro.

Les intitulés et les chapeaux introductifs ont été rédigés par le secrétariat de rédaction.

Les textes et illustrations peuvent être reproduits sous réserve de l'autorisation du directeur de la publication.

Direction artistique : ODT, 41 avenue de Friedland - 75008 Paris.

Réalisation ALLPRINT, 8 rue Antoine Chantin - 75014 Paris.

C.P.A.D. 303 - ISBN 2-222-03408-6 - ISSN 0153-985 X. © Centre national de la recherche scientifique.

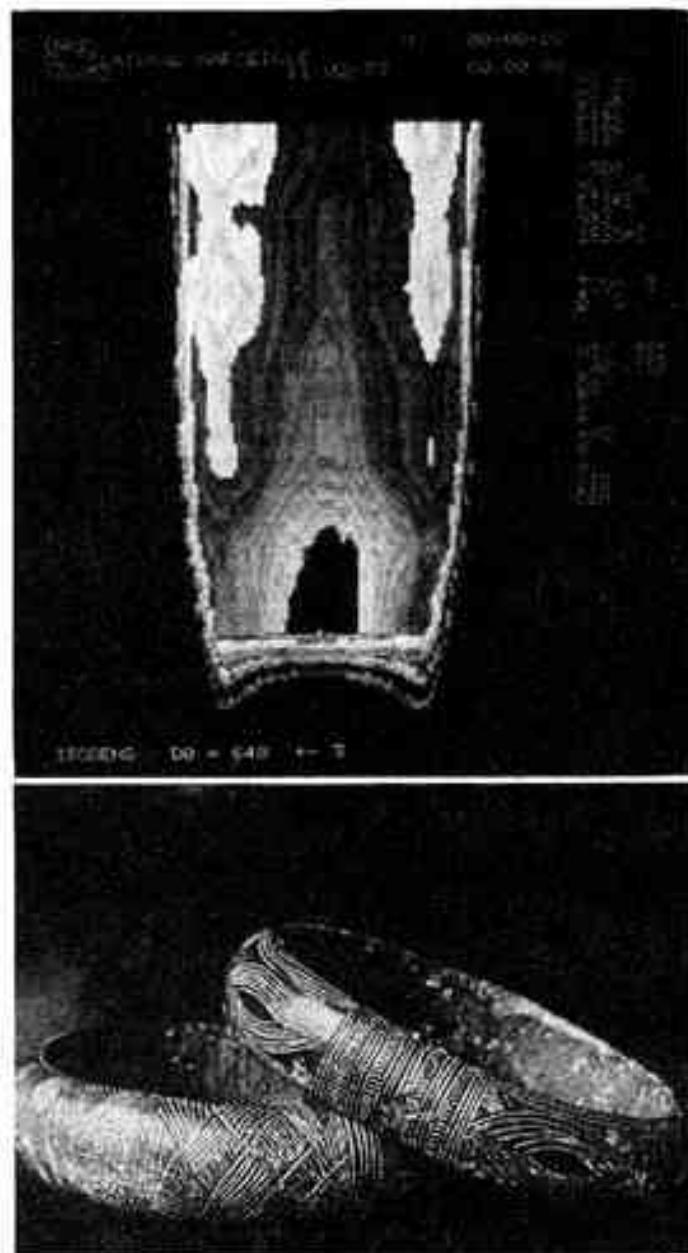


Photo 1 de couverture – Deux chercheurs du Laboratoire de mécanique et d'acoustique de Marseille, André Cagnasso et Henri-Jean Latière ont eu l'idée d'employer le scanner pour l'étude, non destructive, des matériaux. Cet appareil est normalement destiné à l'étude radiographique en trois dimensions du corps humain. Pourquoi ne pas l'utiliser à l'étude en trois dimensions de matériaux, polymères et alliages légers, dont la densité n'est pas trop éloignée de celle du corps humain. La photographie de couverture représente la visualisation en couleurs, (une couleur par densité) d'une couche interne d'une éprouvette d'aluminium pur soumise à une forte traction. L'appareil utilisé est un scanner-crâne appartenant à la clinique Clairval (Marseille). Les variations de densité liées à la déformation sont nettement visibles.

Photo 4 de couverture – Bracelets ciselés datant de l'Age du Bronze – Société polymathique – Vannes, Morbihan –

## Entretien avec Jean-Pierre Causse

Président de la « mission matériaux » créée par le gouvernement en 1982, Jean-Pierre Causse, avec le concours de plusieurs personnalités, a établi un bilan et présenté un rapport sur les matériaux dans notre pays.

Dans l'entretien qu'il a accordé au Courrier du CNRS, Jean-Pierre Causse souligne le rôle essentiel des matériaux dans l'évolution d'une société et indique quelles sont les perspectives d'une politique dynamique des matériaux pour la France.

□ Jean-Pierre Causse, ancien élève de l'Ecole normale supérieure, est agrégé de physique. D'abord chercheur en physique électrique, il a assuré, aux Etats-Unis, dans les années 1950, l'industrialisation des photomultiplicateurs conçus par André Lallemand à l'Observatoire de Paris et leur application à la géophysique et aux recherches spatiales. Entré au Centre national d'études spatiales à sa fondation en 1962, il a eu la responsabilité des premiers satellites français. Chargé d'établir le premier programme spatial cohérent pour l'Europe, il a été Secrétaire général adjoint du CECLES/ELDO (Organisation européenne pour la mise au point et la construction de lanceurs d'engins spatiaux), puis Directeur du projet Spacelab au CERS/ESRO (Organisation européenne de recherches spatiales). Il est directeur général adjoint, chargé de la recherche à la compagnie de Saint-Gobain.

Monique Mounier-Kuhn - Dans quel monde vivons-nous ? De quoi est fait cet univers qui nous entoure ?

Jean-Pierre Causse - La nature et l'évolution des matériaux sont intimement liées à toute l'histoire de l'humanité. Dans le passé, les grandes civilisations ont été identifiées à leurs matériaux dominants : pierre, bronze, fer..., avec des coïncidences ou des ruptures selon les époques et les zones géographiques.

Actuellement, nous pourrions dire que nous sommes à l'ère des composites.

Les matériaux, qui contribuent au progrès des différents groupes humains, interviennent constamment dans les diverses activités de notre vie quotidienne. En effet, la réponse à un

besoin se définit le plus souvent en termes de fonction : tondre un gazon, prendre une photo, effectuer un calcul, se brosser les dents, sont des fonctions qui ne peuvent être réalisées que par un ensemble plus ou moins complexe de matériaux.

M.M.K. - Que recouvre, aujourd'hui, la notion de matériau, en particulier pour les composites ?

J.P.C. - Le matériau, c'est avant tout ce avec quoi on fait les choses. On exclut de cette façon les matières premières proprement dites qui sont extraites de la nature : le matériau résulte de l'intervention de l'homme. Il faut inclure sa mise en forme, puisque le matériau brut est rarement utilisable tel quel.



Jean-Pierre Causse

Monique Mounier-Kuhn

Jean Harus



L'acier centrifugé : un exemple de nouveau matériau permettant de nouvelles formes à l'architecture contemporaine (Cliché Centre G. Pompidou).

## MATERIAUX ET ENERGIE

Comment estimer le contenu énergétique des différents matériaux et comment le réduire ? Quels progrès peut-on espérer dans les matériaux utilisés pour la production, le transport et le stockage de l'énergie ?

Ces deux thèmes de réflexion, d'une grande actualité, figurent en bonne place dans le rapport de la mission matériaux.

Les problèmes relatifs au « contenu énergétique » des matériaux sont particulièrement importants pour l'économie nationale.

En effet, aujourd'hui, raisonner uniquement en termes de matières est devenu un non-sens : il faut considérer globalement l'utilisation rationnelle des matériaux et de l'énergie. Les matériaux demandent de l'énergie à tous les stades de leur existence, élaboration, transformation, distribution, utilisation et récupération. Ceci conduit à la notion de contenu énergétique des matériaux. En 1980, le Ministère de l'Industrie a demandé au Centre d'étude et de recherches sur l'économie de l'énergie (CEREN) d'évaluer le contenu énergétique des principaux matériaux industriels. Cette étude permet de constater que les matériaux récents sont généralement très compétitifs : les plastiques et les composites, quoique issus du pétrole, sont générateurs d'économies d'énergie car les processus d'élaboration et de mise en forme ne nécessitent pas de températures élevées.

Un choix judicieux des matériaux peut conduire à des économies d'énergie substantielles. Il en est ainsi par exemple dans le domaine de l'automobile, puisque l'on estime qu'un véhicule consomme sept fois son contenu énergétique pendant sa vie. Au niveau de la conception, les gains en matière et énergie peuvent aller jusqu'à 50%. L'automatisation des procédés de mise en forme s'accompagne aussi d'importantes économies : dans l'industrie du bois, on pourrait ainsi gagner de 10 à 30% de matière. Quant aux emballages de marchandises, ils consomment aujourd'hui huit millions de tonnes de matériaux divers, et cinq à dix millions de tep (tonnes équivalent pétrole), dont on pourrait économiser de 15 à 30%. Enfin, l'utilisation des machines et des biens, la récupération des matériaux qui les constituent en fin de vie doivent pouvoir amener aussi des gains en énergie.

« Notre univers s'est équipé et s'équipe encore de produits dont le bilan global semble excessif par rapport aux possibilités technologiques actuelles. On est encore sur la lancée des années 1960 : notre préoccupation devrait donc être d'accélérer l'extinction des dinosaures », lit-on notamment dans le rapport ; Jean-Pierre Causse et l'équipe de la mission matériaux insistent également sur la nécessité d'un effort d'information, de sensibilisation et de formation du public, autour de ce sujet, depuis l'école jusqu'aux lieux de travail.

Trois éléments sont à envisager : la préparation du matériau, le matériau lui-même et ses propriétés, le matériau transformé. Une illustration : on appellera matériau destiné à l'électronique le silicium cristallin dopé et revêtu des couches d'oxyde ou de métal nécessaires pour en faire un circuit intégré. Dans ce cas on n'est pas très loin du composant. De même on appellera matériau l'ensemble de verre et de plastique constituant un pare-brise d'automobile.

Les matériaux composites sont réalisés à partir de deux ou plusieurs matériaux différents. De tels ensembles sont considérés comme matériaux. Le terme de composite s'impose quand il s'agit de propriétés mécaniques, le terme de composant étant plus volontiers réservé aux matériaux de l'électronique.

Pour nous, le terme « matériau » est donc pris dans un sens relativement large.

M.M.K. – Vous avez été chargé par le gouvernement en 1982 d'un rapport sur les matériaux. Pourquoi cette étude ? Sous quel angle avez-vous abordé les différents problèmes ?

J.P.C. – Nous avons conduit cette étude sur trois plans.

Premier plan : l'étude a été faite en fonction des matériaux eux-mêmes. Nous sommes partis d'une liste de matériaux, métaux ferreux, non-ferreux, verres, céramiques, bois... en considérant pour chacun d'entre eux leur situation et leur possibilité d'évolution propre, ceci en fonction des connaissances acquises, de l'évolution industrielle et des tendances actuelles.

Deuxième plan : l'étude a été conçue en fonction des besoins humains, à partir de la liste des activités nationales : production d'énergie, transports, communications, habitat, vêtements, santé... On a alors essayé de distinguer, selon ces points de vue, les tendances et les besoins. Ainsi, dans le rapport de notre « mission » on parle du ciment dans un chapitre intitulé « ciment et béton », et dans un autre consacré à « l'habitat ».

Enfin, et c'est le troisième plan, nous avons traité des thèmes « horizontaux », tels que : matériaux et énergie, matériaux et stratégies, phénomènes de surface... ce qui permet de revoir dans une autre perspective les problèmes liés aux matériaux.

Notre « mission » a disposé de trois mois pour rédiger son rapport. A la demande du ministre chargé de la recherche, nous nous sommes ensuite réunis à nouveau, pour préciser certains

points et en particulier pour indiquer une première série de sujets qui nous paraissaient devoir être retenus en priorité dans l'important programme « matériaux » dont le ministre avait décidé le principe.

M.M.K. - Comme président de la mission « matériaux », quel bilan pouvez-vous établir en ce qui concerne les atouts et les difficultés de notre pays ?

J.P.C. - Le bilan obtenu fait apparaître des points forts mais aussi des points faibles. Parmi les points forts, il m'est agréable de citer le nombre et la qualité scientifique des équipes qui se consacrent aux matériaux. Les mécaniciens, les physiciens, les chimistes, exerçant leur activité au CNRS et en milieu universitaire, constituent un groupe puissant et compétent de plus de trois mille chercheurs. Notre pays s'est également doté de gros instruments d'observation pour la recherche fondamentale. Le secteur des grandes entreprises privées ou nationales dispose lui aussi de moyens importants. Les centres techniques participent également à cet effort. Les grands programmes - aéronautique, spatial et nucléaire - ont fait progresser chez nous la connaissance et la théorie des problèmes de fracture et de fragilité.

Parmi les points forts industriels : on trouve la France au tout premier rang dans l'aluminium, le verre...

Beaucoup de difficultés subsistent : améliorer la cohérence de ce tissu complexe de laboratoires, la plupart ne possédant pas la structure pluridisciplinaire qui est la base même de la notion de science et de génie des matériaux, rajeunir le corps des chercheurs, de telles actions contribueraient à renforcer notre position. Le passage des résultats de la recherche à la réalité industrielle est toujours difficile. Il faut bien reconnaître que, malgré des progrès marquants dans ce domaine, la situation en France pourrait devenir meilleure.

Le principal problème concerne le couplage du potentiel scientifique avec une industrie qui faiblit dans certains secteurs et, par là même, risque de perdre sa compétitivité dans ces secteurs.

Les matériaux sont un domaine dans lequel il convient de maintenir une innovation permanente : la sidérurgie ne l'a pas toujours bien compris. Les matériaux dits traditionnels doivent en réalité évoluer sans cesse ; voyez la grande force des japonais : c'est d'être présents aussi bien sur le marché des matériaux de base que sur celui des matériaux de pointe.

M.M.K. - Comment se situent les matériaux traditionnels par rapport aux matériaux de pointe ?

J.P.C. - Les matériaux traditionnels d'aujourd'hui étaient peut-être les matériaux de pointe d'hier. De même, dans bien des cas, les matériaux dits traditionnels présentent des possibilités d'évolution considérable. Il faut donc avoir une vision globale des matériaux et non pas s'en tenir au seul développement des matériaux de pointe comme on le dit quelquefois. En fait, les uns et les autres sont complémentaires et également indispensables pour l'avenir.

L'opposition matériaux traditionnels, matériaux de pointe doit donc être dépassée, d'autant que la science et le génie des matériaux sont applicables à l'ensemble et nous permettent de considérer certains problèmes d'un œil neuf.

La rivalité entre matériaux ? Un matériau ne meurt pas, mais, concurrencé par un matériau nouveau, il s'adapte et un nouvel équilibre apparaît. La pénétration des composites dans l'automobile est ralentie par la réaction des acieristes : tout simplement, les tôles d'aujourd'hui sont très différentes des tôles d'hier.

Cette dynamique aboutit à une grande diversité de choix de matériaux permettant dans chaque cas de chercher à obtenir les performances techniques et économiques optimales.

M.M.K. - Les recherches fondamentales au CNRS et dans les organismes et centres de recherche français semblent prometteuses. Le sont-elles vraiment ? Les liens entre le CNRS et l'industrie sont-ils bien établis pour ce domaine ?

J.P.C. - Les progrès scientifiques et techniques qui concernent les matériaux conditionnent en fait largement la compétitivité de notre industrie, la maîtrise de grandes filières technologiques et, dans certains domaines, l'indépendance nationale. C'est ainsi que l'innovation en matière d'automobile, d'aéronautique, de bâtiment, et de génie civil, de production et de stockage d'énergie, d'électronique et d'informatique, d'instrumentation, dépend largement de l'amélioration des matériaux traditionnels utilisés, et de la mise au point de matériaux nouveaux.

La création du PIRMAT, le programme interdisciplinaire de recherche sur les matériaux, a prouvé que le CNRS était conscient de l'importance du phénomène « matériaux » et avait déjà cherché à lui donner une dimension propre.

Evitons toutefois d'abuser de la mode actuelle, qui voudrait que le

CNRS soit couplé à trop court terme au milieu industriel. Depuis quelques années le monde industriel prend, vis-à-vis des problèmes de matériaux, un certain recul justifié par des échecs dans le domaine des composites. Pour bien des matériaux, on manque, en fait, de données de base ; la recherche fondamentale s'est souvent limitée à un nombre trop restreint de matériaux modèles. Le couplage immédiat avec l'industrie n'est donc pas obligatoirement une fin en soi.

M.M.K. - Comment sont conduits les travaux sur les matériaux au sein du groupe national, Saint Gobain, que vous représentez en tant que responsable de la recherche et du développement ?

J.P.C. - Dans un groupe comme Saint-Gobain, nous consacrons un important budget à la recherche et au développement pour les matériaux qui nous concernent. Nous estimons que la recherche et le développement sur les matériaux représentent 25% environ sur 800 MF en 1983. Nous sommes également dépendants du CNRS dans la mesure où il nous est intellectuellement, scientifiquement et financièrement impossible de traiter des aspects fondamentaux. Nous espérons d'ailleurs que l'accord-cadre qui vient d'être signé entre le CNRS et Saint-Gobain facilitera encore nos travaux communs.

M.M.K. - On entend souvent la complainte : « La France était bien placée il y a cinquante ans. Mais maintenant... » Comment expliquer tant de retards, que ce soit pour les composites, les semiconducteurs ou les cristaux liquides ? Ce dernier cas illustre tristement le décalage entre la qualité des recherches fondamentales en France et l'absence quasi totale d'applications. Quelle est, à votre avis, l'origine de cette situation ?

J.P.C. - Il y a effectivement des domaines dans lesquels, pour diverses raisons, la France n'a pas pu ou su tout faire. Mais la situation d'ensemble, du point de vue global qui était nécessairement le nôtre, n'est pas aussi mauvaise que vous le dites. J'ai cité des cas où la France n'a pas grand chose à envier aux autres. Mais il faut faire un effort considérable si l'on veut être présent partout. Cela nous oblige inévitablement à faire certains choix. Notre souci doit être de faire les meilleurs choix possibles pour notre pays.

M.M.K. - L'école de recherche française sur les cristaux liquides a été l'une des toutes premières et des meilleures. Or, aujourd'hui, quand on

achète des petits jeux électroniques, ils ne sont jamais français...

J.-P.C. - Les cristaux liquides se sont développés dans des applications où la France n'était effectivement pas présente : montres, calculatrices...

Dans certains domaines, il est très difficile de dissocier le matériau de son application. Naturellement, à un moment donné, un individu peut très bien entreprendre des recherches fondamentales sans se soucier des applications et sans les prévoir. Mais l'ensem-

ble du dispositif « matériaux » a pour but d'être appliquée.

Avoir une stratégie de « matériau » sans avoir une stratégie de « produit », c'est bien le drame : le matériau n'est qu'une faible fraction du produit mais c'est quand même ce qui le conditionne. Il n'est pas question ici uniquement d'organisation, de structures de société, mais aussi de produit : une stratégie de recherche n'a pas de sens sans une stratégie industrielle.

Toute prospective a ses limites, et la maîtrise de l'avenir, même à moyen

terme, implique d'abord le maintien d'un niveau général de compétence des milieux scientifiques et techniques concernés.

Le matériau précède le projet : notre groupe s'est bien mis d'accord sur le fait que le matériau doit avoir une dynamique propre à certains moments ; si l'on distingue, par exemple, aujourd'hui les grands programmes, l'espace, l'atome, l'océan... ils ne sont rendus possibles que dans la mesure où existent les matériaux pour les développer. Mais, si le matériau lui-même ne existe pas, le programme ne peut être entrepris. Il faut se méfier du raisonnement qui consiste à fixer des grands objectifs nationaux en termes de projets en pensant qu'ils entraînent sous toutes les technologies nécessaires.

Lorsqu'on lance un projet, on en « gèle » de fait la technologie : pour le programme Apollo, les américains ont employé les composants électroniques de 1962. Et, en 1972, sur Apollo 17, cette technologie de 1962 était encore préférée car elle avait été éprouvée dans les seize vols précédents. La navette spatiale à son tour n'a été possible qu'à partir d'une technologie nouvelle, mise patiemment au point pendant qu'Apollo attirait tous les regards : c'est cette technologie qui a fourni en particulier les métaux, les réfractaires, les isolants indispensables pour être réutilisables après plusieurs rentrées dans l'atmosphère.

M.M.-K. - Peut-on dresser un tableau des ressources françaises en matériaux de base ? Que dire, par exemple, du cas de la silice et du silicium ?

J.-P.C. - Il y a deux optiques stratégiques à prendre en compte : l'une concernant les matières premières proprement dites, l'autre relative aux matériaux qui en dépendent.

Par exemple, la silice : il ne suffit pas d'être riche en sable de bonne qualité pour être capable de fabriquer des fibres optiques. Il y a entre les deux tout un processus de purification, de transformation qui demande bien des compétences supplémentaires.

Par conséquent, dans toute stratégie nationale, il ne faut pas se polariser sur le seul phénomène « matières premières », mais il faut aussi y introduire une valeur ajoutée, « le procédé » qui permet de les mettre en œuvre.

Ces notions, présentées dans notre rapport, suggèrent une complète révision du concept de matériau stratégique.

M.M.-K. - Il ne s'agit nullement d'une mode éphémère, mais bien de la reconnaissance du rôle essentiel de la ma-

#### DEPENSES DE RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT EN FRANCE (en francs 1981)

##### ● Grands organismes et centres techniques (recherche)

CNRS	700	MF
Laboratoires de l'éducation nationale associés au CNRS	300	MF
CEA	500	MF
Centres techniques industriels	260	MF
Autres centres de recherche	120	MF
(uniquement en recherche) Total	1,8	GF

##### ● Industrie (recherche et développement)

Entreprises publiques	4	GF
Entreprises privées	4	GF
donc 1 GF en recherche et 7 GF en développement.		

Cette estimation correspond à l'effort national total, hors CEA/Direction des applications militaires. Elle tient compte de tous les ministères concernés, des entreprises nationales et privées.

#### L'ACCORD-CADRE SAINT-GOBAIN/CNRS

Une convention générale de collaboration scientifique sur programme a été signée le 12 avril 1983 par M. Roger Fauroux, administrateur général de la compagnie de Saint-Gobain, et par M. Pierre Papon, directeur général du CNRS.

Forme et éclat ont ainsi été donnés à des travaux communs nombreux qui existaient dans le domaine de l'état vitreux, des silicates et des verres techniques, en même temps que se trouvait affirmée la volonté d'élargir le domaine de collaboration entre les deux organismes.

Une des premières actions de la direction de la valorisation et des applications de la recherche du CNRS a été, au cours d'une rencontre, le 9 décembre 1982, des deux directions générales, de prévoir la préparation d'un accord-cadre, l'organisation des structures de coordination, et la définition des domaines de recherche pour lesquels un effort serait fait. Les discussions qui ont suivi ont abouti, en mars, au texte définitif de la convention, et le 14 septembre 1983, le comité de liaison CSG/CNRS s'est réuni pour la première fois.

Les points essentiels prévus par l'accord sont les suivants :

- une information réciproque régulière ;
- des échanges de chercheurs ou d'équipes-conseil ;
- des groupes de travail et des contrats de collaboration ;
- la constitution de groupements scientifiques, de groupements de recherches coordonnées, avec un comité de direction mixte et un financement partagé, la création de laboratoires communs et la participation à des groupements d'intérêt public ;
- les règles de la propriété industrielle et de l'exploitation des résultats.

Le comité de liaison se réunit au moins annuellement pour dresser des bilans, faire des choix et mettre en place les nouvelles structures.

Cet accord entre un centre public de recherches et une grande entreprise est conforme à la politique d'ouverture du CNRS vers les autres organismes et à la politique nationale de transfert des moyens et des connaissances vers le monde socio-économique, en particulier l'industrie.

trise de la matière, écrivez-vous dans votre rapport. Vous dites aussi que cette notion de matériaux s'impose comme étant la base même du développement de tout pays industrialisé. Quel rôle devra jouer la communauté scientifique, au bénéfice de la communauté nationale toute entière ?

J.P.C. — La notion actuelle de matériaux est un concept relativement récent, qui date de vingt ou vingt-cinq ans, et qui est essentiellement d'origine anglo-saxonne.

Il ne s'agit pas d'une mode éphémère mais d'une prise de conscience concernant des choses à faire ou à ne pas faire. Un foisonnement d'initiatives et des propositions d'actions ont bien montré le mouvement. Je citerai ici les conclusions d'un groupe d'experts, présidé par Jacques Friedel, qui s'est réuni en 1979-1980 autour du thème « mécanique et matériaux ». De même, une réunion sectorielle a été organisée par Claude Bathias, dans le cadre du colloque national sur la recherche et la technologie en décembre 1981. C'est sur ces bases que notre mission s'est fondée pour son inventaire des forces et des faiblesses de notre pays.

Il y a eu une prise de conscience des éléments communs à l'ensemble des problèmes liés aux matériaux, mais chaque matériau garde ses aspects particuliers. Il est clair que des équipes travaillant sur le bois et sur le silicium n'ont que peu de points communs et que chacune obéit à sa dynamique propre. Dans notre rapport, nous avons essayé de faire apparaître des lois générales, de mettre en évidence des problèmes auxquels se trouve confrontée toute recherche sur les matériaux, mais en tenant compte de la spécificité de chaque secteur.

Il ne faut pas exagérer le rôle de la théorie dans la science des matériaux : celle-ci est établie dans les relations entre la structure et les propriétés des produits considérés. Nous ne nous contentons plus d'être observateurs macroscopiques des phénomènes, mais, à l'aide des progrès acquis en physique et en chimie, nous tentons de comprendre les structures des phénomènes observés.

M.M.-K. — Comment se répartissent les compétences dans les diverses régions de notre pays ?

J.P.C. — En France, cette compétence est très dispersée, liée bien entendu au tissu industriel et scientifique national. A l'heure actuelle, les acteurs sont nombreux et répartis sur l'ensemble du territoire national. Ils appartiennent à divers secteurs d'activités : enseignement, recherche, industrie, et à diverses professions, souvent cloisonnées entre elles. Il est difficile de parler de spécialités régionales.

Nous avons écarté l'idée d'un grand Centre national des matériaux. Le véritable objectif est d'assurer la diffusion des connaissances et des procédés, donc de disposer d'un nombre suffisant de centres de compétence. Notre rôle est alors de voir quelles équipes encourager, tout en tenant compte des domaines, des localisations, des compétences déjà acquises, en essayant de faire pénétrer cette science des matériaux dans le tissu français.

Bien évidemment, en fonction des moyens financiers disponibles, il est difficile d'encourager sans limite et un peu partout des recherches sur les matériaux.

M.M.-K. — A la suite de votre rapport, quels moyens institutionnels et financiers le gouvernement envisage-t-il de mettre en œuvre dans le cadre d'un programme « matériaux » ? A votre avis, la France doit-elle avoir une politique « tous azimuts » ou une politique de « crêneaux » ?

J.P.C. — La première conclusion du rapport était de montrer la grande importance pour la France d'une prise de conscience dans le domaine des matériaux.

Parmi les propositions faites au gouvernement figurait la création d'un programme mobilisateur au sens de la loi d'orientation et de programmation de la recherche. Le second point du rapport concernait l'aide publique à apporter à un tel programme, nous avons recommandé de doubler les crédits indicatifs sur trois ans.

Un troisième point a été examiné : l'utilité de se doter d'une « structure »

spéciale traitant des matériaux. Le rapport a conclu par la négative, puisque le véritable problème, c'est de sensibiliser à cette politique les organismes existants, et par conséquent, d'employer des aides incitatives... et ce, à partir des structures existantes. D'où l'obligation d'intervenir par une politique financière.

Pour ce qui est des stratégies, une politique « tous azimuts » est impossible ; il faut donc faire des choix, en empruntant des voies qui ne soient pas des impasses.

Il s'agit avant tout pour les partenaires d'être au courant des stratégies industrielles de la France. Cet échange d'informations est indispensable à la réussite du projet. L'équipe de la mission était sensible au rôle interministériel et interdisciplinaire qui lui avait été donné. Elle rassemblait elle-même industriels et scientifiques, militaires et civils.

M.M.-K. — L'information des divers partenaires est en effet essentielle. Mais la formation aussi est la clé du succès.

J.P.C. — Vous avez raison : le problème de la formation est capital. L'effort doit s'exercer à tous les niveaux. Il faut, certes, promouvoir dès l'enfance le goût pour la « culture technique » ; mais, pour la formation en science et génie des matériaux, c'est au niveau des collèges techniques, des IUT, des universités et des écoles d'ingénieurs qu'il convient d'agir.

Dans l'enseignement scientifique du secondaire, il y a actuellement un déséquilibre en faveur des phénomènes et au détriment des matériaux. Le problème, c'est d'amener les écoles d'ingénieurs à ne pas former uniquement des gestionnaires et des informaticiens. Il y a la théorie, mais il y a aussi la pratique.

C'est tout le problème français de la technologie.

*Entretien réalisé par  
Monique Mounier-Kuhn*

## Qu'est-ce qu'un matériau ?

Les propriétés d'un matériau dépendent non seulement de sa structure mais aussi des défauts de sa structure. Science et génie des matériaux concourent à l'amélioration de ceux existants et à la mise au point de nouveaux matériaux.

Jean PHILIBERT

**N**ous appelons matériaux des corps solides (exceptionnellement des fluides condensés), cristallisés ou non, homogènes ou constitués d'aggrégats plus ou moins complexes : métaux et alliages, céramiques, verres et roches, polymères, cristaux divers, films minces... les propriétés de base des matériaux s'expriment généralement en terme de « structure » (fig. 1). Ce dernier concept, un peu vague, concerne des niveaux très différents : structure électronique, arrangement atomique ou moléculaire, arrangement d'ensembles polyatomiques (anions, cristallites, phases, grains...), depuis le niveau d'observation du microscope électronique (l'angström) jusqu'au niveau macroscopique (le centimètre ou plus).

La structure électronique et la structure cristalline sont « responsables » des propriétés intrinsèques des matériaux (caractère conducteur ou isolant, température de fusion, modules d'élasticité, réactivité chimique...). Mais ce sont les défauts de structure qui rendent compte de la plupart des propriétés usuelles, défauts électroniques et défauts atomiques ou moléculaires (conductivité électrique, mobilité atomique ou ionique, limite d'élasticité, résistance et ténacité...). L'étude de ces propriétés et leur analyse sur la base de modèles structuraux – où le concept de défaut joue un rôle primordial – est au cœur de la science des matériaux. Celle-ci repose sur une imbrication de mécanique, de physique et de chimie, liées par un thème fédérateur : les relations propriétés-structure interne.

(1) Sont exclus de cet exposé, les matériaux pour l'habitat et les matériaux pour l'habillement qui demandent une analyse particulière.

□ Jean Philibert est professeur à l'Université Paris-Sud où il est responsable du département de génie industriel, une formation de niveau ingénieur. Il est directeur du Laboratoire de physique des matériaux – 1 place Aristide Briand, 92190 Meudon.

### Science et génie des matériaux

**P**our être utilisé, tout matériau doit d'une part posséder une aptitude à la mise en forme dans l'ouvrage où il est employé, d'autre part être qualifié pour répondre aux propriétés attendues par le concepteur – y compris une tenue en service satisfaisante pour une durée fixée dans des conditions de fiabilité définies. C'est l'objet du génie des matériaux que de décrire, analyser et prévoir ces aptitudes sur la base des propriétés étudiées par la science des matériaux, tout comme la relation propriété-structure était au cœur de la science des matériaux.

Il est pratique de distinguer deux grandes catégories de matériaux, en fonction de leur utilisation : les matériaux de structure et les matériaux pour composants (1).

Les matériaux de structure sont utilisés pour la construction de structures au sens de la mécanique, la fabrication de machines... Pour ceux-ci le génie des matériaux tourne autour de trois pôles :

– la mise en œuvre, c'est-à-dire la mise en forme (coulée, laminage, forgeage, emboutissage, filage, frittage, usinage, découpage...) et l'assemblage (soudage, collage...), tant au plan des procédés qu'à celui des aptitudes du matériau (à être forgé, embouti, usiné, soudé, etc.);

– les performances attendues qui, pour l'essentiel, se rapportent à la tenue à des sollicitations mécaniques et chimiques (avec éventuellement couplage des deux) ainsi qu'à des contraintes supplémentaires (effets thermiques, irradiations, ...). Ces performances sont définies par un cahier des charges fourni par le concepteur. Leur bonne tenue au cours du temps est essentielle d'où l'importance des processus de dégradation et de ruine (usure, vieillissement, corrosion, endommagements...);

– le contrôle des matériaux avant et pendant leur mise en œuvre, avant la mise en service et durant le service. Méthodes d'analyse et évaluation non destructive sont au cœur de cette activité.

Les matériaux pour composants, généralement produits en faibles tonnages, sont utilisés pour leurs propriétés électriques, magnétiques ou optiques dans des composants électroniques, électro-optiques, des capteurs, ... Les finalités de résistance mécanique et chimique qui sont dominantes pour les matériaux de structure, sont ici secondaires sans être pour autant négligeables. Là encore, nous retrouvons trois pôles :

– la mise en œuvre comporte tous les stades de l'élaboration « secondaire » : fabrication de monocristaux, de pureté contrôlée, de produits frittés, de verres, de films minces mono- ou polycristallins, ou amorphes ou composites... suivie des étapes de fabrication qui mettent en jeu des procédés physiques et chimiques variés ;

– les performances résultent du jeu complexe de plusieurs propriétés physiques et chimiques des matériaux constitutifs, et la tenue en service avec des aspects de vieillissement et de dégradation physiques et chimiques, éventuellement mécaniques ;

– le contrôle à tous les stades.

A l'origine, la science et le génie des matériaux ont été fortement influencés par la métallurgie, notamment la métallurgie physique. Mais ils en diffèrent très sensiblement aujourd'hui, d'une part par un état d'esprit fédérateur, sinon unificateur (cf. fig. 1), par des concepts et des modèles communs à toutes les catégories de matériaux ; d'autre part par un intérêt tourné vers les propriétés d'emploi, plutôt que vers l'élaboration « primaire » des matériaux de base : métaux et alliages, produits organiques et inorganiques... La frontière entre science et génie des matériaux est assez floue et mobile.

### *Une formation spécifique*

Tout le monde est concerné par les matériaux car ils sont un passage obligé de toutes les technologies. D'où la nécessité de formations adaptées :

- au grand public, dont l'éducation commence à l'école et se poursuit à travers les médias,
- à l'ingénieur (mécanicien, thermicien, électrotechnicien, chimiste,...) et à l'architecte, au géologue,... qui utilisent les matériaux, ou ont affaire avec eux,
- aux techniciens, ingénieurs et chercheurs spécialisés en matériaux.

Une très forte proportion des ingénieurs est concernée par les matériaux. Il est indispensable de leur conférer une formation en science et génie des matériaux au même titre que dans les disciplines de base. Elle leur permettra d'aborder correctement les problèmes soulevés par l'emploi des matériaux,

puis de dialoguer avec les spécialistes. Une telle formation pourrait comprendre :

- des rudiments de science des matériaux (sensibilisation au rôle de la « microstructure »),
- des éléments sur la dégradation et la ruine des matériaux (corrosion, rupture et fatigue),
- de courtes monographies sur quelques matériaux, envisagées par filières technologiques,
- une étude des méthodes de caractérisation et de contrôle.

Pour l'ingénieur spécialiste en matériaux, un bon équilibre en science et génie des matériaux appuyé sur une solide formation générale de base est indispensable pour lui permettre de suivre le progrès technique et de le maîtriser, et de développer une carrière qui ne le confine pas dans une spécialité étroite acquise à l'origine. De plus la formation par la recherche devrait concerner un nombre beaucoup plus élevé

d'ingénieurs, même si ceux-ci ne se destinent pas tous à une carrière de recherche. Le nombre de « décideurs » passés par la recherche reste beaucoup trop faible.

Quel que soit le niveau d'enseignement, les divisions traditionnelles dans la plupart des formations sont encore trop accentuées : par exemple céramique et polymères apparaissent trop souvent comme des mondes étrangers aux métallurgistes. Or, en dehors de l'unité spécifique qui les relie, la pratique oblige à l'emploi complémentaire de plusieurs types de matériaux (regardez votre voiture !, ou un matériel d'informatique !), ou met en face d'alternatives redoutables du genre : « composite ou alliage léger ? ».

La science et le génie des matériaux convergent pour une connaissance et une maîtrise de tous les matériaux indispensables à l'innovation technologique.

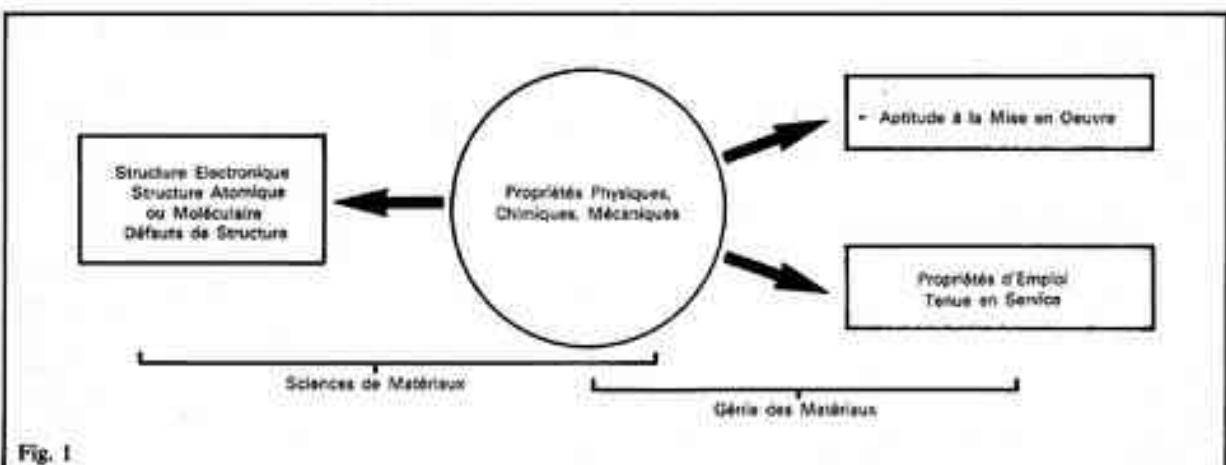


Fig. 1

# Le renouveau de la mécanique des matériaux

Grandes déformations, plasticité, endommagement, rupture, la mécanique moderne des matériaux est au confluent de la physique et des mathématiques, de l'expérimentation et du calcul. La puissance des ordinateurs modernes lui a donné un nouveau départ, il y a une dizaine d'années.

Jean LEMAÎTRE

**L**e mot mécanique évoque généralement l'activité du garde-vieille et austère que l'on appelait « mécanique rationnelle ». Cette mécanique des corps indéformables a pourtant permis d'expliquer et de prévoir le mouvement des planètes, c'est la mécanique céleste ; elle permet l'étude des transmissions des mouvements : c'est la cinématique si utile dans la technique des engrenages et la robotique ; elle permet d'éviter les effets néfastes des vibrations, c'est la dynamique ; la statique enfin permet d'assurer la stabilité des constructions. Néanmoins, il faut bien dire que dans ces différents domaines, l'essentiel est connu depuis longtemps : des repères commodes sont : Galilée 1600, Newton 1700, Lagrange 1800, Poincaré 1900.

La mécanique des solides déformables a été très longtemps restreinte à l'élasticité, c'est-à-dire à l'étude des petites déformations réversibles. La première expérience scientifique de résistance des matériaux peut être attribuée à Galilée (figure 1). En 1629 la théorie tridimensionnelle de l'élasticité est définitivement établie.

Bien que les développements des théories de grandes déformations plastiques irréversibles durent de la première moitié de ce siècle, elles n'ont pratiquement pas été utilisées avant 1960. Jusqu'à cette époque, les calculs de résistance des pièces mécaniques, devant garantir la sécurité, étaient fondés sur la théorie de l'élasticité associée à des critères de résistance limite fixant les contraintes à ne pas dépasser. La raison en est essentiellement liée aux

très fortes non linéarités des équations mises en jeu, qui éliminent la possibilité de trouver des solutions analytiques et même la possibilité d'effectuer des calculs « à la main ». Il a donc fallu attendre les années 1960 et même 1970, avec l'avènement des ordinateurs, pour que la mécanique des matériaux associant plus de physique aux mathématiques, prenne vraiment son essor. L'autre facteur ayant grandement stimulé les recherches est la forte demande de justifications de la sécurité dans les constructions sophistiquées, telles que les avions modernes et les centrales nucléaires.

Etablir des relations entre forces locales ou contraintes (voir encadré 1) et déplacements relatifs ou déformations (voir encadré 2), qui rendent compte des phénomènes de déformations élastiques, déformations plastiques, endommagement et rupture, tel est le but actuel de la mécanique des matériaux.

réversibles, la relation contrainte-déformation (voir encadré 3) est bivalente. Les déformations plastiques sont permanentes et subsistent après cessation de la sollicitation ; elles sont fonction de toute l'histoire des efforts appliqués (la forme de l'aile d'automobile ne dépend pas de la vitesse de la voiture mais de l'effort qu'a exercé le poinçon qui l'a emboutie et des chocs ultérieurs éventuels !). L'état de déformation plastique actuel d'une structure est donc le résultat d'une intégration, dans le temps, de l'histoire des contraintes, propre à chaque application : la loi de comportement plastique qui caractérise chaque matériau est une loi d'évolution, qui se représente par une équation différentielle (voir encadré 4).

Les relations d'élasto-plasticité de Prandtl-Reuss correspondant aux hypothèses restrictives de petites déformations ( $< 2 \text{ à } 5\%$ ) et d'isotropie sont connues depuis 1930. Leur champ

## Déformations élastiques et plastiques

**T**rès schématiquement, dans les métaux, les déformations élastiques (celles qui intéressent les ressorts) sont le résultat des mouvements relatifs des atomes sous l'action des efforts appliqués alors que les déformations plastiques (celles qui intéressent une tôle qui se voit transformer en une aile d'automobile par emboutissage) se situent à l'échelle, plus grande, des cristaux dont la taille est de l'ordre de 1 m à 1 mm. Les cristaux sont des ensembles ordonnés d'atomes, ou plutôt quasi ordonnés, car c'est par des mécanismes de mouvements de lignes de défauts d'empilement d'atomes, appelées dislocations, que des déplacements irréversibles d'atomes engendrent les déformations plastiques.

Les déformations élastiques sont



Fig. 1 - Essai d'une poutre en flexion (Galilée) - Extrait de Discorsi e dimostrazioni matematiche (Leyden 1638).

□ Jean Lemaître, professeur à l'Université Paris VI, dirige le GRECO « Grandes déformations et endommagement ». Laboratoire de mécanique et technologie, ENSET, Université Paris VI/CNRS - 61, avenue du Président Wilson, 94230 Cachan.

1

$$[T] = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{21} & T_{31} \\ T_{12} & T_{22} & T_{32} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{bmatrix}$$

Cas unidimensionnel

CONTRAINTEES •  $\sigma$  •

La variable contrainte, homogène à une force par unité de surface, schématise les efforts de cohésion interne de la matière. Si l'on coupe un milieu matériel en deux parties par un plan défini par l'orientation de sa normale  $\vec{n}$ , on considère que l'action de l'une des deux parties sur l'autre, peut se schématiser par une densité de force, représentée par un vecteur contrainte  $\vec{T}$  défini en chaque point  $M$  de la surface. Ce vecteur dépend de l'orientation de la normale  $\vec{n}$ .

L'opérateur qui, appliqué à  $\vec{n}$ , donne  $\vec{T}$  est un tenseur d'ordre 2 : le tenseur des contraintes  $\sigma$ , qui se représente dans un repère orthonormé par une matrice symétrique  $3 \times 3$ .

2

$$[E] = \begin{bmatrix} E_{11} & E_{21} & E_{31} \\ E_{12} & E_{22} & E_{32} \\ E_{13} & E_{23} & E_{33} \end{bmatrix}$$

Cas unidimensionnel

DEFORMATIONS •  $\epsilon$  •

La variable déformation exprime des variations relatives de longueurs ou d'angles.

Soit  $X$  le vecteur qui repère un point matériel, en position  $M_0$ , dans un repère orthonormé  $R$  fixe et  $\vec{x} = \vec{X} + \vec{u}$  le vecteur qui repère le même point, dans sa position  $M$ , après déformation du milieu considéré. Pour caractériser la déformation au voisinage du point, on définit le tenseur gradient  $\mathbf{F} = \frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{X}}$  et le tenseur des déformations de « Green-Lagrange » par :

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} (\mathbf{F}^T \mathbf{F} - \mathbf{I})$$

( $\mathbf{I}$  désignant la transposition). Avec l'hypothèse des petites déformations cette expression se réduit à :

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} [\operatorname{grad} \vec{u} + (\operatorname{grad} \vec{u})^T]$$

où  $\mathbf{E}$  est un tenseur du second ordre qui se représente dans un repère orthonormé par une matrice symétrique  $3 \times 3$ .

d'application est limité au cas du chargement proportionnel, pour lequel chaque petit élément de matière est toujours sollicité dans la même direction car, en pratique, la plasticité est toujours anisotrope. La déformation plastique engendre une augmentation de la densité des dislocations ( $10^5$  à  $10^{10}$  km/cm<sup>3</sup> !) qui dure et écrase fortement le matériau, dans la direction

de la sollicitation et beaucoup moins dans les autres directions. Ce phénomène d'anisotropie d'écrasement, associé à un comportement différent en traction et compression, fait l'objet de nombreuses recherches, mais sa compréhension et sa modélisation macroscopique, à partir des mécanismes microscopiques, ne sont pas encore achevées. Les chargements cycliques,

correspondant aux cycles marche-arrêt des installations, induisent encore d'autres effets de durcissement et d'adoucissement cycliques. On ne sait les modéliser, en vue de calculs de résistance, que d'une manière approchée, par la méthode globale de la thermodynamique des processus irréversibles, qui ne prend pas en compte tous les mécanismes physiques mis en jeu.

### La résistance d'une pièce

**R**ésoudre un problème de calcul de résistance d'une pièce mécanique consiste, d'abord, à trouver les contraintes, les déformations et les déplacements en tout point de la pièce, lorsque des efforts lui sont appliqués. Pour cela, on utilise la loi de comportement (élastique ou plastique) du matériau, des équations d'équilibre qui expriment l'équilibre des forces locales mises en jeu et les relations entre les déformations et les déplacements selon l'organigramme de la figure 2. C'est là que réside la forte interaction entre les mathématiques, l'analyse numérique, l'informatique et la mécanique des matériaux.

Lorsque les déformations sont petites, ces relations sont linéaires et l'on

### 3 LOI D'ELASTICITE LINEAIRE ISOTROPE

Loi qui régit les petites déformations réversibles des milieux, considérés comme continus.

$$\mathbf{E} = \frac{1+\nu}{E} \sigma - \frac{\nu}{E} \tau_n (\sigma) \mathbf{I} \quad (\mathbf{I} \text{ désigne le tenseur unité})$$

$\tau_n (\sigma) = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$  est le triple de la contrainte hydrostatique.  $E$  est le module d'Young qui caractérise la rigidité du matériau :  $\sigma_{11} = E \epsilon_{11}^E$

$\nu$  est le coefficient de Poisson qui caractérise la variation de volume.

### 4 LOI DE PLASTICITE DE PRANDTL-REUSS

Loi qui régit les petites déformations irréversibles  $\mathbf{E}^P$  des matériaux.

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 + \mathbf{E}^P \quad \text{et} \quad \mathbf{E}^P = \frac{3}{2} g(\sigma_{eq}) \frac{\sigma^P}{\sigma_{eq}} \frac{d\sigma_{eq}}{d\sigma}$$

$\sigma^P$  est le tenseur déviateur des contraintes :  $\sigma^P = \sigma - \frac{1}{3} \tau_n (\sigma) \mathbf{I}$

$\sigma_{eq}$  est la contrainte équivalente de Von Mises :  $\sigma_{eq} = \sqrt{\frac{3}{2} \tau_n (\sigma^P)^2}$

$g(\sigma_{eq}) = \frac{d\sigma}{d\sigma_{eq}}$  est une fonction qui caractérise l'écrasement du matériau et qui s'identifie d'après le résultat d'une expérience de traction sur une éprouvette.

peut écrire l'équilibre global sur la pièce non déformée. Malheureusement, de nombreuses applications nécessitent la prise en compte de déformations importantes. Le laminage, l'emboutissage, le forgeage sont des procédés de mise en forme des métaux, pour lesquels les déformations peuvent atteindre 100 à 500 % (un petit élément peut voir sa longueur multipliée par un facteur de 2 à 6). Les relations déformations-déplacements ne peuvent plus être linéarisées et le problème ne peut être résolu que pas à pas, comme

une succession de problèmes linéaires, écrits à chaque fois sur la configuration de la pièce partiellement déformée. Dans ce domaine, de nombreux problèmes d'ordre mathématique et numérique restent ouverts.

#### Endommagement, fragile, ductile ou de fatigue

L'élasticité des métaux se situe à l'échelle atomique, la plasticité à l'échelle des cristaux, l'endommagement se situe à

l'échelle des assemblages de cristaux. C'est la détérioration de la matière, sous forme de microfissures et de cavités, qui, progressivement, conduit à la rupture sous forme de fissures macroscopiques. Un exemple de tels défauts est donné sur la photo micrographique de la figure 3. Les processus de naissance de ces microfissures et cavités sont encore du domaine de la recherche ; par contre, on sait que leur croissance s'effectue par des mécanismes de glissements, « intrusions-extrusions », et de coalescence de défauts voisins.

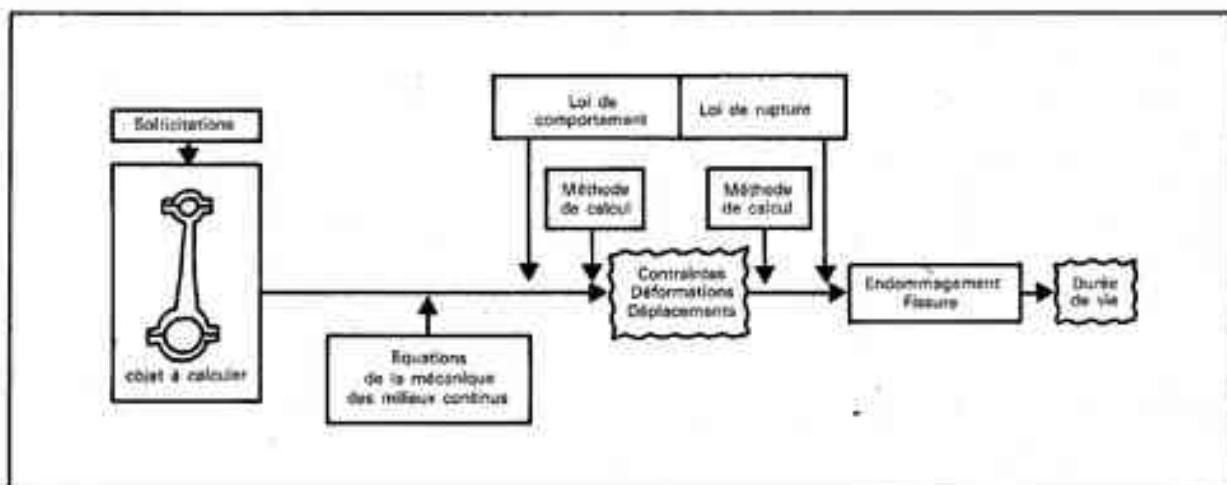
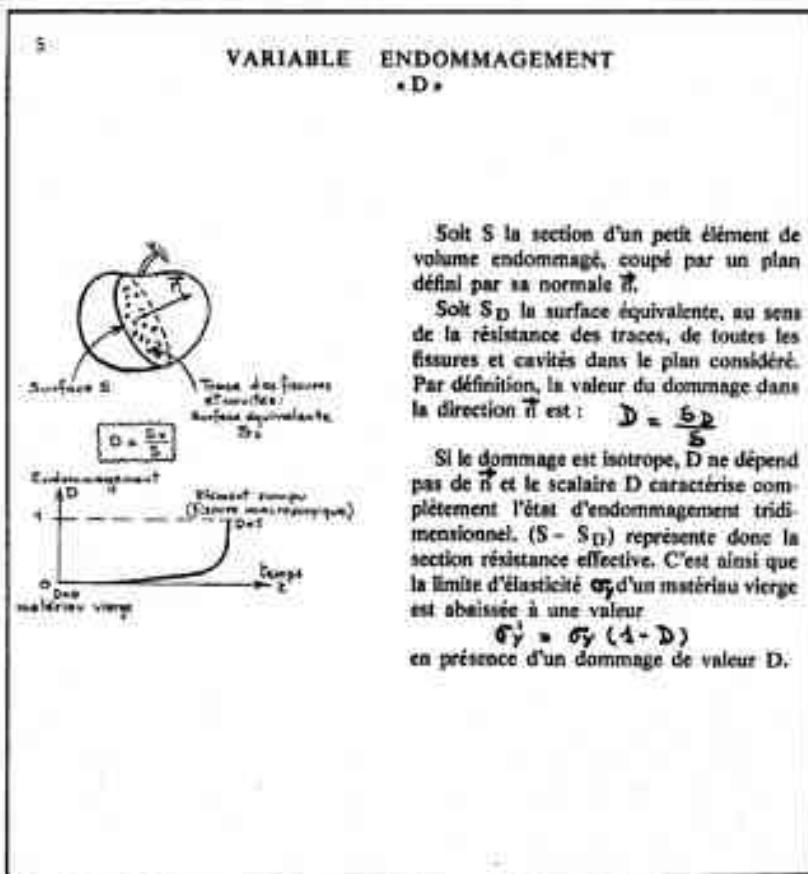


Fig. 2 - Organigramme d'un calcul de résistance de structures.



Tant que la dimension de ces fissures ou cavités reste de l'ordre de grandeur du cristal (1 à 100  $\mu\text{m}$ ), on peut fonder une mécanique de l'endommagement sur une variable continue (voir encadré 5) qui représente, « en moyenne », l'affaiblissement des sections résistantes de l'élément de volume.

Ces études sont récentes, on parle de mécanique de l'endommagement depuis 1970 environ. C'est sans doute le domaine des matériaux où physique,

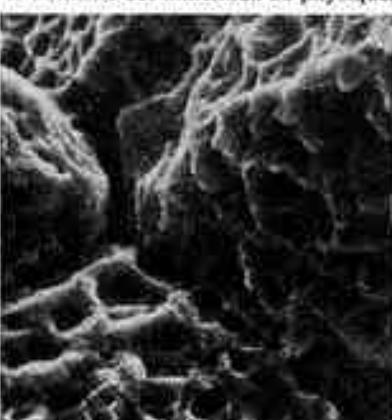


Fig. 3 - Rupture ductile par création de cavités au voisinage de joints de cristaux dans un scier. Grossissement 2000 x (d'après « Atlas of Metal Damage » Wolfe Science Books, Munich).

métallurgie, thermodynamique et mécanique se marient le mieux, car l'échelle des phénomènes s'y prête bien. Peut-être parce que cette collaboration a démarré plutôt en France qu'ailleurs, l'école française occupe, sur le plan international, une position de tout premier ordre.

Cet endommagement prend différentes formes selon le type de matériau et le type de sollicitations envisagées :

- endommagement fragile, où les microfissures sont le résultat de décohésions atomiques ;
- endommagement ductile, où la croissance des cavités met en jeu des déformations plastiques locales importantes ;
- endommagement de fatigue, qui résulte de la répétition d'un grand nombre de cycles de contraintes : vibrations d'une aile d'avion traversant une zone de turbulence, cycles « marche-arrêt » des centrales nucléaires par exemple.

Il existe des modèles mathématiques phénoménologiques, qui permettent de calculer l'évolution de cette variable continue d'endommagement, jusqu'à sa valeur critique, qui correspond à l'amorçage d'une macrofissure. Dans ces modèles, intervient l'histoire des contraintes ou des déformations, résultant du calcul de structure et des coefficients caractéristiques de chaque matériau.

#### Les fissures des centrales nucléaires

Ces fissures sont devenues célèbres dans l'opinion publique, depuis qu'en 1980 la grande presse a diffusé les problèmes de fissures dans certaines structures de nos centrales nucléaires en construction. Il y a longtemps que les constructeurs et utilisateurs d'avions avaient appris à vivre avec, il y a un certain temps déjà que l'on tient compte de fissures éventuelles dans la conception des ouvrages d'art. Bref, des fissures il y en a partout, les impératifs de performances et d'économie ne permettent pas de les éviter. La mécanique des matériaux se doit de fournir les méthodes, qui permettent de prévoir leur évolution, afin de satisfaire aux règles d'or de la sécurité.

Une fissure, amorcée par endommagement ou constituée par un défaut de fabrication, est une discontinuité superficielle de la matière, d'une taille telle qu'il faut prendre en compte les modifications qu'elle engendre dans la répartition des contraintes et des déformations. Grâce à des concepts globaux,

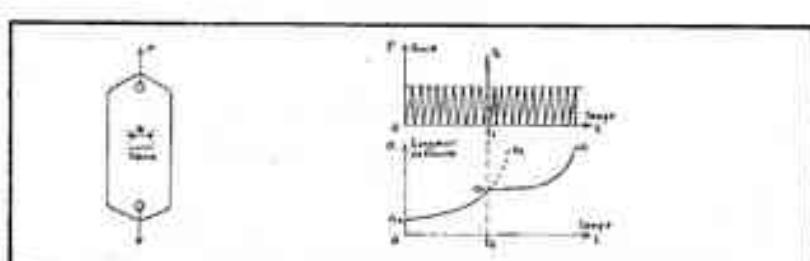
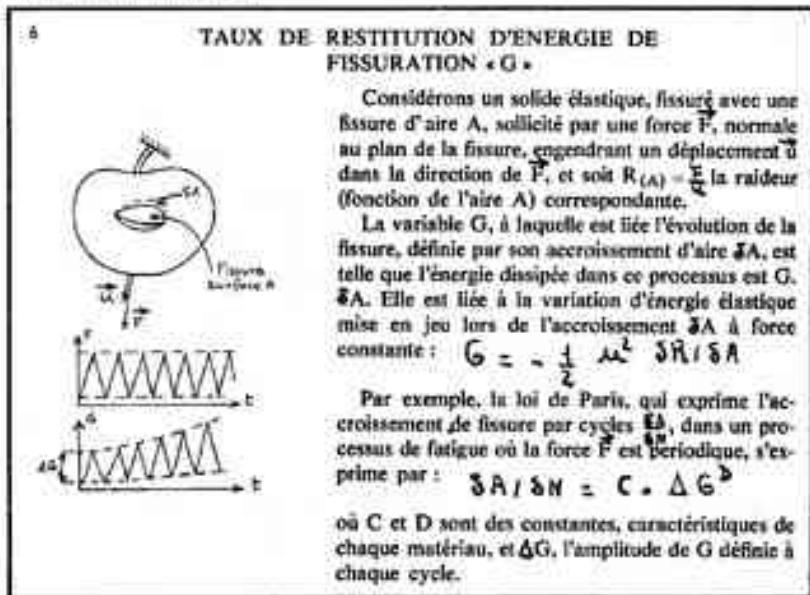


Fig. 4 - Effet bénéfique des surcharges. Une force périodique  $F(t)$ , qui sollicite une tôle fissurée, engendre, par le phénomène de fatigue, un accroissement de longueur de la fissure  $a(t)$  (portion de courbe  $a_0$  à  $a_1$ ). Après une surcharge  $F_s$ , au temps  $t_s$ , la progression de la fissure (portion  $a_1$  à  $a_3$ ) est beaucoup plus lente que celle qui aurait existé en l'absence de surcharge (pointillés  $a_1$  à  $a_2$ ).



#### TAUX DE RESTITUTION D'ENERGIE DE FISSURATION « G »

Considérons un solide élastique, fissuré avec une fissure d'aire  $A$ , sollicité par une force  $F$ , normale au plan de la fissure, engendrant un déplacement  $\delta$  dans la direction de  $F$ , et soit  $R(A) = \frac{E}{A}$  la raideur (fonction de l'aire  $A$ ) correspondante.

La variable  $G$ , à laquelle est liée l'évolution de la fissure, définie par son accroissement d'aire  $\delta A$ , est telle que l'énergie dissipée dans ce processus est  $G \cdot \delta A$ . Elle est liée à la variation d'énergie élastique mise en jeu lors de l'accroissement  $\delta A$  à force constante :  $G = -\frac{1}{2} \delta A^2 \delta R / \delta A$

Par exemple, la loi de Paris, qui exprime l'accroissement de fissure par cycles  $\delta a$ , dans un processus de fatigue où la force  $F$  est périodique, s'exprime par :  $\delta A / \delta N = C \cdot \Delta G^3$

où  $C$  et  $D$  sont des constantes, caractéristiques de chaque matériau, et  $\Delta G$ , l'amplitude de  $G$  définie à chaque cycle.

tels que le « taux de restitution d'énergie de fissuration » (voir encadré 6), on sait bien prévoir l'évolution des fissures dans les structures en service, à la condition que les cas d'application ne s'éloignent pas trop des deux hypothèses restrictives suivantes :

- le matériau peut être considéré comme élastique-fragile, c'est-à-dire que l'énergie dissipée en plasticité le long du front de fissure est faible au regard de l'énergie élastique mise en jeu dans le processus d'accroissement de fissure ;
- les charges extérieures sont proportionnelles à une seule fonction périodique du temps.

Sous ces conditions, il existe des programmes de calculs sur ordinateur qui simulent bien la vie des fissures, vie qui entraîne d'ailleurs la mort des structures !

Les problèmes de recherche concernent essentiellement :

- la déchirure ductile des matériaux qui subissent de grandes déformations plastiques ;
- les changements de forme des fronts de fissures, dus à des variations de la

direction des forces appliquées ;

- l'évolution des fissures, sous l'action d'histoires complexes de chargement ou de forces aléatoires, qui ne sont connues que par des grandeurs statistiques. Un effet, surprenant a priori et intéressant, est l'effet bénéfique des surcharges qui engendrent un retard à la fissuration (figure 4).

La mécanique des matériaux moderne, on l'a compris, occupe une position charnière entre les études fondamentales et appliquées, la physique et les mathématiques, l'expérimentation et les calculs numériques sur ordinateurs. Position quelquefois inconfortable, mais à combien passionnante, par l'ouverture d'esprit qu'elle exige. Associée à la mécanique des structures, cette mécanique des matériaux vise la simulation numérique de l'évolution de la résistance de la matière, depuis son élaboration, sa mise en forme, sa tenue en service jusqu'à sa rupture. Visualiser ainsi, sur un écran de console d'ordinateur, ces différentes étapes, c'est contribuer à mieux choisir, à mieux optimiser la conception des pièces mécaniques.

## Les matériaux à une ou deux dimensions

Certains matériaux peuvent être assimilés à des fibres ou des plans accolés. Des ions et molécules peuvent s'y insérer, formant des composés d'intercalation. Ils présentent par ailleurs des propriétés électriques et magnétiques originales et l'on peut aussi jouer de leur très forte anisotropie.

Jean ROUXEL

Les forces qui existent entre les atomes d'un matériau sont d'intensité très variable. Certaines sont importantes et assurent la cohésion. Ce sont principalement les forces ionocovalentes et les forces métalliques. D'autres sont beaucoup plus faibles. Tel est le cas des liaisons de type Van der Waals qui prédominent dans les fluides.

Dans la plupart des matériaux solides, des forces fortes existent dans les trois dimensions et les liaisons de Van der Waals ne jouent qu'un rôle secondaire. Mais il existe des corps où les liaisons fortes n'existent que dans une ou deux directions : quand elles n'existent que dans une direction fixe, le matériau peut être assimilé à un ensemble de fibres parallèles sans liaisons importantes entre elles, quand elles existent dans deux directions fixes, le matériau peut-être considéré comme un empilement de feuillets parallèles presque indépendants et qui peuvent donc glisser les uns sur les autres. Dans certains cas, la force forte varie en direction suivant l'endroit et les structures sont plus complexes.

Tous les matériaux où chaque atome n'est pas relié aux autres par une force forte dans les trois directions de l'espace sont dits de « basse dimensionnalité ». Du fait de leur structure, ils sont fortement anisotropes, ce qui suffirait à leur donner de l'intérêt. Mais ils possèdent bien d'autres propriétés. Les forces faibles interfeuillets ou interfibres confèrent souvent aux feuillets ou aux fibres une autonomie suffisante pour qu'il soit facile de les écarter et d'iné-

Jean Rouxel est professeur à l'université de Nantes. Il dirige le Laboratoire de physico-chimie des solides dont une part importante de l'activité porte sur les matériaux de basse dimensionnalité. Jean Rouxel a obtenu la médaille d'argent du CNRS en 1974. Université de Nantes - UER de chimie - 2, rue de la Houssinière - 44072 Nantes Cedex.

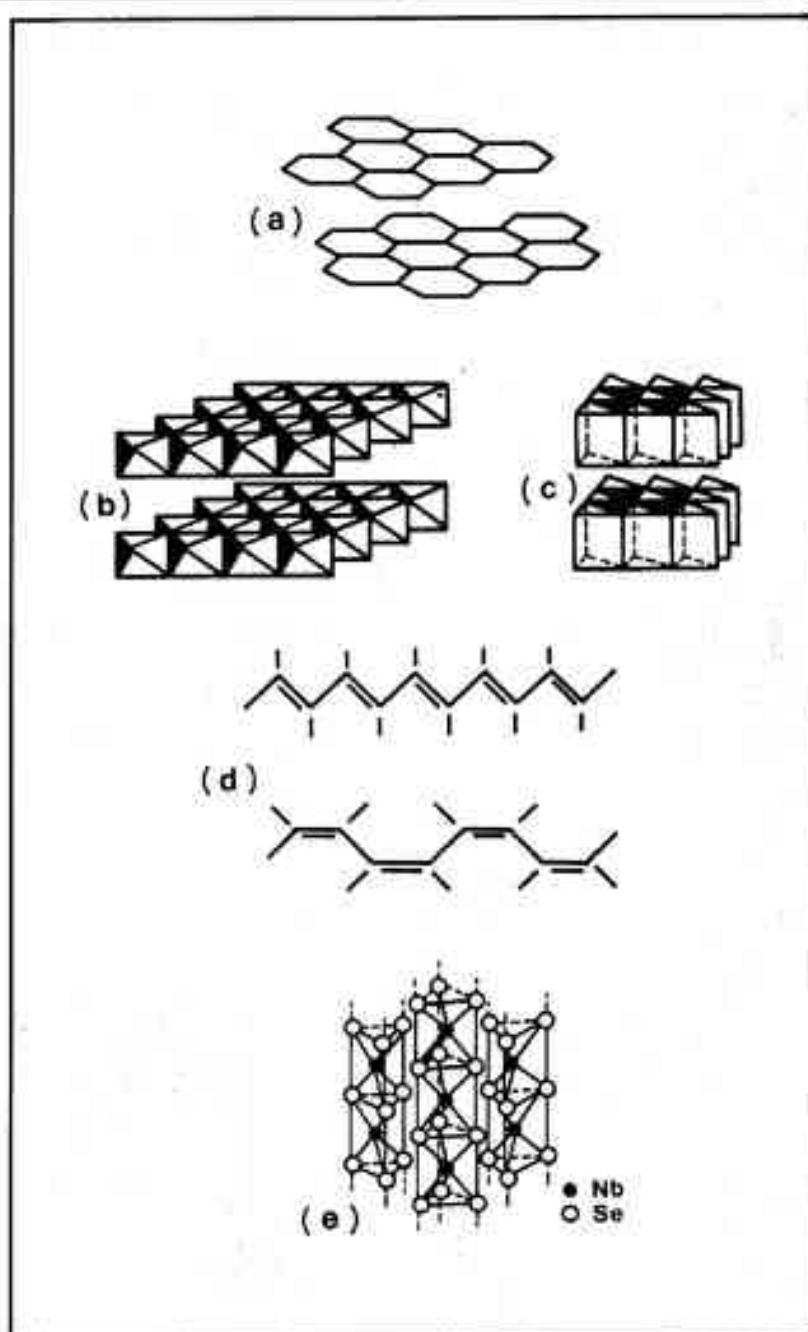


Fig. 1 - Structure 2D et 1D : (a) graphite, (b) TiS<sub>2</sub>, (c) NbS<sub>2</sub>, (d) trans et cis (CH)<sub>2</sub>, (e) NbSe<sub>3</sub>.

rer entre eux d'autres molécules ou atomes. Ceci conduit à un chapitre spécial de la chimie : la chimie d'intercalation dont les implications fondamentales se doublent d'applications prometteuses dans des domaines aussi divers que les nouvelles batteries électriques à haute densité d'énergie, la catalyse, les tamis moléculaires, les conducteurs légers, etc.

La formation d'un composé d'intercalation est un processus réversible : il est possible de revenir à l'état initial par application d'un traitement chimique, thermique ou électrochimique léger. Cette propriété distingue le composé intercalaire des composés d'insertion réticulaire classiques (acières austénitiques ou ferritiques par exemple), où l'insertion est irréversible. Elle permet de généraliser le concept de chimie d'intercalation à diverses structures en cages ou en tunnels, susceptibles de jouer le rôle de réseaux d'accueil aussi bien que les structures feuillettées.

Dans les composés intercalaires mettant en jeu des métaux alcalins, du cuivre ou de l'argent, les ions métalliques intercalés sont très mobiles entre feuillets, ou dans les canaux d'un réseau hôte. D'où une forte conductivité ionique. Dans le même temps, des électrons supplémentaires sont transmis au réseau d'accueil (pour conserver la neutralité électrique), induisant très souvent une conductivité électronique.

#### Des conducteurs à intercalation

**D**e tels corps sont donc conducteurs, et leurs propriétés particulières rendent leur usage très intéressant dans les nouvelles batteries électriques à haute densité d'énergie. La figure 2 représente une telle batterie. Elle est formée d'une anode à lithium séparée, par un électrolyte, d'une cathode à intercalation. Au

cours de la décharge, les ions lithium résultant de l'oxydation anodique (ici du lithium) voyagent à travers la solution électrolytique (en général un sel de lithium en milieu organique) et viennent s'intercaler dans la cathode pendant que l'électron fait le chemin inverse par le circuit extérieur d'utilisation. Pendant la recharge le processus est inversé. Les ions lithium quittent la cathode où ils s'étaient intercalés, traversent l'électrolyte pour se déposer sur l'électrode de lithium. Ces batteries ont de grandes qualités. Leur énergie massique peut être quatre à cinq fois supérieure à celle des accumulateurs classiques au plomb. Des batteries Li-TiS<sub>2</sub> ou Li-NiPS<sub>3</sub> mènent ainsi à des énergies massiques théoriques proches de 500 Wh/Kg. On a également testé des batteries au lithium mettant en jeu un « oxyde » ou un « fluorure » graphitique. (Le graphite est une variété de carbone à structure feuillettée). Un composé d'intercalation non stoechiométrique ternaire C<sub>x</sub>Li<sub>y</sub>F est obtenu par exemple dans le dernier cas. On a aussi imaginé des réactions cathodiques *in situ*, dans la structure intercalée, mettant en jeu des espèces hautement réductrices ou reproduisant des systèmes électrochimiques fonctionnant hors intercalation. Tel est le cas par exemple de cathodes C<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>, C<sub>x</sub>PF<sub>6</sub>, C<sub>x</sub>AsF<sub>6</sub> ou C<sub>x</sub>SbF<sub>6</sub>, mais aussi d'un système prenant appui sur NiCl<sub>2</sub>, pour aboutir à Ni(OH)<sub>2</sub>, et reproduisant en situation d'intercalation le mécanisme de la batterie au nickel. Le graphite, léger, conducteur, permet d'obtenir des énergies massiques exceptionnelles (une valeur théorique de 1 200 Wh/Kg est calculée pour un oxyde graphitique de formule « idéale » C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>). En contrepartie l'existence de produits résiduels peut nuire à une parfaite réversibilité.

La présence d'un composé d'intercalation est parfois nécessaire pour que le

matériau feuilletté existe. Le processus d'intercalation joue alors un rôle stabilisateur. Par exemple, on ne connaît pas d'oxyde métallique lamellaire MO<sub>2</sub> comparable aux dichalcogénures. Il existe par contre de véritables intercalaires A<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> obtenus de manière indirecte. Les ions A<sup>+</sup> stabilisent le mode bidimensionnel à la fois en minimisant les répulsions anioniques par écartement de couches MO<sub>2</sub>, et en établissant des interactions coulombiennes attractives. Ces phases A<sub>x</sub>MO<sub>2</sub>, légères, et stables, sont étudiées de manière approfondie en tant que matériaux cathodiques et conducteurs ioniques.

#### De la lubrification à l'affichage lumineux

**L**e glissement facile des feuillets les uns sur les autres confère à MoS<sub>2</sub> (disulfure de molybdène) des propriétés lubrifiantes mises à profit par exemple dans les huiles molygraphites. Mais MoS<sub>2</sub> est surtout utilisé comme catalyseur d'hydrodésulfuration des pétroles (catalyseurs CoMoS). Il permet de débarrasser les hydrocarbures du soufre qu'ils contiennent (essentiellement sous forme de dibenzothiophène).

Un oxyde métallique comme WO<sub>3</sub> peut servir à l'affichage lumineux. Sa structure complexe est formée d'une charpente d'octaèdres WO<sub>6</sub> qui présente de vastes cages, propres à se prêter à une intercalation. On peut y placer divers cations ou de l'hydrogène. Le matériau prend alors des couleurs vives dues au transfert électronique qui accompagne la formation du composé d'intercalation. En intercalant ou désintercalant par voie électrochimique au moyen d'impulsions électriques des composés bien choisis sur une couche mince de WO<sub>3</sub> on réalise un système à affichage lumineux.

Par intercalation du graphite il a été possible de préparer des conducteurs électroniques dont la conductivité est très proche de celle de cuivre. La légèreté du matériau graphitique peut alors être un atout incomparable pour de nombreuses applications. La technique bute actuellement sur le problème de mise en forme : des recherches sont activement menées pour procéder à une intercalation dans des fibres de carbone.

Tous ces matériaux constituent un remarquable champ d'investigation pour la recherche fondamentale qui tend à répondre à quelques questions essentielles et en premier lieu, pourquoi

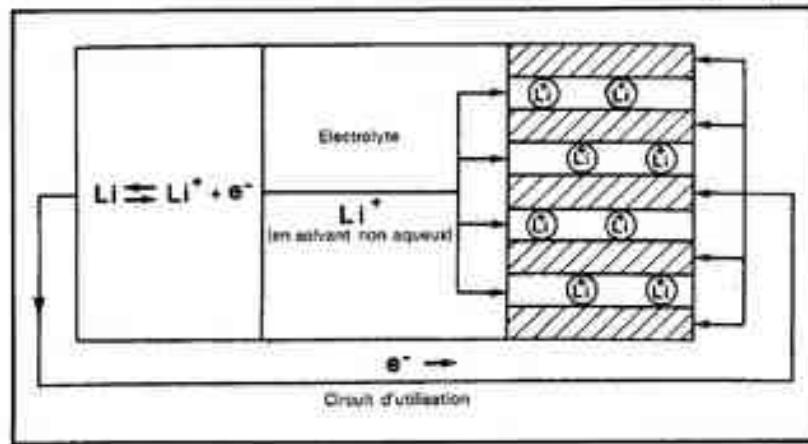


Fig. 2 - Une batterie à intercalation.

cette intercalation est-elle possible ? Pourquoi se fait-elle si facilement selon des processus de chimie douce, sans apport d'énergie extérieure ?

La chimie d'intercalation résulte d'une compétition entre deux termes dans l'énergie du système : il y a un coût en énergie mécanique de distortion du réseau hôte, mais cette dépense est plus que compensée par un gain en énergie électronique associé à l'échange électronique entre espèce invitée et réseau d'accueil. Les problèmes fondamentaux touchent à la nature de ce transfert, qui peut de surcroît induire des transitions isolant-métal. Ils concernent aussi la dynamique des molécules intercalées et leurs processus de réorientation *in situ*, les coefficients de diffusion extraordinairement élevés du lithium ou du sodium dans les chaînages, coefficients qui suggèrent peut-être des couplages ion-ion par l'intermédiaire d'une déformation itinérante des feuillets. On ne comprend pas bien encore pourquoi les petites molécules se disposent à plat entre les feuillets alors que les molécules à longues chaînes, de type alkylamine, se redressent et peuvent déterminer des écarts considérables atteignant 50 Å.

#### Les polymères organiques conducteurs

Les conducteurs organiques et notamment les polymères conducteurs répondent eux aussi aux critères qui définissent les solides de basse dimensionnalité : arrangements structuraux en feuillets ou fibres, possibilité de pratiquer une chimie d'intercalation dans le cas des polymères.

Etudiés depuis seulement quelques années, les conducteurs organiques

ouvrent des perspectives, théoriques et pratiques considérables. Une étape importante a été franchie voici trois ans à Orsay, par la mise en évidence de propriétés supraconductrices dans certains composés.

Les conducteurs organiques peuvent être regroupés en deux grandes catégories : les complexes à transfert de charge et les sels d'ions radicaux. Les premiers associent deux molécules qui par échange électronique donneront naissance, l'une à un ion radicalaire positif, l'autre à un ion radicalaire négatif. Les seconds juxtaposent une molécule du type précédent à un ion ne participant pas à la conduction. Dans les complexes à transfert de charge dont le prototype est le célèbre TTF-TCNQ (tetrathiofulvalène-tetracyanoquinodiméthane), les molécules individuelles peuvent prendre différentes formes (décalées, inclinées, etc.). Dans les sels d'anions radicaux les empilements « moléculaires » se font souvent en zig-zag et sont séparés par des « contre-ions » tels que  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{I}_3^-$ , etc. Sur la figure 3 on peut ainsi observer le tétraméthyl-tétrasiléniumvalénium (TMTSeF) associé à  $\text{PF}_6^-$ .

C'est ce dernier composé qui a permis d'observer sous 12 kbar, pour la première fois, une transition vers un état supraconducteur. Peu après, le perchlorate permettait d'observer cette transition sous pression normale mais à très basse température ( $T_c = 1,3$  K). L'interprétation microscopique de la supraconductivité organique reste encore à trouver. Un autre problème passionnant concerne l'observation de fluctuations supraconductrices bien au-dessus de la transition (dès 40 K). C'est là un signe qui peut laisser espérer des

températures critiques très élevées dans d'autres matériaux. On sait désormais que des cristaux moléculaires peuvent être supraconducteurs. On sait aussi que le phénomène relève peut-être d'une interprétation nouvelle.

Les conducteurs organiques recèlent en eux-mêmes de larges potentialités d'applications : composants photovoltaïques pour photocopie, commutateurs électro-chimiques, etc.

Les polymères organiques conducteurs ajoutent aux propriétés des unidimensionnels minéraux des propriétés mécaniques et une aptitude à la préparation en couches minces qui ont beaucoup fait pour leur promotion. Plusieurs types de polymères font aujourd'hui l'objet d'études intensives. Le polyacétylène ( $\text{CH}_x$ ) permet de bien en illustrer les divers aspects, même s'il n'est pas toujours aussi stable que d'autres (polyparaphénylène par exemple). Il existe sous deux formes *cis* et *trans* (figure 1). Depuis 1974 on sait préparer des films formés de fibrilles d'un diamètre d'environ 200 Å. La surface spécifique peut atteindre 100 m<sup>2</sup>/g. Cette grande surface favorise la chimie d'intercalation mais, en contrepartie, présente le risque de faciliter l'altération du corps par oxydation.

Quelle que soit sa structure, *cis* ou *trans*, ( $\text{CH}_x$ ) est initialement isolant ( $\sigma \approx 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). C'est le dopage, *p* ou *n*, qui confère à ( $\text{CH}_x$ ) de bonnes propriétés électriques. Ce dopage est le résultat d'un processus redox mettant en jeu des électrodonneurs (type *n*) ou des électroaccepteurs (type *p*). Les dopants *n* sont essentiellement des métaux alcalins, les dopants *p* peuvent être l'iode, le pentafluorure d'arsenic, l'oxygène, etc. La conductivité peut alors augmenter de 12 ordres de grandeurs. Le dopage affecte la structure et l'isomérisation *cis/trans*. Les films minces de polyacétylène et autres polymères conducteurs peuvent être utilisés dans des batteries selon le principe déjà vu. Ils présentent l'avantage, en raison du double dopage possible, de pouvoir jouer éventuellement à la fois le rôle d'anode et de cathode (système *rocking-chair*).

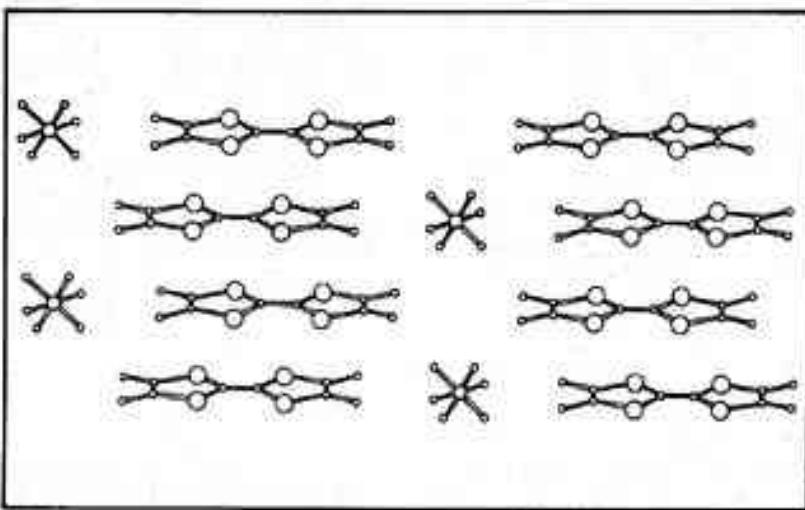


Fig. 3 - Conducteurs organiques : empilements (TMTSeF)<sup>4+</sup> et contre-ions PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

## Les traitements de surface

C'est par leur surface que les matériaux sont en contact avec l'extérieur. L'état de cette surface conditionne un grand nombre de leurs propriétés.

Michel FAYARD

**L**es mots « traitements de surface » recouvrent un nombre considérable d'activités technologiques rendues nécessaires par le rôle essentiel que joue l'état de surface dans le comportement d'un matériau. La surface est, à l'évidence, le point d'application des sollicitations du milieu extérieur, mais son état conditionne aussi le comportement global de la pièce qui peut être modifié par les conditions aux limites qu'il impose.

Considérons par exemple une pièce métallique qui doit être soumise à des efforts pouvant conduire à la rupture. Le grenaillage conduit à des contraintes superficielles de compression et diminue la probabilité d'amorçage des fissures. Il est donc très favorable à la bonne tenue globale de la pièce. On ne dispose généralement pas d'une connaissance précise de la distribution des contraintes en surface ni avant, ni surtout en cours d'utilisation. Les études approfondies des contraintes en surface par diffraction X, qui se développent actuellement, devraient de ce fait être très utiles. Le rayonnement X des synchrotrons permet d'améliorer considérablement cette connaissance grâce à l'utilisation de longueur d'ondes plus courtes donnant des informations plus précises (1). De même, des traitements comme le microbilleage où la surface reçoit l'impact de très petites billes de verre, n'est pas très bien compris quant à son influence sur la diminution considérable qu'il produit sur le dégazage des pièces sous vide. Ce dégazage est généralement une émission d'hydrogène qui est arrêtée par la présence d'une couche « passive » déposée chimiquement.

### Résister à la corrosion

**L**e plus souvent le traitement de surface vise à améliorer la résistance à l'agression chimique du milieu extérieur. Compte tenu du nombre considérable de paramètres mis en jeu, le phénomène de corrosion est complexe et le remède apporté par le traitement de surface reste, au moins partiellement, empirique. Dans ce domaine aussi, les connaissances se perfectionnent très vite et les techniques évoluent aussi bien pour le traitement proprement dit que pour les moyens d'étude.

La résistance à la corrosion des films de passivation pose un problème difficile et toujours d'actualité. Beaucoup de données ont été accumulées ces dernières années sur la composition des films de passivation grâce aux tech-

niques sophistiquées d'analyse chimique des surfaces (analyse Auger, ESCA, décharge luminescente...). On sait assez bien comment évoluent les compositions chimiques de ces couches de quelques dizaines à quelques centaines de couches atomiques en fonction de la composition de la matrice. Mais il est absolument nécessaire de mieux appréhender ces couches *in situ* et non plus dans les conditions de vide poussé où on les analyse. C'est ce à quoi s'emploient les laboratoires qui mettent au point des techniques photo-électrochimiques variées.

Les matériaux métalliques utilisés en pratique ont une composition complexe, qui rend très difficile la prévision de leur comportement, dans des milieux où un paramètre chimique nouveau apparaît. Ainsi des aciers inoxydables ou des alliages à base de nickel dans lesquels on avait « toute



Nettoyage à l'intérieur d'une chambre à vide d'un cyclotron à secteurs séparés (CSS). Les chimistes du GANIL ont mis au point des solutions spéciales pour le nettoyage et le dégraissage des différentes pièces. Ainsi certaines parties en acier très doux restent en contact de l'air sans être rouillées à condition de ne pas y toucher avec les mains. (GANIL - CEA-IN2P3-CNRS).

□ Michel Fayard, professeur à l'Ecole nationale supérieure de chimie de Paris, dirige le Centre d'études de chimie métallurgique -15, rue Georges Urbain - 94400 Vitry.

confiance» se sont avérés très sensibles à l'action du dioxyde de soufre en présence d'humidité, en particulier au niveau des joints de grains qui séparent les cristaux constituant le matériau.

On est ainsi amené à déposer sur les matériaux, même résistants, des couches chimiquement homogènes, souvent de matériaux métalliques amorphes. Ces alliages amorphes très homogènes peuvent en effet atteindre des compositions que l'on n'obtient pas dans l'état cristallisé (2). Les alliages amorphes fer-chrome-phosphore présentent par exemple une excellente résistance à la corrosion, même avec un taux de chrome assez faible, grâce à une teneur en phosphore considérable.

Une méthode d'avenir consiste à fondre localement la surface (sur laquelle ont été déposés les ingrédients chimiques adéquats) par un faisceau laser qui balaye la surface. Ce «glaçage» pose de nombreux problèmes de transferts thermiques et d'état physico-chimique de la couche formée. Plusieurs laboratoires abordent ce type d'études dont les retombées pratiques peuvent être considérables.

La phosphatation du fer, utilisée par les Romains, introduite dans l'industrie au début du vingtième siècle, a bénéficié des progrès réalisés en France dans la chimie des fluorophosphates. Elle est très utilisée comme support des peintures des tôles de voiture et redévient

l'objet d'études de base : l'état de cristallisation hétérogène de ces couches est très mal compris et cette hétérogénéité est préjudiciable à la tenue des peintures.

### Des phénomènes complexes

Chaque procédé de dépôt superficiel pose des problèmes fondamentaux souvent mal compris. Ainsi le dépôt de titane, suivi de nitruration, sur les outils de coupe, pourrait être effectué par électrolyse en sels fondus. Mais les connaissances en chimie de coordination des sels fondus sont encore trop incomplètes pour que l'on puisse utiliser industriellement un tel procédé qui devrait pourtant être plus économique que ceux actuellement en usage.

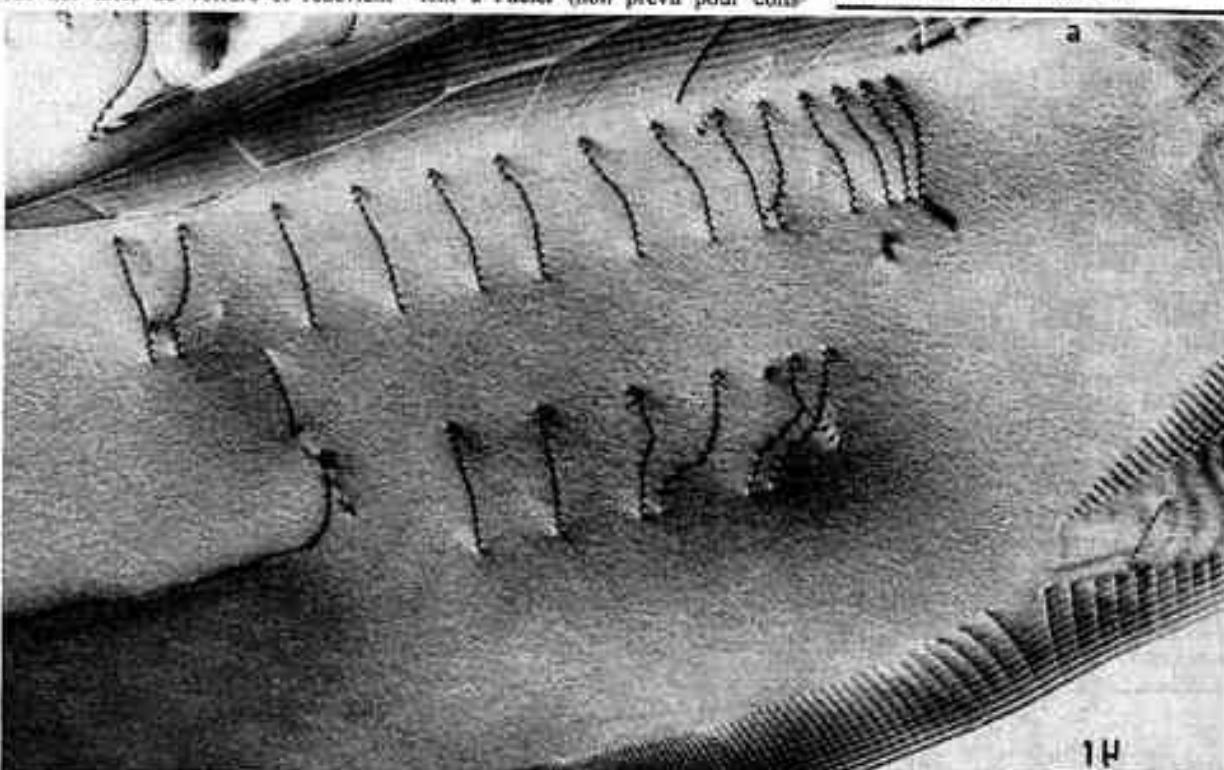
La chimie des substrats et des milieux agressifs est un sujet d'étude très vaste et encore incomplètement exploré. La connaissance des inhibiteurs de corrosion par exemple reste imparfaite bien qu'elle rende des services considérables. Les tubes verticaux formant la structure de «Beaubourg» (centre Georges Pompidou) contiennent de l'eau. La nécessité d'éviter la corrosion et le gel a conduit à dissoudre dans l'eau, des produits qui permettent à l'acier (non prévu pour con-

truire un réservoir d'eau) de résister pendant une période prolongée à une corrosion acide.

Que dire de la «paléométallurgie par anticipation» que nous devons pratiquer sur les enveloppes métalliques de conteneurs de déchets radioactifs (3). Ces conteneurs doivent posséder une passivité sans faille pour des centaines d'années. Les progrès des traitements de surface ne sont pas redéposables à la physique des seules techniques de caractérisation. La physique a aussi permis d'inventer des procédés nouveaux. Avec le glaçage de surface par fusion laser, on peut également citer les dépôts par plasma dont l'importance va croissant ou les dépôts sous vide dont l'importance en microélectronique est considérable, pour finir par l'implantation ionique. Dans cette dernière technique, l'utilisation d'accélérateurs de particules lourdes permet d'implanter à une profondeur de moins d'un dixième de micron, des atomes de nature choisie. On peut ainsi modifier la composition et la structure de la surface et envisager d'utiliser des éléments chimiques très chers que l'on ne pourrait guère introduire autrement.

### NOTES

- (1) Voir l'article de J. Weller p. 31.
- (2) Voir l'article de M. Janet p. 56.
- (3) Voir l'article de G. Bibringer p. 23.



Acier inoxydable. Dislocations et moirés. Photographie prise au microscope électronique sous un million de volts. (Laboratoire d'optique électronique du CNRS - Toulouse).

## Les premiers métaux

La métallurgie date de la préhistoire. Or, cuivre, bronze ont précédé le fer. Le traitement des minéraux a permis d'augmenter les tonnages. Et les techniques se sont perfectionnées continuellement jusqu'aux hauts fourneaux d'aujourd'hui.

Gérard BERANGER

La métallurgie est l'art d'extraire les métaux de leurs minéraux, de les transformer et de les mettre en forme à l'aide de traitements mécaniques et thermiques, divers et adaptés, de les assembler, puis de procéder à des traitements de surface afin d'obtenir un objet ayant des propriétés conformes à l'usage auquel on le destine. L'objet le plus simple de la vie quotidienne est ainsi le fruit d'un long et patient héritage dont nous ne soupçonnons pas toujours la complexité. Tel objet courant – un clou ou encore une boucle de ceinture – a donc valeur documentaire dans la mesure où il reflète l'évolution des sciences et des techniques à travers les siècles.

La paléométallurgie est une discipline nouvelle qui rassemble des spécialistes des sciences humaines et des sciences exactes pour étudier la métallurgie ancienne. Pour mener à bien leurs travaux, ces spécialistes, archéologues et métallurgistes, mettent à profit les nombreux témoins que sont les objets métalliques trouvés dans le sol ou dans le lit des rivières. Ces objets archéologiques ont séjourné longtemps dans un environnement plus ou moins agressif ; ils ont subi les « outrages du temps » et sont souvent fortement corrodés. Toutefois si certains d'entre eux sont entièrement transformés en composés minéraux, d'autres sont assez bien conservés pour que les méthodes expérimentales modernes permettent leur étude détaillée. La paléométallurgie résulte d'une symbiose entre archéologues et métallurgistes : l'approche scientifique utilisant les techniques d'observation et d'analyse

actuelles serait insuffisante si elle n'était pas complétée par des informations provenant directement de la fouille (site d'implantation, stratigraphie, environnement, etc.) et par l'étude de la forme.

La naissance de la métallurgie est encore mal connue. Elle est entourée de légendes. Les premiers métaux utilisés par l'homme furent certainement ceux qui existent à l'état natif : l'or et l'argent, et aussi le cuivre relativement « abondant » sous cet état.

L'or fut certainement le premier métal connu. Il se trouve sous forme de paillettes ou de pépites dans les terrains alluvionnaires provenant de la destruction des filons aurifères. Les joyaux et décorations tombales trouvées en Egypte révèlent que l'orfèvrerie d'or était pratiquée plusieurs millénaires avant J.C. L'or fut aussi le premier métal utilisé en Amérique bien que beaucoup plus tardivement.

Grâce à son existence à l'état natif et à sa ressemblance avec l'or, le cuivre fut aussi parmi les premiers métaux connus. L'or et le cuivre furent d'ailleurs au début travaillés selon les mêmes méthodes. Le fer utilisé pour les premiers outils et bijoux en fer est certainement d'origine météorique ; le fer météorique est en effet malléable et donc facile à travailler ; il permet notamment d'obtenir des produits plats ou minces.

Le fer météorique n'existe qu'en faible quantité ; aussi le fer ne connaît son essor qu'avec la maîtrise de la réduction du minéral. En France les premiers objets en fer remontent au VII<sup>e</sup> siècle avant J.C., mais la production « industrielle » de ce matériau ne date que du V<sup>e</sup> siècle avant J.C. La température de fusion du fer (TF = 1537°C) beaucoup plus élevée que celle du cuivre (TF = 1083°C), était difficile à atteindre par les méthodes anciennes. D'où le développement tardif du fer. On connaît des perles de fer datant de 3 500 avant J.C. en Egypte. Dans le régions proches du Caucase, le fer serait apparu entre 1 700 et 1 500 avant J.C.

### Une révolution : le traitement des minéraux

Le traitement des minéraux fut une opération capitale pour la civilisation. Cette découverte fut-elle le fruit du hasard ou au contraire le résultat d'une démarche raisonnée ? Personne ne le sait. La plupart des métaux n'existe qu'à l'état combiné ; ils ont même tendance à retourner à cet état quand ils ont été extraits (phénomène de corrosion). Pour extraire un métal, il faut donc tout d'abord réduire le minéral ; ceci implique que les hommes des époques anciennes avaient déjà une maîtrise suffisante

La paléométallurgie n'est pas une discipline tournée uniquement vers le passé ; elle fournit des informations uniques quant au comportement des matériaux à long terme car elle permet de profiter d'un paramètre innaccessible par d'autres moyens : le temps.

Les métallurgistes cherchent actuellement à développer des matériaux ayant une très bonne résistance mécanique et physico-chimique à long terme. Dans certains cas particuliers, on exige même une bonne résistance sur des durées de plusieurs centaines d'années (voir un millénaire). Ces durées sont hors de proportion avec celles que l'on peut atteindre par des essais de laboratoire (même en pratiquant des extrapolations, souvent hasardeuses). Par exemple, la sécurité du stockage des déchets radioactifs impose la maîtrise de l'emploi des matériaux des conteneurs sur une longue durée. Pour en juger on dispose, avec les objets archéologiques, d'échantillons métalliques qui ont séjourné pendant des durées très longues dans les sols ou dans les eaux des rivières ou des mers, donc dans des conditions représentatives d'agressivité. L'étude de leur état de corrosion peut donc être très fructueuse. La paléométallurgie devient ainsi une discipline de prévision.

□ Gérard Béranger, professeur à l'université de technologie de Compiègne, dirige une équipe au sein du laboratoire de recherche sur l'étude et la prévention des défaillances d'origine mécanique et physico-chimique (ERA910) - UTC rue Personne de Raberval - BP 233 - 60206 Compiègne Cedex.

sante de la métallurgie pour :

- reconnaître les minéraux,
- imaginer le charbon de bois (nécessaire à la réduction),
- accélérer la réduction en soufflant de l'air.

Pour le cuivre, la production de métal s'opérait en une seule étape. Les minéraux (malachite ou calchopyrite) étaient traités dans un foyer où avait lieu simultanément la réduction des oxydes et la fusion des particules métalliques. On obtenait ainsi des lingots, qui étaient fondus et coulés dans des moules. Pour obtenir des pièces creuses, on insérait une pièce en sable dans la cavité du moule (noyautage). Ces techniques furent mises en œuvre en Egypte, à la fin du III<sup>e</sup> millénaire avant J.C.

Le fer était lui aussi obtenu par réduction ; les fours de l'époque permettaient d'atteindre des températures de l'ordre de 1000°C, insuffisantes pour obtenir du fer à l'état fondu mais suffisantes pour réduire le minéral de fer selon la méthode directe ; celle-ci avait lieu au bas foyer et permettait d'obtenir une masse spongieuse (la loupe), comprenant en plus du fer, des résidus de charbon de bois, des cendres et du minéral non réduit. Cette méthode se distingue de la méthode indirecte, pratiquée actuellement dans l'industrie sidérurgique ; celle-ci consiste à produire d'abord la fonte (fer riche en carbone), puis à décarburer celle-ci pour obtenir du fer doux ou de l'acier. La méthode directe a été utilisée en Europe jusqu'à la fin du Moyen Âge ; certains pays utilisent encore la réduction directe de façon artisanale, comme les pays africains (Niger) ou de façon industrielle (Brésil, Mexique).

La loupe de fer devait être « débarrassée » des impuretés, scories et autres inclusions par martelage à chaud. Les premiers métallurgistes furent donc surtout des forgerons. Ils se transmettaient des « recettes » pour travailler le métal et faisaient preuve d'une grande habileté qui érigea la métallurgie en art. La masse métallique était mise sous forme de lingots (en particulier pendant l'époque gauloise) dont la morphologie et la taille variaient suivant le site géographique et la période. La transformation du métal se faisait à chaud, car les forgerons avaient vite découvert que le métal chauffé se forgeait plus facilement. Les forgerons de l'Antiquité utilisaient une enclume et un marteau mobile, des pinces pour tenir les pièces chauffées. Ils ne négligeaient pas les opérations de réchauffage intermédiaire pour faciliter les déformations plastiques sans enlèvement de matière.

De nombreuses représentations nous renseignent sur les forges antiques : décors de vases, gravures et peintures rupestres, sculptures.

### *Le bronze, fruit d'un heureux hasard*

Certains minéraux contiennent simultanément du cuivre et de l'étain. Il est donc vraisemblable que la découverte du bronze (alliage de cuivre et d'étain), résulte d'un hasard heureux. Mais il fut vite constaté que ce matériau fondait à plus basse température que le cuivre et pouvait donc être coulé plus facilement que le cuivre pur. De plus, sa résistance mécanique était supérieure. Les propriétés du bronze en firent un matériau très utilisé pour réaliser des objets courants, des armes et des bijoux.

### *La métallographie, outil puissant en paléométallurgie*

Les structures micrographiques observées sur les parties métalliques non corrodées, sont de précieux indices pour reconstituer les méthodes de mise en forme et d'assemblage des objets, ainsi que pour déterminer les caractéristiques des traitements thermiques. Ces observations micrographiques révèlent que les Gaulois, deux à trois siècles avant J.C., avaient déjà inventé les structures

« composites ». Le fer pur est assez mou ; aussi les celtes associaient-ils des lingots de fer pur et de fer carburé pour obtenir un effet durcissant ; par martelage à chaud, ils les transformaient en bandes, puis les soudaient ensemble par un traitement thermomécanique impliquant des processus de diffusion à l'état solide. Cette méthode d'origine empirique, fut perfectionnée au cours des siècles, notamment à l'époque mérovingienne et permit d'obtenir de magnifiques épées par la technique du damas.

Les forgerons anciens avaient aussi recours à des traitements spéciaux, notamment de cémentation, pour conférer à la surface des objets des propriétés mécaniques adaptées à leur usage. Puis, vint la trempe, opération importante qui consiste à refroidir rapidement l'acier (fer + carbone), après l'avoir chauffé à une température suffisamment élevée.

Au cours des siècles améliorations et perfectionnements se succéderont, sans être toujours la conséquence d'impératifs techniques. Ainsi la « damasquiner » ou incrustation d'argent en plaque ou en fil dans une pièce en fer (épée par exemple) a été inventée en Gaule pour des raisons économiques. A l'époque mérovingienne, le cuivre, l'or et l'argent étaient des métaux rares alors que le fer était beaucoup plus courant, d'où l'idée de les associer. Il suffit d'observer des artisans actuels pratiquant l'incrustation de fils métalliques, tels qu'on peut les voir en Egypte, pour prendre conscience du caractère séculaire de tout cet héritage.

### **EVOLUTION DES TECHNIQUES** Extraits de l'Encyclopédie Universelle.

Antérieurement à 4000 av. J.C.

Métaux natifs : martelage pour mise en forme et pour durcissement. Résultat adémissible. Fer métallique (rare). Cuivre, or, argent natifs.

4000 à 3000 av. J.C.

Métaux natifs, début de la métallurgie extractive. Fusion et martelage de cuivre, de ses alliages (bronze) et des alliages d'argent et d'or.

3000 à 2000 av. J.C.

Développement de diverses techniques de mise en forme : moulage à cire perdue, repoussage, emboutissage, soufflage. Découpage de fil à partir de tiges.

2000 à 1000 av. J.C.

Développement de l'emploi de soufflets dans des fours métallurgiques. Accroissement notable du volume et de la production des fours.

1000 à 0 av. J.C.

Accroissement notable de production de fer, de cuivre et d'argent. Soudage du fer et de l'acier pour armes. Martelage de pièces de monnaie. Dorure de bronze par amalgame d'or.

0 à 1000

Traitement de fil en fer, bronze et laiton. Fabrication d'épées par foggage et soudage répétés de fer et d'acier au Japon, pays islamiques (Damas, Toledo). Armes mérovingiennes.

1000 à 1500

Emploi de roues à eau pour actionner des soufflets de forge. Laminage à froid de baguettes de plomb nervurées pour vitrerie.

1500 à 1700

Emploi généralisé de la force hydraulique, invention du laminage à chaud et à froid pour barres, feuillards et plaques. Marteau-pilon à levier. Hautes chimiées pour augmenter le tirage dans des fours.

1700 à 1900

Laminage de profil. Théorie du phénomène refusé par Lavoisier qui découvre le rôle du carbone dans l'acier et la fonte (1783).

1800 à 1900

Marteau-pilon à vapeur (1806). Récupération à vent chaud (1823). Laminage continu sur train (1854). Four à réverbère avec récupérateurs Siemens (1856-1862). Essais de fatigue de matériaux (Wöhler 1860).

1900 à ce jour

Développement considérable de l'électrométallurgie. Métaux fratreux, carbures durs, cermet, outils de coupe en alliages fondus. Laminage continu à bandes. Coulée continue. Mise en forme par frappe à froid, extrusion, filage à chaud avec lubrification au verre. Théorie de l'atome appliquée aux métaux. Physique des solides. Mécanique de la rupture. Métallographie électronique, études de matériaux aux rayons X et par diffraction des électrons. Diagrammes des phases des alliages. Théorie de la corrosion des métaux.

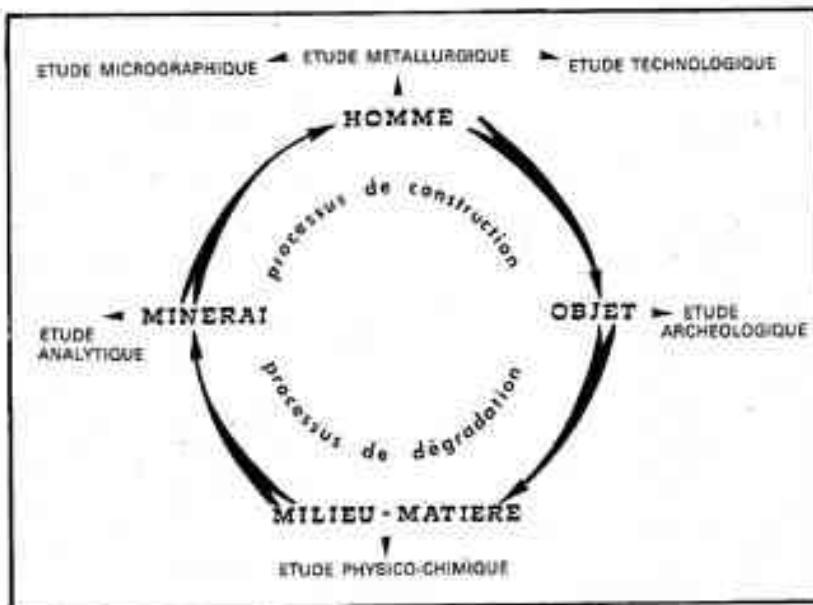
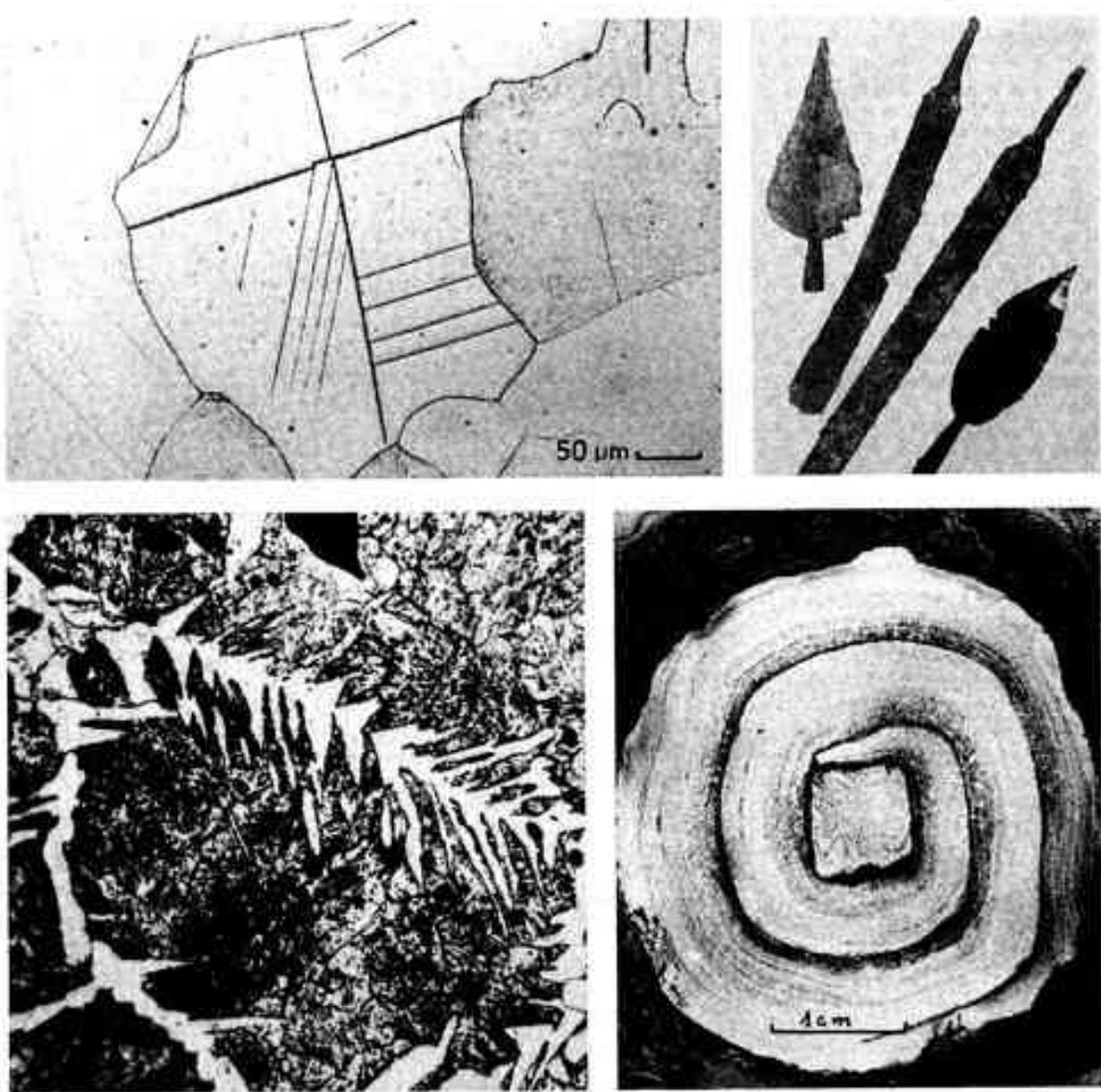


Fig. 1 - Structure macleée d'une épée gauloise en fer (2ème siècle avant J.C. ; site de Gournay-sur-Aronde dans l'Oise, L'Uran).

Fig. 2 - Epées et pointes de lances provenant d'un dépôt de plusieurs milliers d'années dans un sanctuaire gaulois à Gournay-sur-Aronde dans l'Oise (mis au jour par J.-L. Brusoux).

Fig. 3 - Structure micrographique d'un talon de lance, suggérant une surchauffe locale lors de l'élaboration de l'objet (P. Fluzin).

Fig. 4 - Coupe macrographique d'un talon de lance révélant la mise en forme de l'objet : une feuille métallique unique est enroulée autour d'un élément central rectangulaire (P. Fluzin).

## La mécanique des matériaux terrestres

Les mouvements de la croûte et du manteau terrestre sont commandés par les propriétés mécaniques des matériaux qui les constituent. Les hautes températures et fortes pressions peuvent conférer à ces matériaux des propriétés inattendues.

Jean-Paul POIRIER

**L**a nécessité de connaître les lois de comportement mécanique des matériaux crustaux est apparue évidente à mesure que la géologie devenait plus quantitative et la géophysique moins abstraite. Lorsque les plaques qui dérivent à la surface du globe s'affrontent, des montagnes se créent et la déformation de la croûte, plastique en profondeur (c'est-à-dire à chaud et sous pression) devient fragile

□ Jean-Paul Poirier a longtemps travaillé en sciences des matériaux. Depuis 1978 il dirige le Laboratoire de physique et mécanique des matériaux terrestres à l'Institut de physique du globe de Paris (ERA 886) - 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

dans les zones plus superficielles ; de même les grandes failles qui sillonnent les continents sur des centaines ou des milliers de kilomètres (Chine, Californie, Turquie, etc...) glissent par déformation plastique en profondeur, alors que plus près de la surface, la rupture fragile des matériaux est à l'origine des grands séismes (1). On assiste donc, dans le domaine de la déformation des matériaux, à un déploiement des efforts de recherche à toutes les échelles (fig. 1) :

— à l'échelle des continents, on tente d'appliquer la mécanique des milieux continus : c'est ainsi que l'on a pu modéliser la déformation de l'Asie, considérée comme un solide rigide plastique dont le champ de lignes de

glissement est constitué par les grandes failles coulissantes continentales. De même, les sismologues utilisent la mécanique de la rupture pour modéliser la source des tremblements de terre ;

— à l'échelle du laboratoire, les expériences de déformation d'éprouvettes de roches à des températures variées, sous pression hydrostatique de confinement, permettent de déterminer les domaines de température et de pression où la déformation est fragile et ceux où elle est ductile. On peut ainsi améliorer la connaissance de la transition fragile

(1) Voir l'article de Jean Lemoine p. 12 pour les détails des déformations plastiques, fragiles, ductiles.

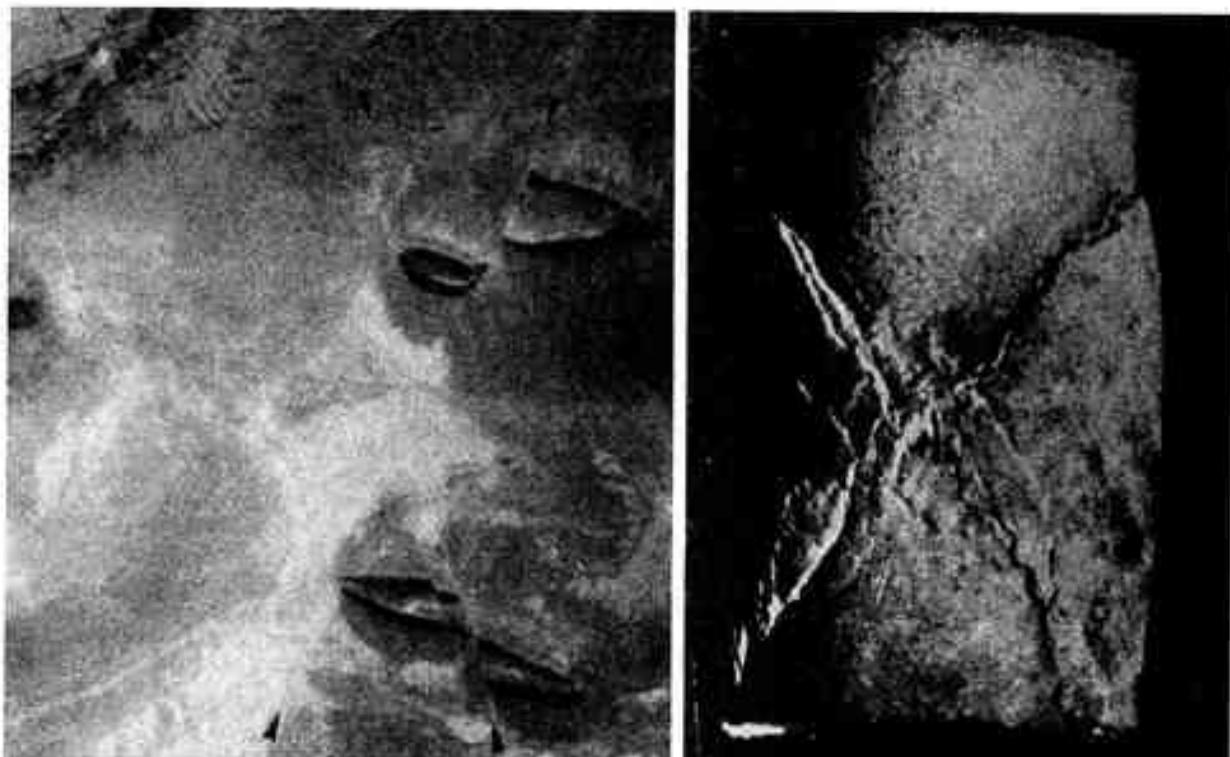


Fig. 1 - a) Vue d'avion de failles conjuguées (flèches) dans le désert du Dasht-i-Lut (Iran). (Photo P. Tapponnier). b) Failles conjuguées dans un échantillon de marbre comprimé à température ambiante sous une pression de confinement de 210 kbars. (Photo M. S. Paterson).

ductile dans les conditions crustales pour les roches de la croûte continentale ou océanique (fig. 2). On détermine également des relations de comportement entre la contrainte, la vitesse de déformation et la température que l'on extrapole aux conditions géologiques (contraintes de quelques dizaines de bars et vitesses de déformation de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-15}$  cm s $^{-1}$ ).

### *Mesures sous pression*

**L**a déformation expérimentale doit être effectuée sous pression de confinement, parce que l'application d'une pression hydrostatique empêche la propagation de très nombreuses microfissures toujours présentes dans les roches et qui conduirait immédiatement à la rupture en l'absence de pression : le domaine plastique ne pourrait jamais être atteint.

Les expériences de déformation à chaud et sous pression sont assez lourdes ; les appareils se divisent en deux catégories suivant que la pression de confinement est transmise par un milieu solide déformable (talc, sel, ...) ou un gaz neutre ; dans le premier type (appareil de Griggs), on obtient des pressions plus élevées (20 kbar au lieu de 5 environ), mais on connaît beaucoup moins bien la contrainte appliquée. Il est clair que l'extrapolation de relations de comportement à partir de données obtenues dans un domaine limité de contraintes vers des contraintes plus basses correspondant à des vitesses de déformation plus faibles que sept ou huit ordres de grandeur, doit être guidée par une connaissance, même qualitative, des mécanismes physiques de la déformation des minéraux essentiels des roches. Les études de fluage d'échantillons de roches monominérales (qui peuvent d'ailleurs être des polycristaux synthétiques) ou de monocrystaux à pression atmosphérique jouent un rôle important dans la compréhension des déformations géologiques et ne se distinguent pas des études analogues entreprises sur des céramiques dans les laboratoires de sciences des matériaux : les observations microstructurales en microscopie optique et l'étude des dislocations en microscopie électronique y jouent un rôle tout aussi important. Dans les meilleurs cas, on aboutit à des cartes de mécanismes de déformation comme pour les métaux ou les céramiques.

Citons quelques exemples d'étude de roches crustales monominérales où les expériences de laboratoire ont amené

des éléments de réponse à des problèmes géologiques ou ont permis de mieux cerner les problèmes.

Le calcaire « lithographique » à grain très fin (de l'ordre de quelques microns) se déforme, entre 400° et 600°, et à basses contraintes, par un mécanisme superplastique faisant intervenir des glissements aux joints de grains accommodés par la diffusion. Il est possible que des zones de cisaillement ductile localisées dans des calcaires à la base de certains grands chevauchements alpins aient fonctionné par ce processus.

Les dômes de sel, qui servent souvent de piège au pétrole dans leur partie supérieure, et que l'on envisage aussi d'utiliser pour stocker des déchets radioactifs, résultent d'instabilités gravitaires : la couche de sel moins dense que les couches qui la surmontent, monte localement par fluage. Des études en laboratoire de la taille des sous grains et des grains recristallisés dynamiquement lors du fluage permettent d'établir une relation de proportionnalité entre la taille et l'inverse de la contrainte appliquée. On peut alors avoir une idée des contraintes tectoniques en mesurant les tailles de sous grains dans le sel des dômes et estimer aussi les vitesses de déformation naturelles.

L'étude détaillée du fluage transitoire ou stationnaire de la glace, de ses systèmes de glissement et des orientations préférentielles des cristaux résultant de la déformation et de la recristallisation permet de tracer des cartes de mécanismes de déformation (fig. 3) et de mieux analyser la déformation des glaciers et de la calotte glaciaire antarctique.

Le quartz, minéral essentiel de la croûte continentale, se déforme très difficilement en l'absence d'eau, mais depuis les travaux de Griggs et de son équipe en 1964 on sait que des traces d'eau conduisent à un affaiblissement considérable de la résistance mécanique. La suggestion originale que H<sub>2</sub>O pouvait hydrolyser les liaisons Si-O et faciliter le déplacement des dislocations apparaît maintenant, non pas nécessairement fausse, mais sans doute trop simpliste : des expériences plus récentes ont montré que le rôle de la pression est important et que la façon dont l'eau est introduite dans le cristal et la forme, encore trop peu connue, sous laquelle elle s'introduit, ont une influence considérable. La caractérisation du matériaux « quartz contenant des traces d'eau » est encore imparfaite et conditionne sans doute les progrès futurs.

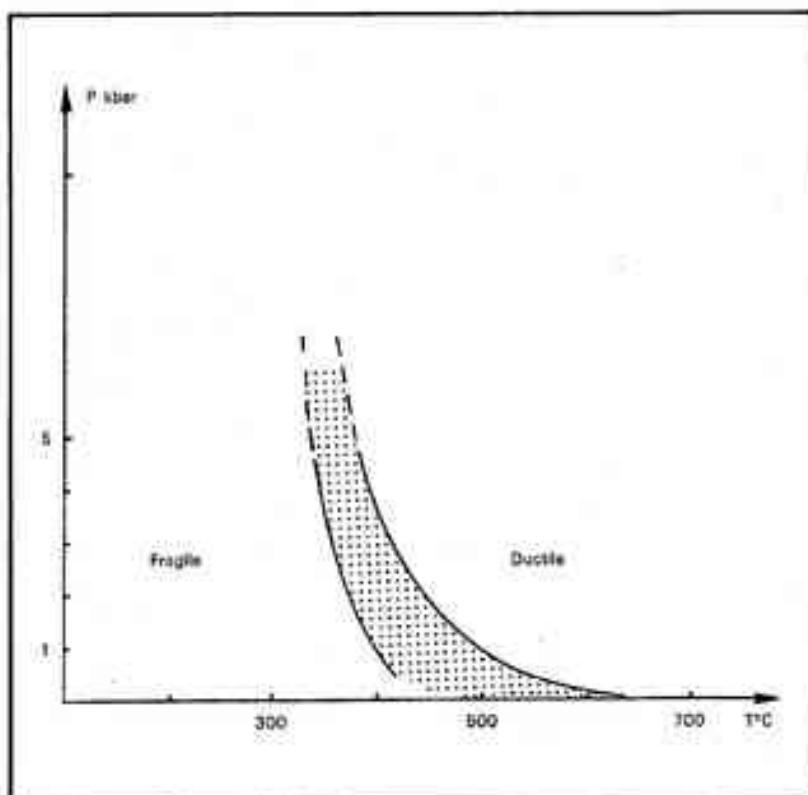


Fig. 2 - Transition fragile-ductile en fonction de la température et de la pression de confinement, déterminée expérimentalement sur des échantillons de diabase (roche microgrenue de composition basaltique). (D'après Y. Caristan, 1982).

### Aimantation possible

L'utilisation des propriétés magnétiques des roches de la croûte tant continentale qu'océanique a été indispensable au développement d'une théorie cohérente de la tectonique des plaques et de la dérive des continents. En effet certains minéraux accessoires des roches sont ferromagnétiques en-dessous d'une température de Curie de l'ordre de quelques centaines de degrés. Il s'agit essentiellement de titanomagnétites,  $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ , solution solides à compositions variables ( $0 < x < 1$ ), qui sont des ferrites à forte aimantation et d'ilmenohématites  $Fe_{3-x}Ti_xO_3$  dont l'aimantation est plus faible, mais très dure.

Ces minéraux, fréquents dans les laves, acquièrent leur aimantation dans la direction du champ magnétique terrestre au moment où ils se refroidissent en-dessous de leur température de Curie (aimantation thermorémanente).

La détermination de ce champ magnétique fossile a été faite à partir des mesures d'anomalies magnétiques de la croûte océanique. La réalisation du fait que l'aimantation de bandes parallèles aux dorsales océaniques (où se crée la croûte par refroidissement des laves basaltiques issues du manteau sous-jacent) changeait de signe d'une bande à l'autre a permis de faire une chronologie de l'expansion des fonds océaniques en fonction des inversions du champ magnétique terrestre. Par ailleurs, sur les continents, la mesure de l'inclinaison du champ magnétique fossile figé dans les laves ou des sédiments tels que les grès rouges (les particules magnétiques s'orientent dans le champ terrestre lors de la sédimentation) permet de déterminer la latitude où se trouvait le continent lors de l'émission des laves ou de la sédimentation. Cette technique, le paléomagnétisme, fondée sur les travaux de E. Thellier sur les terres cuites, est actuellement très utilisée pour suivre à travers le temps la dérive des continents ou de fragments de continents. Toutefois, tous les problèmes sont loin d'être résolus et beaucoup attendent sans doute leur solution d'une meilleure connaissance des matériaux magnétiques. Par exemple, l'effacement des anomalies magnétiques marines près de la courbure des plaques au voisinage des zones de subduction est peut-être lié à un effet des contraintes sur la transformation de phase solides des titanomagnétites (produits metastables de l'oxydation des titanomagnétites) au

cours de laquelle l'aimantation disparaît presque totalement. Ce problème est étudié à l'Institut de physique du globe de Paris à l'aide d'une presse magnétique à enclumes de saphir placée dans un magnétomètre cryogénique (fig. 4). Une autre caractéristique importante de certains matériaux magnétiques est le piézomagnétisme que l'on applique maintenant à la surveillance volcanique : les contraintes produites par le gonflement d'un volcan dû à des montées de magma créent des variations d'aimantation des laves, perçues par un réseau de magnétomètres comme des anomalies magnétiques très faibles mais mesurables, systématiques et bien corrélées avec les mouvements du sol.

### Les transformations des silicates ferro-magnésiens

De la base de la croûte jusqu'au noyau à 2 900 km de profondeur, s'étend le manteau formé de silicates ferromagnésiens.

Des échantillons du matériau des cinq premiers kilomètres sont remontés en enclaves dans des laves

volcaniques et permettent de vérifier que le manteau supérieur est constitué de peridotite, roche formée essentiellement d'olivine ( $Mg, Fe_2SiO_4$ ) et de pyroxène ( $Mg, Fe_2SiO_4$ ) ; ici aussi les mesures des tailles de grains recristallisés de l'olivine permettent d'avoir une idée des contraintes de cisaillement qui règnent dans le manteau supérieur. Les zones plus profondes sont totalement inaccessibles et leur constitution ne peut être qu'inférée d'après les données géochimiques et sismologiques. La détermination de la vitesse de propagation des ondes sismiques (qui dépend de la densité et des constantes élastiques) en fonction de la profondeur, avait permis de mettre en évidence une série de discontinuité entre 400 et 700 km (zone de transition) qui était attribuée à des transformations de phase vers des minéraux plus denses, de même composition chimique. Le progrès des techniques de synthèses minérales à très hautes pressions, grâce en particulier aux équipes australiennes et japonaises, ont permis de préparer les phases de haute pression et de passer de conjectures à des modèles de l'intérieur mieux étayés, quoiqu'encore incertains.

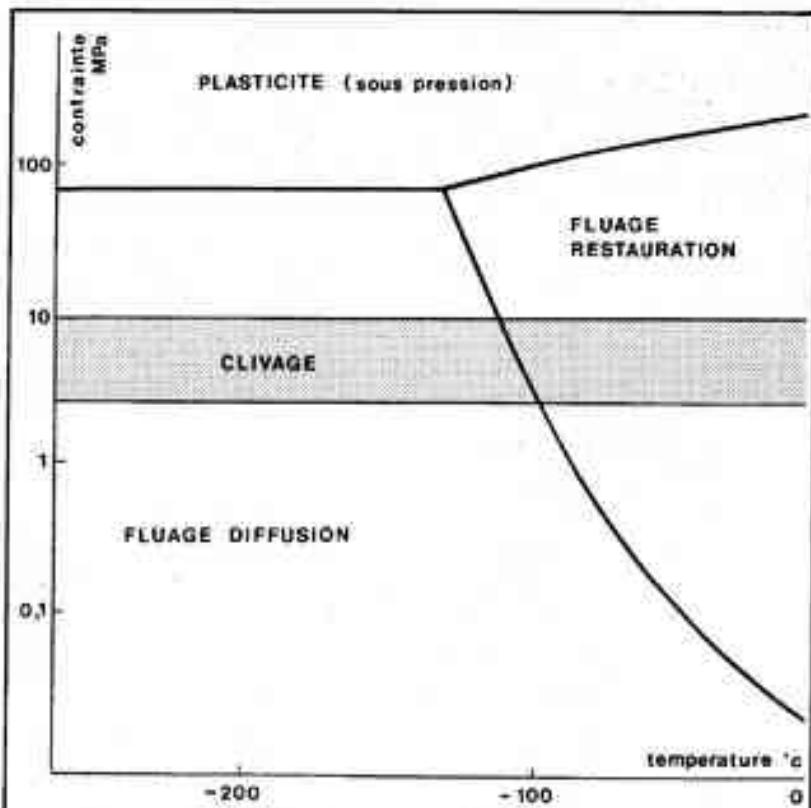


Fig. 3 - Carte des mécanismes de déformation de la glace simplifiée, d'après P. Duval, M.F. Ashby, I. Anderman (1982). Taille de grain : 1 mm. En ordonnées la contrainte appliquée en MPa, en abscisses la température en degrés celsius.

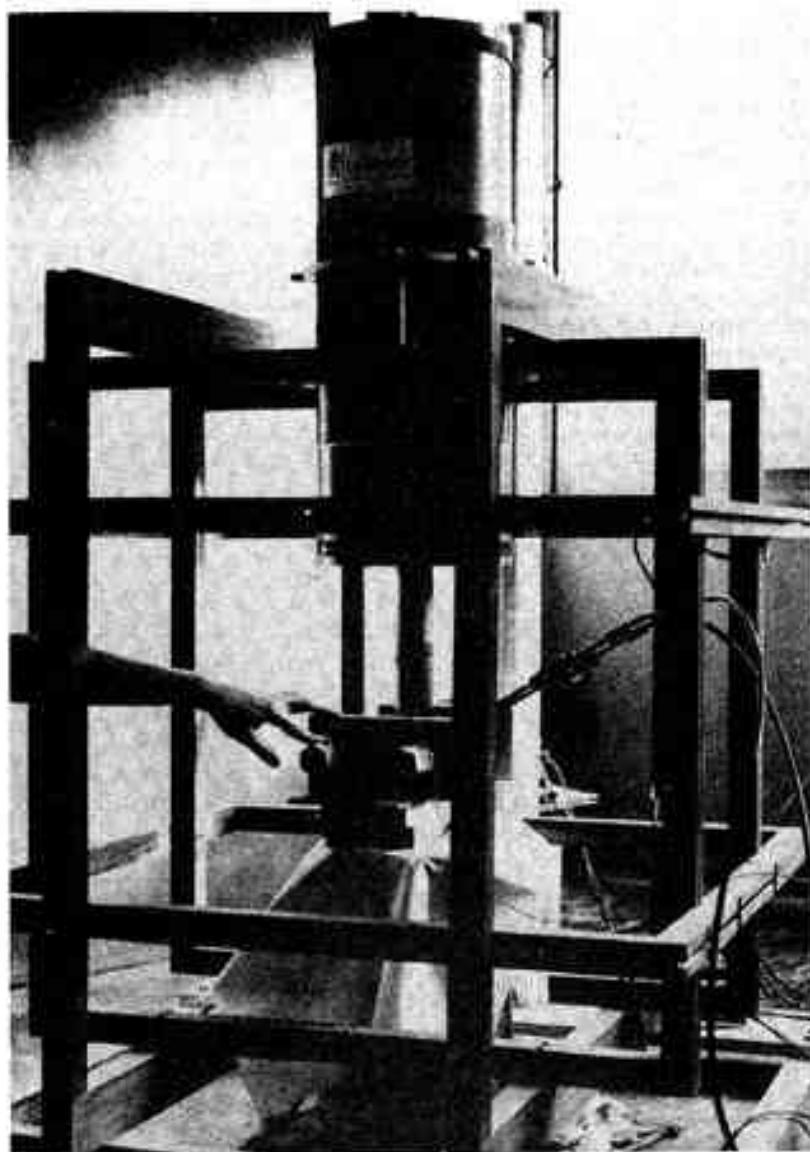


Fig. 4 - Presse amagnétique placée dans un magnétomètre cryogénique pour l'étude de l'inversion des titanomagnétites (Photo S. Coutin). Les cadres rectangulaires sont des bobines de Helmholz destinées à compenser le champ magnétique terrestre.

De 400 à 700 km, la phase olivine de  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$  se transforme en phase dite  $\beta$ , puis en une phase de structure spinelle. Pour des profondeurs supérieures, la pression dépasse 250 kbar et ce n'est que grâce aux synthèses réalisées en cellules à enclumes de diamant à chauffage par laser que l'on a pu obtenir des renseignements sur les phases stables du manteau inférieur : le spinelle  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$  se décompose en donnant la magnésio-wüstite  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{O}$  et une phase de composition  $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_3$  de structure pérovskitique (fig. 5), où la coordinance du silicium passe de 4 à 6. Comme le pyroxène termine une chaîne de transformations par cette même structure, on arrive à un modèle du manteau inférieur où 70% de la masse est constituée de la phase  $(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_3$  à structure pérovskitique, qui forme donc au total 40% du volume de la Terre.

Les phases produites à hautes pressions et températures sont en général identifiées par diffraction des rayons X. On a mis au point, à l'Institut de physique du globe de Paris, une méthode d'observation, en microscopie électronique par transmission, des quantités infimes de phases de haute pression produites en cellule à diamants et conservées métastablement dans des conditions de pression et température ambiantes. La diffraction électronique permet d'identifier précisément les phases et l'observation des défauts cristallins (défauts d'empilement et dislocations) peut suggérer ou confirmer l'existence de mécanismes microscopiques pour les transformations de phase à l'état solide. Ainsi, il est possible que, dans certaines conditions, la transition olivine-spinelle s'opère par mouvement de dislocations.

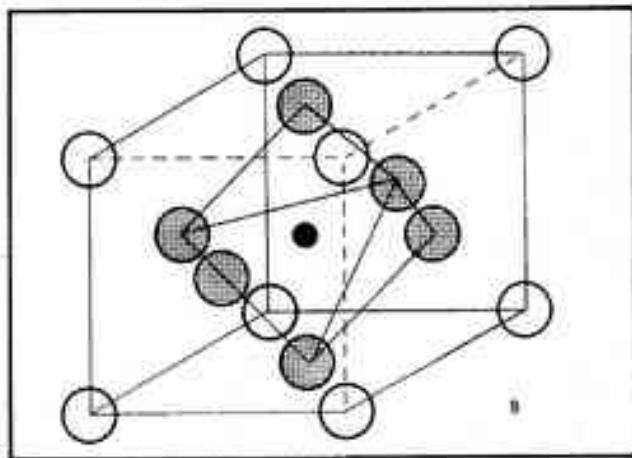
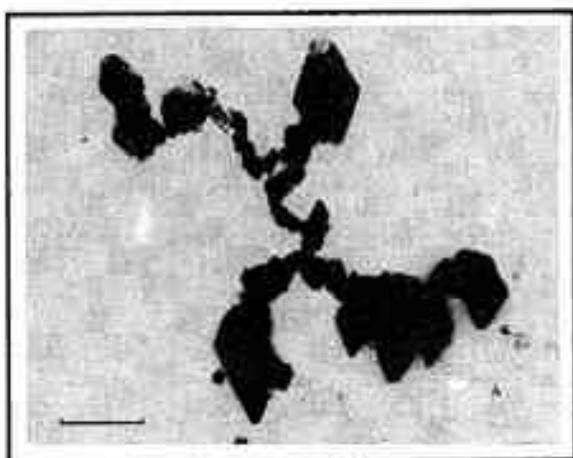


Fig. 5 - a) Cristaux de pérovskit MgSiO<sub>3</sub> fabriqué en cellule à diamants et observés en microscopie électronique par transmission. La barre d'échelle représente 0,5 μm (Photo M. Madon). b) Structure cristallographique de la pérovskit. Les ions Mg<sup>2+</sup> sont aux sommets du cube et sont de la même taille que les ions O<sup>2-</sup> au centre des faces. L'ion  $\text{Si}^{4+}$  au centre du cube est entouré de 6 oxygènes (au lieu de 4 dans les phases de basse pression). C'est la structure idéale de nombreuses céramiques ferroélectriques (par exemple BaTiO<sub>3</sub>).

### Fluage et convection

Les mouvements de convection dans le manteau qui évacuent la chaleur de l'intérieur et qui s'expriment en surface par la dérive des continents, résultent du fluage à haute température des matériaux du manteau (avec des vitesses de fluage très faibles de l'ordre de  $10^{-14} \text{ cm s}^{-1}$ ). Tous les modèles dynamiques et thermiques de la Terre reposent donc sur la connaissance, ou plutôt sur l'estimation, d'une loi de fluage, ou en d'autres termes sur une expression de la viscosité des matériaux du manteau en fonction de la contrainte et de la température. Les équipes de tectonophysique des universités de Nantes et d'Orsay ont beaucoup contribué à cerner les mécanismes de déformation de l'olivine par des expériences de fluage en laboratoire et les observations de dislocations. Il semble maintenant établi que le fluage de l'olivine, constituant essentiel du manteau supérieur, se produit par mouvement de dislocations ; le mécanisme qui contrôle la vitesse de fluage est moins clair : des mesures des coefficients de diffusion de l'oxygène et du

silicium dans l'olivine, effectuées par l'équipe d'Orsay en utilisant la micro-analyse nucléaire et la sonde ionique ont permis de montrer que la diffusion de l'oxygène est beaucoup plus rapide que celle du silicium ; il semble donc que la diffusion du silicium, sans contrôler totalement la vitesse, doive jouer un rôle dans le processus de fluage. Un problème important reste celui de la viscosité du manteau inférieur : permet-elle la convection jusqu'à la frontière du noyau ? Etant donné les très faibles quantités de matière (quelques millièmes de  $\text{mm}^3$ ) produites dans les cellules à diamants, il n'est évidemment pas possible de faire des expériences de fluage sur la pérovskite  $\text{MgSiO}_3$ . Une approche reste toutefois possible. Elle consiste à étudier le comportement en fluage de composés de chimie différente mais de structure cristallographique analogue. Cette approche est fondée sur l'idée (souvent vérifiée) que la structure détermine les caractéristiques des dislocations et des systèmes de glissement possibles, le comportement en fluage de tous les composés de structure analogue doit avoir des caractéristiques au moins qualitatives

communes. Des expériences de fluage sur des monocrystaux de pérovskite fluorée ( $\text{KZnF}_3$ ) ont fait apparaître une diminution très rapide de viscosité à très haute température, associée à une augmentation de la conductivité électrique de trois ordres de grandeur (transition super ionique ou électrolyte solide). Si cet effet se retrouve sur les pérovskites du manteau on peut s'attendre à une convection facile dans le manteau inférieur. La conductivité électrique élevée aurait aussi des conséquences importantes sur la transmission des variations de champ magnétique depuis le noyau à travers le manteau, ainsi que sur le transfert du moment cinétique entre noyau et manteau par couplage électromagnétique.

L'étude des propriétés électriques des matériaux du manteau et des mécanismes de conductivité à haute pression reste entièrement à faire. La jeune science des géomatériaux, maintenant partie intégrante des sciences de la Terre, a encore beaucoup à faire et est loin d'avoir même abordé tous les domaines qui sont potentiellement de son ressort.

Tableau 1

Profondeur (km)	Pression (kbar)	Température (°C)	Région	Roche Typique	Minéraux Essentiels	Formule	Structure cristallographique
0	0.001	0		Calottes polaires	Glace	Glace	$\text{H}_2\text{O}$
				Cruste continentale	Granite	Quartz	$\text{SiO}_2$
				Basalte	Feldspath alcalin	$(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	Hexagonal
30	10	100		Péridotite	Olivine	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	Monoclinique
400	140	1400	Manteau Supérieur		Pyroxène	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$	Triclinique
700	250	2200		Manteau Inférieur	Spinel	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	Orthorhombique
2900	1350	3900			Grenat	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$	Cubique
5100	3300	4000	Noyau externe	Perovskite Magnesiowüstite	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$	Cubique	Liquide
8371	3600	?	Noyau interne		Fe, Ni		
				Far-Nickel	Fe, Ni		Cubique

Les profondeurs des limites entre les différentes régions ainsi que les pressions et les températures à ces profondeurs sont approchées ou incertaines (surtout pour les températures).

# Les grands instruments au service des matériaux

Des réacteurs, des accélérateurs et un grand nombre d'autres instruments sont utilisés pour étudier les matériaux, même s'ils n'ont pas été conçus dans ce but.

Jacques WINTER

**L**a France, comme tous les grands pays industrialisés, dispose de quelques grands instruments - réacteurs nucléaires, accélérateurs, etc. dont les caractéristiques sont sans égales. Ces appareils ont été construits dans des buts divers. Mais il est fréquent qu'ils trouvent une utilisation inattendue dans la science des matériaux, utilisation récente au demeurant. Aujourd'hui le physicien des matériaux utilise aussi bien le rayonnement synchrotron « parasite » des anneaux de collision qu'ont construit les physiciens des particules élémentaires que les neutrons issus des réacteurs nucléaires.

## La lumière des accélérateurs

**D**ans les anneaux de collisions destinés à la physique des particules, les électrons ou les positrons qui circulent émettent un rayonnement électromagnétique d'une qualité exceptionnelle : d'une part l'intensité et/ou la brillance du faisceau sont très grandes ; d'autre part la fréquence du rayonnement émis couvre un spectre continu allant de l'infrarouge jusqu'à une fréquence limite qui est fonction de l'énergie des électrons utilisés (fig. 1). Cette fréquence de coupure est située dans l'ultra-violet lointain pour une énergie des particules en rotation de l'ordre de 600 MeV, dans le domaine des rayons X pour des énergies de 2 à 5 GeV.

Ces caractéristiques ont donné lieu à de multiples applications en physique des matériaux.

La topographie est une méthode de caractérisation qui consiste à mesurer

la perturbation induite sur la propagation des rayons X par des défauts étendus dans un solide. Cette technique nécessite, si l'on utilise comme source un tube classique à rayons X, des temps de pose de plusieurs heures. Avec le rayonnement synchrotron, ces temps deviennent inférieurs à la seconde. Il devient alors possible de suivre l'évolution temporelle d'un phénomène : des expériences effectuées sur la recristallisation de cristaux d'aluminium dans une matrice homogène, permettent de voir un monocristal pousser au sein d'un solide moins organisé (2) (fig. 2).

Une autre technique tirant parti du spectre continu du rayonnement synchrotron s'est développée à un rythme impressionnant au cours de la dernière décennie : l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) (1). Elle permet d'obtenir des informations sur l'environnement local d'un atome

donné au sein d'un solide : distance entre cet atome et ses voisins, nombre de voisins, symétrie du site... Toutes ces informations peuvent être déduites des variations de l'absorption des rayons X au voisinage d'un seuil d'absorption de l'atome considéré. La disposition des seuils est une caractéristique de chaque élément, comme les empreintes digitales chez les humains. On peut donc ainsi étudier spécifiquement l'environnement d'un élément bien déterminé. L'EXAFS a de nombreux avantages sur les techniques conventionnelles de diffraction des rayons X. Elle permet notamment d'étudier l'environnement des atomes légers qui, en raison de leur faible nombre d'électrons passaient jusqu'alors pratiquement inaperçus en rayons X.

Cette méthode donne également accès aux déterminations d'ordre local dans des solides amorphes (3), déterminations impossibles en cristallographie

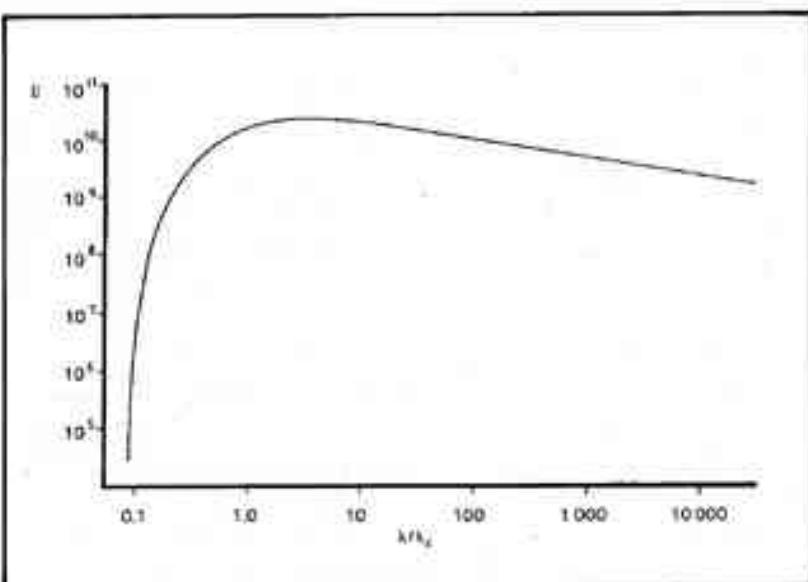


Fig. 1 - Le rayonnement synchrotron présente des qualités exceptionnelles. D'une part son intensité est très grande. D'autre part le spectre est continu, allant de l'infrarouge jusqu'à une longueur d'onde limite, fonction de l'énergie des électrons ou des positrons. Cette courbe donne le spectre du rayonnement synchrotron, en unités réduites. Il caractérise le nombre de photons émis. La longueur d'onde de coupure  $k_c$  vaut 1,16 Å pour des électrons de 4 GeV circulant dans un champ de courbure de 4 teslas.

□ Jacques Winter est directeur-adjoint de l'Institut Max Von Laue - Paul Langevin, avenue des Martyrs, 156 X - 38042 Grenoble Cedex -

X traditionnelle. L'EXAPS a ainsi permis de grands progrès dans l'étude de la structure des verres. Bien que ces matériaux soient utilisés par l'homme depuis des millénaires, leur structure demeurait mal connue. Tout au plus savait-on qu'ils ne présentaient pas d'ordre à grande distance. L'EXAFS a permis d'expliquer le rôle de certains ions intervenant dans la composition de verres silicatés, comme le sodium et le calcium. Ces cations « modificateurs » étaient connus empiriquement par les verriers depuis longtemps. Aujourd'hui on sait interpréter, grâce aux résultats obtenus sur l'environnement de ces ions, la variation de la viscosité des verres en fonction de leur composition.

Dans un autre domaine, celui des semiconducteurs, le rayonnement synchrotron a fait aussi preuve de ses potentialités. Récemment, une équipe américaine a pu étudier les mécanismes de recuit laser à la surface d'un semi-conducteur : des clichés de diffraction de rayon X étaient enregistrés à des intervalles de temps bien définis après l'impulsion laser. Une telle expérience n'a été possible que grâce à l'intensité du rayonnement synchrotron.

Par ailleurs, des études ont montré que le rayonnement synchrotron était bien adapté à la microlithographie X où un faisceau de rayons X dessine sur un semi-conducteur recouvert d'une résine sensible de très petits motifs, correspondant aux multiples composants d'un circuit intégré. Cette méthode aura peut-être d'importantes répercussions sur le développement des composants et certaines grandes firmes de l'électronique envisageraient même de s'équiper de petits anneaux de stockage uniquement dévolus aux opérations de microlithographie.

#### *Voir bouger les atomes*

Les neutrons produits par un réacteur couvrent un large spectre d'énergie. Dans les réacteurs de recherche on peut assimiler les neutrons à un gaz de particules sans interaction dont l'énergie moyenne est l'énergie thermique correspondant à la température ordinaire (300 K = 1/40 eV). Si l'on traduit cette énergie en longueur d'onde selon les lois de la mécanique quantique, on trouve 1,4 Å, valeur comparable à celle des rayons X. Les neutrons permettent de « voir » des détails aussi fins que les rayons X.

On peut d'ailleurs faire varier la longueur d'onde des neutrons en chan-



Fig. 2 - Ces clichés de topographie des rayons X ont pu être obtenus grâce à la grande intensité du rayonnement synchrotron. Les temps de pose, de l'ordre de la seconde, permettent de suivre l'évolution temporelle d'un phénomène. C'est ici la recristallisation de cristaux d'aluminium dans une matrice homogène.

geant la température, ce que l'on obtient en plaçant dans le gaz de neutrons des points chauds ou froids (4). L'ILL (Institut Laue Langevin) à Grenoble, qui a été l'un des pionniers dans ce domaine, pourra bientôt mettre à la disposition des expérimentateurs, des neutrons dans toutes la gamme des longueurs d'onde de 0,7 à 500 Å.

Si les longueurs d'onde sont comparables, les énergies des neutrons et des rayons X sont très différentes. Les énergies des neutrons sont du même ordre de grandeur que celles des mouvements des atomes ou des ions dans un solide alors que celles des rayons X

sont bien supérieures. Les faisceaux de neutrons constituent donc un outil de choix pour étudier ces mouvements (oscillations, diffusions, rotations...). Les neutrons, qui possèdent un moment magnétique, permettent également des études sur les propriétés magnétiques des solides. Il faut signaler enfin que leur grand pouvoir de pénétration leur permet d'atteindre des échantillons placés dans un environnement épais : fours, cryostats, enceintes à haute pression. Leurs inconvénients essentiels sont le faible nombre de particules émises et la lourdeur des appareillages, qui provient précisément du fait que les neutrons interagissent peu avec la matière (fig. 3).

Nous considérerons deux exemples d'application des faisceaux de neutrons en science des matériaux.

Le premier est celui des matériaux dont la structure présente des pores ou des canaux très fins, et qui peuvent ainsi absorber des ions ou de petites molécules. Ces matériaux conduisent à des applications variées, comme le stockage de l'hydrogène, la réalisation

Quelques grands instruments français et européens en science des matériaux :

- Rayonnement synchrotron : LURE, Orsay, Université de Paris-sud et CNRS, Bât. 209C - 91405 Orsay Cedex. En Europe, SRS Daresbury, Hasylab Hambourg - Bessy Berlin ;

- Neutrons en France : LLB, Laboratoire Léon Brillouin, Centre d'études nucléaires de Saclay - 91191 Gif-sur-Yvette Cedex. ILL, Institut Laue-Langevin, 156 X - 38042 Grenoble Cedex. CENG, Centre d'études nucléaires de Grenoble, 65 X - 38041 Grenoble Cedex.

Pour l'Europe, consulter la brochure « Neutron beam facilities in Western Europe », éditée par l'ILL à l'intention de la Fondation européenne pour la science.

- Champs intenses : SNCI, Service national des champs intenses, CNRS 166 X - 38042 Grenoble Cedex. Opération mixte CNRS-MPG.

Autres centres en Europe : Cambridge, Nimègue, Wroclaw, Moscou.

- Microscope électronique haute tension : Toulouse, Laboratoire d'optique électronique, 29 rue Jeanne Narvig - 31055 Toulouse Cedex. 1 microscope 1,2 MeV ; 1 microscope 3,5 MeV en construction (balayage 1,6 MeV).

Autres microscopes : 2 au CEA (Saclay, Grenoble), 1 à Chatillon (CNRS-ONERA).

- CIRIL : Centre interdisciplinaire de recherche avec les ions lourds, Laboratoire commun CNRS-CEA après du GANIL, BP 5133 - 14040 Caen Cedex.

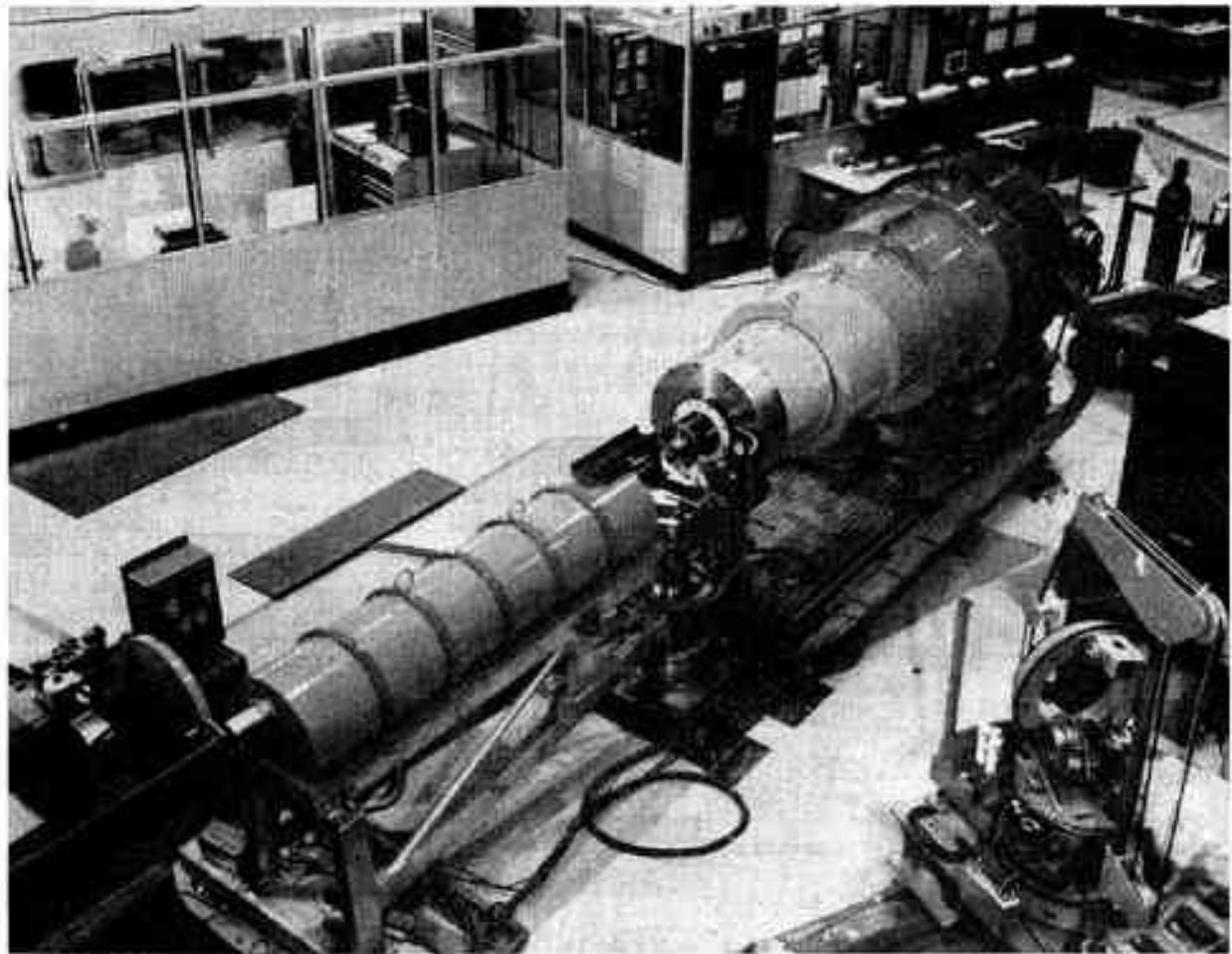


Fig. 3 - Le spectromètre D17 à l'ILL est utilisé par les métallurgistes pour des expériences de diffusion aux petits angles. On note la taille importante de cet instrument. Le faisceau de neutrons arrive à gauche, un sélecteur de vitesse sélectionne l'énergie des particules. L'échantillon est placé entre les deux parties. La partie droite est le support d'un multidétecteur qui mesure l'ensemble du spectre diffusé.

d'accumulateurs solides ou d'échangeurs d'ions. Les études structurales effectuées par diffraction des neutrons ont permis non seulement de déterminer la nature et la taille des « cages », mais aussi, par des mesures de la variation d'énergie des neutrons traversant le matériau, d'étudier la diffusion des molécules dans les cages. Cette méthode a notamment permis une étude détaillée du mouvement de molécules de méthane dans une zéolithe (5).

Le deuxième exemple se rattache à l'étude par diffusion de neutrons des polymères dilués ou à l'état solide. On tire parti dans ces expériences de la grande différence existant entre les interactions des neutrons avec les deux isotopes de l'hydrogène que sont l'hydrogène normal et le deutérium (en première approximation les rayons X ne voient ni l'un ni l'autre). En remplaçant l'hydrogène normal par le deutérium soit dans le solvant, soit dans une région particulière du polymère, on peut compléter des informations globales par des informations locales.

### Les champs magnétiques intenses

**L**e Service national des champs intenses (SNCI), met à la disposition des chercheurs des champs magnétiques très élevés, avec de nombreux dispositifs expérimentaux offrant également la possibilité de travailler à basse température et sous pression élevée. Si l'on veut atteindre des champs très élevés (20 à 30 teslas), ou encore des champs intenses dans de très grands volumes, on doit utiliser les installations mixtes comprenant à la fois des bobines résistives et des bobines cryogéniques.

L'usage maintenant généralisé dans de nombreux laboratoires de bobines cryogéniques ne permet d'obtenir que des champs magnétiques de l'ordre de 10 teslas.

Ces champs intenses ont permis la découverte de l'effet Hall quantique. Les travaux qui en découlent sur les propriétés des gaz d'électrons aux interfaces entre semiconducteurs auront peut-être des applications dans le domaine des composants électroniques. Les champs magnétiques intenses permettent aussi de tester le comportement de nouveaux matériaux supraconducteurs : Nb<sub>3</sub>Sn, V<sub>3</sub>Ga et les phases de Chevrel.

### Les microscopes haute tension

**N**ombre de laboratoires de science des matériaux sont bien évidemment équipés de microscopes électroniques commerciaux. Les performances de ces appareils s'améliorent constamment. Néanmoins il est parfois nécessaire d'effectuer des observations sur des échantillons épais, plus proches des matériaux réellement utilisés. Il faut pour cela des microscopes à très haute tension (supérieure à 1 MeV), dont il n'existe qu'un nombre limité d'exemplaires. Leur inconvénient est que les électrons d'observation créent des défauts d'irradiation. Faute de pouvoir se débarrasser de cet inconvénient, on l'utilise, et la microscopie électronique à haute tension sert aussi à étudier les défauts d'irradiation dans les solides.

### Des performances incomparables

**L**'apport des grands instruments à la science des matériaux a ainsi été très important, quelquefois essentiel au développement de méthodes poussées d'analyse et de caractérisation. Il est plus que probable que l'histoire se répètera et que les nouveaux instruments auront des retom-

bées en science des matériaux. C'est déjà le cas pour l'accélérateur d'ions lourds GANIL, à Caen. Un laboratoire commun CNRS-CEA, le CIRIL, dont la mission est d'accueillir les expérimentateurs de physique non nucléaire auprès de cet instrument, a déjà dégagé deux grands thèmes d'expériences : les effets d'irradiation d'une part, d'implantation d'autre part. Les ions très énergétiques délivrés par GANIL ont dans la matière des parcours proches du millimètre. On aura ainsi la possibilité de réaliser des profils d'implantation loin de la surface et de les étudier dans les conditions réelles d'un solide massif. Ce n'est pas le cas des impiantateurs habituels, avec lesquels les parcours ne dépassent guère 0,1 micron. On pourra ainsi créer des alliages massifs hors d'équilibre et en étudier, par exemple, les propriétés mécaniques.

Bientôt vont apparaître des sources à spallation fournissant des impulsions intenses de neutrons de courte longueur d'onde. Elles auront très certainement aussi des applications en science des matériaux. Et peut-être un jour, qui sait, utilisera-t-on la formidable machine que constituera le LEP de Genève ?

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) Farge Y. and Duke P.L. *European Synchrotron facility*, Supplément 1. The scientific case, édité par ESR 1-1, quai Leyat-Marnel, F-67000 Strasbourg.
- (2) Jourdan C. et Gestalder L. Mémoires scientifiques de la revue de métallurgie (avril 1981) (209) et les références citées dans cet article.
- (3) Raoux D., Sadoc J.-F., Lagarde P., Sadoc A., L'oualane A. LAM 4. *J. de Physique Coll.* C8 41 (8207) 1980.
- (4) *Neutron diffraction by CE Bacos* (third edition) Clarendon Press Oxford 1973.
- (5) Cohen de Lara E., Kahn R., *J. Phys.* 42 (1981), 1029.

## Les semi-conducteurs III-V

Les alliages d'éléments de la troisième et de la cinquième colonne de la classification de Mendeleiev sont des semi-conducteurs dont les propriétés sont souvent supérieures à celles du silicium.

Henri MARTINOT

**L**e développement spectaculaire des dispositifs et circuits intégrés de microélectronique au cours des dernières décennies a été le fruit d'un dialogue entre le physicien, le technologue et les concepteurs de dispositifs, circuits et systèmes. Parmi les éléments qui ont conduit à la situation actuelle, le choix des matériaux à partir desquels sont réalisés ces composants a été l'un des domaines où la concertation entre ces différents partenaires a dû être la plus étroite.

En effet, si ce choix est à l'origine orienté par une propriété physique particulière, la décision définitive est fixée par un compromis dans lequel entrent aussi le bilan de l'ensemble des phénomènes qui régissent le fonctionnement des dispositifs ainsi que la facilité et la reproductibilité des conditions d'élaboration. L'utilisation généralisée du silicium pour les dispositifs amplificateurs et logiques est typique de cet état de fait : ses propriétés électroniques, mobilité notamment, sont plus médiocres que celles du germanium, par exemple. Par contre, ses propriétés mécaniques et thermiques et surtout son aptitude à l'oxydation ainsi que les propriétés de cet oxyde, la silice, ont permis la mise en œuvre de la technologie planar, fondement de la réalisation des circuits intégrés complexes.

Cependant, au-delà de cette position qui restera largement prépondérante, le silicium présente des désavantages rédhibitoires en vue de différents objectifs. Sa médiocre mobilité le pénalise fortement en ce qui concerne le domai-

ne des hautes fréquences (circuits microondes et circuits de logique rapide). Il est inutilisable du fait de sa structure électronique intrinsèque si l'on envisage la fonction émetteur de lumière. De par sa largeur de bande interdite il reste limité au très proche infrarouge pour ce qui est de la fonction détecteur de rayonnement.

Les semi-conducteurs composés III-V (un élément de la colonne III de la classification périodique, un élément de la colonne V) possèdent par contre des propriétés remarquables en vue de ces trois perspectives. C'est en fonction de ces objectifs qu'ils connaissent un large développement qui s'est déjà traduit par la réalisation de diodes lasers à semi-conducteur, de circuits intégrés de logique rapide ou microondes à transistors à effet de champ, de transistors bipolaires à hétérojonction.

Les composés binaires III-V qui présentent le plus d'intérêt sont ceux comportant les éléments Al, Ga, In (Aluminium, Gallium, Indium) de la colonne III et les éléments P, As, Sb (Phosphore, Arsenic, Antimoine) de la colonne V. Le tableau I indique les principaux paramètres physiques de ces matériaux.

### Des composés binaires performants

**P**our ce qui est des propriétés optiques, les deux matériaux qui ont reçu le plus d'attention sont le GaAs et le GaP. Grâce à des techniques de dopage adéquates, il a été possible de réaliser des diodes à homojonction P/N électroluminescentes soit à  $0,85\mu\text{m}$  soit dans la région jaune-vert du spectre visible. Par ailleurs, InAs et InSb sont utilisés pour réaliser des dispositifs photodétecteurs dans le proche infrarouge (au-delà de  $2\mu\text{m}$ ).

Les propriétés de transport électrique du GaAs ont été intensivement exploitées et analysées. D'une part une caractéristique particulière des variations de sa mobilité en fonction du champ électrique a permis l'élaboration des diodes à effet Gunn. D'autre part lorsqu'on dope le GaAs avec de l'oxygène ou mieux avec du chrome, celui-ci devient pratiquement isolant ; ce fait a été à l'origine du processus technologique de réalisation des transistors à effet de champ (TEC) GaAs à grille Schottky : ces dispositifs présentent des caractéristiques remarquables en fréquence (fréquence maximale d'oscillation

Tableau I

	$E_g(\text{eV})$ à $300^\circ\text{K}$	$\lambda(\mu\text{m})$	mobilité électrons ( $\text{cm}^2/\text{v.s.}$ )	mobilité trous ( $\text{cm}^2/\text{v.s.}$ )
AlAs	2.16	0,54	1 200	400
AlSb	1.58	0,76	300	550
GaP	2.26	0,55	300	100
GaAs	1.42	0,85	8 500	400
GaSb	0.73	1,65	4 000	1 400
InP	1.30	0,95	5 000	150
InAs	0.36	3,44	33 000	460
InSb	0.23	5,60	78 000	760

□ Henri Martinot, directeur de recherche au CNRS, est responsable du groupement de recherches coordonnées « Physique et technologie des dispositifs à semi-conducteur composés III-V », Laboratoire d'automatique et d'analyse des systèmes - 7, avenue du Colonel Roche - 31400 Toulouse.

cillation de l'ordre de 100 gigahertz) et constituent l'élément de base des circuits intégrés microondes et de logique rapide. Comme par ailleurs il est possible de réduire leurs dimensions longitudinales en-dessous du micromètre, ils sont aussi le support privilégié d'études fondamentales d'analyse des propriétés de transport dans les conditions dites balistiques, c'est-à-dire lorsque le déplacement des électrons de la bande de conduction s'effectue sur des distances plus courtes que leur libre parcours moyen.

Enfin, concernant les composés binaires III-V, il est évidemment très attrayant de tenter de réaliser des dispositifs à structure MIS (métal-isolant-semiconducteur) qui allieraient la facilité de conception de circuits déjà mise en évidence à partir des composants MOS (métal-oxyde-semiconducteur) silicium et les hautes valeurs de mobilité de GaAs ou InP. De même des matrices de détecteurs infrarouge à transfert de charges élaborées sur InSb présenteraient des performances particulièrement intéressantes. Malheureusement les interfaces diélectriques-semiconducteurs III-V se sont révélées posséder des qualités très médiocres, notamment en ce qui concerne les densités d'états de surface. De nombreuses études fondamentales, appuyées sur les méthodes de caractérisation expérimentale les plus fines, sont en cours pour identifier et modéliser les phénomènes physiques qui sont à l'origine de cette situation.

### Des alliages complexes

Outre les composés binaires dont les propriétés principales viennent d'être esquissées, la famille des semiconducteurs composés III-V comporte aussi des alliages pseudobinaires parmi lesquels on distingue les alliages :

- ternaires de type  $(A_1B_1) - (A_2B_2)$  ou  $(A_1B_1) - (A_2B_2)$  alliages de deux binaires comportant un élément commun comme le  $Ge_{1-x}Al_xAs$  que l'on peut considérer comme formé de  $(1-x)$  mole de GaAs et de  $x$  mole de AlAs, ou le  $GeAs_{1-y}P_y$  ;
- quaternaires de type  $(A_1B_1) - (A_2B_2)$  ( $A_3B_3$ ) - ( $A_4B_4$ ) alliages de quatre composés binaires présentant deux à deux des éléments communs comme  $Ge_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$  ou  $Ge_{1-x}Al_xAs_{1-y}Sb_y$  ;
- quaternaires du type  $(A_1B_1) - (A_2B_2) - (A_3B_3)$  alliages de trois composés binaires présentant tous un élément commun comme  $(Al_xGe_{1-x})_yIn_{1-y}P$  ou  $(Al_xGe_{1-x})_yIn_{1-y}As$ .

De façon générale, les propriétés physiques de ces alliages se situent dans l'espace délimité par celles des composés binaires dont ils sont issus. Cette possibilité d'obtenir des valeurs de paramètres physiques « à la demande » (tout au moins dans certaines limites) n'aurait été que d'un intérêt limité si ne s'y était pas ajoutée la possibilité de mettre en œuvre les processus technologiques d'hétéroépitaxie et donc la possibilité de réaliser des hétérostructures.

L'épitaxie est une méthode de physique qui permet de faire croître un cristal parfait sur un cristal parfait. Schématiquement on part d'un cristal parfait et on dépose sur lui des atomes. Ces atomes au lieu de se placer au hasard se disposent à la surface d'une manière ordonnée qui prolonge l'ordre du cristal sous-jacent.

Dans l'épitaxie courante, les atomes déposés sont de même nature que les

atomes du cristal de départ. Il y a donc simple croissance cristalline, mais qui peut être contrôlée. La couche épitaxiée peut notamment contenir d'autres impuretés que la couche sous-jacente. Ainsi se trouve contrôlé le dopage d'une couche d'épaisseur bien maîtrisée.

Dans l'hétéroépitaxie, les atomes déposés à la surface sont d'une nature différente de ceux du cristal de base.

On peut en effet schématiser la presque totalité des dispositifs électroniques par l'empilement d'un substrat monocristallin, d'une épaisseur de quelques centaines de microns et de plusieurs couches, elles aussi monocristallines, d'épaisseur comprise entre un dixième de micron environ et quelques microns. Dans le cas des homojonctions ces différentes couches sont constituées par le même matériau et ne diffèrent que par le dopage, c'est-à-dire par la densité volumique et la nature,

Fig. 2 - Diagramme paramétrique de maille - largeur de bande interdite des principaux composés binaires et alliages ternaires III-V. En abscisse est indiqué le paramètre cristallin (taille de la maille) et en ordonnée la caractéristique principale d'un semiconducteur, la largeur de la bande interdite. L'antimoine d'Indium InSb est ainsi représenté par un point en bas à droite avec un paramètre cristallin de  $6,4 \text{ \AA}$  et une largeur de bande interdite de  $0,2 \text{ eV}$ . L'arsénure d'Indium est représenté par un autre point en bas, mais plus centré avec un paramètre cristallin de  $6,0 \text{ \AA}$  et une largeur de bande interdite qui atteint presque  $0,4 \text{ eV}$ . Les composés intermédiaires contenant de l'Indium, de l'As et de l'Antimoine se trouvent sur la ligne qui relie ces deux points (avec la référence In As Sb).

Fig. 3 - Diagramme de composition de l'alliage GaInAsP. Sur ce diagramme chaque sommet du carré correspond à un composé binaire : en partant du sommet en haut à gauche et en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre on trouve ainsi GaP ; GaAs ; InAs ; InP. Les points sur les côtés du carré correspondent à l'alliage obtenu par mélange des combinaisons binaires qui se trouvent sur les sommets correspondants. Plus un point est proche d'un sommet, plus il comprend du composé binaire correspondant (coordonnées barycentriques). Le côté supérieur du carré correspond ainsi aux composés de Ga, P et As en partant à gauche de GaP pour arriver à droite de GaAs. La composition d'un composé dont le point représentatif à l'intérieur du carré est obtenue en considérant qu'il est le barycentre de deux points situés sur les côtés du carré. On obtient ainsi des points représentatifs de toutes les compositions possibles de Ga, P, As et In. Deux séries de lignes (abacées) sont tracées à l'intérieur du carré. Les unes légèrement courbées correspondent à la largeur de bande interdite (mesurée en eV). Tous les points sur une même ligne correspondent à des composés ayant même largeur de bande interdite (par exemple  $0,3 \text{ eV}$ ). Cette abaque permet donc de connaître la longueur de bande interdite d'un composé de composition connue. La deuxième série de lignes rejoint les points des composés qui ont la même maille cristalline. Ces lignes sont droites et tracées en pointillés, à l'exception de celles qui sont issues des sommets correspondant à GaAs et InP qui sont en trait plein. La valeur de la maille est indiquée, sur les côtés droits et supérieurs du carré à l'endroit où ces lignes droites les touchent. L'hétéroépitaxie n'est possible que pour des composés ayant même maille cristalline. Les deux lignes droites issues des sommets sont donc respectivement les lignes d'épitaxie sur GaAs et sur InP.

Fig. 4 - Diagramme de composition de l'alliage AlGaInAs. Le principe de ce diagramme ternaire est identique à celui du diagramme quaternaire précédent. Au trois sommets se trouvent les composés AlAs ; GaAs et InAs. A l'intérieur les composés qui peuvent être obtenus par mélange de ces trois composés binaires (coordonnées barycentriques). A l'intérieur du triangle, on trouve deux séries de lignes : celle correspondant à la largeur de bande interdite (trait continu) et celle d'égale largeur de maille (en pointillés pour la ligne d'épitaxie sur InP).

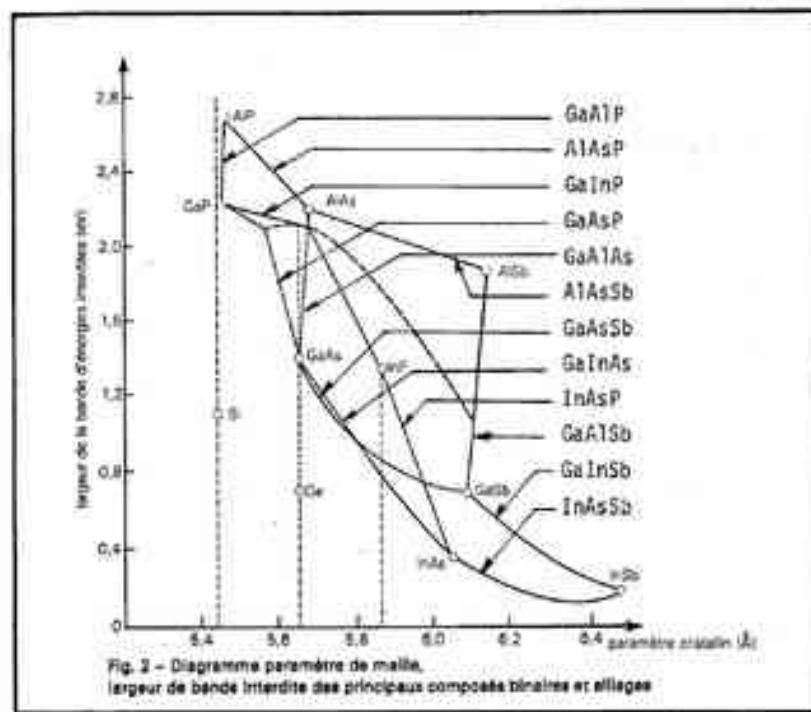


Fig. 2 - Diagramme paramètre de maille, largeur de bande interdite des principaux composés binaires et alliages

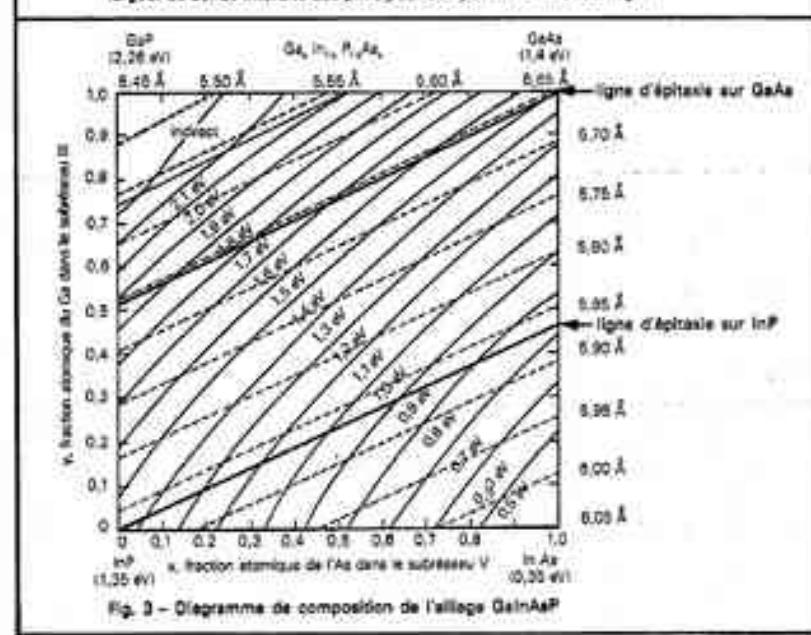


Fig. 3 - Diagramme de composition de l'alliage GaInAsP

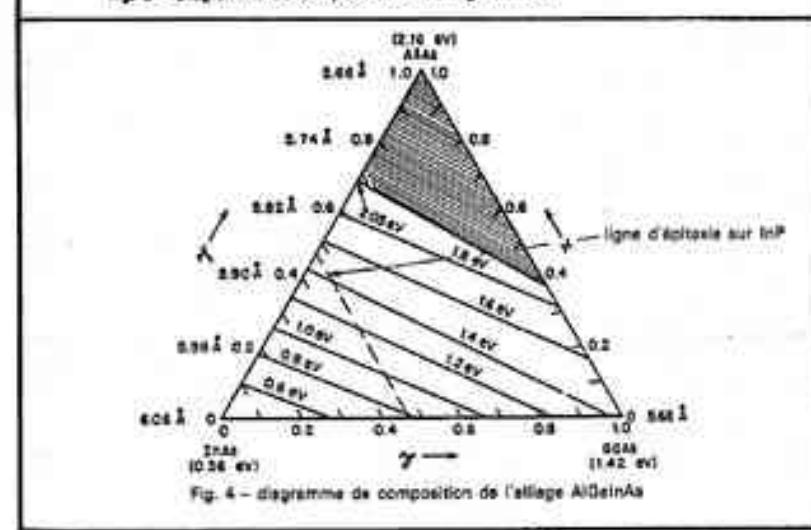


Fig. 4 - Diagramme de composition de l'alliage AlGaInAs

électrons ou trous, des porteurs libres majoritaires. Les diverses couches des hétérostructures sont par contre constituées par des matériaux de nature différente et le concepteur de dispositifs dispose alors de degrés de liberté supplémentaires pour « modéliser » par exemple la structure de bande du composant ou introduire des zones où l'absorption de rayonnement sera sélective en fonction de la longueur d'onde.

### Des hétérostructures délicates

Cependant, il n'est pas possible de réaliser des hétérostructures à partir de composés III-V choisis arbitrairement. Il est en effet nécessaire qu'à partir d'un substrat monocristallin l'ensemble de l'empilement qui constitue le dispositif reste monocristallin. Pour que l'hétéroépitaxie satisfasse ce critère, les divers matériaux doivent posséder la même structure cristalline (ce qui est le cas de l'ensemble des composés et alliages III-V) mais aussi présenter des paramètres de maille pratiquement égaux. Cette dernière condition restreint de façon importante les choix possibles. Les figures (2, 3, 4) illustrent comment il est possible de déterminer les compositions des alliages qui satisferont aux conditions d'hétéroépitaxie dans le cas des alliages ternaires et pour deux exemples d'alliages quaternaires.

Toutes les possibilités d'hétérostructures associées aux alliages III-V n'ont pas été jusqu'à ce jour analysées de façon exhaustive, car pour chaque cas il s'agit de définir les conditions de mise en œuvre des techniques d'épitaxie et de dopage. Deux grandes filières, la filière GaAs-GaAlAs et la filière InP-GaInAsP, ont été étudiées de façon intensive car elles correspondent aux besoins des télécommunications optiques dans les gammes de longueur d'ondes 0,85 μm et 1,3-1,6 μm associées aux régions de minimum de dispersion et d'atténuation des fibres optiques de silice. C'est ainsi qu'ont été réalisées des diodes lasers à double hétérojonction, des diodes photodéetectrices à hétérojonction, des transistors bipolaires à hétérojonction, des cellules de conversion photovoltaïque à très haut rendement, des commutateurs électrooptiques.

Au plan fondamental, les propriétés des hétérojonctions demandent encore à être approfondies, notamment en ce

qui concerne l'influence de la gradualité de la transition entre les deux matériaux et l'influence des défauts d'interface. Par ailleurs, les propriétés physiques des alliages des composés III-V n'ont pas été jusqu'à ce jour analysées de façon détaillée. Il s'agit en particulier de déterminer l'influence sur celles-ci de l'effet d'alliage. En effet, aux composés binaires, GaAs ou InP par exemple, est associé un arrangement régulier dans le réseau cristallin des atomes de Ga (In) et de As (P). Au contraire pour les alliages pseudobinaires, GaAlAs ou GaInAsP, la répartition des atomes Ga-Al, Ga-In ou As-P est marquée par un certain désordre microscopique. Ce désordre modifie-t-il les propriétés macroscopiques mesurables et est-il capable d'engendrer des défauts qui pourraient en particulier avoir une influence néfaste sur la fiabilité des dispositifs ? L'ensemble des méthodes de caractérisation actuellement disponibles, luminescence, absorption optique, effets Raman et Brillouin, spectroscopie capacitive, rayons X, microscopic électronique, devrait permettre de répondre à ces interrogations.

Enfin trois principales techniques sont utilisées pour élaborer les couches monocrystallines de composés et d'alliage III-V : l'épitaxie en phase liquide, l'épitaxie en phase vapeur à partir de composés organométalliques, l'épitaxie par jets moléculaires. Les progrès associés à ces techniques ont été au cours de ces dernières années rapides et spectaculaires : une meilleure connaissance des mécanismes mêmes de dépôt et surtout d'incorporation des dopants est

toujours un objectif essentiel pour l'amélioration des performances.

### *Les super-réseaux*

Comme il a été indiqué ci-dessus, les techniques d'hétéroépitaxie permettent de réaliser des empilements de composés binaires ou d'alliages III-V. La succession des couches de ces empilements peut évidemment être périodique (en général alternance de deux matériaux comme GaAs-GaAlAs) : dans ce cas se superpose à la périodicité de la maille cristalline primitive une supermaille « artificielle » contenant un nombre entier de mailles élémentaires, d'où l'appellation de « super-réseaux » appliquée à ce type de structure. Ces structures ne présentent cependant des propriétés nouvelles qu'à condition que chacune des supermailles ne contienne qu'un nombre restreint de monocouches, c'est-à-dire présente des épaisseurs comprises entre 10 et 500 Angströms : cette contrainte peut être actuellement satisfait au moyen des techniques d'épitaxie par jets moléculaires et d'épitaxie en phase vapeur à partir des éléments organométalliques.

Un des premiers effets qui a été mis en évidence au moyen de tels super-réseaux est un effet de confinement de porteurs dans des puits quantiques. Celui-ci se traduit par une modification de la structure de bandes du matériau. Il apparaît alors, en fonction de la périodicité et de l'épaisseur des couches, des minibandes ou même des

étais discrets d'énergie pour les électrons et les trous. C'est ainsi, par exemple, qu'ont été réalisées des diodes laser GaAs-GaAlAs à puits quantiques qui présentent un très faible courant de seuil. La modification de la structure de bandes peut être encore plus importante : à partir de deux matériaux semi-conducteurs GaSb et InAs, il a été possible d'obtenir un comportement semi-métal.

Un autre effet qui peut apparaître à l'intérieur des super-réseaux est un effet de proximité, c'est-à-dire d'interaction entre les propriétés des deux matériaux voisins. Cette possibilité a été utilisée en faisant intervenir le dopage dans les super-réseaux GaAs-GaAlAs : si l'on dope fortement le GaAlAs par des atomes fournissant des électrons de conduction, ceux-ci ont tendance à se rassembler dans le GaAs où leur mobilité peut être beaucoup plus élevée, car ce matériau n'est pas lui-même dopé. Des transistors à effet de champ à très hautes performances (TEGFET) ont été ainsi réalisés.

\* Ces trois exemples ne constituent que l'illustration des possibilités offertes par les super-réseaux. Il est probable que de nouveaux types de structures restent à imaginer pour mettre en œuvre les propriétés les plus diverses sur le plan des caractéristiques optiques ou de transport électrique. Les contraintes de réalisation technologique restent l'obstacle à maîtriser pour obtenir une rapide progression industrielle.

Les applications optiques des matériaux III-V

Les lasers semiconducteurs indispensables pour les communications optiques sont faits en alliage III-V. Mais on peut leur trouver bien d'autres applications.

Jean-Pierre NOBLANC

**L**e prodigieux développement de l'électroïque depuis une vingtaine d'années est, pour une très large part, associé à celui des transistors bipolaires ou à effet de champ, constitutifs des circuits intégrés en silicium. En effet, les propriétés de ce matériaux semi-conducteur sont à la base de l'évolution de l'électronique vers la microélectronique qui permet la réalisation de fonctions de plus en plus complexes — on n'est plus très loin de réaliser des circuits contenant un million de transistors — de plus en plus fiables et de moins en moins consommateurs d'énergie.

L'évolution de la microélectronique a été tout d'abord commandée par le développement des calculateurs élec-

tromiques et des circuits complexes nécessités par la conquête spatiale. Puis, la microélectronique a envahi les applications « grand public » avec les calculatrices de poche, l'automobile, l'horlogerie, pour ne citer que des domaines où elle a permis de concevoir de nouveaux objets ou de modifier de fond en comble un domaine technologique. Aujourd'hui, le développement des microprocesseurs ouvre des perspectives immenses.

La course à l'optimisation des circuits intégrés concerne, bien sûr, la quantité de transistors que l'on sait insérer sur une « puce » de silicium, mais aussi la vitesse de réponse de ces circuits et leur consommation, qui dépendent très étroitement de leurs propriétés physiques. Bien plus, de nouvelles applications apparaissent, débordant les propriétés purement électriques mises en jeu dans les transistors. Dans ces applications, le signal à traiter peut être non seulement électrique, mais aussi optique, acoustique, magnétique, etc.

trique comme dans le cas de la microélectronique silicium, mais aussi optique. Ce type d'applications est très lié au développement des communications par fibres optiques : les vidéo-communications dont on attend un développement explosif d'ici à la fin du siècle et qui permettront de transmettre l'image d'une façon interactive comme c'est le cas actuellement pour le son avec le téléphone. L'optique donne de nouvelles possibilités d'enregistrement de l'information. Le vidéodisque en est un exemple démonstratif par ses applications tant dans le domaine professionnel des mémoires que dans celui du grand public, où il est en concurrence potentielle avec le magnétoscope.

Les applications optoélectroniques exigent la maîtrise de nouveaux composants : sources de lumière (diodes électroluminescentes ou lasers) récepteurs de lumière (photodéTECTeurs) modulateurs de lumière dont l'assemblage dans de nouveaux circuits

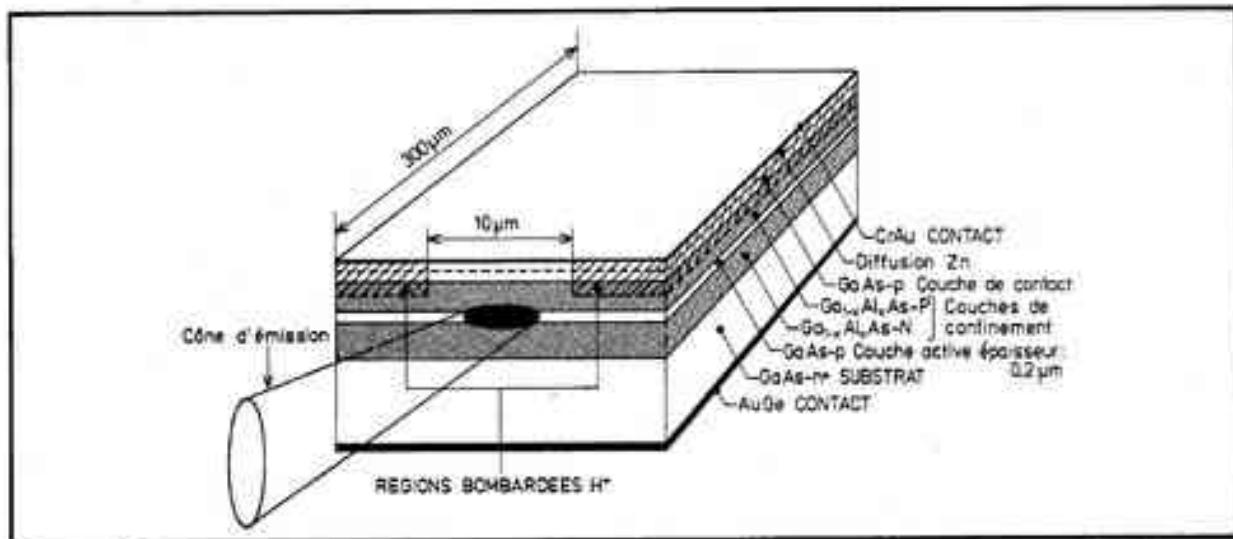
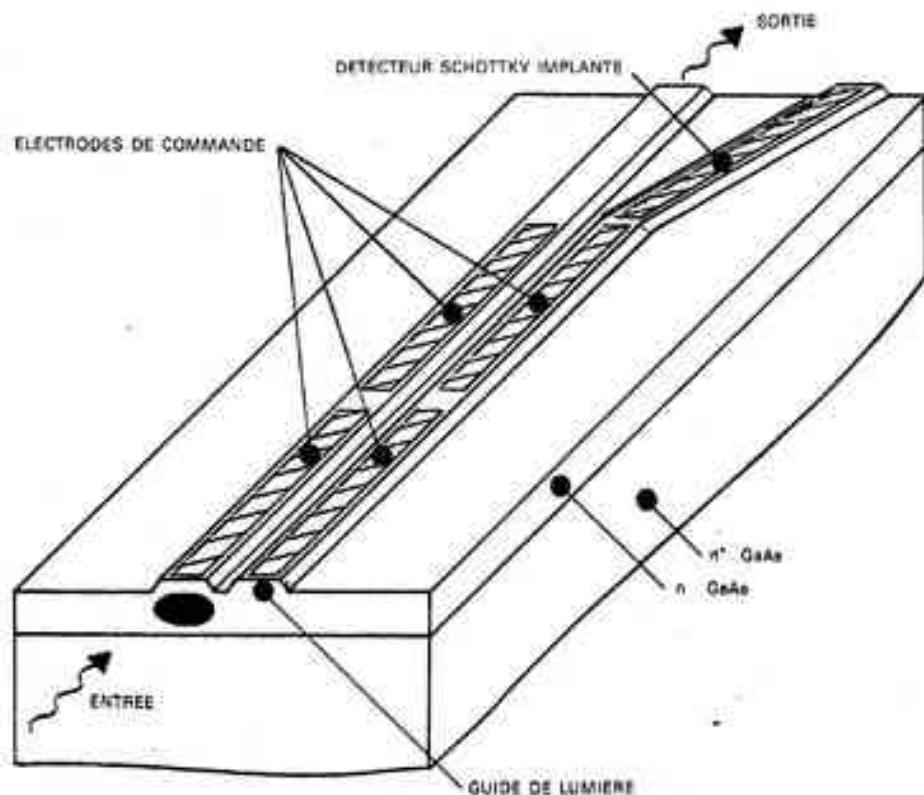
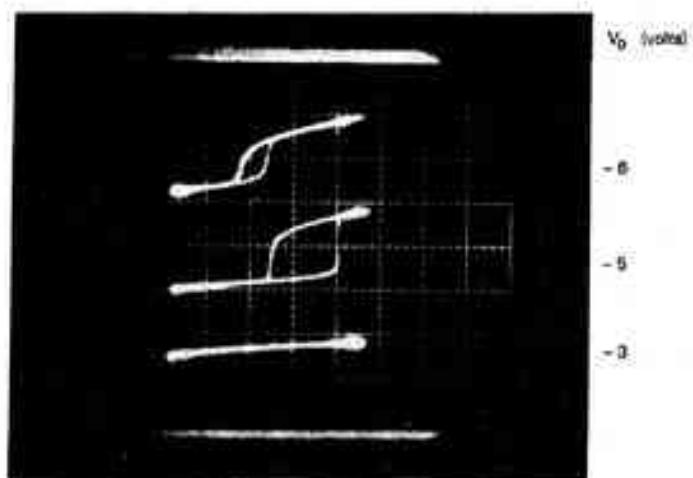


Fig. 1 – Schéma de principe d'un laser à semiconducteur. Dans le cas du laser GaAs-AlGaAs à  $0,85\mu\text{m}$ , la zone active de GaAs est associée à deux zones de confinement de AlGaAs. Le fonctionnement en régime continu implique la réduction de la largeur effective de la zone active. Dans ce cas, une implantation de protons, de part et d'autre d'un ruban de quelques microns, rend les couches semiconductrices isolantes et ne permet le passage de courant que dans le ruban. Du fait de la faible épaisseur de la couche active, le rayonnement émergent subit une diffraction importante dans le plan perpendiculaire à la jonction. Le faisceau lumineux se présente sous la forme d'un cône.



BISTABLE INTEGRÉ



BISTABILITÉ DANS GaAs A  $1.06 \mu\text{m}$  POUR DIFFÉRENTES TENSIONS DE POLARISATION CONTINUE  
[ GAIN CONSTANT DE L'AMPLIFICATEUR  $\approx 12$  ].

Fig. 2 – Schéma de principe d'un bistable intégré GaAs. Le coupleur directif est réalisé dans une couche épitaxiée de GaAs faiblement dopée, la commande de l'effet électro-optique est obtenue en polarisant en inverse les diodes Schottky localisées sur les deux guides de lumière. Le photodétecteur est du type à diode Schottky réalisée sur une région de GaAs implanté.

« micro-optoélectroniques » permet de traiter simultanément le signal électrique et le signal optique.

Les semiconducteurs III-V plus particulièrement ceux de la famille de l'arseniure de gallium (GaAs) ou du phosphore d'indium (InP) ainsi que les alliages dérivés comme AlGaAs ou InGaAsP ouvrent la voie non seulement au traitement de signaux électriques à des vitesses très élevées grâce à leurs propriétés électriques (mobilité électronique) sensiblement supérieures à celle du silicium, mais aussi à des propriétés optiques qui leur permettent d'émettre de la lumière et de la convertir en signal électrique (photodétection) ou encore de faire varier l'indice optique sous l'effet d'un champ électrique (effet électro-optique).

La réalisation d'hétérojonctions AlGaAs-GaAs ou InGaAsP-InP simples ou multiples conduit à des structures dont les propriétés sont très remarquables. De telles hétérojonctions permettent de confiner les porteurs dans des volumes très petits d'où une réduction du courant de fonctionnement ou une augmentation de la vitesse. Par ailleurs, les hétérojonctions, introduisent des discontinuités d'indice optique permettant d'obtenir un confinement optique (mis à profit dans les guides de lumière). Les propriétés des hétérojonctions sont utilisées dans les lasers à GaAs-AlGaAs ou InGaAsP-InP d'une part, mais aussi dans les transistors bipolaires à hétérojonctions (à partir de ces mêmes matériaux) et dans les transistors à effet de champ à modulation de dopage.

Les lasers à semiconducteur sont un exemple typique d'application de l'hétérojonction dans les composés III-V. Les premières mises en évidence de l'effet laser dans les semiconducteurs eurent lieu dès 1962 dans des diodes en GaAs de principe classique, c'est-à-dire, utilisant des homojonctions GaAs. La génération de lumière dans une homojonction est provoquée par le passage du courant dans le sens direct de conduction de la diode. Ces premiers effets laser dans des diodes GaAs à homojonction exigent une excitation très forte (densité de courant de l'ordre de 100 000 A/cm<sup>2</sup>) impliquant un fonctionnement en régime d'impulsions. De plus, le dispositif ne fonctionnait qu'à la température de l'azote liquide.

Concrétisant un concept nouveau dans les semiconducteurs, ces composants présentent un très grand intérêt fondamental mais leurs conditions de fonctionnement limitaient sérieusement

les applications.

### Deux ordres de grandeurs

**D**ix ans plus tard, la substitution à l'homojonction GaAs d'une structure à double hétérojonction selon le principe de la figure 1 dans laquelle une zone active de GaAs de type P de quelques dixièmes de microns d'épaisseur est insérée entre deux zones de AlGaAs (l'une de type N, l'autre de type P) a permis de gagner environ deux ordres de grandeur sur la densité de courant de seuil et, ce n'est pas le moindre pour ses applications, le dispositif fonctionne à température ambiante.

Traduit en terme d'intensité, les courants de seuil des lasers sont de l'ordre de 100 mA. Les efforts actuels tendent à faire évoluer les structures pour les abaisser notablement. Certaines publications récentes font état de valeurs inférieures à 10 mA. Les plus grands progrès sont liés à l'utilisation de structures, dites à puits quantiques, obtenues en empilant des couches de GaAs et AlGaAs de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur (super-réseaux).

Les applications des lasers GaAs-AlGaAs touchent le domaine militaire (lasers fonctionnant en impulsions pour télémétrie), le grand public (avec les audiodesques et les vidéodisques) et les télécommunications par fibres optiques, vecteurs des vidéocommunications. Les premières liaisons par fibres optiques, ont été réussies grâce à l'heureuse coïncidence des longueurs d'onde d'un des minima d'atténuation de la lumière par des fibres optiques (0,85 μm) et de l'émission du laser GaAs-AlGaAs à 0,87 μm. La première liaison par fibres entre les centraux parisiens de Tuilerie et Philippe Auguste, soit 7 km sans répétiteur intermédiaire, fonctionne ainsi sur une longueur d'onde de 0,85 μm en utilisant les lasers GaAs-AlGaAs.

Le minimum d'atténuation du verre à 0,85 μm n'est toutefois que relatif. Il existe un autre minimum nettement inférieur à 1,55 μm. Si l'atténuation est de l'ordre de deux décibels/km à 0,85 μm, elle atteint 0,2 dB/km à 1,55 μm. D'où l'intérêt de faire fonctionner les liaisons à une telle longueur d'onde. On peut ainsi imaginer espacer les répéteurs d'une centaine de kilomètres dans une liaison par fibres, alors qu'ils ne sont distants que d'un petit nombre de kilomètres dans les liaisons actuelles par câbles de cuivre. Ce progrès est particulièrement intéressant pour les

liaisons à grande distance, (en particulier les liaisons sous-marines) : le nombre des répéteurs pourrait être divisé par vingt ou trente !

La longueur de l'onde de 1,55 μm n'est pourtant pas la seule à considérer. Un des principaux intérêts des fibres optiques est leur large bande passante. Cette dernière est limitée, dans les fibres de silice, par la dispersion chromatique : toutes les fréquences ne se propagent pas exactement à la même vitesse.

Il est donc intéressant de constater que la dispersion s'annule vers la longueur d'onde de 1,3 μm, autorisant à cette longueur d'onde, où l'atténuation est encore très faible (de l'ordre de 0,7 dB/km), des bandes passantes pratiquement illimitées.

### Des sources de lumière à 1,3 et 1,55 microns

**P**our réaliser des sources de lumières aux longueurs d'onde 1,3 μm et 1,55 μm, il est nécessaire de choisir un nouveau matériau III-V : l'alliage In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub>. Un tel laser est constitué d'une zone active de In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As<sub>y</sub>P<sub>1-y</sub> de x = 0,73 ou x = 0,9 ; y = 0,37 ou y = 0,10 à 1,3 μm et 1,55 μm respectivement. Les couches intercalaires de confinement électrique et optique sont constituées par de l'InP.

On assiste, parallèlement au développement des lasers à semiconducteurs, à celui des diodes électroluminescentes (DEL) fonctionnant en régime d'émission spontanée. Les premières DEL ont trouvé des applications en affichage dans le domaine visible : vert et rouge avec des matériaux tels que GaP et GaAsP. Les DEL GaAs à homojonction sont par ailleurs utilisées pour la commande à courte distance, par exemple, d'un téléviseur.

Dans les transmissions sur fibres optiques, les DEL sont compétitives avec les lasers dans les liaisons courtes, communications dans des immeubles, des navires et des avions. Mais la nécessité d'augmenter la puissance émise, tout en permettant des vitesses de modulation assez importantes et des pertes d'insertion limitées, conduisent souvent ces DEL à avoir des structures à hétérojonctions relativement proches de celles des lasers.

Les dispositifs de photodétection ont eux aussi bénéficié du développement des matériaux III-V. Contrairement aux sources de lumière, irréalisables à partir du silicium, on produit d'excellents photodéTECTeurs en silicium sensi-

bles jusqu'aux environs de  $1 \mu\text{m}$  : les liaisons de télécommunications par fibres optiques à  $0,85 \mu\text{m}$  utilisent, à la réception, des photodéTECTeurs en silicium. Mais le silicium est transparent au rayonnement à  $1,3$  et  $1,55 \mu\text{m}$ . D'autres matériaux sont donc nécessaires. L'alliage le plus prometteur est, comme à l'émission, l'InGaAsP. Une autre famille de matériaux III-V (GaSb-GaAlSb) encore au stade de la recherche, présente à ces longueurs d'onde un certain intérêt.

Une autre classe de dispositifs est précieuse pour le traitement du signal optique : les coupleurs directifs électro-optiques. Ce sont de très efficaces modulateurs de lumière. Ces composants sont constitués par deux guides de lumière identiques et rigoureusement parallèles, très proches l'un de l'autre ( $\approx 2$  ou  $3 \mu\text{m}$ ).

Cette configuration permet de moduler l'amplitude de la lumière injectée dans l'un des guides. En commandant un effet électro-optique (variation d'indice commandé électriquement) au moyen d'une tension externe appliquée à une jonction P-N ou Schottky, on module l'intensité lumineuse sortant de l'un ou de l'autre guide. On peut en particulier transférer très exactement la lumière d'un guide à l'autre ce qui ouvre la voie à la commutation lumineuse.

Il est possible, de plus, en associant un coupleur directif et un photodéTECTeur d'obtenir un effet de bistabilité optique comme cela a été montré dans le GaAs (fig. 2). Ce type de bistabilité est dit hybride car il nécessite l'associa-

tion de composants : un coupleur directif et un photodéTECTeur. Des effets de bistabilité intrinsèque peuvent être obtenus directement dans les matériaux III-V en jouant sur la non-linéarité optique des matériaux.

Les études sur ces propriétés font actuellement l'objet de recherches compte-tenu des perspectives ouvertes par les effets de bistabilité dans le domaine du traitement du signal purement optique : amplification, remise en forme d'impulsions optiques, logique optique, ...

#### Combiner les propriétés optiques et électroniques

Les circuits intégrés logiques GaAs actuels basés sur le transistor à effet de champ (TEC) dont la grille est commandée par une jonction Schottky, sont loin d'avoir atteint la complexité des circuits en silicium à très haute densité d'intégration (qui, au laboratoire, sont en passe d'atteindre un million de transistors). Les chiffres actuels ne dépassent pas quelques milliers de transistors. Mais les temps de propagation par porte élémentaire ne sont que de quelques dizaines de picoseconds : environ un ordre de grandeur plus rapide qu'avec le silicium, ce qui explique leur intérêt.

ainsi, les matériaux III-V apparaissent-ils comme des matériaux de base de l'optoélectronique. En microélectronique, où la situation est différente du fait de la prédominance du silicium, ils présentent

cependant un grand intérêt dans les domaines d'application où les limitations du silicium pour le traitement de signaux très rapide impliquent d'avoir recours à des matériaux intrinsèquement plus rapides.

Matériaux capables de réaliser des fonctions optiques et électriques, il est évidemment très tentant de considérer des fonctions mixtes faisant appel à la fois aux propriétés électriques et optiques des composés III-V. C'est ainsi que le concept de micro-optoélectronique intégrée a été proposé il y a quelques années. Ce concept se développera avec l'augmentation des besoins en circuits pour les applications dans le domaine du traitement de signal électrique et optique en particulier pour les télécommunications. Dans ces conditions, la réalisation collective de circuits s'imposera du point de vue de la fiabilité et des coûts de production. Il importe, pour préparer ce nouveau défi de l'électronique, d'approfondir les propriétés de base des matériaux, la conception des fonctions ainsi que les technologies spécifiques à l'intégration micro-optoélectronique.

#### BIBLIOGRAPHIE PROPOSÉE PAR LE CDST

Le centre de documentation scientifique et technique du CNRS propose de fournir aux lecteurs intéressés une bibliographie comportant les 100 références les plus récentes signalées dans la base de données PASCAL (voir box de commandes p. 46).

Pour les lecteurs équipés d'un terminal et souhaitant effectuer eux-mêmes une recherche sur ce sujet, le CDST conseille la stratégie suivante :  
145 T / CH ET « COMPOSE III-V OU (ALLUMINIUM OU GALLIUM OU INDIUM) ET PHOSPHORE OU ARSENURE OU ANTIMONIURE OU PHOSPHOARSENILE OU PHOSPHODARSHNIK ANTIMONIURE »

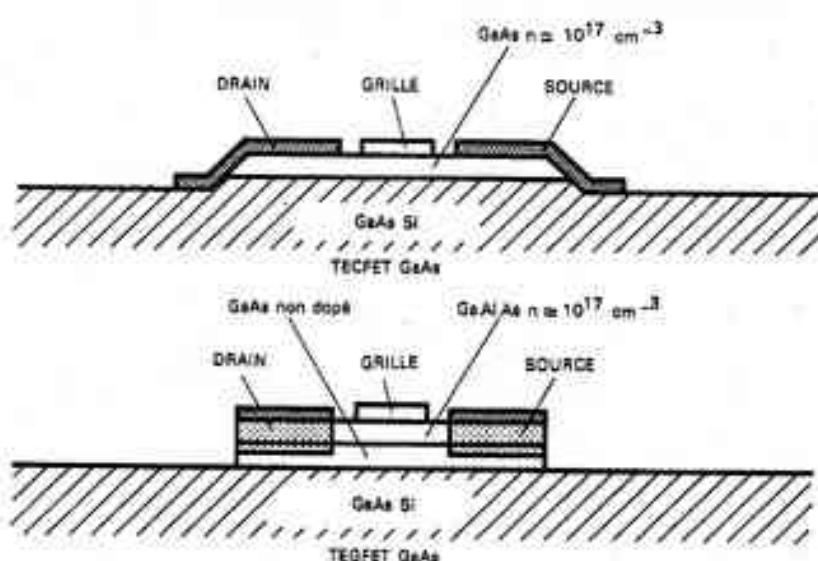


Fig. 3 - Schéma de principe de TEC (Transistor à effet de champ) et du TEGFET GaAs réalisés sur un substrat de GaAs semi-isolant (SI).

## Le silicium polycristallin

Moins cher que le silicium monocristallin, le silicium polycristallin est utilisable pour fabriquer des cellules solaires. Ses propriétés dépendent beaucoup de la taille et de l'orientation des grains, ainsi que des interactions entre impuretés et défauts cristallins.

André ROCHER et Michel RODOT

**O**n entend parfois dire qu'après les âges de la pierre, du bronze et du fer, l'humanité est entrée dans l'âge du silicium. Les circuits intégrés et les microprocesseurs, utilisent des cristaux très purs et très parfaits de silicium : matériau maintenant bien connu, dont la continuité cristalline est assurée sur plusieurs dizaines de centimètres (« monocristaux ») et dont les impuretés sont au niveau de 0,001 à 0,01 ppm (1 ppm = 10<sup>-4</sup>%) sauf pour l'oxygène, le carbone et un dopant volontairement ajouté (bore ou phosphore) : 0,1 à 10 ppm.

Lorsque le cristal est formé de grains d'orientations différentes (polycristal), il est moins bien connu et constitue un sujet d'études très actuel. Des « semi-cristaux » à gros grains (0,1 à 10 mm) sont déjà utilisés en vue de construire des photopiles solaires économiques. Des polycristaux à grains fins (0,1 à 10 µm) servent de résistors et de portes MOS (1) dans les circuits intégrés. Ces matériaux soulèvent des problèmes fondamentaux :

- nature des joints de grain.
- ségrégation des impuretés vers les joints.
- propriétés électroniques des joints.
- effets conjoints des défauts cristallins et des impuretés.

Les « semi-cristaux » pour piles solaires peuvent être produits par diverses techniques de cristallisation progressive de buissons fondus ou de zones fondus, conduisant à des lingots ou à

(1) MOS : structure métal-oxyde-semiconducteur.

(2) CVD : sigle anglais de dépôt chimique en phase vapeur.

des rubans de silicium à gros grain. Il existe plusieurs méthodes, notamment la croissance en phase vapeur (CVD) (2) à partir de silane, pour produire des polycristaux à grains très fins sur un support quelconque, par exemple de silice. Un matériau modèle intéressant pour l'étude du rôle spécifique du joint est constitué par le bicristal dont les caractéristiques macroscopiques peuvent être imposées par les conditions de croissance. Il peut être fabriqué comme un monocristal, par la méthode de Czochralski, à partir d'un germe double.

Les joints séparant deux cristaux adjacents peuvent être définis par deux séries de paramètres : les uns sont associés à la désorientation intergranulaire (différence d'orientation cristalline de deux grains qui sont au contact) et les autres à la nature de l'interface.

### Les réseaux de coïncidence

**L**es différences d'orientation cristalline des grains peuvent être étudiées par diffraction d'électrons, de rayons X et de neutrons. Le plus souvent, les deux orientations ne sont pas quelconques : les réseaux cristallins des grains ont en général un sous-réseau en commun, qui conserve en partie les symétries du cristal. Ce sous-réseau est connu sous le nom de « réseau de sites de coïncidence » car il correspond aux coïncidences entre les réseaux des deux grains en contact. Ce sous-réseau est très utile pour décrire l'interface réel associé au joint ; il permet d'introduire au niveau de l'interface une structure périodique très favorable à la minimisation de l'énergie interfaciale.

A l'intérieur d'un grain de silicium, chaque atome est relié à ses quatre premiers voisins par des liaisons covalentes. Les atomes qui se trouvent à l'interface peuvent ne pas trouver voisins dans les bonnes positions pour satisfaire leurs quatre liaisons. Ces liaisons

□ Michel Rodot, directeur de recherche au CNRS, Laboratoire de physique des solides, 1 place Aristide Briand, 92190 Meudon.

□ André Rocher, chargé de recherche au CNRS, Laboratoire d'optique électronique 29 rue Jeanne Marvig - 31055 Toulouse Cedex -

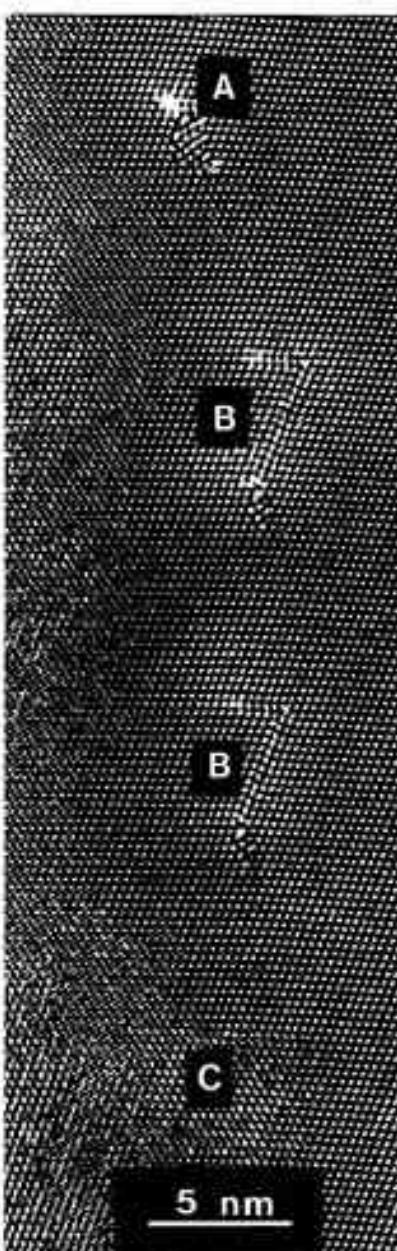


Fig. 1 - La microscopie électronique à haute résolution permet de visualiser les rangées d'atomes, et donc de vérifier les modèles proposés pour les motifs constituant les joints et pour les dislocations. (Cliché DRF/PHS, CEN Grenoble).

non-satisfaites sont dites « pendantes ». Elles ont un rôle fondamental sur les propriétés du matériau.

L'interface, dans le cas général, est construit à l'aide d'une succession aléatoire de plusieurs motifs élémentaires reconstruits qui laissent entre eux des liaisons pendantes. Pour les joints en coïncidence, l'arrangement devient périodique au niveau de l'interface. Il est tel qu'il minimise de lui-même la densité de liaisons pendantes et dans le même temps l'énergie interfaciale. Les calculs théoriques concernant ce problème sont encore très fragmentaires. Par contre, les observations faites en microscopie électronique en transmis-

sion en mode de haute résolution commencent à vérifier ces hypothèses.

Dans le cas de joints moins parfaits, pour faire coïncider les deux réseaux cristallins d'orientation différente sur un grand nombre de sites, il faut que l'un des grains (sinon deux) se disloque. Il apparaît alors un réseau (qui aussi périodique) de dislocations.

On peut attendre, de la part de ces joints parfaits ou proches de la coïncidence, une activité électrique réduite. Par contre, lorsque le joint n'a plus de périodicité décelable et devient quelconque, son comportement n'est plus prévisible.

Les dislocations ne sont pas les seuls défauts des joints même « parfaits ».

Les joints attirent les impuretés par ségrégation sous l'effet des champs de contrainte associés aux joints. Les ségrégations aux joints ont pu être décelées expérimentalement, ainsi que la présence de précipités (SiC, alumino-silicates). Outre la ségrégation naturelle lors du refroidissement des cristaux, qui dépend de paramètres thermodynamiques mal connus, on peut provoquer une ségrégation accrue ou une diffusion intergranulaire d'impuretés par des recuits en atmosphère contrôlée.

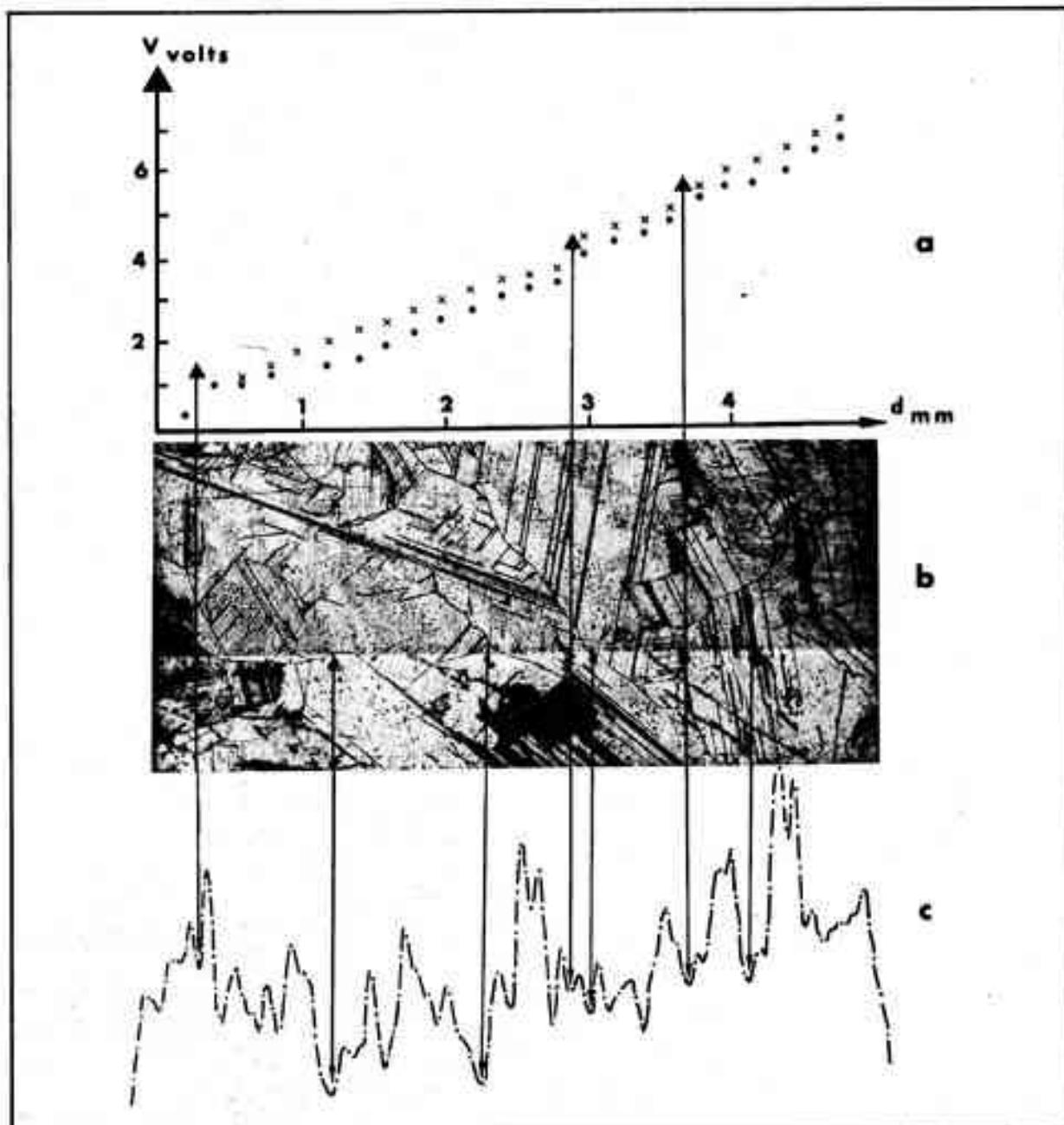


Fig. 2 - La figure 2 a. donne le profil résistif d'un cristal dont l'image au microscope optique est celle de la fig. 2 b. La trace photoélectrique (méthode LBIC) du même cristal est donnée par la fig. 2 c. (Cliché Y. Laval et J.L. Maurice, Ecole de physique et chimie).

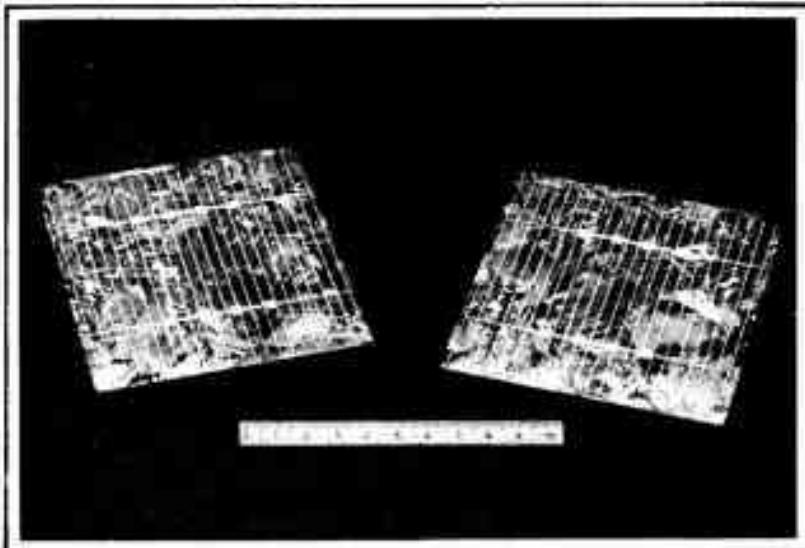


Fig. 3 - Photopiles en Si polycristallin. (Cliché CGE, laboratoire de Marcoussis).

#### Des niveaux d'énergie supplémentaires

Les défauts d'un joint induisent la présence de niveaux d'énergie supplémentaires et localisés dans la bande interdite du silicium. Les propriétés électriques s'en trouvent modifiées : le joint se comporte comme une barrière d'énergie de hauteur variable. Des mesures de résistance et de capacité du joint, ou encore de capacité transitoire (DLTS) (3), montrent que les pièges à électrons y ont une densité minimale de  $10^9$  à  $10^{11}$  par  $\text{cm}^2$  de surface de joint et une section de capture élevée. On ne sait pas encore si les niveaux énergétiques supplémentaires sont discrets ou continus. Des mesures photoélectriques montrent que certains joints provoquent une recombinaison des électrons injectés qui s'ajoute à la recombinaison en volume par les défauts cristallins : si les maces ne sont que très peu actifs électriquement, les joints riches en dislocations, les sous-joints qui apparaissent entre zones cristallines faiblement désorientées, ainsi que la plupart des joints quelconques sont électriquement très actifs. Les pièges aux joints de grain ont certainement pour origine les défauts et impuretés, sans qu'aucune corrélation précise ne soit encore possible.

Les photopiles solaires ont des débouchés limités au coût actuel de 60 F/Watt ; à 20 F/Watt les débouchés deviennent énormes car les générateurs photovoltaïques de 50 kW sont alors moins chers que les diesels de même puissance.

Cet objectif peut être atteint par le silicium polycristallin impur, quitte à limiter l'effet des impuretés par la formation épitaxique d'une mince couche active plus pure à la surface de ce matériau. Il motive des études fines d'interaction joints de grain-impuretés.

#### La recristallisation

Les couches microcristallines obtenues par croissance en phase vapeur ont une mobilité électronique insuffisante pour la fabrication des circuits intégrés. Mais elles peuvent être améliorées par recristallisation. Que ce soit par laser continu ou pulsé, par des résistors mobiles de graphite ou par des lampes à halogènes, on peut chauffer le silicium pendant des durées variant de  $10^{-4}$  à 100 s et le recristalliser au refroidissement. Le film de Si est initialement inséré entre deux couches de silice ; si la première de ces couches est formée sur un monocristal sous-jacent en réservant certaines fenêtres qui serviront d'amorce de germination, la recristallisation conduit à de véritables monocristaux. Un tel matériau se prête à la construction de bons transistors MOS, et ouvre la voie à des circuits intégrés à trois dimensions puisqu'on peut superposer les couches actives.

La conjonction de nouvelles techniques d'élaboration de matériaux (rubans, bicristaux, couches minces, recristallisation), de puissants instruments d'analyse (microscopie électronique haute résolution, microanalyse Auger ou par pertes d'énergie d'électrons, SIMS, DLTS, LBIC) (4) et de nouveaux objectifs d'applications (photopiles, microélectronique) motive ainsi des recherches actives sur le silicium polycristallin.

(3) DLTS : sigle anglais de la spectroscopie des transitions associées aux niveaux profonds.

(4) SIMS : analyse chimique par spectroscopie de masse appliquée aux lois secondaires LBIC - SBIC : courant induit par un faisceau d'axe de un faisceau électronique.

#### BIBLIOGRAPHIE

- Colloque international sur les semiconducteurs polycristallins (Perpignan 1982), suppl. au J. de Physique, Fasc. 10, C1 (1982), 245 pages.
- Colloque (Béziers 1981) Materials Research Society, vol. 5, « Grain boundaries in semiconductors », ed. H.J. Leamy, G.E. Piltz, C.H. Seeger (Elsevier 1982), 417 pages.

#### BIBLIOGRAPHIE COMPLÉMENTAIRE PROPOSÉE PAR LE CDST

Le centre de documentation scientifique et technique du CNRS propose de fournir aux lecteurs intéressés une bibliographie comportant les 100 références les plus récentes signalées dans la base de données PASCAL (voir, bon de commande p.46).

Pour les lecteurs équipés d'un terminal et souhaitant effectuer eux-mêmes une recherche sur ce sujet, le CDST conseille la stratégie suivante :

**SILICIUM ET (JOINT GRAIN OU POLYCRYSTAL + ET IMPURETÉ OU SOLAIRE OU COUCHE MINCE OU COUCHE EPITAXIE)**

## Le silicium amorphe

Parce qu'elles exigent peu de matière active et sont élaborées d'une manière simple, les photopiles au silicium amorphe suscitent beaucoup d'espoir.

Les industriels japonais visant le marché des applications domestiques sont arrivés à leur production industrielle.

Joseph BAIXERAS, Maurice CLAVERIE, Bernard EQUER

Les propriétés semiconductrices du silicium amorphe hydrogéné, découvertes à l'Université de Dundee en Grande-Bretagne, ont été mises à profit aux Etats-Unis dès 1976 par la Société RCA (MM. Carion et Wronski) qui a réalisé une photopile présentant un rendement de conversion photovoltaïque de 5%. Depuis, cette filière de photopile a fait l'objet d'études particulièrement actives au Japon et aux Etats-Unis, et à un moindre degré en Europe. La technique de dépôt : condensation sur un substrat de verre d'un plasma de silane créé par une excitation à haute fréquence, est passée du laboratoire à la production industrielle. Les rendements n'ont cessé d'augmenter, à la fois par l'amélioration de la qualité du matériau et par le perfectionnement des structures. La structure PIN (positif-isolant-négatif) initiale s'est compliquée par l'introduction d'une couche de carbure de silicium amorphe ou de silicium micro-cristallin. Parallèlement la surface des photopiles augmente. Le rendement atteint maintenant 10% pour de petites surfaces en laboratoire et 5,5 à 7% pour des surfaces de 100 cm<sup>2</sup> en production.

Les industriels japonais ont trouvé très rapidement une application à ces photopiles : le remplacement des piles sèches dans les calculatrices de poche et les jeux électroniques, dont ils ont pratiquement le monopole de la production. Une industrie des photopiles au silicium amorphe hydrogéné s'est donc développée très rapidement au Japon.

□ Joseph Baixeras, directeur adjoint du département « sciences physiques pour l'ingénieur ».

□ Maurice Claverie, directeur du programme interdisciplinaire de recherches sur les sciences pour l'énergie et les matières premières (PIRSEM).

□ Bernard Equer, chargé de mission « conversion photovoltaïque », groupe de direction du PIRSEM.



Technologie silicium et arsenic de gallium. Microsoudure des connexions des circuits. Lissage par fil de diamètre 25 microns du composant aux sorties du boîtier. LAAS, Toulouse. (Photo Ph. Pially - CNRS, octobre 1982, 23).

L'effort en recherche et développement des industriels américains et japonais, ainsi que des organismes nationaux qui les soutiennent (department of energy (DOE) aux Etats-Unis et la new energy development organization (NEDO) au Japon), apparaît considérable, mais les objectifs à long terme restent encore divergents allant de l'utilisation domestique actuelle à la production centralisée d'électricité.

Enfin, la concurrence d'autres filières en couches minces reste faible : seule la filière CdS CdTe apparaît comme un concurrent sérieux à court terme, si toutefois les bons résultats obtenus en laboratoire par Matsushita se confirment à la production.

#### *Les japonais et les américains*

**L**e Japon, avec une production de 4 MWc en 1983 et une demande croissante, est le plus fortement engagé dans la filière silicium amorphe. L'effort de recherche et développement met en jeu une dizaine de grandes entreprises bien couplées à des laboratoires universitaires. Le programme Sunshine consacre 200 MF par an au photovoltaïque dont 40 MF sur l'amorphe, les autres filières couches minces ne couvrant que 4% de l'effort total. La production centralisée est un des objectifs long terme du programme même si les industriels ne semblent pas encore très concernés.

La situation aux Etats-Unis est caractérisée par un moindre engagement industriel et une recherche plus diversifiée, les autres filières continuant à bénéficier de beaucoup d'efforts. Le département de l'énergie (DOE) vise principalement la production centralisée d'électricité, les objectifs à plus court terme étant supposés pris en charge par les industriels.

#### *La situation française*

**O**n peut la résumer très schématiquement en trois points : a) une recherche fondamentale de niveau international ; b) un développement industriel naissant (SOLEMS) ; c) un couplage industrie-recherche, notamment au niveau de l'étude des dispositifs, qui a été trop restreint dans le passé.

Cinq laboratoires, regroupés dans une action coordonnée du CNRS (PIRSEM), constituent l'ossature de la recherche fondamentale – Bellevue (structure du Si-a, Alliages Si-Ge, Multicouches) – Ecole polytechnique (méthodes de dépôt par plasmas) – Grenoble (matériaux amorphes et microcristallins, comparaison des différentes méthodes de dépôts) – Orsay (caractérisations optiques et électriques) – LGEP Orsay (phénomènes de transport).

Une dizaine de petites équipes complètent cet effort, soit dans des laboratoires essentiellement photovoltaïques

(Valbonne et Strasbourg) ou au contraire dans des centres de spécialités très diverses contribuant pour un temps à résoudre les problèmes spécifiques de la filière.

C'est au total un effectif d'une quarantaine de chercheurs. On note l'importance qui est donnée à l'étude des méthodes de dépôt et notamment le fait que trois équipes étudient la pulvérisation cathodique.

Enfin, l'emploi du silicium amorphe pour d'autres dispositifs (affichage, reprographie, commutation) fait l'objet de recherches au CNET, au LETI, à la Thomson CSF et à CGE-LDM mais il y a finalement peu de synergie entre les deux domaines.

Sur le plan industriel, la SOLEMS, petite société d'une vingtaine de personnes, bénéficiant du soutien scientifique du laboratoire de l'Ecole polytechnique, a réalisé des cellules atteignant le décimètre carré, qui sont encore des prototypes mais qui ont permis de démontrer la maîtrise des différentes phases d'élaboration.

L'industrialisation proprement dite ne fait donc que commencer avec, dans une première étape, la réalisation d'une machine de production prototype (250 kWc/an).

## Les nouveaux verres

Les verres courants sont des dérivés de la silice. Mais d'autres composés sont capables de fournir des corps vitreux. Certains fluorures sont dans ce cas.

Leurs applications potentielles sont très étendues.

Jacques LUCAS

Par ses propriétés de filtre de la lumière, de barrière thermique, de résistance à la corrosion, etc..., la place prise par le verre dans notre vie journalière est unique. Sa science et son industrie, l'une des plus vieilles du monde, ont été dominées, jusqu'à ces dernières décennies, par les verres à base de silice  $\text{SiO}_2$ , qui demeure le composé chimique montrant le plus d'aptitude à former ces liquides figés que sont les verres. Qu'il s'agisse des verres extrapurs servant à la fabrication des fibres optiques

pour télécommunications, ou des verres industriels pour la fabrication des bouteilles à jeter, dans tous les cas,  $\text{SiO}_2$ , par son prix et son abondance, reste indétrônable.

Pourquoi donc de nouveaux verres ? De toute évidence pour prendre le relais des verres de silice quand les propriétés intrinsèques de ceux-ci ne répondent plus aux besoins des nouvelles technologies.

Comment obtenir de nouveaux verres ? On peut, par exemple, partir de l'analogie existant entre un liquide et un verre et essayer de transformer cet état mal condensé qu'est le liquide en un état plus condensé, le solide, tout en empêchant qu'au cours de cette transformation, ce dernier n'ait le temps de s'organiser en cristal. Quand le solide montre naturellement une prédisposition à un certain désordre, ce passage liquide - verre est facile : c'est le cas des verres synthétiques à base de soufre S, sélénium Se, tellure Te, arsenic As, etc... Par contre, quand il s'agit d'atomes métalliques comme le cuivre Cu, le nickel Ni, le platine Pt, le fer Fe, etc, qui ont une forte tendance à s'ordonner à l'état solide, le figeage de l'état liquide nécessite des refroidissements très rapides appelés hypertrémperies.

Le développement de la chimie du solide au cours des deux dernières décennies a abouti à la découverte d'un grand nombre de nouvelles combinaisons synthétiques, en particulier dans la famille des fluorures. Ces corps sont très proches des oxydes : l'ion oxygène  $\text{O}^{2-}$  a la même structure électronique et la même taille que son voisin dans le

□ Jacques Lucas, professeur à l'université de Rennes I, Laboratoire de chimie minérale D, 1A 254, Avenue du Général Leclerc - 35042 Rennes Cedex.

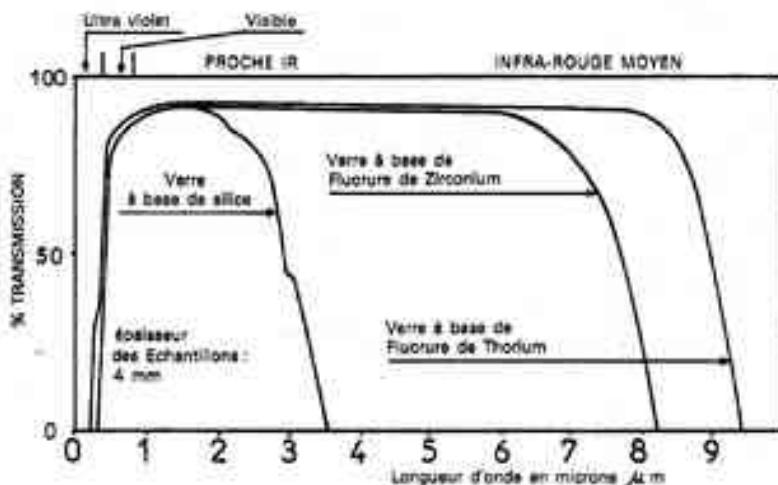


Fig. 1 - Courbe de transmission de lumière de différents verres : verre à base de silice  $\text{SiO}_2$ , verres fluorés à base de  $\text{ZrF}_4$  et à base de  $\text{ThF}_4$ . En ordonnée le pourcentage de transmission d'une lame de verre de 4 mm d'épaisseur. En abscisse la longueur d'onde en micron. Les verres à base de silice comme les verres fluorés sont limités dans le proche ultraviolet vers 0,3 micron. Mais la transparence s'étend beaucoup plus loin dans l'infrarouge pour les verres fluorés. Les verres à base de fluorure de zirconium sont transparents jusqu'à 7-8 microns et les verres à base de fluorure de thorium jusqu'à plus de 8-9 microns.

tableau périodique, l'ion fluor  $F^-$ . Plusieurs de ces nouveaux composés fluorés ont été synthétisés à l'état de verre. On pouvait le prévoir pour certains : les fluoroberylliates ou dérivés de  $BeF_3$ , ont la même structure que  $SiO_2$ . Mais d'autres, contre toute attente et en opposition avec les règles admises ont pu également être vitrifiés. Les verres de fluorozirconates à base de  $ZrF_4$  en constituent l'exemple le plus spectaculaire avec les verres à base de fluorure de thorium, d'aluminium, de terres rares ou de métaux de transition comme le fer.

Le soufre est un autre élément voisin de l'oxygène dans le tableau périodique : plus lourd et de même structure électronique, il peut, s'il est convenablement associé à d'autres métaux, conduire à la formation de sulfures vitreux. Les sulfures synthétiques où la compétition verre-cristal peut aller dans le sens de la formation de verre sont très peu nombreux. Les sulfures de germanium  $GeS_2$  et de gallium  $Ga_2S_3$  sont les sulfures vitrificateurs les plus efficaces, en particulier s'ils sont associés à d'autres sulfures comme les sulfures de terre rare pour  $Ga_2S_3$  et alcalins pour  $GeS$ .

L'œil humain est notre instrument d'optique le plus précieux. Mais il pêche par un manque de sensibilité puisqu'il ne peut détecter les longueurs d'onde supérieures à  $0,8 \mu\text{m}$  ( $1 \mu\text{m} = 1$  millionième de mètre). Il existe tout un domaine spectral qui échappe à notre sensibilité visuelle mais qui est sensible à notre sens tactile puisque les rayons infrarouge (I.R.) sont facilement absorbés par la peau où ils se transforment en chaleur.

### *Les ions fluor*

**L**'ion fluor  $F^-$  a la même masse que l'ion  $O^{2-}$ , mais est deux fois moins chargé. On peut donc prévoir que, dans le composé fluoré, la liaison métal-fluor ( $M-F$ ) sera

schématiquement deux fois moins forte qu'une même liaison métal-oxygène. La vibration propre de cette liaison  $M-F$  sera donc déplacée vers les plus grandes longueur d'onde, surtout si  $M$  est un métal lourd. Cette propriété est effectivement vérifiée.

La figure 1 donne les courbes de transmission comparées d'un verre de silice classique, d'un verre à base de  $ZrF_4$  et d'un verre à base de  $ThF_4-ZnF_2$ . Les verres de  $SiO_2$  sont opaques aux I.R. à partir de 2,5-3  $\mu m$ , ceux de  $ZrF_4$  à partir de 7-8  $\mu m$  alors que les verres de  $ThF_4$  absorbent toutes les longueurs d'onde au-delà de 9  $\mu m$ . L'examen de cette figure montre que les verres fluorés possèdent une très large fenêtre optique allant de l'ultra-violet 0,3  $\mu m$  jusqu'à l'I.R. moyen.

Les verres fluorés sont utilisables dans l'infrarouge vers  $4.5 \mu m$  c'est-à-dire un domaine spectral où l'atmosphère est transparente. Ils peuvent donc être utilisés pour l'autoguidage des missiles. Mais c'est probablement dans le domaine des fibres optiques I.R., que ces verres trouveront le plus d'applications. En effet, élaborés à l'état de fibres, ces verres permettent de détecter, puis de canaliser le rayonnement I.R. émis par un objet ou un corps ; on imagine facilement les retombées dans le domaine de l'endoscopie, de la thermographie, de l'imagerie thermique, de la pyrométrie, toutes technologies où il est nécessaire d'analyser et d'asservir un signal I.R.. Inversement, une impulsion de lumière I.R. puissante peut-être injectée dans une

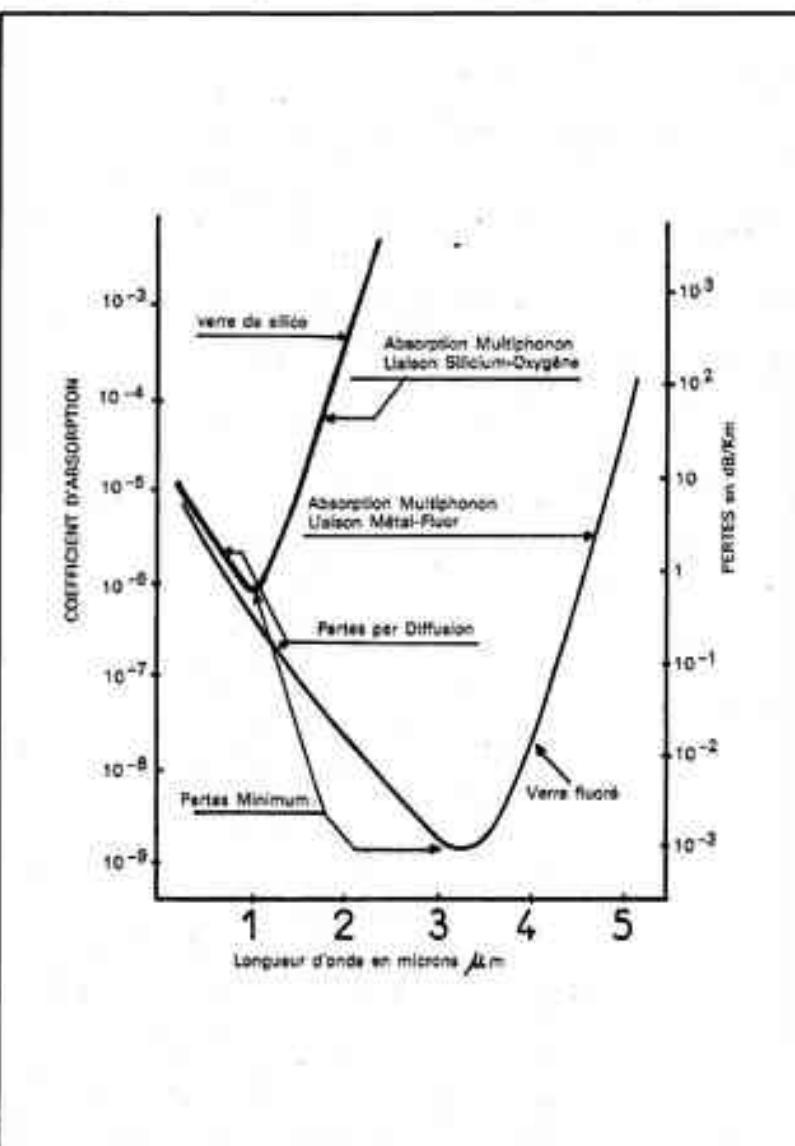


Fig. 2 - Diagramme montrant l'évolution de l'absorption intrinsèque de la lumière et des pertes par absorption en dB/km en fonction de la longueur d'onde pour des verres idéalement purs. 1 - verres de silice ; 2 - verres fluotés. Le minimum est beaucoup plus bas pour les verres fluotés.

telle fibre au moyen d'un laser ; (les lasers chimiques HF, DF, émettent dans la région de transparence des verres fluorés). Il est clair qu'à la sortie de la fibre, cette lumière IR, intense peut-être focalisée sur un organe vivant interne par exemple qui absorbe particulièrement bien les rayonnements IR., augmentant ainsi les performances de la jeune chirurgie laser.

Les chercheurs japonais, travaillant sur le fibrage des verres fluorés, envisagent également d'utiliser de telles fibres pour la réalisation d'imprimantes laser IR, dans lesquelles le faisceau de lumière IR, sortant de la fibre balaye une surface thermosensible.

Il convient de signaler, qu'à côté du considérable effort de recherche technologique réalisé au Japon et aux Etats-Unis sur les fibres en verre fluoré, vient s'ajouter une reprise d'intérêt pour des verres plus classiques à base de soufre et d'arsenic, dont le domaine de transparence est moins bon dans l'ultra-violet et le visible, mais plus étendus dans l'IR.

#### *Une extrême transparence pour les télécommunications à longue distance*

**L**a dernière décennie a vu le début d'une révolution dans le domaine des télécommunications par la mise au point des conducteurs de lumière ultra-transparents constitués presque essentiellement de fibres de verre de silice, et qui permettent le transport d'informations très nombreuses sur des distances de l'ordre du kilomètre sans répéteur.

Les développements des fibres optiques, et en particulier la purification des verres servant à les préparer, ont été tels que l'on a pu atteindre le minimum d'absorption théorique, voisin de 0,2 dB/km. Rappelons qu'une atténuation de 1 décibel/kilomètre = 1 dB/km signifie qu'un signal lumineux injecté dans une fibre perdra vingt pour cent de son intensité environ après un kilomètre de trajet. Pour des télécommunications à longue distance, il est donc nécessaire, avec les fibres industrielles actuelles de réamplifier assez souvent le signal.

Le phénomène intrinsèque d'absorption de lumière dans un verre trouve son origine essentiellement dans deux phénomènes :

– l'absorption multiphonon due aux liaisons chimiques entre les atomes présents dans le verre ;

– la diffusion de la lumière, appelée diffusion Rayleigh, due aux fluctuations

de densité thermique.

La première croît alors que la seconde décroît en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ . La courbe d'évolution du coefficient d'absorption de la lumière en fonction de  $\lambda$  présente alors une forme de V caractéristique. La figure 2 donne les courbes  $a = f(\lambda)$  pour des verres à base de silice et des verres fluorés. L'examen de cette courbe, tracée à partir des valeurs expérimentales, montre que le minimum théorique d'absorption pour les verres fluorés correspond à des atténuations 100 à 1000 fois plus faibles que pour la silice. Des atténuations aussi basses que 10<sup>-3</sup> dB/km dans la région 3 à 4 μm sont donc théoriquement possibles, permettant des transmissions de signaux sur plusieurs centaines de kilomètres sans répéteur. Ces valeurs expliquent et justifient le très gros effort de recherche et de développement effectué aussi bien aux Etats-Unis sous l'impulsion de l'US Navy et l'US Air Force qu'au Japon par Nippon Telegraph Telephon par exemple.

L'extrême transparence des verres fluorés dans le domaine du moyen IR trouve une application importante dans le domaine des lasers de puissance IR. Les intensités lumineuses énormes émises par les lasers sont en effet susceptibles de détruire les matériaux constituant les fenêtres, hublots, pièces d'optique qui sont traversés par le rayonnement si ceux-ci ne sont pas assez transparents.

Les verres fluorés sont exceptionnellement transparents dans le domaine visible. Dans les verres à base de silice, les métaux tels que Fe, Cu, Ni, Co, Cr sont fortement absorbants et leur taux d'impuretés doit être ramené à des niveaux très faibles. Dans les verres fluorés, les ions métalliques entourés par des ions fluor plus électronégatifs voient leur coefficient d'absorption diminué de façon spectaculaire. Des verres à base de ZrF<sub>4</sub> présentant des atténuations de 20 dB/km sont ainsi préparés sans précaution particulière ; dans les mêmes conditions de pureté, un verre de silice présenterait des atténuations de plusieurs milliers de dB/km.

#### *Dans les lasers*

**L**es verres fluorés sont susceptibles de dissoudre les ions des métaux de transition et de terres rares ; ils constituent à ce titre de nouvelles matrices pour la technologie des lasers à verre. Leur très large domaine de transparence optique permet un pompage de l'ion actif et l'obtention de rayonnement de fluorescence dans un très large domaine optique. La faible polarisabilité de la liaison métal-fluor se traduit par des indices de réfraction non linéaire faibles ; ceci signifie que le nuage électronique, sous l'effet des champs électriques importants existant dans les chaînes de lasers de puissance, se déforme peu,

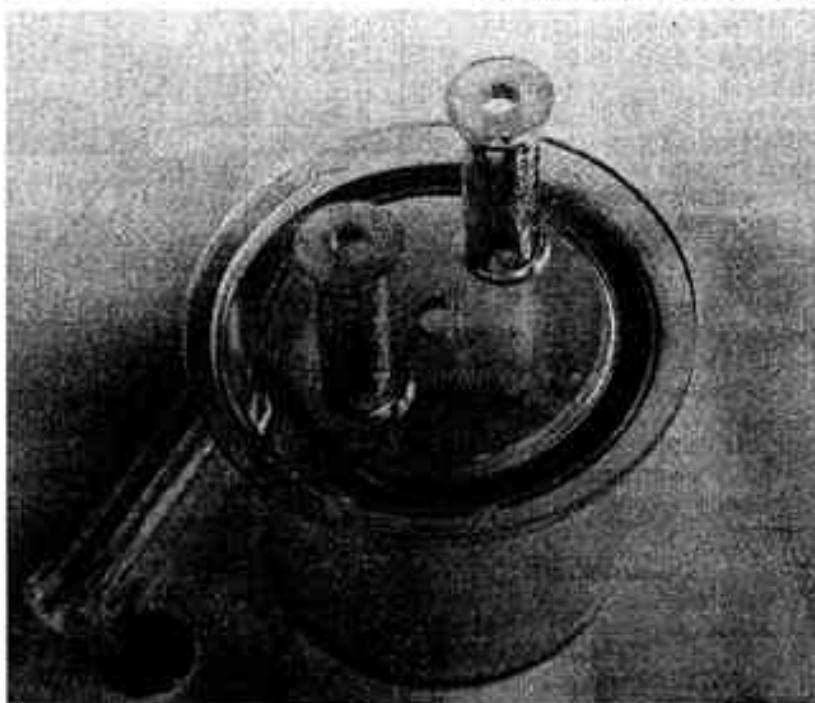


Fig. 3 – Prototypes de pièces en verre fluoré réalisés par la Société Le verre fluoré pour une cellule de préparation de fluor.

évitant ainsi les risques de modification, puis de destruction de la matrice. Les verres fluorés dopés au néodyme Nd<sup>3+</sup>, et en particulier les plus légers à base de BeF<sub>2</sub>, restent en cela les meilleurs candidats pour la réalisation des éléments actifs du programme de fusion thermonucléaire par concentration d'énergie laser.

Des études menées en collaboration avec le Laboratoire d'énergétique électrochimique (LA 265) à Grenoble ont montré que certaines compositions de verres fluorés à base de ZrF<sub>4</sub> avaient une conductivité ionique d'un type nouveau. L'espèce mobile responsable de cette conductivité est ici l'ion fluor F<sup>-</sup> contrairement à ce qui se produit dans les verres silicatés où ce sont les cations alcalins Na<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup> qui se déplacent. Élaborés à l'état de fine membrane, ces matériaux pourraient donc servir d'électrolyte solide dans un nouveau type de batteries utilisant le fluor ou ses dérivés comme combustible.

Dans ce même programme d'étude, on a également pu montrer que les compositions de verre fluoré les plus stables en solution aqueuse présentaient une bonne sensibilité électrochimique aux ions F<sup>-</sup> en solution. Ceci a conduit à la réalisation d'une électrode sensible permettant le dosage rapide des ions F<sup>-</sup>.

#### Résister à la corrosion

Comme les polymères fluorés, teflon, etc., les verres fluorés sont des matériaux saturés en fluor et présentent à ce titre une résistance exceptionnelle à ces gaz très corrosifs que sont le fluor F<sub>2</sub> ou ses dérivés comme l'hexafluorure d'uranium UF<sub>6</sub>, l'acide fluorhydrique HF, etc.

Deux technologies sont en voie de développement :  
- l'une utilisant le collage de pièces de verre ou vitrocéramiques massives dont un exemple est présenté sur la figure 3. Cette pièce, destinée à être placée dans une partie très corrodée d'une cellule de préparation de fluor, a été réalisée pour la société Comurhex par la société Le verres fluoré :

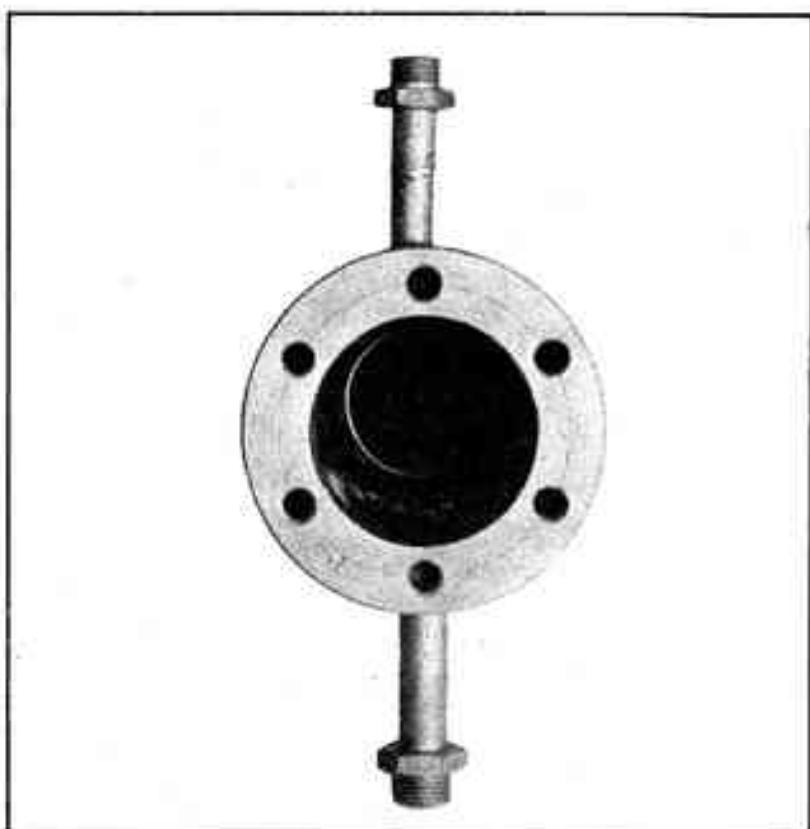


Fig. 4 - Echantillon métallique émaillé par du verre fluoré. Seules les parois internes du réacteur sont recouvertes de verre fluoré.

l'autre technique consiste à émailler une pièce métallique, de préférence en aluminium. La compatibilité verre fluoré - aluminium métal est remarquable tant du point de vue des coefficients de dilatation que de la qualité de l'interface assurant le collage verre-métal. La figure 4 montre quelques pièces métalliques recouvertes d'un émail de verre fluoré.

La structure des milieux désordonnés comme le verre reste très mystérieuse. Toutefois de très récentes études menées à Rennes par diffraction des rayons X et aux Etats-Unis par le professeur Angell qui utilise des calculs de simulation par ordinateur, ont permis de lever un modeste voile sur la structure des verres à base de ZrF<sub>4</sub>. On sait maintenant que les polyèdres de base sont associés les uns aux autres par des sommets communs pour former la charpente apéridique du verre ; ces

polyèdres sont essentiellement des groupements ZrF<sub>7</sub> ou ZrF<sub>8</sub> dans lesquels le zirconium est entouré, en moyenne, par sept ou huit fluor. Enfin, l'une des curiosités de ces matériaux fluorés est de pouvoir contenir de très fortes quantités d'ions magnétiques ; dans certains cas, ils deviennent même les constituants essentiels. Les physiciens de l'Institut d'électronique fondamentale d'Orsay (LA 22) ont ainsi pu mettre en évidence, à très basse température, des phénomènes d'interactions magnétiques dans des verres fluorés très riches en fer, préparés au Laboratoire de chimie du Mans, ou très riches en manganèse et terres rares préparés à Rennes. Ces interactions, appelées « verre de spin » étaient bien connues dans les milieux métalliques, mais beaucoup moins comprises dans les milieux isolants comme les verres.

## Les alliages hypertremplés

Le refroidissement très rapide des alliages fondus, conserve dans certains cas un état désordonné voisin de celui du liquide et dans d'autres, des phases microcristallines hors d'équilibre. Les solides ainsi obtenus ont des propriétés remarquables.

Christian JANOT

**L**a métallurgie physique et les applications technologiques qui en découlent sont pour une très large part liées à l'obtention de phases « hors d'équilibre ». En métallurgie classique, par exemple, un acier sera d'autant meilleur que l'on aura réussi à éviter l'apparition des composés intermédiaires du diagramme d'équilibre fer-carbone. Le maintien hors d'équilibre d'un alliage est obtenu par des traitements thermiques bien définis : l'alliage solide est, par exemple, porté à une température élevée pendant un temps suffisamment long pour permettre l'homogénéisation par diffusion. Puis il est refroidi brutalement (on dit tremplé) en dessous d'une température où les mouvements atomiques sont extrêmement lents ; on « gèle » ainsi la configuration « haute température » de l'alliage solide.

La « vitesse de refroidissement » est un paramètre déterminant de l'opération de trempe puisque la structure finale de l'alliage tremplé dépend des réarrangements atomiques pendant la trempe.

Les procédés de solidification rapide (ou hypertrempe) consistent à geler la structure même du liquide (alliages amorphes ou verres métalliques) ou à obtenir des phases microcristallines hors d'équilibre. La « vitrification des alliages métalliques », ou gel par refroidissement très rapide d'une structure très proche de celle du liquide, n'est pas une opération facile.

L'absence de liaisons directionnelles dans un métal, où la cohésion est assu-

rée par un gaz d'électrons, est en effet une circonstance peu favorable pour empêcher, lors du refroidissement, la diffusion des atomes vers les sites stables du cristal. Il a fallu attendre 1960 pour qu'apparaisse en laboratoire le premier « verre métallique ». Depuis, les recherches dans ce domaine se sont prodigieusement développées dans tous les pays y compris en France où une quarantaine d'équipes s'attachent à exploiter les caractéristiques structurales uniques des verres métalliques et leurs remarquables propriétés macroscopiques : bonne tenue mécanique, ferromagnétisme doux, résistance à la corrosion, etc... Le développement industriel de ces nouveaux matériaux a déjà dépassé le stade des projets, notamment aux Etats-Unis et au Japon, et (dans une moindre mesure) en République fédérale allemande.

Parallèlement, la solidification rapide d'un assez grand nombre d'alliages

métalliques, qui peuvent très difficilement ou ne pas être obtenus à l'état amorphhe, conduit à des structures microcristallines hors d'équilibre dont les comportements physicochimiques ou mécaniques pourraient bien en faire les matériaux métallurgiques de demain.

### La solidification rapide d'un alliage métallique

**N**ous décrirons ici (voir figure 1) le principe de quatre méthodes typiques des procédés de solidification rapide des alliages métalliques. Deux sont des procédés de pulvérisation en gouttes du métal liquide soit par jets de gaz, soit par centrifugation. Ces processus fournissent des alliages en poudres qu'il faut ensuite agglomérer en matériau massif (on dit fritter ou compacter). La vitrification superficielle par faisceau laser conduit

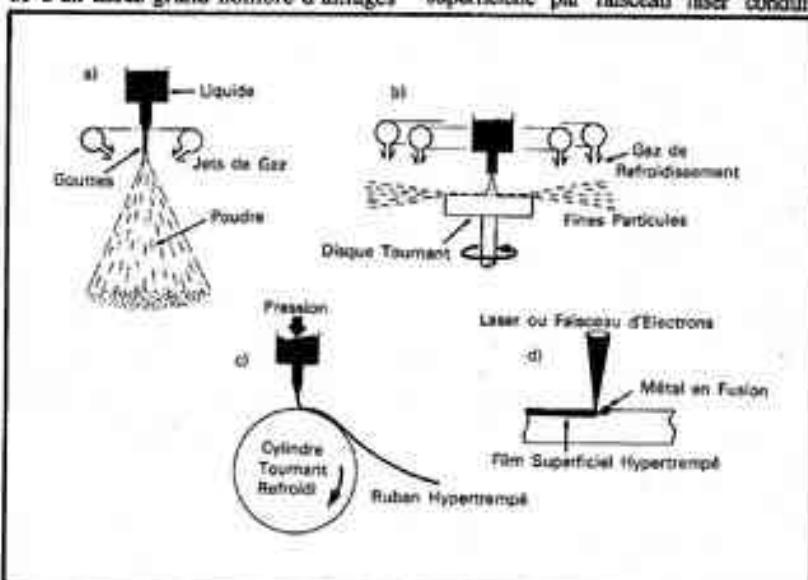


Fig. 1 - Représentations schématiques de quatre procédés de solidification rapide (ou hypertrempe) des alliages liquides. a) Pulvérisation en gouttes du liquide et solidification sous forme de poudre dans un jet de gaz inerte. b) Pulvérisation par centrifugation et refroidissement rapide par jets de gaz. c) Formation de rubans par injection d'un jet de liquide sur un cylindre refroidi en rotation. d) Formation d'un film hypertremplé par fusion superficielle dans un faisceau LASER et auto-trempe par la masse sous-jacente.

□ Christian Janot, professeur à l'Université de Nancy I, a dirigé le Laboratoire de sciences des matériaux (LA 155) jusqu'en juillet 1981. Il est actuellement détaché à l'Institut Laue-Langevin dans le cadre d'un développement des activités métallurgiques autour du réacteur à haut flux ILL, 156 X centre de tri, 38042 Grenoble Cedex.

à un film hypertrempe par fusion superficielle puis trempé par fuite thermique dans la masse sous-jacente du matériau. La quatrième méthode où le métal se refroidit sur un cylindre tournant, peut fournir un ruban amorphe. Les vitesses critiques de refroidissement nécessaire pour obtenir la vitrification sont de l'ordre du million de degrés par seconde.

Le ruban a une épaisseur voisine de 0,05 mm, sa largeur peut atteindre plusieurs centimètres et même une ou deux dizaines de centimètres. La vitesse de production est de l'ordre du kilomètre de ruban par minute.

Les principaux matériaux amorphes ainsi obtenus sont des alliages binaires, ternaires ou plus complexes contenant environ 75-80 % de métaux de transitions (Fe, Co, Ni, Pd, ...) et 20-25 % d'éléments non-métaux (P, C, Si, B, ...). D'une manière générale, il s'agit d'alliages dont la température de solidification est basse comparée à celle des éléments constitutifs (eutectiques profonds ou zone dépressive du liquide dans le diagramme des phases) et pour lesquels la viscosité du liquide est relativement élevée ; la présence d'éléments non-métaux introduit des liaisons dirigées non métalliques à caractère covalent qui gênent la diffusion atomique et rendent donc la trempe moins difficile.

Certains matériaux métalliques exigent pour leur vitrification des vitesses de trempe du liquide impossibles à réaliser. On utilise alors des méthodes de dépôts atomiques à partir de la phase vapeur. Les éléments de l'alliage sont évaporés à partir de « sources » soit par chauffage thermique, soit par bombardement électronique ou ionique ; les vapeurs sont directement condensées sur un support refroidi très au-dessous de la température de vitrification. Tout se passe dans ces techniques comme si les atomes étaient projetés individuellement au hasard sur une surface adhésive où ils restent immobiles dans la position d'impact. On peut encore obtenir des dépôts amorphes simplement par voies chimiques ou électrochimiques. Récemment des alliages amorphes ont pu être obtenus « presque à l'équilibre » thermodynamique par réactions à l'état solide de métaux purs polycristallins.

#### Une microstructure variable

On peut décrire qualitativement la solidification d'un alliage métallique en supposant que, à partir d'un germe solide, le front de

solidification (ou surface de séparation solide-liquide) se propage dans le liquide homogène avec une vitesse :

$$V_F = \frac{d x}{d t} F.$$

Dans la couche de liquide immédiatement en contact avec le front de solidification, la température varie rapidement entre celle du solide et celle du liquide plus éloigné : il y a dans cette couche un gradient de température :

$$g(T) = \frac{d T}{d x}.$$

La vitesse de refroidissement (ou vitesse de trempe  $v_{\text{trempe}}$ ) est égale au produit  $V_F \cdot g(T)$ .

Solide et liquide, de part et d'autre du front de solidification, ont à l'équilibre des compositions différentes ; dans un alliage binaire, le liquide sera par exemple plus riche en l'élément ayant la plus basse température de fusion et le solide en présence contiendra davantage de l'autre constituant. Ce gradient de composition tend à « déstabiliser » le front de solidification qui cesse d'être plan car le solide doit progresser en ramifications plus ou moins éffilées (interface dite cellulaire ou dendritique) pour aller chercher de plus en plus loin

l'élément de l'alliage dont il s'enrichit aux dépens du liquide.

Deux facteurs peuvent limiter cette « déstabilisation » du plan de croissance de la phase solide : une vitesse de progression  $V_F$  faible ou/et un fort gradient de température  $g(T)$ . Dans le premier cas, le solide se développe suffisamment lentement pour permettre une constante rehomogénéisation du liquide en avant du front de solidification ; on peut alors avoir une interface plane mais le solide final n'est pas homogène en composition. Dans le second cas, la température du liquide très près du solide est déjà trop élevée pour que se développe une « excroissance » solide hors du plan de croissance initial ; l'interface reste donc plane et, comme la solidification est brutale, le solide final est homogène et peut avoir la composition (à la limite la structure figée) du liquide initial.

La figure 2 résume les différents régimes de solidification qui peuvent être ainsi envisagés et les morphologies correspondantes. Le diagramme de la figure 3 indique de façon simplifiée les types d'alliages qui peuvent être envi-

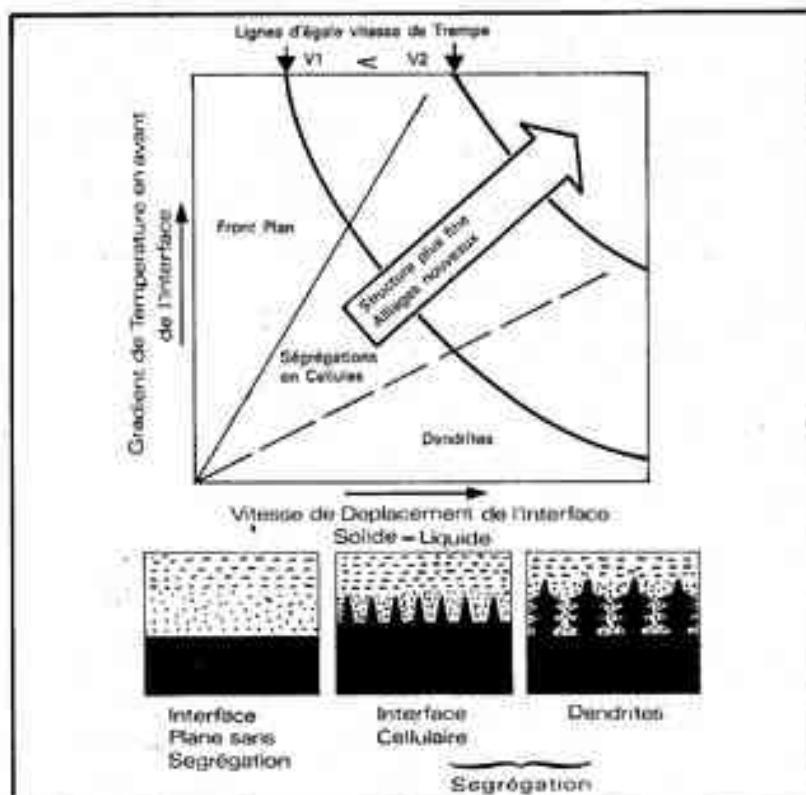


Fig. 2 - La morphologie de l'alliage dépend de la vitesse de déplacement du front de solidification et du gradient de température dans le liquide en avant de ce front de solidification. Selon le gradient de température de l'interface et la vitesse de déplacement de l'interface le solide croît selon un front plan (figure de gauche en bas) selon une interface cellulaire (figure en bas et au milieu) ou en formant des dendrites (figure en bas à droite). Les lignes d'égal vitesse de trempe sont des hyperboles. Deux ont été tracées pour des vitesses  $V_1$  et  $V_2$ .

sages en fonction de la vitesse de refroidissement réalisée.

Le cas ultime des très grandes vitesses de trempe ( $v_{trempe} \approx 10^6 \text{ K/s}$  dans les alliages métalliques) conduit à l'état amorphe. Historiquement, les premiers matériaux amorphes obtenus sont certainement les verres, et en particulier le verre courant d'oxyde  $\text{SiO}_2$  (ou silice vitreuse), qui résultent d'un refroidissement continu du liquide dans l'état sur-fondu.

A une certaine température  $T_g$ , dite température de vitrification, la viscosité augmente rapidement en même temps que plusieurs propriétés physiques subissent une discontinuité : le

matériau devient « solide » sans qu'aucune organisation cristallographique triplement périodique dans l'espace puisse être mise en évidence. Toute une classe de matériaux amorphes peuvent maintenant être obtenus et posséder les caractéristiques d'un verre, (alliages de métaux, métaux-métalloïdes, métaux-terres rares, semiconducteurs, etc.) les situant, par certains aspects, à mi-distance du solide cristallisé et de l'état liquide : dans un amorphe, la position des atomes est distribuée dans l'espace en gros comme dans un liquide mais varie avec le temps comme dans un solide cristallin (c'est-à-dire extrêmement peu).

### *Une homogénéité et une isotropie supérieure à celle d'un cristal*

D'un point de vue structural, le matériau amorphe possède uniquement un ordre à courte distance, que l'on recherche souvent dans le liquide et/ou dans les phases cristallines du même système. Cela signifie que l'environnement immédiat de chaque atome est relativement invariant mais que l'ordre à longue distance triplement périodique dans l'espace n'existe pas. Une conséquence importante est qu'un amorphe remplit l'espace de façon globalement plus homogène et isotrope qu'un cristal. Lorsque le processus de solidification rapide ne conduit pas à l'état amorphe, l'augmentation de la vitesse de refroidissement dans un premier temps « aplani » le front de solidification en diminuant la taille et la distance de séparation des cellules de ségrégation ou des dendrites. A encore plus grande vitesse de trempe, la ségrégation peut être évitée et la solidification se produit en très petits cristaux homogènes en composition. La frontière entre les deux régimes dépend des possibilités de nucléation hétérogènes dans le liquide (parois du creuset, impuretés diverses, hétérogénéités de températures, etc.). La taille des cristallites peut être très stable ainsi qu'il apparaît à la figure 5 où sont comparées les tailles de grains résultant de traitements thermiques d'aciers obtenus conventionnellement d'une part et par solidification rapide d'autre part.

La solidification conventionnelle des alliages métalliques conduit schématiquement à des matériaux plutôt hétérogènes, avec ségrégation d'une phase en cellules ou dendrites de tailles comprise en gros entre 100 et 1 000  $\mu$ m. Aux interfaces de ces ségrégations avec le reste de l'alliage se développent des contraintes dues aux différences de natures cristallographiques et physico-chimiques des deux phases en présence. Cela entraîne une certaine fragilité mécanique, une mauvaise tenue aux efforts cycliques (fatigue) et la présence de zones contenant beaucoup de défauts de structure qui sont des points d'attaque faciles pour les effets de corrosion. En outre, ces hétérogénéités empêchent toute réponse linéaire et isotrope à une excitation extérieure, magnétique par exemple.

La solidification rapide peut produire des matériaux qui possèdent l'homogénéité chimique (alliages microcristallins) et parfois même l'homogénéité

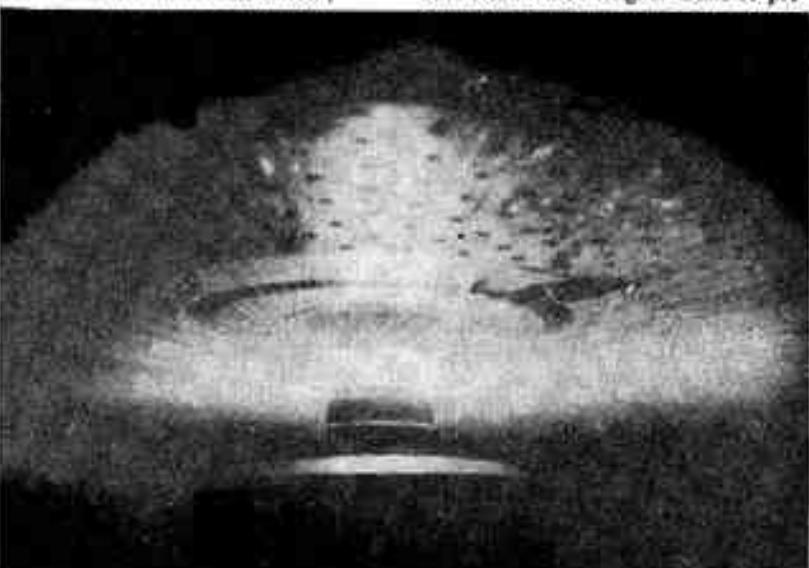
structurale (alliages amorphes) de l'alliage liquide initial.

La conséquence majeure de ces caractéristiques au niveau des propriétés macroscopiques de verres métalliques va être un type de réponse bien particulier aux excitations extérieures : - la continuité du remplissage spatial, l'absence de « défauts structuraux » et de rupture de l'homogénéité ( joints de grains par exemple) va réduire considérablement les phénomènes de retard à la réponse, ou hystérisis, par comparaison aux matériaux cristallisés classiques ; - l'isotropie spatiale, en supprimant les directions d'excitation difficiles et donc en abaissant certaines barrières de potentiel, va amoindrir les phénomènes dissipatifs d'énergie lors des renversements directionnels d'excitation ;

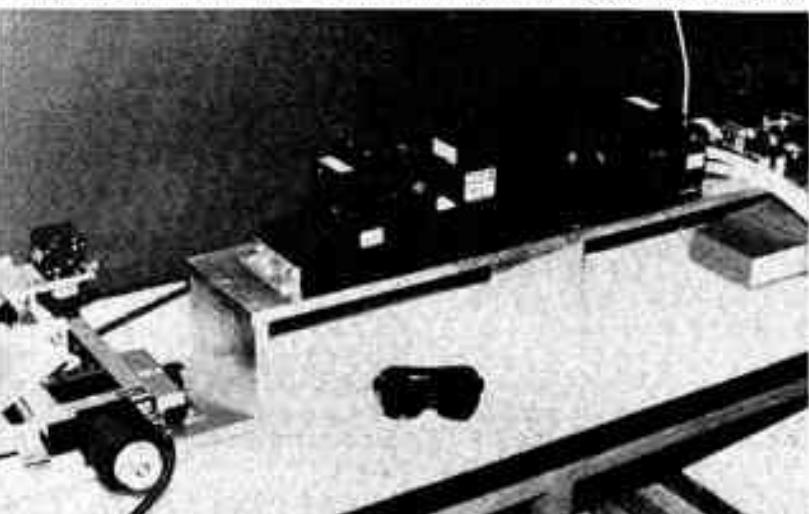
— l'absence d'ordre à grande distance enfin va être un obstacle aux phénomènes de propagation et de transport à grande distance, sauf pour les phénomènes de grande longueur d'onde (acoustique par exemple) qui ignorent la structure atomique et sont plutôt sensibles à la grande homogénéité macroscopique.

### *Des propriétés contradictoires*

Il en résulte que les verres métalliques offrent souvent des combinaisons de propriétés qu'il est difficile ou impossible de rencontrer dans un solide cristallin. Ainsi, par exemple, dans le domaine des propriétés mécaniques, un métal ou un alliage cristallin classique sera ou bien ductile ou bien fragile. Dans le pre-



Obtention de poudres microcristallines hypertrempees par refroidissement rapide de gouttes dans un jet de gaz froid. Ces gouttes résultent d'une pulvérisation du métal liquide par un disque en rotation. (Machine de Pratt et Whitney Aircraft Corporation Etats-Unis).



Installation expérimentale de traitement de surface par LASER. A droite : source LASER (YAG continu). A gauche : table permettant de déplacer l'échantillon devant le faisceau LASER. (fournie par Marcel Caillet, maître de recherche - ERA 368, Grenoble).

mier cas, il s'agira d'un matériau plutôt mou, acceptant une déformation élastique puis plastique importante avant la rupture sous une charge de traction modeste. Dans le second cas, le matériau est dur (cas des aciers trempés), se déforme élastiquement peu sous traction et la rupture se produit pour une charge élevée sans déformation plastique. Un alliage métallique amorphique ( $Fe_{50} B_{20}$ ,  $Fe_{50} Cr_6 Mo_6 B_{28}$ , ...) possède souvent les comportements intéressants des deux aspects avec des coefficients d'élasticité élevés, une charge à la rupture qui est celle des meilleurs aciers spéciaux, une grande dureté et une limite supérieure du domaine élastique bien meilleure que celle des aciers. On peut ajouter que ces matériaux résistent bien à la fissuration, que les rubans hypertremplés ont des comportements mécaniques identiques lorsqu'ils sont sollicités suivant la longueur ou la largeur, que la surface résiste bien aux impacts et la déformation par traction peut être importante (longueur multipliée par dix ou vingt) à des températures voisines du point de dévitrification.

Du point de vue de leurs propriétés magnétiques, les amorphes métalliques sont des systèmes de choix pour le physicien du solide. Il est en effet plus facile d'y étudier les mécanismes d'aimantation que dans les alliages cristallisés car on peut davantage faire varier la composition. Par ailleurs, on peut y mettre en évidence des structures magnétiques particulières (avec des phases ordonnées où les moments échappent largement à la colinéarité des classiques ferromagnétiques ou antiferromagnétiques) et l'existence de diagramme de phases magnétiques avec points multicritiques. Les verres métalliques ferreux sont de plus des matériaux pour lesquels l'aimantation est particulièrement facile, comparable aux meilleurs ferromagnétiques doux  $Fe-Ni$ , mais bien plus intéressants que ces derniers qui n'ont malheureusement pas de caractéristiques mécaniques élevées et perdent facilement leurs propriétés magnétiques intéressantes au moindre écrouissage. Malgré le désordre structural des verres métalliques, l'aimantation à saturation reste élevée : elle peut atteindre 1,7 ou 1,8 Tesla (après recuit sous champ magnétique), ce qui est acceptable en comparaison des habituels 2 Tesla des alliages  $Fe-Si$  3% à grains orientés. La grande mobilité des domaines et l'absence d'anisotropie (faible champ coercitif) ajoutées à une résistivité électrique élevée (de l'ordre de dix fois celles des alliages

cristallins) réduisent considérablement les dissipations d'énergie dans la masse qui résultent d'une excitation magnétique de ces matériaux (gains d'environ 60% sur la dissipation dans l'alliage  $Fe-Si$  3%). Les distorsions de la réponse à une excitation magnétique sont également minimisées, ce qui est fondamental notamment en régime impulsionnel.

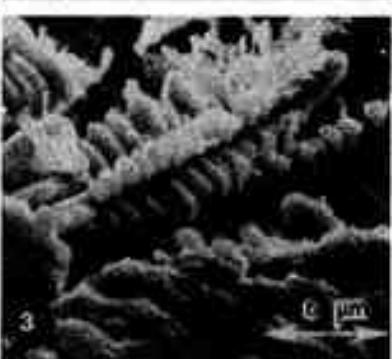
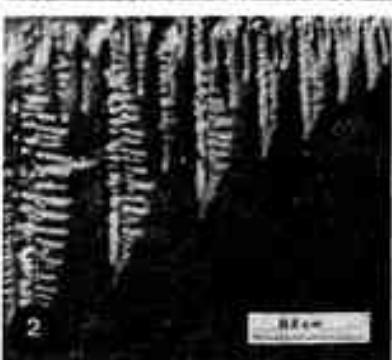
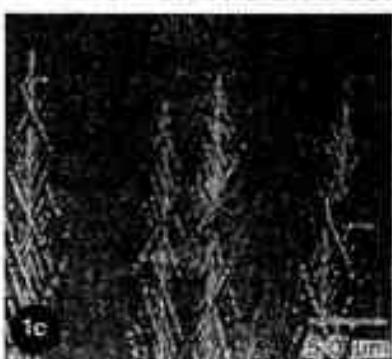
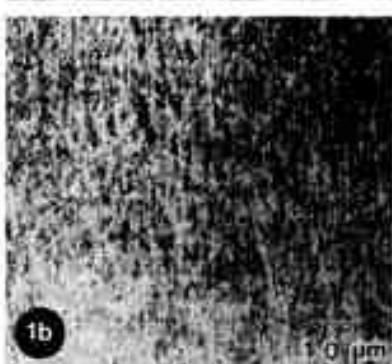
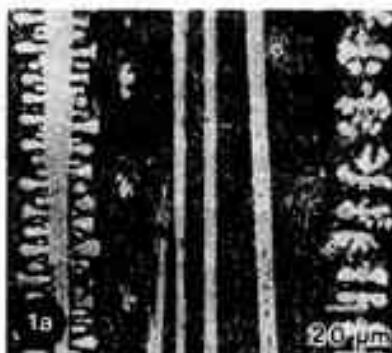
#### Poudres et rubans

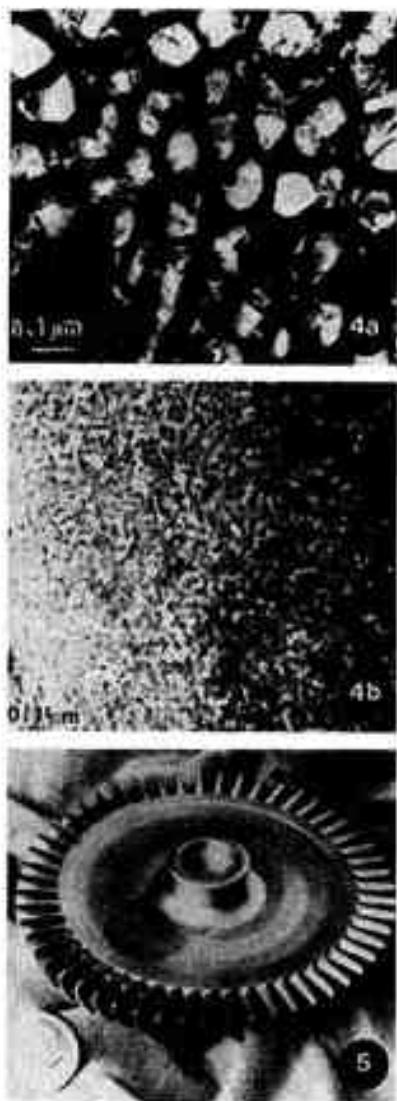
L'ensemble de ces propriétés débouche naturellement sur des utilisations pratiques diverses. Ainsi, les raccordements de pièces en acier inoxydable ou en alliages de nickel dans des turbines à gaz ou en aéronautique se font par brasage à l'aide d'alliage Ni-métalloïde au voisinage d'une composition eutectique de façon à avoir la température de fusion la plus basse possible (par exemple  $Ni_31 P_{19}$  ou  $Ni_{69} Cr_{10} Fe_5 B_{14} Si_4$ ). Dans l'état cristallisé, ces matériaux sont si fragiles qu'il est seulement possible de les obtenir sous forme de poudres uniquement agglomérables à l'aide d'une pâte plastique, un polymère, etc. L'agglomérat doit être très soigneusement calciné lors de la soudure si l'on veut que le joint soit de bonne qualité. Des rubans de verres métalliques préformés peuvent être obtenus avec ces mêmes matériaux de brasage et les inconvénients précédents sont éliminés : le ruban ductile est placé directement entre les deux pièces à associer et fondu sur place pour effectuer la soudure.

Par ailleurs, les propriétés mécaniques assez remarquables des verres métalliques sous forme de rubans obtenus par hypertrempe du liquide en font de bons candidats comme matériaux de renforcement ; plaques ou tubes de polymères renforcés, armature de pneumatiques ou gaines de câbles, bétons, etc. Le renforcement à partir de rubans amorphes du type  $Fe_{50} Cr_6 Mo_6 B_{28}$  par exemple apparaît comme pratiquement biaxial alors que les classiques fibres de carbone perdent 95% de leur efficacité pour des contraintes transversales.

Ces mêmes rubans peuvent être utilisés pour des renforcements par cerclages (récipients haute pression, volant tournant de stockage d'énergie, bandes de transmission mécanique, etc.) ou pour la réalisation de « tissus » de blindage.

Pour ce type d'application, un facteur important est la rapidité de fabrication et le relativement faible coût des rubans qui sont directement obtenus





I - Effet de la vitesse de solidification sur la microstructure d'un alliage Pd-Cu-Si : (a) vitesse de 0,25 mm/s, les dendrites sont visibles en microscopie optique. (b) vitesse de 1,0 mm/s : les dendrites ne sont plus visibles en microscopie optique. (c) lorsque la vitesse croît (du bas vers le haut de la micrographie) les dendrites disparaissent (microscopie électronique à balayage).  
 II - Variation de la longueur des branches latérales d'une dendrite, de la base (à gauche) vers le sommet (à droite).  
 III - Observation en microscope électronique à balayage de dendrites de TiC dans un alliage Ti-Ga-4V injecté en surface par une fusion au LASER.  
 IV - Observation à la même échelle en microscope électronique par transmission d'un alliage Al-8 % Fe-2 % Mn, obtenu soit par solidification conventionnelle (a) soit par solidification rapide, (b) on passe d'une structure biphasée en gros grain à une structure quasi-homogène microcristalline.  
 V - Images de rotor (a) dont les lames ont été obtenues directement par compactage de poudres de superalliages solidifiés rapidement.

par la seule hypertrempe du liquide, sans nécessité d'opérations ultérieures de mise en forme ou de traitements métallurgiques coûteux.

Surtout, peut-être, les verres métalliques ferromagnétiques sont de fait les seuls matériaux qui sont simultanément doués de « douceur » magnétique et de qualités mécaniques élevées. Les applications qui peuvent utilement tirer parti d'une telle combinaison concernent les transmetteurs de puissance (transformateurs, moteurs, etc.), les transmetteurs acoustiques, les lignes à retard variable, les têtes de lecture et d'enregistrements magnétiques, les fiches magnétiques de contrôle et surveillance et les écrans de protection magnétiques.

D'autres types d'utilisations technologiques des verres métalliques sont liés à leur remarquable résistance à la corrosion chimique.

Des verres métalliques du type Fe-Cr-P-C sont de véritables aciers superoxydables. Ils résistent en particulier aux chlorures et aux sulfates bien mieux que les aciers équivalents. On pense que la présence de phosphore facilite la migration rapide du chrome vers la surface et donc la formation d'une couche protectrice empêchant la corrosion de se poursuivre. La bonne tenue en corrosion des verres métalliques, conjointement avec leurs com-

portements mécaniques exceptionnels, devrait déboucher naturellement sur des utilisations en construction navale, pour la fabrication d'instruments transchants en milieu corrosif (usages biomédicaux et chirurgicaux, rasoirs, scie-pel, etc.), de filtres utilisés en chimie ou en métallurgie, ou encore pour l'obtention de revêtements de surface à la fois durs et chimiquement passifs.

Les alliages obtenus par compactage de poudres microcristallines issues d'un procédé de solidification rapide ne conservent en principe que l'homogénéité chimique du liquide. Ils offrent sur les amorphes l'avantage d'une « stabilité » plus grande, aussi bien dans le temps, qu'en fonction des traitements thermiques appliqués. Par rapport aux alliages issus de la solidification conventionnelle ils possèdent de meilleures propriétés mécaniques et/ou une plus grande résistance à la corrosion ainsi qu'une meilleure tenue en température (voir figure 6). Un sous-produit, non négligeable, de ces qualités devrait être une réduction du coût en énergie de la fabrication et de l'exploitation des matériaux métallurgiques, pour essentiellement trois raisons :

- l'hypertrempe de poudre suivie d'un compactage sont des opérations moins coûteuses que les longs traitements thermiques que doivent subir les allia-

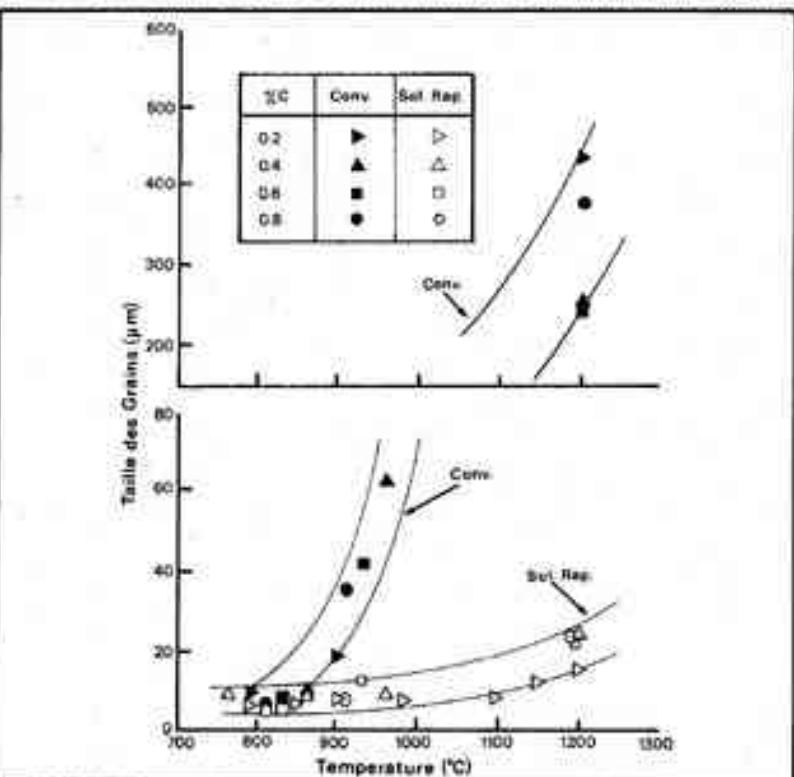


Fig. 5 - Dans un acier austénitique à 9 % de nickel et 4 % de cobalt, la taille des cristaux est beaucoup moins modifiée par un traitement thermique (1 heure à différentes températures) lorsque l'alliage résulte d'un procédé de solidification rapide.

ges classiques :

- la dégradation des objets par corrosion, usure et fatigue étant réduite, les réparations et remplacements interviennent moins fréquemment ;
- des alliages de meilleure tenue permettraient un allégement des véhicules, aéronautiques notamment, et une réduction corrélative de la consommation en carburant.

Les américains, qui savent tout calculer, estiment que les trois « chefs d'accusation » ci-dessus coûtent annuellement aux Etats-Unis quelques deux cents milliards de dollars.

Le tableau 1 permet par exemple de comparer les caractéristiques mécaniques d'alliages à base d'aluminium. On remarque que les rapports charge à la rupture/densité et module élastique/densité sont 30% plus élevés pour les alliages obtenus par solidification rapide. Le remplacement des alliages classiques 7075 et 2024 dans la construction d'un avion de transport (type Airbus ou Boeing) par les matériaux hypertremplés correspondrait à :

- un allégement de l'appareil de l'ordre de 15 à 25%, soit une économie de consommation en carburant estimée à 2500 milliards de francs par durée de vie d'appareil ;
- un accroissement de la durée de vie des pièces mécaniques (fatigue, usure, corrosion).

### Repousser les limites

Plus généralement, le comportement d'un alliage, sous les effets combinés de contraintes mécaniques, de températures plus ou moins élevées, et d'un environnement oxydant ou corrosif, peut être schématisé par une surface dans un diagramme à trois dimensions (contraintes - attaque chimique - température) (fig. 6) ; la surface indique les limites extrêmes d'utilisations combinées du matériau. Pour un alliage classique les points d'intersection de cette surface avec les axes de coordonnées se situent respectivement à un peu moins que le 1/100 du module d'élasticité, environ 2/3 de la température (en K) de fusion (ou moins dans le cas de rupture par fluage) et la valeur de la constante de vitesse  $k$  de la réaction de corrosion la plus rapide. La figure 6 montre qualitativement les avantages des matériaux obtenus par solidification rapide dans le cas des superalliages à base de nickel et dans celui des alliages à base d'aluminium déjà cités.

Les procédés sont de plus très simplifiés. On a pu ainsi obtenir des lames

Tableau 1

Alliages	densité ( $\text{g cm}^{-3}$ )	charge à la rupture (MPa)	module élastique ( $10^4 \text{ MPa}/\%$ )	charge densité (u.a.)	module densité (u.a.)
7075 (Al - Zn classique)	2.8	504	7.2	0.18	1.02
2024 (Al - Cu classique)	2.8	390	7.4	0.14	1.04
Al - Li (hypertremplé)	2.4	552	8	0.23	1.33
Al - Fe - Ni - Mn (hypertremplé)	3	655	10	0.22	1.33

de turbines en superalliages à partir de deux opérations métallurgiques seulement : une solidification rapide de l'alliage liquide pulvérisé par centrifugation suivie d'un compactage à chaud avec mise en forme directe des lames. Les mêmes pièces, en métallurgie classique, demandent :

- la coulée de l'alliage en lingots,
- des traitements thermiques à haute température pendant plusieurs heures,
- la mise en forme par forgeage des lames de turbines,
- de nouveaux traitements thermiques.

La solidification rapide d'alliages peut aussi conduire à la solution de problèmes réputés insolubles en métallurgie classique. Par exemple, dans le domaine des matériaux ferromagnétiques doux (utilisés dans les transformateurs, les moteurs électriques, etc.), l'alliage Fe-Si 3% a des qualités magnétiques inférieures à celles d'un alliage

Fe-Si 12%. Ce dernier n'a pas été retenu car la métallurgie conventionnelle ne peut le fournir autrement que sous la forme d'un matériau très inhomogène (ségrégation de silicium) et très fragile. Un procédé de solidification de rubans rapide supprimerait cet inconvénient et rendrait possible l'obtention de rubans Fe-Si 12% microcristallisés dont les qualités mécaniques et magnétiques semblent très prometteuses.

On peut certainement dire que l'avènement des procédés de solidification rapide révolutionne les conceptions de la métallurgie. Les matériaux ainsi obtenus répondent simultanément aux impératifs techniques et aux exigences économiques de notre temps. Si de nombreuses études restent à faire, le développement de ces procédés à l'échelle industrielle apparaît néanmoins comme inévitables.

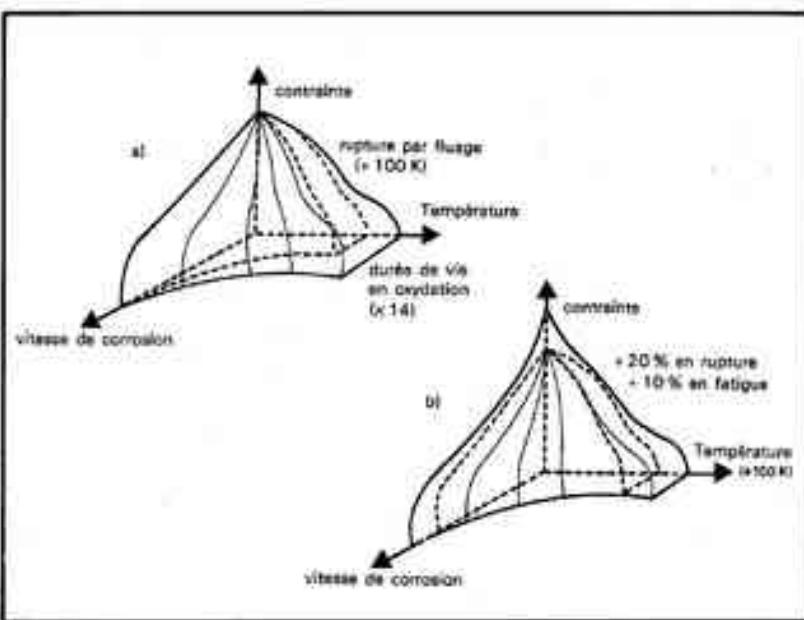


Fig. 6 - Les surfaces limites contrainte mécanique-corrosion-température sont plus vastes pour un alliage solidifié rapidement (trait plein) que pour le même matériau obtenu conventionnellement (trait interrompu). Pour les superalliages à base de nickel (a) l'amélioration porte surtout sur la tenue en température (notamment augmentation d'environ 100 K de la température de rupture par fluage) et la résistance à l'oxydation (multiplication par 14 de la durée de vie). Pour les alliages à base d'aluminium (b) la température limite d'utilisation augmente aussi d'environ 100 K, la charge à la rupture d'environ 20%, et la tenue en fatigue de 10% (typiquement).

## Les biomatériaux

*Les « biomatériaux » sont des substances naturelles ou synthétiques capables d'être tolérées de façon permanente ou transitoire par un corps vivants. Ce sont des matériaux utilisés dans les prothèses implantées (valves et stimulateurs cardiaques mais aussi dans les os, les dents, les articulations...) ou pour construire des appareillages extra-corporels comme les unités de filtration pour la dialyse rénale ou les pancréas artificiels. Un substitut du sang, à base d'émulsion fluoro-carbonée, capable d'assurer pendant quelques heures la fonction de transport d'oxygène est également un biomatériaux, de même que les substituts de ligaments et de sphincters.*

*Pendant très longtemps, ces matériaux ont été choisis empiriquement. Certains métaux précieux sont ainsi retenus depuis longtemps pour leurs qualités de mise en forme et leur bonne acceptation par le milieu vivant (cas des dents et de certaines prothèses osseuses). Plus récemment, sont apparus d'autres types de matériaux comme les céramiques, les polymères, les composites et les biomatériaux ont conquis d'autres champs d'applications comme l'ophtalmologie, la cardiologie, la phrénologie...*

*Une problématique spécifique est alors apparue :*

- analyse du contact du matériau et des tissus vivants,*
- caractéristique morphologique de la prothèse,*
- examen de la tenue mécanique et vieillissement du matériau.*

*La compréhension de la dynamique biochimique à l'interface tissus-biomatériaux est un facteur décisif pour développer un nouveau produit. L'étude du processus inflammatoire, celle de la réponse cellulaire au contact d'une surface amorphe, l'attaque enzymatique à la surface de l'implant... sont des phénomènes mal connus. Ils sont les fondements des études complexes de biocompatibilité.*

**Georges-Michel CHEVALIER**

*Chargé de mission auprès de la direction des sciences physiques pour l'ingénieur.*

## Les polymères hémocompatibles

Les prothèses doivent être fabriquées avec des matériaux qui ne provoquent pas la coagulation du sang. La fixation d'héparine sur un polymère est une solution d'avenir.

Jacqueline JOZEFONVICZ et Marcel JOZEFOWICZ

**L**a réalisation de biomatériaux et plus largement d'organes artificiels compatibles avec le sang humain se pose aujourd'hui à une échelle industrielle. En France, il a été posé dix mille valves cardiaques artificielles en 1978 ; dix mille patients atteints d'insuffisance rénale chronique ont été traités par diverses techniques de dialyse en 1982 ; cinq cent mille litres de plasmas humains ont été récupérés en 1981 par les centres de transfusion sanguine. Il faut enfin envisager l'usage en 1983 de cent trente mille poches de plasmaphérèse de collecte (extraction de plasma par filtration du sang à travers un séparateur).

Les prothèses cardiovasculaires posent un délicat problème d'hémocompatibilité. En effet, si les biomatériaux actuels possèdent des propriétés suffisantes pour les prothèses artificielles et valvulaires, leurs caractéristiques ne sont pas assez bonnes pour que l'on puisse les utiliser pour des prothèses vasculaires de petits diamètres et d'une façon générale, pour l'élaboration de systèmes en contact avec le sang à faible débit.

Le contact entre un matériau et le sang provoque sa coagulation (voir encadré). Cette dernière est formée d'une suite de réactions chimiques très rapides qui, au terme de ce qu'il est convenu d'appeler la cascade de la coagulation, conduit à la formation d'un caillot.

Lorsqu'une prothèse est mise au contact du sang, les matériaux constitutifs de cette prothèse provoquent la formation d'un caillot. Si le débit sanguin est suffisamment rapide, les trom-

bus formés (microagrégats) restent petits et n'adhèrent pas aux surfaces qu'ils rencontrent. Ces micro-caillots sont détruits grâce aux enzymes du système fibrinolytique. Lorsque le débit sanguin est faible, de l'ordre de quelques dizaines de millilitres par minute (c'est le cas par exemple pour les prothèses coronariennes qui vascularisent le muscle cardiaque) la compétition cinétique entre la fibrinolyse (voir encadré) et la coagulation joue en faveur de cette dernière. L'obturation de la prothèse peut survenir.

La libre circulation du sang dans les vaisseaux résulte en effet d'une compétition permanente et paradoxale entre l'activité de coagulation et les mécanismes d'inhibition de la formation du

caillot.

En dehors de la fibrinolyse et des mécanismes de régulation des premières étapes de la coagulation (inhibition de l'activation des plaquettes sous l'action par exemple de la prostacycline) le principal moyen de contrôle de la coagulation dont dispose l'organisme fait intervenir une protéine plasmatique : l'antithrombine III (voir encadré). Cette protéine, relativement abondante dans le plasma (deux cents milligrammes par litre) réagit lentement par des réactions molécule à molécule avec plusieurs enzymes du plasma donnant lieu à des composés inactifs vis-à-vis de la cascade de la coagulation. Jusqu'à une période récente, un seul catalyseur naturel, dont le rôle anticoagu-

### LA COAGULATION DU SANG

Le sang est un tissu constitué de cellules (hématoctyes, plaquettes) en suspension dans une solution saline aqueuse de glycoprotéines et de lipides... appelée plasma.

Le contact du sang avec un matériau amorce une série de réactions enzymatiques en cascade :

- une phase d'activation pendant laquelle, des protéines présentes dans le plasma, viennent adhérer à l'interface. Cette phase conduit à la formation d'enzymes, c'est-à-dire de catalyseurs provenant de l'activation de certaines protéines (exemple : facteur XII activé en facteur XII<sub>a</sub>). L'adhésion d'une protéine spécifique sur la surface du matériau, appelée facteur Willebrand (vW), est l'étape initiale de l'activation des plaquettes (PF). Les plaquettes vont s'agréger entre elles et libérer des substances appelées facteurs plaquettaires (PF). L'une d'entre elles (PF3) catalyse des réactions entre protéines du plasma donnant lieu à la formation de thrombine ou facteur II activé. Cette enzyme, très importante, catalyse à son tour l'activation des plaquettes.

Cette activation en cascade des protéines du plasma se produit aussi à l'issue d'un traumatisme ou d'une coupure (brèche vasculaire). Le mécanisme nécessite l'intervention de facteurs tissulaires et procède par une voie dite « extrinsèque » impliquant l'activation d'une autre protéine du plasma : le facteur VII (fig. A) :

- des réactions enzymatiques en cascade et la formation de la thrombine vont avoir lieu (fig. A) :

- la thrombine, catalyse l'hydrolyse d'une protéine, le fibrinogène, transformée alors en fibrine soluble puis en un réseau tridimensionnel de polymère réticulé insoluble sous l'action du facteur XIII<sub>a</sub>. Ceci est l'essentiel du caillot fibrino-plaquétaire insoluble (fig. A) ;

- l'organisme dispose de moyens de contrôle de la coagulation. L'un d'entre eux consiste à neutraliser la thrombine qui pourrait diffuser à distance et engendrer une thrombose généralisée et la mort. Une protéine du plasma appelée antithrombine III est ainsi capable de former un complexe avec la thrombine et d'inhiber les effets de celle-ci sur la coagulation. Cette réaction, normalement lente est accélérée par un composé naturel dénommé héparine qui joue le rôle de catalyseur chimique. Ce mucopolysaccharide issu des muqueuses intestinales de porc ou de bœuf possède une fonction de catalyseur encore mal élucidée. Un autre mécanisme de destruction des caillots est possible : la fibrinolysie. Une enzyme, la plasmine, intervient dans la transformation de la fibrine insoluble en produits de dégradation solubles (fig. A. (1) (2)).

□ Jacqueline Jozefonvicz est maître de recherche au CNRS - Marcel Jozefowicz est professeur à l'université Paris-Nord. Ils dirigent chacun une équipe du Laboratoire de recherches sur les macromolécules (ERA 607) et du GRECO 48 « Polymères hémocompatibles », Université de Paris XIII avenue Jean-Baptiste Clément - 93430 Villetteuse.

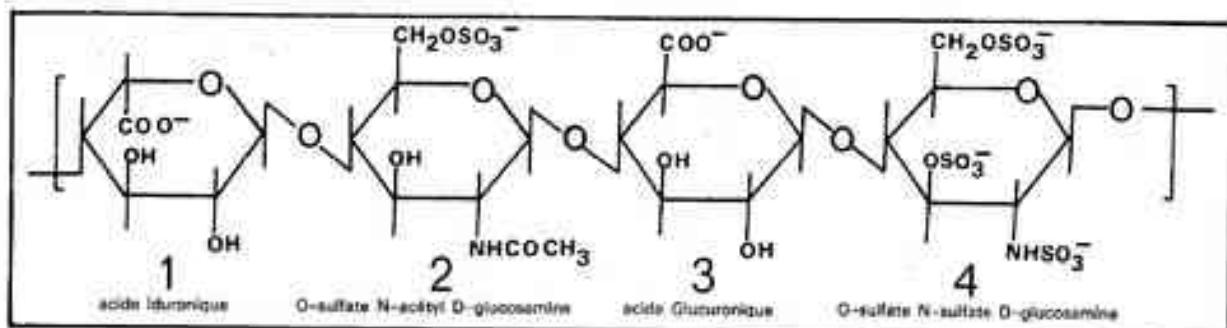


Fig. 1 – Structure de la séquence active de l'héparine, composé anticoagulant, catalyseur de l'inhibition de la thrombine par l'antithrombine III.

lant majeur est d'accélérer la cinétique de neutralisation par l'antithrombine III des activités de différentes enzymes du plasma, était connu : l'héparine (fig. 1). Ce catalyseur est un polysaccharide parfaitement soluble dans le plasma. Plus récemment, des catalyseurs capables de jouer le même rôle (au moins partiellement) ont été synthétisés (3) (4) (5). Ils peuvent agir en solution ou en phase hétérogène et il a été montré que certains d'entre eux agissent comme l'héparine, sur la réaction d'inhibition par l'antithrombine III de la thrombine et du facteur Xa. De tels matériaux, lorsqu'ils sont insolubles dans le plasma, peuvent servir de base à la réalisation de prothèses cardio-

vasculaires. En effet si par leur structure physique ils sont susceptibles d'activer la coagulation du sang, ils sont capables dans le même temps de favoriser l'inhibition de la coagulation, la compétition étant en principe favorable à cette dernière.

L'idée d'utiliser des matériaux conçus pour empêcher la coagulation du sang est déjà ancienne. Dès 1963, Gott (6) puis d'autres chercheurs ont fabriqué des surfaces rendues anticoagulantes par la présence d'héparine liée à la surface par des liaisons ioniques. Mais ces liaisons étaient trop fragiles pour éviter un relargage de l'héparine dans le sang : d'où une perte des propriétés anticoagulantes des matériaux

à plus ou moins long terme.

A partir de 1975, d'autres équipes (américaine, japonaise, britannique, italienne et française (7)) ont repris la méthode et fixé l'héparine à différents polymères également par liaison ionique. De tels matériaux continuent de larguer l'héparine et perdent leurs propriétés anticoagulantes après quelques jours d'usage. Ils sont donc inutilisables pour des prothèses intracorporelles. Mais ils sont très employés dans les appareils de circulation extra-corporelle, les cathéters, ... L'usage de tels matériaux évite de traiter le malade par des anticoagulants, avec tous les risques que cela comporte.

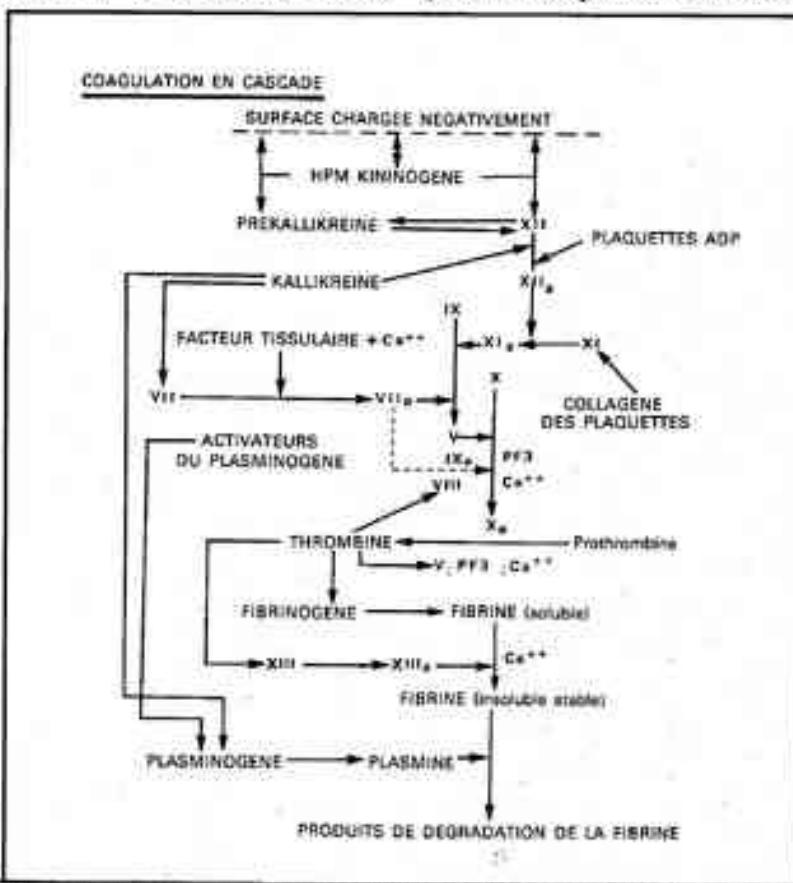


Fig. A – Cascade de la coagulation sanguine d'après J. Fareed et collaborateurs. Perspectives in hemostasis, p. 6 – Pergamon Press, 1981.

#### Des anticoagulants définitifs

Ces difficultés ont conduit d'autres équipes à rechercher de nouvelles méthodes pour rendre anticoagulantes, à long terme, la surface de divers matériaux polymériques (polystyrène, polyéthylène, élastomères, ...). Il s'agit généralement de traitements chimiques irréversibles de la surface de ces polymères. Ainsi, en substituant le polystyrène réticulé par des groupements sulfonate et sulfamide d'acide aminé, on obtient des résines qui catalysent l'inhibition de la thrombine et du facteur Xa par l'antithrombine III. La vitesse de l'action catalytique est du même ordre que celle observée avec l'héparine par R.D. Rosenberg et coll. (8) (vitesse de catalyse proportionnelle à la surface active du polymère, à la concentration de l'antithrombine III et au carré de la concentration de la thrombine). Dans les conditions de la concentration normale d'antithrombine III dans le plasma, les vitesses des réactions catalysées sont assez élevées, pour créer une situation favorable à l'inhibition de la coagulation dans des conditions de circulation sanguine de faible débit.

Ces matériaux sont en cours d'expérimentation. On réalise, en laboratoire

des tubes de petit diamètre interne (2 à 3 mm), et de 40 cm de longueur. Ils sont actuellement testés sur le chien sous forme de prothèses artérielles femorales. L'expérimentation actuellement en cours montre qu'il est possible d'obtenir des prothèses vasculaires qui placées dans des conditions de circulation sanguine de faible débit ne développent pas (au moins chez le chien) la formation rapide de caillot à leur surface (fig. 2). Les études en cours portent sur :

- la mise au point des protocoles chirurgicaux d'utilisation.
- la mise au point de la fabrication des tubes,
- leur traitement de surface,
- leur conditionnement et leur contrôle.

- la mise au point des protocoles chirurgicaux d'utilisation.

Les recherches sur les matériaux hémocompatibles pour la réalisation de prothèses cardio-vasculaires, se sont développées dans diverses directions depuis vingt ans. Les études ont porté sur :

- des matériaux dont les caractéristiques de surface (hydrophilie - charge de surface - tension interfaciale - rugosité) n'affectent pas l'acte initial de la coagulation ;
- des matériaux réalisés à partir d'extraits tissulaires et dotés d'une hémocompatibilité améliorée ;
- des matériaux dont les caractéristiques mécaniques sont voisines de celles

des vaisseaux naturels ;

- des matériaux héparinés relarguant ou non l'héparine et présentant de ce fait, des propriétés anticoagulantes ;
- des matériaux sur lesquels ont été fixés par liaisons covalentes des activateurs de la fibrinolyse (destruction de la fibrine insoluble) tels que l'urokinase, la streptokinase par exemple ;
- des matériaux qui seraient capables de relarguer lentement de la prostacycline, composé capable, nous l'avons déjà dit, d'inhiber l'activation des plaquettes ;
- des matériaux synthétiques dotés de propriétés anticoagulantes analogues à celles de l'héparine.

Certaines de ces voies de recherches ont été abandonnées alors que d'autres, à l'inverse, laissent prévoir, comme nous l'avons indiqué, la réalisation relativement proche de nouvelles prothèses cardiovasculaires très performantes. Il semble donc possible d'entrevoir, dans un avenir proche, la réalisation de prothèses coronariennes. Un tel développement donnerait au chirurgien le moyen de guérir certaines des affections cardiovasculaires qui sont, aujourd'hui, une des causes principales de mortalité.

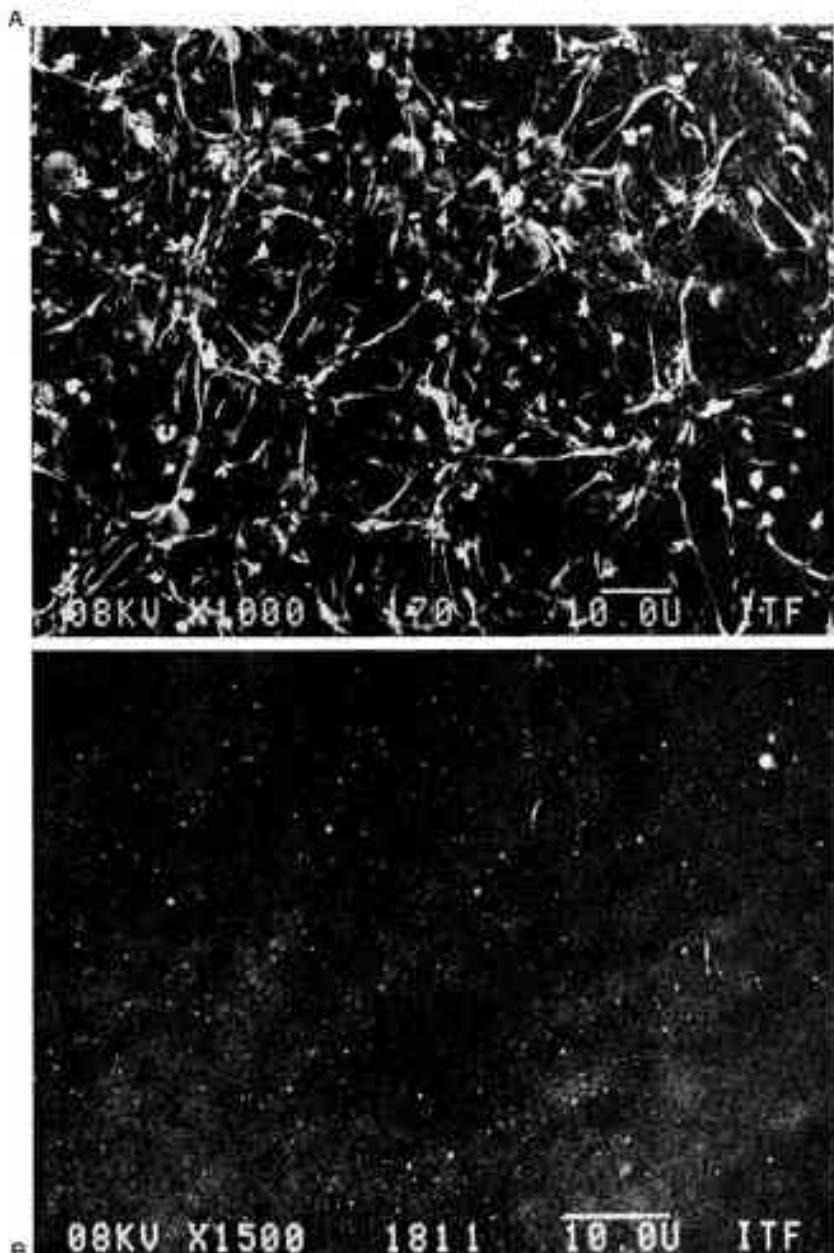


Fig. 2 - Cliché de microscopie électronique de la surface de tubes non traité (A) et traité (B) après expérimentation ex-vivo sur animal.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) Griffin J.H. and Cochrane C.G., *Thrombosis and Hemostasis*, 3 n° 4, 254 (1979).
- (2) Ferred J., Messmair H.L., Fenlon J.W. and Brinkhous H.K.M., *Perspectives in hemostasis* p. 6, Pergamon Press, 1981.
- (3) Fougnon C., Jozefowicz M., Samama M. and Barn L., *Ann. Biomed. Eng.*, vol. 7, 441-450 (1979).
- (4) Jozefowicz M., Jozefowicz J., Fougnon C. and Luharie D., *Chemistry and Biology of Hemins* p. 475, Lundblad and coll. Ed. Elsevier North Holland Inc. (1981).
- (5) Maxine M., Aubert N. and Jozefowicz L., *Biomatériaux*, vol. 3, 221 (1982).
- (6) Gott V.L., Woffin J.J. and Damon R.C., *Science*, 142, 1297 (1963).
- (7) Jozefowicz J. et Jozefowicz M., *La Recherche*, vol. 13 n° 134, 708 (1982).
- (8) Jordan R., Boden D. and Rosenberg R., *J. Biol. Chem.*, 254 n° 8, 2902 (1979).

#### BIBLIOGRAPHIE COMPLÉMENTAIRE PROPOSÉE PAR LE CDST

Le Centre de documentation scientifique et technique du CNRS propose de fournir aux lecteurs intéressés une bibliographie comportant les 100 références les plus récentes signalées dans la base de données PASCAL (voir bas de commande p. 46). Pour les lecteurs équipés d'un terminal et souhaitant effectuer eux-mêmes une recherche sur ce sujet, le CDST conseille la stratigie suivante :  
(POLYMERES / OU THROMBOCYT / ET COAGULATION SANGUINE OU THROMBOCYT / OU ANTICOAGUL / OU HEPARIN, OU (SANG ET TOLERANCE OU COMPATIB +)).

## Les biomatériaux carbonés

Le carbone, sous toutes ses formes, est bien accepté par le corps.  
Pourquoi ne pas fabriquer des prothèses en carbone ?

André MARCHAND

**L**a variété des structures solides de l'élément carbone est connue depuis longtemps. Elle ne se limite pas au couple célèbre diamant-graphite. La famille des carbones que l'on appelait autrefois « amorphes » s'est encore enrichie au cours des deux dernières décennies : carbones vitreux, carbones pyrolytiques, fibres de carbone.

Cette multiplicité de formes s'accompagne d'une grande diversité des propriétés physiques et des réactivités chimiques : certaines variétés sont de bons conducteurs de l'électricité, d'autres des isolants, certains sont des matériaux fragiles, d'autres sont plus résistants que l'acier. Il y a d'excellents combustibles et des carbones très peu oxydables. Mais tous sont remarquablement biocompatibles : pas de toxicité, pas de réactions dangereuses en présence de tissus vivants, pas de coagulation au contact du flux sanguin. Bien au contraire, les structures poreuses en carbone sont « accueillantes » vis-à-vis des cellules vivantes, qui s'y installent et s'y développent sans difficulté.

Cette particularité a conduit un certain nombre de chercheurs et d'industriels à proposer dès les années soixante des prothèses en carbone vitreux, relativement facile à mouler : valves cardiaques, implants dentaires.

Les possibilités offertes par les matériaux composites permettent aujourd'hui d'aller bien plus loin en combinant les propriétés parfois très différentes de plusieurs formes de carbones. Les biomatériaux carbone-carbone actuels font appel aux fibres pour leur résistance à la traction et leur élasticité. Mais la cohésion, la densité, ou la dureté sont obtenues en noyant les fibres

dans une « matrice » en pyrocarbone ou en coke plus ou moins graphité.

On sait ainsi fabriquer des pièces destinées à consolider les fractures (plaques d'ostéosynthèse), remplacer en totalité ou en partie les éléments d'une articulation (prothèse de la hanche), réparer des ligaments au moyen de rubans de carbone, renforcer la paroi abdominale (hernies) ou un cartilage (oreille), ou simplement modifier l'aspect du visage par des implants placés aux bons endroits. Les utilisations du carbone en chirurgie cardio-vasculaire sont particulièrement favorisées par l'hémocompatibilité de ce matériau et la souplesse des composites à base de fibres. Enfin des prothèses dentaires en carbone sont déjà couramment implantées par de nombreux praticiens.

Dans la plupart des pays développés, notamment aux Etats-Unis, au Japon, en Allemagne, en Grande-Bretagne, des laboratoires industriels et universitaires s'intéressent maintenant aux biomatériaux carbonés.

Plusieurs équipes françaises travaillent sur ce sujet : elles appartiennent soit au CNRS et à l'Université (Bordeaux, Orléans, Mulhouse, Nancy, Toulouse, Paris VII), soit à l'INSERM (Paris, Crétel, Bordeaux, Montpellier), soit à des sociétés industrielles, et collaborent avec des équipes chirurgicales (Paris, Lyon, Bordeaux, Libourne, Toulon). Toutes les possibilités et tous les aspects de l'utilisation du carbone dans le domaine biomédical sont ainsi étudiés. Une certaine coordination s'est d'ailleurs mise en place sous l'impulsion de la Délégation générale à la recherche scientifique et technique, grâce à une série d'actions orientées vers la prothèse du genou. La Société européenne de propulsion (SEP) joue dans ce secteur le rôle d'animateur.

Les bio-composites fabriqués en France sont généralement obtenus par dépôt de carbone (résultant de la pyrolyse d'hydrocarbures gazeux vers 1 000 – 1 200°C) sur du tissu ou des

fibres de carbone. Ce procédé, appelé DCPV (dépôt chimique en phase vapeur) permet de densifier à volonté le substrat fibreux en faisant varier les conditions et la durée du dépôt ainsi que les quantités initiales de fibres. On peut ainsi « composer à la carte » un matériau pour obtenir les propriétés mécaniques désirées et déterminer les caractéristiques de la porosité, très importantes pour la « réhabilitation » du carbone par les cellules vivantes. C'est sur une telle réhabilitation que sont fondés les espoirs de pouvoir se passer un jour des colles ou ciments actuellement utilisés pour « souder » les prothèses aux tissus vivants.

Le DCPV permet aussi de donner facilement aux pièces de matériau carboné les formes exactes nécessaires à l'implantation et au fonctionnement *in situ* des prothèses. Il permet enfin de recouvrir éventuellement leur surface de revêtements protecteurs particulièrement résistants à l'usure ou aux agents chimiques (voire biologiques, lorsqu'on craint que des microparticules de carbone soient arrachées à l'implant et se répandent dans l'organisme).

Bien entendu les dernières phases de ces travaux impliquent toujours de nombreux tests *in vivo* où le bon comportement des biomatériaux carbonés est vérifié par des implantations de longue durée sur des animaux. Mais déjà quelques patients humains ont bénéficié avec un total succès de ce travail de pionniers.

### BIBLIOGRAPHIE PROPOSÉE PAR LE CDST

Le centre de documentation scientifique et technique du CNRS propose de fournir aux lecteurs intéressés une bibliographie comportant environ 80 références signalées dans la base de données PASCAL entre 1973 et 1983 (voir bon de commande p. 48). Pour les lecteurs équipés d'un terminal et souhaitant effectuer eux-mêmes une recherche sur ce sujet, le CDST conseille la stratégie suivante : (CARBONE OU PYROCARBON ?) ET (MATERIAU OU BIOMATERIA ?) ET (1970 ? / CH-OU CHIRURGIE OU MÉDECINE OU IMPLANT ?).

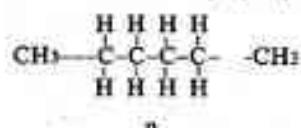
□ André Marchand, professeur à l'université de Bordeaux, dirige une équipe au Centre de recherches de chimie structurale Paul Pascal. Université de Bordeaux I, domaine universitaire, 33405 Talence Cedex.

## L'irrésistible ascension des polymères

Le volume des polymères produit en 1970 dépassait le volume de l'acier fabriqué la même année. Bientôt les polymères compenseront même le handicap de leur faible densité et le poids des polymères synthétisés dépassera le poids d'acier fabriqué.

Henri BENOIT

Ce n'est que vers 1926 que H. Staudinger montre que le produit de certaines réactions qui se présentait sous forme de gomme au fond d'un ballon n'était pas ce que l'on appelait couramment une substance colloïdale, mais de très grandes molécules linéaires. La plus simple d'entre elles est le polyéthylène :



dans lequel le nombre  $n$  d'atomes de carbone dans la chaîne peut atteindre 100.000 et même plus.

Une telle chaîne est flexible car les atomes peuvent tourner autour des angles de valence. Elle se présente donc comme un fil, dont le diamètre est tout petit devant la longueur, et c'est à cette structure en « chaîne » que l'on doit la plupart des propriétés qui ont conduit à des développements industriels spectaculaires.

De nombreuses substances sont susceptibles de former des chaînes et la variété des molécules que l'on peut ainsi former est considérable. Certaines reproduisent les propriétés des caoutchoucs naturels, d'autres conduisent aux matières plastiques de la vie courante, polyéthylène, polypropylène, polychlorure de vinyle, polystyrène, d'autres aux textiles artificiels, aux polymères utilisés dans l'industrie pétrolière pour la récupération assistée du pétrole, dans les composites, les applications biomédicales, etc.

Pour donner une idée du développement de l'industrie des polymères synthétiques, rappelons qu'en volume la production des plastiques a dépassé celle de l'acier en 1970 et que dans

quelques années, ce qui était vrai pour les volumes deviendra vrai pour le poids.

Une erreur très répandue consiste à admettre que les plastiques qui sont pratiquement tous synthétisés à partir du pétrole sont de gros consommateurs d'énergie. En fait, ceci est inexact. Par exemple : il faut 470 tonnes d'équivalent pétrole (t.e.p.) pour faire un million de sacs pour engrains en polyéthylène (matières premières et fabrication), alors qu'il en faut sept cents pour faire les mêmes sacs en papier. De même, cent kilomètres de tube en chlorure de polyvinyle de dix centimètres de diamètre demandent 360 t.e.p., alors qu'en fonte il en faut 1 970.

Une autre économie d'énergie liée au remplacement des métaux par les polymères est évidente dans le domaine des transports. Chaque fois que l'on remplace une pièce de métal par une pièce en polymère de même taille, on gagne du poids. Ainsi, par exemple, si l'on remplace une calandre en métal par une calandre en plastique, on économise du fait de l'allégement de la voiture, soixante kilogrammes d'essence sur la durée de vie du véhicule.

Il est évidemment impossible de donner un aperçu, même incomplet, de tous les problèmes qui se posent dans ce domaine, aussi nous contenterons-nous de citer quelques-uns de ceux qui mobilisent à l'heure actuelle l'activité des chercheurs.

### Les polymères fondus et en solution

Les polymères se présentent comme de longues chaînes souples à l'état fondu et en solution, ce qui entraîne un certain nombre de propriétés universelles ne dépendant pas de la structure chimique de la chaîne. Ces dernières années, la physique théorique a permis de beaucoup mieux comprendre les propriétés générales de ces chaînes, en montrant

que les théories mises au point pour expliquer les phénomènes critiques s'appliquaient aux polymères en faisant ainsi profiter cette branche de la science de tous les apports des lois d'échelle et du groupe de renormalisation.

Si ces considérations permettent de comprendre les propriétés statiques des polymères ou leur mouvement brownien, elles s'appliquent difficilement aux propriétés rhéologiques de ces systèmes. Certaines lois générales sont bien établies, mais il y a encore des efforts à effectuer pour comprendre le comportement viscoélastique des polymères lorsqu'on passe du liquide au polymère à l'état vitreux. Une des nouvelles idées sur lesquelles se bâtiennent à l'heure actuelle les essais d'explication est le phénomène de reptation, c'est-à-dire le fait qu'une chaîne, pour se déplacer, est obligée de se faufiler comme un serpent entre les autres chaînes et ne peut pas avoir des mouvements de grande amplitude dans une direction perpendiculaire à son axe.

### Les polymères cristallisés

On sait que les polymères cristallisent sous forme de lamelles d'une centaine d'Angströms d'épaisseur et peuvent atteindre quelques microns dans les deux autres dimensions. Les chaînes se placent perpendiculairement à la surface des lamelles ; elles sont donc repliées en accordéon, structure qui a été mise en évidence il y a une vingtaine d'années. Si un cristal a des propriétés mécaniques remarquables que l'on peut calculer à partir d'un modèle des forces intermoléculaires, on n'atteint pas et de loin ces propriétés lorsque l'on cristallise un échantillon dans la masse. Le module d'Young et la résistance à la rupture sont dans les meilleurs cas de l'ordre de dix fois plus faibles. Pour obliger les chaînes à s'allonger parallèlement les unes aux autres, on peut pro-

□ Henri Benoit, professeur à l'université Louis Pasteur de Strasbourg, dirige une équipe au Centre de recherches sur les macromolécules, 6 rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex.

céder soit par extrusion, soit par étirage ou même bâtrage d'un film dans deux directions perpendiculaires. Ces procédés permettent d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques.

Une autre méthode consiste à utiliser des polymères dont le squelette est rigide ; ces derniers, en présence d'un solvant, forment des phases « cristal liquide » du type nématische dans lesquelles les molécules sont orientées parallèlement les unes aux autres. En filant une solution de ce type, puis en éliminant le solvant, on arrive à des modules remarquables. L'exemple type de cette classe de polymère sont les polyaramides ou polyamides aromatiques dont un type est connu sous le nom de Kevlar. Leur module par unité de volume est six fois plus élevé que celui de l'acier et leur résistance à la rupture cinquante fois plus.

Ce sont donc des matériaux dont l'usage se répand de plus en plus surtout en tant que matériaux composites : des pales d'hélicoptères, axes de transmission des camions, cannes à pê-

ches aux raquettes de tennis. Toutes ces possibilités font que les études sur les phases « cristal liquide » des polymères se développent considérablement ces dernières années.

On essaie de préparer des polymères thermotropes, c'est-à-dire passant, lorsqu'on élève la température, par des phases « cristal liquide » entre la phase cristallisée et la phase isotrope.

#### Les propriétés électriques

Un autre domaine dans lequel les polymères suscitent un gros intérêt scientifique est celui de leurs propriétés électriques. Les polymères étant des composés organiques sont en général non conducteurs et de ce fait utilisés comme isolants, aussi bien dans les câbles haute tension que dans les câbles téléphoniques. Cependant, on s'est aperçu que certains d'entre eux, comme le polyacétylène de formule :  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$  devenaient semi-conducteurs et même conducteurs

quand ils étaient dopés par des donneurs ou des accepteurs d'électrons. Ce nouveau type de conducteur monodimensionnel est très intéressant aussi bien du point de vue théorique que du point de vue des applications, batteries légères, piles photovoltaïques...

De même, certains polymères tels le fluorure de polyvinylidène possèdent des propriétés piezoelectriques remarquables. L'explication de ce phénomène n'est pas encore sûre et de nombreux travaux se poursuivent dans ce domaine.

On voit donc par ces quelques exemples que les polymères sont encore un domaine en pleine expansion et que de nouveaux produits aux applications très variées devraient pouvoir être mis au point durant les prochaines décennies.

Ces perspectives qui nécessitent une collaboration étroite entre chimistes et physiciens devraient encourager les efforts de recherche entrepris, aussi bien dans les laboratoires universitaires qu'industriels.

La plupart des polymères sont des isolants.  
Mais certains peuvent être conducteurs et même supra-conducteurs.

Jean-Jacques ANDRE

## Les polymères conducteurs

La réalisation de systèmes organiques conducteurs passe par la synthèse de molécules portant des électrons très délocalisés, par exemple des électrons  $\pi$ , et la construction d'édifices dans lesquels ces molécules sont en fortes interactions. Ces interactions seront par exemple des interactions de transfert de charge ou, mieux, des liaisons chimiques. Les premières ont permis de développer toute une classe de matériaux, les « cristaux moléculaires à transfert de charge », dont les propriétés de conduction et de supraconductivité sont maintenant bien établies. Des systèmes utilisant les liaisons covalentes ont été également synthétisés depuis longtemps : ce sont soit des réseaux bidimensionnels de liaisons covalentes comme les plans de graphite soit des chaînes linéaires comme les polymères à liaisons conjuguées.

On devrait s'attendre à ce que des unités (monomères) en aussi forte interaction forment un squelette de carbone de configuration électronique  $sp_2$  dont les distances de carbone soient

toutes égales et que le polymère résultant soit un métal. Mais, à une dimension, un tel système est instable (instabilité de Peierls) et l'on observe une alternance de liaisons longues et courtes induisant une alternance des interactions. Sur le plan énergétique, cette alternance se traduit par l'ouverture d'une bande interdite qui est en général de largeur supérieure à 1,5 eV. Ceci fait de ces polymères des semiconducteurs à très faible conductivité intrinsèque ( $10^{-17} \text{ à } 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) mais à forte mobilité le long de la chaîne. De nombreux polymères ont déjà été proposés : le polyacétylène, le polycyanoacétylène, le polyfluoroacétylène, le poly-para-phénylène, etc.

La forte électroaffinité ou le faible potentiel d'ionisation de ces systèmes d'électrons leur permet d'être facilement « dopés » par des donneurs d'électrons comme les métaux alcalins (Li, Na, ...) ou par des accepteurs d'électrons comme l'iode ou l'ion  $\text{AsF}_6^-$ , ou malheureusement l'oxygène. Par exemple on aura schématiquement :  $(\text{CH})_n + (\text{Na complexe}) \rightleftharpoons (\text{CH})_n^+ + \text{Na}^-$  ou  $\text{e}^- + (\text{CH})_n^+ \rightleftharpoons (\text{CH})_n^- + \text{Na}^+$ .

La conductivité va donc considérablement augmenter et même devenir métallique pour des taux de dopage de quelques pourcents ; la conductivité

peut alors dépasser  $10^{10} \text{ A cm}^{-1}$ . Nous disposons ainsi de composés dont on peut apparemment faire varier les propriétés à volonté.

Les échantillons peuvent être préparés sous forme de films à structure fibrillaire ou de poudre polycristalline. Dans les deux cas, la surface spécifique est très grande ( $60 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le polyacétylène). Ceci est favorable au dopage et aux applications impliquant un échange ionique avec le milieu extérieur comme dans les batteries. Par contre, cette structure est très défavorable aux applications mettant en jeu les propriétés de transport à longue distance comme les jonctions dans les composants électroniques. De plus la réalisation de jonctions utilisant des polymères comme éléments semi-conducteurs se heurte au problème de la présence d'impuretés chimiques (catalyseur résiduel, défauts de type  $sp_3$  comme les pontages chimiques entre chaînes) et surtout du dopage accidentel et partiellement irréversible par l'oxygène. Signalons enfin que des monocrystaux ont pu être synthétisés par polymérisation à l'état solide (cas du polydiacétylène). Mais le dopage pose des problèmes non résolus actuellement.

□ Jean-Jacques André, Centre de recherches sur les macromolécules - 6, rue Bouscaren, 67083 Strasbourg Cedex.

## La céramique : vieille technique, jeune science

Les techniques modernes permettent de comprendre les processus qui conduisent à l'élaboration des céramiques, processus souvent mis au point empiriquement au long des millénaires. L'histoire de la zircone, au cours des dernières décennies, illustre les progrès dans la connaissance des matériaux céramiques.

Anne-Marie ANTHONY

**D**ès l'Antiquité, la technique de la céramique a atteint un haut degré de perfection et la tradition orale, puis écrite a transmis au cours des millénaires un savoir-faire si parfait qu'il a imposé à l'art de la terre cuite certains modes de pensées, certains protocoles d'élaboration et certains domaines d'application. Très tôt, l'Homme sait que l'argile, silicate d'aluminium hydraté, peut retenir entre ses feuillets l'eau et divers composés. Après façonnage, l'argile durcit par simple séchage et la cuisson (fritage), à température élevée, fournit un produit solide par destruction de la structure feuilletée et formation d'une phase amorphe qui sert de liant aux grains. Les progrès de l'art de la terre cuite sont très liés à ceux de l'art du feu : les premières céramiques ont été des terres cuites et des faïences élaborées à des températures moins élevées que les grès ou les porcelaines.

Les céramiques, qui pendant des siècles étaient utilisées dans le rôle passif de contenant ou de support - briques de construction, récipients, revêtements de fours -, sont maintenant très recherchées soit parce qu'elles possèdent des propriétés très spécifiques soit pour leur grande stabilité sous des contraintes sévères : centrale nucléaire, corps humain, métaux en fusion.

La technique actuelle a su aborder scientifiquement la compréhension des phénomènes de « céramisation ». Du point de vue microscopique, le grain et le joint de grains et le pore forment les éléments de base d'une céramique, matériau solide à structure polycristalline. Des procédés nouveaux sont développés. Par exemple il est devenu

possible de préparer des poudres réactives et à homogénéité bien contrôlée : coprecipitation dans des solutions organiques ou inorganiques à pH déterminé, lyophilisation, pyrolyse de composés organiques, dépôt en phase vapeur avec ou sans réaction chimique, projection par plasma. De nouvelles techniques de frittage associant les hautes pressions et les hautes températures sous les conditions d'équilibre ou hors d'équilibre ont abouti à l'élaboration de nouvelles céramiques non seulement à partir des oxydes mais aussi à partir des composés aussi variés que les carbures, les nitrures, les borures, les fluorures...

On doit aussi à la science des céramiques des textures nouvelles : céramiques poreuses transparentes, céramiques armées ou composites, verres à cristallisation contrôlée ou vitrocéramiques, association céramique métal ou cermet, films minces, feutre, laine, papier,...

L'histoire de la zircone illustre la percée spectaculaire des céramiques de la dernière décennie : simple brique réfractaire vers 1960, elle est actuellement un des dix matériaux les plus sollicités pour ses applications.

La zircone stabilisée, électrolyte solide anionique, est un capteur d'oxygène qui contrôle et régule la pression d'oxygène dans les combustions.

Ce matériau est un bon candidat pour les piles à combustible et pour la filière hydrogène.

La zircone, tout à la fois conducteur et réfractaire, est utilisée comme élément chauffant pour réaliser des fours à induction ou à effet Joule avec des performances uniques : 2 000°C en atmosphère oxydante.

Grâce à des cathodes en zircone, les plasmas d'air deviennent possibles. La zircone est utilisée dans les buses pour le filage des aciers et ses propriétés réfractaires et thermomécaniques la désignent comme composants céramiques des moteurs d'automobile.

La zircone (monocristal) a également d'importantes applications dans la joaillerie comme diamant artificiel.

La diversité des céramiques et de leur champ d'applications est telle qu'il apparaît illusoire d'essayer d'en dresser une liste. Citons-en quelquesunes des plus remarquables : prothèses en  $Al_2O_3$ , roues de turbine à gaz en composite C-CSi, diodes à base de fluorure de plomb et de terres rares, outil de coupe en nitride de bore, circuits électroniques aux fonctions électriques variées.

Le retour sur terre des engins spatiaux a été rendu possible par la confection des boucliers feuilletés anti-chaleur à base d'oxydes réfractaires enrobés de plastique. La navette américaine Columbia a effectué ses voyages grâce aux 23 000 tuiles en carbone-carbure de silicium ou en fibre de silice revêtue de  $Si_3N_4$  collées sur son ventre et sur toutes les parties exposées à un échauffement brutal.

**L**es matériaux ont toujours joué un rôle moteur dans les progrès techniques de l'humanité : on connaît l'âge de pierre ou l'âge du fer et plus récemment l'âge du semi-conducteur ou l'âge du polymère, l'âge de la céramique né dans la nuit des temps connaît une actualité de premier plan. Hier une technique, la céramique est aujourd'hui une science dont les progrès conditionnent la découverte des matériaux de l'an 2000.

□ Anne-Marie Anthony, directeur de recherches au CNRS, est détachée au Ministère de l'Industrie et de la recherche, délégation aux affaires régionales, 5 rue Descartes, 75005 Paris.

## Les céramiques thermomécaniques

Les céramiques deviennent moins fragiles. Et leurs autres propriétés mécaniques et thermiques en font des matériaux de choix pour des applications difficiles.

Philippe BOCH

L'amélioration du rendement des machines thermiques passe par l'augmentation des températures de fonctionnement et la réduction des pertes vers les circuits de refroidissement. Elle exige des matériaux peu conducteurs de la chaleur mais de plus en plus réfractaires. Les métaux – qui servent généralement à la réalisation des organes mécaniques – semblent avoir atteint leur limite. Les céramiques à hautes performances mécaniques et thermiques peuvent apporter une réponse, dès lors que seront surmontées les difficultés (fragilité, dispersion de caractéristiques) qu'elles soulèvent.

### Le moteur turbine : nitrures et carbures

L'idée d'employer des céramiques ou des « cermets » (céramique-métal) pour réaliser des pièces de machines est ancienne. Mais ce n'est qu'à la fin des années 60 qu'elle s'est vigoureusement développée, en Grande-Bretagne puis aux Etats-Unis. Le programme de la « DARPA », conduit par les Etats-Unis à partir de 1971, est la meilleure illustration de ces efforts, centrés sur la réalisation d'un moteur turbine pour véhicule terrestre, à haut rendement, admettant des températures maximales de 1 370°C (2 500°F).

De telles températures excèdent largement les possibilités des alliages métalliques les plus sophistiqués, mais sont compatibles avec celles des céramiques.

miques de type oxydes métalliques (dont l'alumine  $Al_2O_3$  est le meilleur exemple). L'alumine jouit d'une excellente stabilité chimique – y compris en présence des gaz de combustion – et offre l'avantage annexe d'une densité qui n'est même pas la moitié de celle des superalliages (réduction des efforts d'inertie). Enfin elle est obtenue à partir de matières premières très courantes. Mais ses propriétés mécaniques sont insuffisantes.

A la différence des métaux, où les nombreuses dislocations mobiles autorisent une déformation plastique, les céramiques cristallisées ne manifestent pas de ductilité macroscopique, jusqu'à près de la fusion ; les phases vitreuses, quant à elles, voient s'effondrer leur résistance mécanique aux températures suffisantes pour permettre un écoulement visqueux.

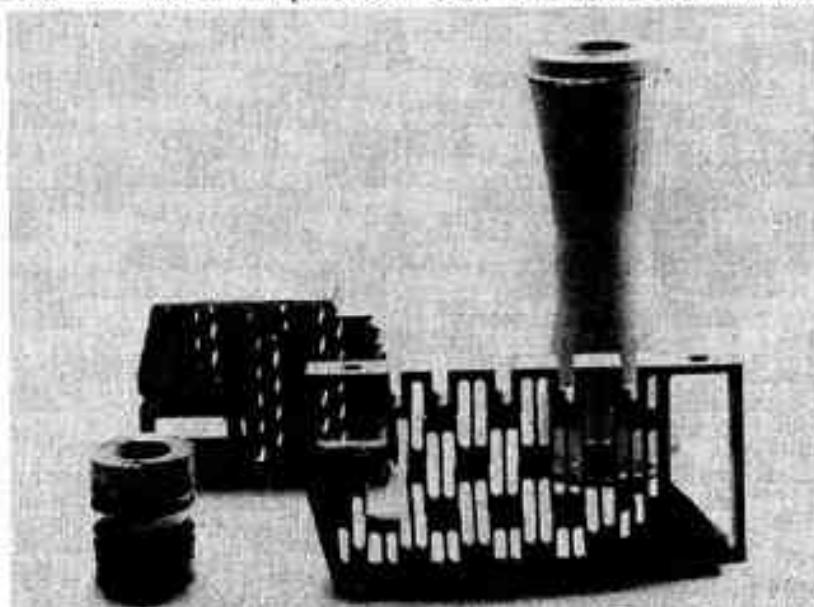
Trois inconvénients sont associés à la fragilité des céramiques :

– une déformation à la rupture très

faible ( $\Delta\epsilon/\epsilon \sim 0,1\%$ ) puisque la fracture intervient en régime élastique. Ce n'est pas sous « efforts imposés » que les céramiques sont défavorisées par rapport aux métaux (car elles présentent des charges à la rupture qui peuvent être élevées) mais sous « déformations imposées » ;

– une médiocre tenue aux chocs mécaniques (faible résilience) ;

– une grande vulnérabilité à l'existence de petits défauts. La présence de microfissures est dangereuse, car la ténacité du matériau est trop basse pour s'opposer à leur propagation : alors que c'est en millimètres que s'exprime la taille des défauts critiques de l'acier, c'est en dizaine de microns que s'évalue celle des imperfections de l'alumine. Le contrôle de la fabrication doit être particulièrement rigoureux, et il ne suffira pas toujours à éviter une notable dispersion de caractéristiques d'une pièce à une autre ; dispersion qui reflète celle de la population de



Conducteurs réfractaires : la céramique zirconia est un très bon isolant à température ambiante mais devient conductrice à 1000°C et devient alors élément chauffant électrique. (Centre de recherches sur la physique des hautes températures, Orléans).

microfissures (statistique de Weibull). Les céramiques à vocation thermomécanique doivent donc améliorer leur tenacité. Ce progrès améliorera aussi leur résilience, étant d'ailleurs entendu qu'on peut espérer – circonstances accidentelles mises à part – limiter les chocs mécaniques lors du fonctionnement d'une turbine.

La non-ductilité des céramiques est redoutable pour la tenue aux « chocs thermiques », liés aux dilatations différentes induites, compte tenu du coefficient de dilatation, par les gradients de température. Or ces gradients sont inhérents à la marche d'un moteur et la faible conductibilité thermique des céramiques les favorise : le remède est de choisir un matériau à la basse dilatation, ce qui est avec l'amélioration de la tenacité une seconde exigence pour les céramiques thermomécaniques.

Une réfractarité permettant des emplois jusqu'à 1 400°C, un faible coefficient de dilatation, une tenacité raisonnable : ces qualités peuvent être recherchées parmi les céramiques non oxydes (carbures, nitrides, borures, ...). Mais les non oxydes résistent mal à l'oxydation à chaud, dont seuls les composés du silicium savent se protéger grâce à la formation en surface d'un film de silice vitreuse  $\text{SiO}_2$ . Le choix s'est donc porté sur le carbure de silicium  $\text{SiC}$  et le nitrate de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , dont les fortes liaisons covalentes mènent à un coefficient de dilatation sensiblement moitié de celui de l'alumine, à une tenacité accrue de 50% et à une charge à la rupture plus que doublée, dans un large domaine de température. L'optimisation de ces deux matériaux a été le principal objectif de recherches des céramistes de la dernière décennie, avec comme difficulté majeure la méthode de production des matériaux.

#### Rendre le frittage possible

**L**e procédé usuel de production des céramiques est le frittage. Il consiste à compacter des poudres fines selon la forme de la pièce désirée, puis à les chauffer à des températures assez hautes pour que la diffusion permette aux particules de se « souder », tandis qu'un retrait d'ensemble accompagne l'élimination de la porosité.

Le frittage naturel n'est possible que si le bilan énergétique est favorable, c'est-à-dire si l'énergie des joints de grains à former est plus basse que celle

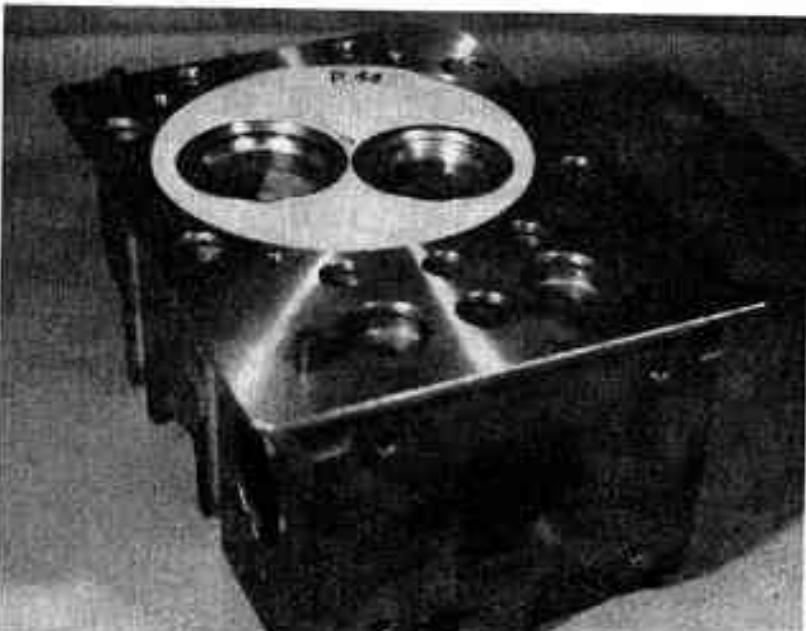
des interfaces solide/gaz de l'agglomérat de départ. Ce n'est généralement pas le cas pour  $\text{SiC}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Il faut alors faire appel à des ajouts, envisager le frittage sous charge (application d'une pression pendant la cuisson à haute température) ou opérer par frittage réaction (en partant d'une poudre de silicium – ou d'un mélange  $\text{SiC}+\text{Carbone}$  – qui réagit avec l'azote – ou avec le silicium – lors du frittage).

Chacune de ces techniques a ses limites : le frittage sous charge, par exemple, est coûteux et s'adapte mal aux pièces de forme compliquée ; le frittage réaction ne permet pas d'aboutir à une céramique dense (la porosité résiduelle favorise l'oxydation et abaisse la charge à la rupture) ; les ajouts font payer leur aide au frittage par des ségrégations aux joints de grains qui limitent la résistance au fluage, dégradent la tenue à la corrosion et contribuent à une croissance lente des microfissures, responsable de la diminution au cours du temps des caractéristiques mécaniques (rupture différée).

Parmi les progrès récents, on peut citer le frittage naturel de  $\text{SiC}$  (avec des poudres méticuleusement préparées, additionnées d'ajouts tels B, C, et en acceptant des traitements au-delà de 2 000°C) ; le « refrittage » du silicium nituré (menant à  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dense) ; le développement d'alliages de type SiAlON (dans le système  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ ) et, plus largement, de type SiMON (où M est un métal, Al, Y, Be...). Les composés SiMON sont

densifiables par frittage naturel à des températures plus basses que  $\text{SiC}$  et présentent une tenue à la corrosion supérieure à celle de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Une meilleure compréhension de toutes les étapes de la production – du broyage des poudres au surfacage des pièces finies – permet aujourd'hui de bien contrôler les microstructures et donc de garantir des caractéristiques reproduisibles. Il n'est plus exceptionnel de fabriquer des pièces en forme tolérant des dizaines de milliers de cycles thermiques jusqu'à 1 370°C, ou supportant à 1 200°C des contraintes excédant 600 MPa, soit plus que ce qu'un acier de milieu de gamme accepte à température ambiante.

Le moteur turbine du programme DARPA devant fonctionner à près de 1 400°C, l'attention des chercheurs à longtemps été focalisée sur un objectif premier : l'extension des possibilités des matériaux vers les hautes températures. Mais à des températures plus basses les carbures et les nitrides offrent des potentialités d'emplois trop souvent ignorées : creusets pour métaux fondus (l'aluminium liquide, par exemple, ne mouille pas les nitrides de silicium ou d'aluminium) ; pièce de frottement et d'usure (le carbure de silicium montre d'excellentes qualités tribologiques) ; outils de coupe à grande vitesse (les SiAlON surclasseraient tous leurs concurrents) ; optiques transparentes aux infrarouges (composés AlON)... Les céramiques « thermomécaniques » se développent régulièrement vers les usages annexes les plus divers.



Culasse avec plaque coup de feu céramique (zircone) pour moteur diesel poids lourds. (Régie nationale des usines Renault).

## Les moteurs diesel : le retour des oxydes

Partis plus tardivement que leurs collègues américains ou japonais, les motoristes européens ont privilégié la cible du Diesel, dont les exigences sont différentes de celles de la turbine : températures plus basses (moins de 1 000°C) ; nécessité d'isoler thermiquement la chambre de combustion (donc de choisir un matériau à faible conductibilité) ; coexistence de pièces métalliques et de pièces céramiques (problèmes de montage, compatibilité des coefficients de dilatation). De plus, la technologie du Diesel peut permettre l'emploi de pièces mixtes céramique-métal supportant un important gradient de température transversal : il devient envisageable de séparer les fonctions, la partie métallique (basse température) supportant les efforts et la partie céramique (à haute température) n'étant là que comme barrière thermique, comme calorifugeage !

Les nitrures de silicium restent des candidats mais leurs performances à chaud ne sont plus ici un atout déterminant ; le carbure de silicium est pénalisé par sa haute conductibilité thermique (voisine de celle de la fonte). Les oxydes font donc un retour en force, par exemple, les matériaux à très bas coefficient de dilatation mais à faible résistance mécanique. Leur quasi insensibilité aux chocs thermiques permet le montage sous forme d'inserts à la coulée du métal qui, en se solidifiant, se contracte et maintient la céramique comme par une frette (LAS - lithium aluminium silicate, éventuellement appauvri en lithium-cordierite ou MAS - magnésium - aluminium silicate - titanate d'aluminium).

### La zircone

D'autres oxydes prometteurs sont à base de zircone ( $ZrO_2$ ). Ils sont utilisables soit comme barrière thermique sur un support métallique (par exemple sous forme d'une couche de l'ordre du millimètre d'épaisseur, projetée au chalumeau à plasma, ce qui exploite la faible conductibilité de la zircone et son coefficient de dilatation voisin de celui des fontes et des aciers courants) comme

pièce monolithique à haute ténacité.

La zircone doit cette possibilité de haute ténacité à ce qui est d'abord apparu comme un inconvénient : sa transformation de phase (tétragonale → monoclinique, à température décroissante). Ce changement de phase s'accompagne d'une augmentation du volume et d'une modification de la forme de la maille telles que le matériau s'effrite au passage de la transition. Aussi la zircone ne peut pas être employée pure. Elle est toujours alliée à des « stabilisants » (Y, Ca, Mg...) qui la conservent, à toute température, dans la variété cubique existant en dessous du point de fusion. Cette « zircone stabilisée » est ultra-réfractaire. Sa conductibilité électrique de type ionique la fait souvent utiliser comme élément chauffant, comme sonde à oxygène, ... Mais ses propriétés mécaniques restent moyennes.

Une teneur en ajouts très basse conduit à une « zircone partiellement stabilisée » (PSZ) qui doit à sa microstructure particulière d'excellentes propriétés mécaniques. Cette microstructure se caractérise par une phase tétragonale arrangée en domaines, ou par un état multiphasé (matrice cubique et précipités tétragonaux métastables, susceptibles de se transformer en la variété monoclinique). Les interfaces internes ainsi créées, les microfissurations diffuses et les mises en compression locales perturbent la propagation d'une fissure éventuelle et augmentent l'énergie qu'il lui faut surmonter pour progresser. Il devient ainsi possible d'obtenir une ténacité double de celle des nitrures et des charges à la rupture excédant 900 MPa dans le domaine de température utile (mais la valeur notable du coefficient de dilatation reste un handicap pour la tenue aux chocs thermiques). Une dispersion de particules de zircone peut par ailleurs renforcer d'autres matrices : l'alumine à 15 % (en volume) de zircone voit doubler sa ténacité.

L'optimisation des céramiques de zircone à vocation thermomécanique est loin d'être achevée. Il reste à mieux comprendre les mécanismes du renforcement et à améliorer les microstructures. Mais les performances déjà obtenues sont encourageantes. Elles expliquent les multiples essais des constructeurs d'automobile pour « zirconiser » les pistons et la culasse des Diesel et

autres moteurs à combustion interne.

## Les composites

Le développement des composites à fibres céramiques dans une matrice céramique est une autre voie d'approche prometteuse. Les premiers résultats (système  $Al_2O_3$  -  $Al_2O_3$ , C-SiC ou SiC-SiC) apportent une sensible augmentation de la ténacité, ce talon d'Achille des matériaux céramiques, et autorisent de grands espoirs.

Dix années de travaux ont permis de multiplier la ténacité des céramiques thermomécaniques par plus de deux, la charge à la rupture par près de trois, et la résistance à l'amorçage à la fissuration thermique par environ cinq (un même matériau ne cumulant malheureusement pas toutes ces améliorations). Mais les céramiques restent et resteront fragiles et ce n'est pas le moindre apport de cette décennie de recherches que d'avoir fait admettre que ce n'est pas un défaut rédhibitoire. La place prise par le verre dans le monde moderne montre qu'on peut s'accommoder de la fragilité, une fois qu'on en a cerné les exigences. Ainsi il ne s'agira jamais de substituer simplement une pièce en céramique à une pièce métallique mais au contraire de repenser le dessin, les modes de productions, le montage, l'emploi... Le développement de la mécanique de la rupture, le perfectionnement des méthodes de calcul numérique des contraintes au sein d'une pièce chargée, la prise en compte de la dispersion de caractéristiques par des abaques de probabilité de survie, l'espérance déterministe qu'apportent des techniques telles que le « test d'épreuve » sont les outils indispensables au bon emploi des céramiques. Il faut ajouter l'usage de contrôles non destructifs, dont la sensibilité vis-à-vis des défauts de très petite taille reste à améliorer. Le respect de ces précautions et la poursuite des progrès - en particulier au niveau des technologies de fabrication - concernant les matériaux eux-mêmes donnent l'assurance du développement des céramiques à hautes performances vers un nombre croissant d'emplois, et rendent très plausible qu'avant la fin des années 1990 la céramisation des moteurs n'aille au-delà des seules bougies d'allumage.

## Les matériaux dans l'industrie

*Le domaine des matériaux est sans doute un de ceux où la théorie peut contribuer le plus au progrès technologique : la connaissance de la structure intime de la matière en relation avec ses propriétés mécaniques ou électriques, la compréhension des processus élémentaires tels que fusion et solidification, le développement de méthodes mathématiques permettant une modélisation plus précise et plus fidèle, sont autant de points de passages obligés pour améliorer les performances d'un matériau, abaisser le coût de revient d'un procédé, alléger une structure mécanique. Il n'est donc pas surprenant que les matériaux soient un sujet privilégié de collaboration entre le CNRS et l'industrie.*

*Nous avons demandé à quatre grands groupes industriels d'exposer aux lecteurs du Courrier du CNRS leurs principaux programmes de recherches sur les matériaux. On est frappé en lisant ces articles par la diversité de ce secteur (verres, métaux, alliages, céramiques, polymères, composites, semi-conducteurs...) et l'actualité des problèmes posés (conservation de l'énergie et des matières premières, corrosion, vieillissement, qualité, fiabilité, automatisation, prix de revient). Ces problèmes industriels, simples en apparence, sont souvent à la source de recherches théoriques profondes et originales. C'est que, comme le dit un des auteurs, « il existe des problèmes intéressants à résoudre chez les industriels ».*

**Jean-Jacques DUBY**  
Directeur de la valorisation et des applications de la recherche.

### Elf-Aquitaine

**L**e groupe Elf-Aquitaine, dès sa création, a été confronté au problème matériau-technique. Le premier défi remonte à 1951, date de la découverte du gisement de Lacq. Depuis cette époque le groupe, souvent en association avec des laboratoires extérieurs, n'a pas cessé d'évaluer le comportement des matériaux disponibles dans les sévères conditions rencontrées au cours de l'exploration et de la production.

L'entrée du groupe dans le raffinage et la pétrochimie nous a conduit à développer un soutien technique et scientifique aux opérations inhérentes à ces activités : caractérisation des défaillances techniques et maintenance des installations.

Enfin, de nouveaux problèmes ont été posés par l'extension des activités du groupe à l'exploration et la production en mer.

Pour résumer, les sujets permanents de recherche, en ce qui concerne les activités pétrolières, s'organisent autour des thèmes suivants :

- Lutte contre la corrosion des équipements de production et de raffinage des hydrocarbures.
- Mise en œuvre des matériaux métalliques et en particulier de la technique du soudage (contraintes résiduelles et déformations).
- Comportement mécanique des matériaux à l'intérieur des structures : mécanique élastoplastique de la rupture, fatigue, fatigue sous corrosion et fluage.

#### Aujourd'hui

**D**evenu pétrochimiste, puis chimiste, le groupe avec sa filiale ATOCHEM, a acquis une position mondiale dans la production et la vente de résines organiques : les polymères de grande diffusion (tels que polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polychlorure de vinyle) et les polymères techniques (tels que polyamides, polycarbonates ; polybutylène téréphthalate, polyéther bloc amide).

Le groupe développe aussi des utilisations nouvelles de ces matériaux, en particulier dans le domaine des produits d'emballage plastique pour produits périssables et dans le domaine hospitalier.

Des activités complémentaires de celles des polyméristes ont été également développées. Les filiales M. & T., CECA et Rousselot produisent une gamme très variée de résines, adhésifs, colles et mastics. Le groupe offre aussi toute une série d'additifs pour matières plastiques : plastifiants, stabilisants, ignifugeants et additifs choc.

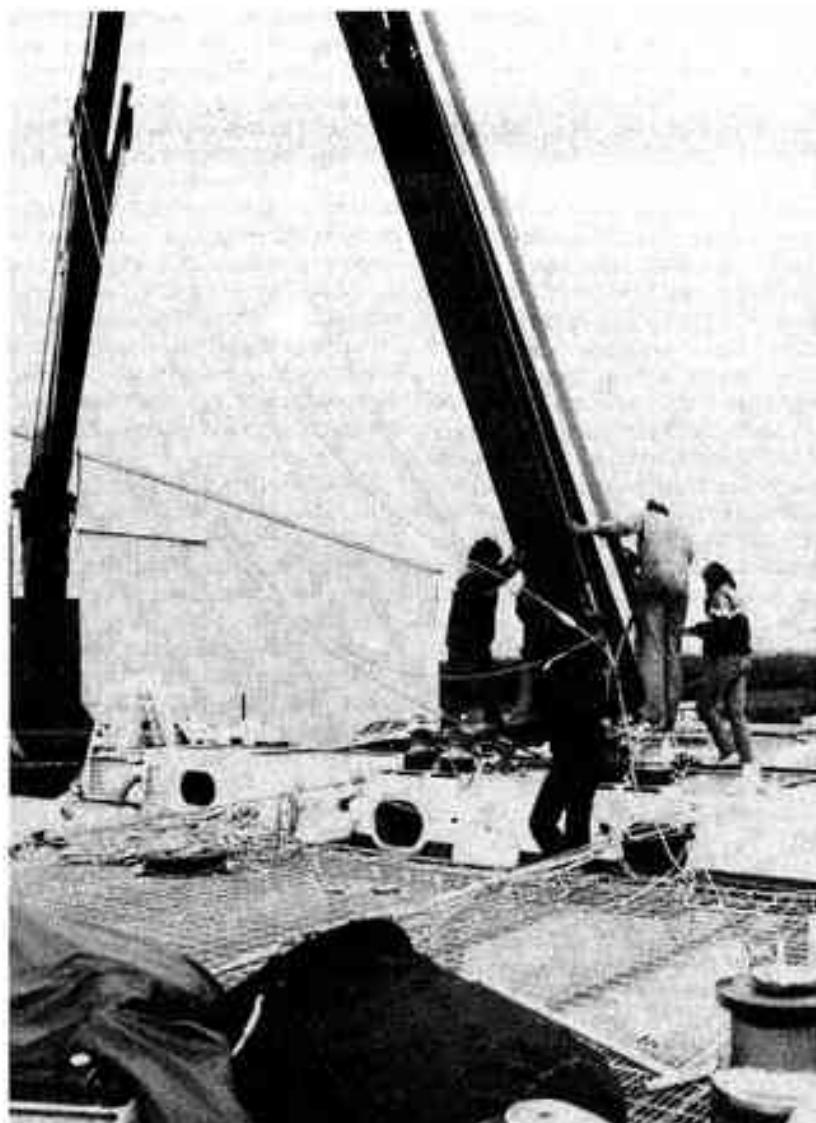
Pour clore ce tableau, déjà vaste, il faut énoncer notre activité dans le domaine des matériaux destinés à l'isolation et à l'étanchéité dans l'habitat et également la mise au point d'un bitume polymère à hautes performances pour la construction de routes.

Une activité industrielle d'une telle importance ne peut se concevoir sans une intense recherche de soutien et de prospective. Les thèmes sont constants : la recherche de nouveaux matériaux en particulier dans le domaine des polymères techniques et l'évaluation des matériaux. Celle-ci passe par une connaissance des relations entre les structures chimiques, les propriétés mécaniques et les phénomènes intervenant dans l'adhésion. Pour couvrir tous ces domaines, nous avons besoin du support des laboratoires publics de recherche et nous ne pouvons que souhaiter l'engagement d'un plus grand nombre d'entre eux sur ces thèmes.

L'intérêt pour les nouveaux matériaux n'a cessé de se manifester, ainsi la direction de la recherche apporte son soutien au navigateur Marc Pajot, qui toujours à la recherche de meilleures performances, sollicite jusqu'à l'extrême les possibilités des matériaux qu'il utilise pour ses voiliers et joue ainsi un véritable rôle de pionnier dans l'introduction de ces nouveaux matériaux.

#### Demain

L'industrie française fortement utilisatrice de matériaux composites, demeure tributaire des importations étrangères tant pour les fibres que pour les matrices. Cette situation est particulièrement critique pour les industries nationales de technologies avancées que sont l'aéronautique et le spatial ; par conséquent, le groupe Elf-Aquitaine a résolument pris le parti de s'engager dans la voie des matériaux composites de hautes performances. La filiale Soficar, créée à la suite de l'accord Elf-Toray commercialise des fibres de carbone dès cette année en Europe, et en assurera la fabrication en France dès 1984 dans la zone du complexe de Lacq. Un important programme de recherche accompagne cette opération industrielle. Pour la



Montage du mât en fibre de carbone sur la catamaran Elf-Aquitaine - Cliché C. Leclerc - Photothèque Elf-Aquitaine.

fibre de carbone, nous menons des recherches permettant de conforter nos connaissances actuelles de sa structure, de ses propriétés et des traitements de surface permettant d'améliorer son adhésion à la matrice.

La compétence de nos laboratoires dans le domaine des polymères, des adhésifs et des additifs nous a incité à nous intéresser également aux résines pouvant être utilisées comme matrices, avec pour objectif de dépasser les performances actuelles, d'accélérer les cadences de production et d'entrevoir de nouveaux procédés de mise en œuvre.

Les immenses possibilités offertes par les diverses combinaisons des paramètres conditionnant les propriétés finales du matériau composite à son stade ultime de réalisation ne pourront être valablement explorées que par un renforcement et une conjonction des recherches menées par l'industrie et les

laboratoires universitaires. Aussi, notre groupe dont l'ambition est de favoriser le développement industriel des composites dans des domaines aussi variés que les transports, l'industrie pétrolière, l'habitat, l'industrie électronique, le biomédical et les sports et loisirs, entend-il mener des recherches sur leur comportement mécanique et également s'intéresser aux méthodes de conception et de fabrication assistées par ordinateur.

Conscient de la complexité des problèmes à résoudre, notre groupe, suivant en cela sa tradition d'ouverture vers l'extérieur, s'attachera à développer le plus grand nombre de collaborations avec le secteur public de recherche.

□ Sames Sicsic - Société nationale Elf-Aquitaine - Direction recherche chimie - Tour Aquitaine, La Défense 2 - 92080 Paris-La Défense Cedex 4.

## Saint-Gobain

**R**appelons tout d'abord ce qu'est Saint-Gobain : un groupe international (activité : 49% en France, 17% en République fédérale allemande, 12% aux Etats-Unis et 22% dans d'autres pays) de grande taille (le chiffre d'affaire a été en 1982 de 50 milliards de francs, nous employons 130 000 personnes et nous sommes parmi les cents premiers groupes industriels mondiaux) et de grande tradition (née de la Manufacture royale des glaces fondée par Colbert pour acquérir un savoir-faire que seuls à l'époque possédaient les vénitiens). L'éventail des activités du groupe est très large, il comprend dix branches différentes dénommées : verre plat, isolation, verre creux, fibre de renforcement, fibrociment, réfractaires, canalisation, mécanique, papier-bois, entreprises. On voit que les matériaux sont omniprésents et leurs principaux marchés sont l'automobile, le bâtiment, l'emballage, la mécanique et les travaux publics.

### Les matériaux Saint-Gobain

**B**ien que le verre et le fer apparaissent comme des matériaux anciens, traditionnels, les mutations n'en sont pas moins rapides dans ces domaines comme dans tant d'autres. De fait, la majorité des grands produits du groupe ne sont pas, plus vieux que le transistor : le verre flotté (procédé float de Pilkington) date d'environ vingt-cinq ans ainsi que la laine de verre produite mondialement par le procédé TEL de Saint-Gobain. C'est l'apparition de ces deux procédés, float et TEL, qui a révolutionné le mode de production de ces matériaux et, depuis, en a multiplié le tonnage produit.

La fonte ductile à graphite sphéroïdal (fonte G.S.) n'est apparue dans les laboratoires qu'après la deuxième guerre mondiale. De même les réfractaires de haute performance fabriqués aujourd'hui n'ont été conçus que pendant les années cinquante.

Ces quelques exemples montrent à quel point une industrie qui apparaît comme traditionnelle peut renouveler rapidement ses produits, bien que ses marchés semblent figés.

De nouvelles forces de changement sont apparues dans les dernières années. Au premier lieu la crise de l'énergie entraîne un extraordinaire effort pour diminuer la consommation d'énergie, augmenter le rendement des procédés industriels et accélérer la compétition entre matériaux. Parallèlement, le recyclage, les économies de matières premières et la lutte contre la pollution sont devenus des préoccupations industrielles majeures. A cela viennent s'ajouter la dimension planétaire de la concurrence et la crise économique avec son cortège de surcapacités (effondrement de marchés et de prix, ...).

Cette toile de fond dessine le cadre dans lequel la recherche et le développement du groupe Saint-Gobain évoluent pour accroître la maîtrise sur les procédés et les matériaux et dont les tâches principales sont :

- améliorer les performances de matériaux existants alors que l'on se rapproche toujours plus de leurs performances ultimes.

- trouver de nouveaux matériaux pour remplir des nouvelles fonctions et associer des matériaux afin d'obtenir des propriétés qu'un matériau seul ne peut satisfaire. Le mot composite vient à l'esprit, et c'est un fait que de plus en plus de matériaux sont en réalité des composites. Un exemple typique est le pare-brise Securiflex de Saint-Gobain, où l'on ajoute une feuille plastique de propriétés contrôlées (anti-lacérante, auto-cicatrisante...) à la face interne d'un pare-brise feuilleté. On obtient ainsi un ensemble de qualités impossibles à atteindre avec un seul matériau, verre ou plastique. Le seul développement de ce pare-brise a demandé dix ans d'efforts et dure encore, tant sont contradictoires les propriétés mécaniques et biomécaniques qu'on exige pour ce type de produit.

- diminuer sans cesse les coûts de productions, par l'évolution des produits et des procédés. A cet égard les grands programmes mobilisateurs pour l'habitat (H2E85 et habitat 88) sont exemplaires : le premier vise à diminuer par deux la consommation énergétique des logements qui seront bâtis en 1985 par rapport à ceux de 1974 (année déjà fort consciente des économies d'énergie). Le second programme, vise à diminuer le coût de la construction de 25% d'ici à 1988, étant donné que celui-ci a augmenté plus rapidement que le coût de la vie durant les dernières années. On voit le caractère à la fois volontariste et contradictoire de ces grands programmes. La recherche et le développement de Saint-Gobain s'engage bien sûr vers

de tels objectifs.

### La collaboration avec le CNRS

**L**'évolution récente de nos métiers tend à les rapprocher des centres d'intérêt des chercheurs du CNRS.

- De plus en plus, on s'approche des performances limites des matériaux, et les conditions d'élaboration sont mieux caractérisées. La modélisation, les capteurs, l'automatisation sont autant de sujets propres à intéresser les fundamentalistes.

- La connaissance intime des matériaux, la maîtrise des processus d'élaboration au niveau microscopique deviennent fondamentales.

D'un autre côté, il nous semble que les chercheurs du CNRS et de l'Université évoluent quant à leur perception de la problématique industrielle. L'approche industrielle avec son caractère pragmatique, voire empirique n'est pas toujours si mauvaise si l'on veut connaître rapidement la faisabilité industrielle d'un nouveau procédé ou produit. Elle manque souvent en milieu universitaire où l'on cherche d'abord à comprendre le fond avant de s'interroger sur le contexte production-marché.

Il faut reconnaître aussi que les finalités de la recherche universitaire et de la recherche industrielle restent fondamentalement différentes, bien que l'on constate que les mêmes préventions, la même difficulté de passage recherche → développement → production existent dans nos laboratoires comme entre le CNRS et ses partenaires industriels. C'est donc dans la complémentarité des intentions et des capacités que la collaboration sera la plus fructueuse.

Une nouvelle donnée dans les relations CNRS-Université-Industrie est le sentiment de plus en plus répandu chez les chercheurs qu'il existe des problèmes intéressants à résoudre chez les industriels. C'est vrai et cela ne sera jamais assez répété. Nous n'avons ni le temps ni les moyens d'explorer l'ensemble des domaines que nous couvrons et là-dedans il y a des sujets parfaitement intéressants pour le chercheur fundamentaliste.

Saint-Gobain est pour sa part prêt à accueillir des collaborations avec les laboratoires publics sous toutes les formes. De nombreuses conventions de recherches existent sur des sujets précis. Dans le cadre des bourses de thèse, visant à former par la recherche universitaire les ingénieurs qui travailleront dans la recherche industrielle, Saint-Gobain propose chaque année des boursiers à une dizaine de laboratoires

d'accueil (dont beaucoup sont spécialistes de matériaux). Les transferts de personnes étant la meilleure manière de collaborer, les laboratoires de Saint-Gobain sont prêts à accueillir, suivant des modalités à leur convenance et sur des sujets que l'on peut définir cas par cas dans un domaine extrêmement vaste, tout chercheur du CNRS voulant faire un séjour de plus ou moins longue durée. (Nous sommes particulièrement intéressés par le recrutement de chercheurs confirmés).

Quelques sujets représentatifs de collaborations récentes avec des laboratoires universitaires (on ne peut hélas les citer tous !) : propriétés des verres (Toulouse, Poitiers, Nancy, Rennes, Montpellier) ; transferts radiatifs et convectifs dans les isolants thermiques (Bordeaux, Meudon) ; propriétés optiques des couches minces (Paris VI) ; propriétés des métaux amorphes (Nancy, Le Mans, Grenoble...) ; magnéto dynamique des métaux liquides (Grenoble) ; céramiques piezoelectriques (Lyon) ; synthèses de polymères

(Lyon) ; propriétés mécaniques du papier (Bordeaux) ; photo-voltaïsme (Palaiseau, Montpellier) ; chimie des plasmas haute pression (Paris VI, Orsay) ; élaboration de nuances nouvelles d'acier pour plate-forme off-shore (Nancy) ; modélisation de la centrifugation des métaux (Nancy).

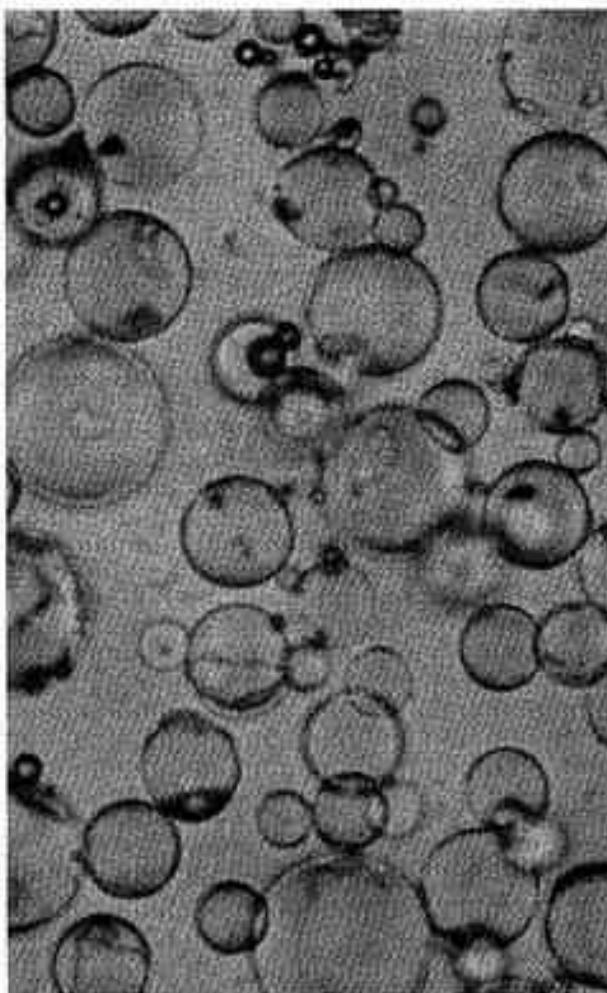
On peut aussi se poser la question de savoir quels sujets nous aimerais voir traités plus fréquemment dans les laboratoires universitaires ? Malgré le large spectre couvert par l'université et le CNRS, nous ressentons des besoins dans certains domaines proches de nos préoccupations industrielles. Tandis que la recherche universitaire s'intéresse aux propriétés « instrumentales » du matériau, l'industriel doit regarder plus loin : la fabrication, la transformation, l'utilisation, la dégradation sont, dans la compétition entre matériaux, des facteurs aussi importants que leurs qualités propres. Ainsi nous constatons des besoins de compréhension dans les domaines suivants : adhésion ; cinétiques de polymérisation (pour maté-

riaux composites en particulier) ; revêtements à propriétés mécaniques (procédés simples, durabilité, corrosion...) ; propriétés de la matière inhomogène (composites, polymères et métalliques, matériaux fibreux, céramiques...) ; mécanismes de l'élaboration des matériaux, rhéologie. Les grands domaines que sont les interfaces (verre-polymère, verre-couche mince, métal-polymère, joints de grains...), la corrosion (verre, polymère, métal) et la dégradation demandent à être beaucoup mieux connus, à la fois dans leur mécanisme microscopique, leur simulation (vieillissement accéléré) et leur modélisation.

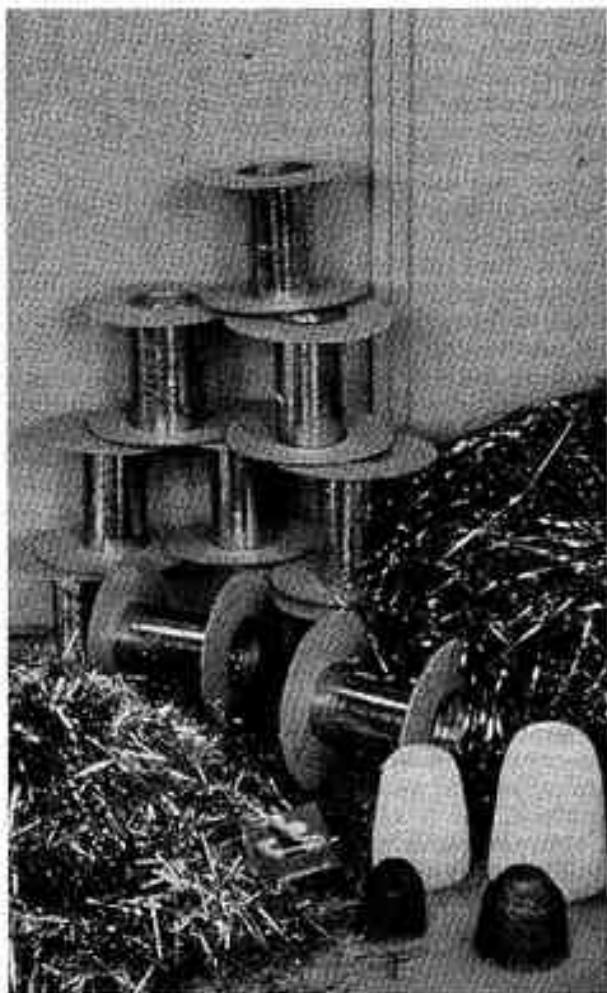
Il existe donc la possibilité d'un vaste programme de collaboration et la signature récente d'un contrat cadre entre le CNRS et Saint-Gobain devrait permettre la multiplication des actions de coopération à long terme.

---

□ Claude Weisbuch - Compagnie de Saint-Gobain - Les Miroirs - Cedex 27 - 92096 Paris La Défense.



Deux exemples de recherches sur les matériaux nouveaux à Saint-Gobain : les microsphères de verre et la fonte amorphe ; des propriétés étonnantes pour des applications industrielles qui restent à définir ( cliché Saint-Gobain).



# Thomson CSF

L'industrie électronique met en œuvre un grand nombre de matériaux très diversifiés, parmi lesquels les semiconducteurs sont certainement très importants. D'autres matériaux du type isolant (les céramiques ou magnétiques, et les ferrites) conditionnent les caractéristiques de certains circuits ou composants.

Le propos de ces quelques lignes n'est pas, bien sûr, un tour exhaustif à travers toutes ces familles ni même une incursion chez l'une d'elles. Nous aborderons seulement un cas précis, que nous considérons comme un bon exemple de collaboration CNRS-Industrie-Université et qui témoigne du niveau de complexité des matériaux modernes.

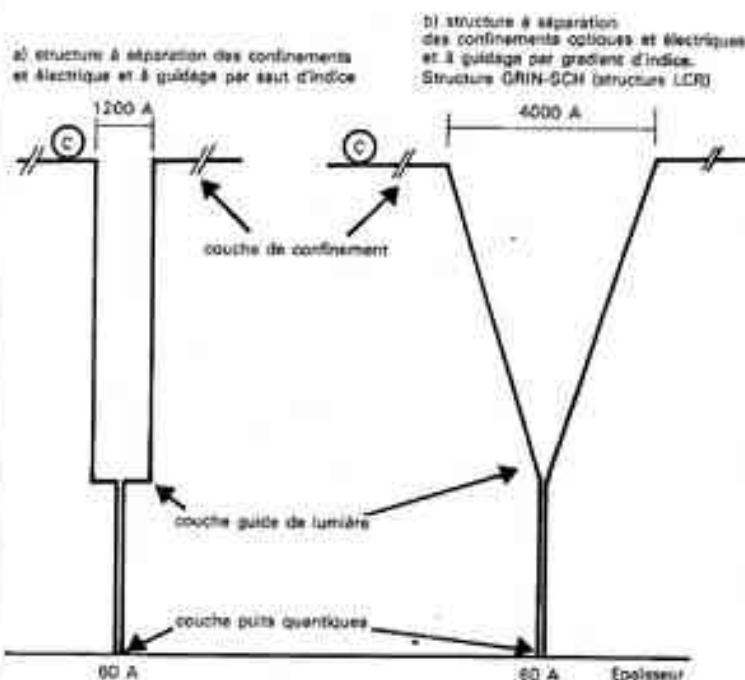
Les structures dites à puits quantiques sont l'objet de beaucoup d'attention tant en France qu'à l'étranger. Celles-ci sont obtenues lorsqu'une ou plusieurs couches très minces (moins de 100 Å) d'un matériau de petite largeur de bande interdite est prise en sandwich entre deux couches de plus grande largeur de bande interdite. Ces structures sont des empilements monocrystallins de différents matériaux qui possèdent le même paramètre cristallin, celui d'un substrat (le plus souvent GaAs ou InP), composé binaire servant de support mécanique et de référence cristallographique. Les interfaces entre les différentes compositions, appelées hétérojonction, sont constituées de quelques couches atomiques, et parfois d'une seule couche.

Le système décrit précédemment a des propriétés qui s'écartent sensiblement de celles d'un semiconducteur massif, notamment la bande de conduction (ensemble continu de niveaux d'énergie) est remplacée par des sous-bandes discrètes.

Les puits quantiques dans les systèmes GaAs/GaAlAs et InP/GaInAs (et probablement dans beaucoup d'autres) présentent des propriétés optiques et électriques particulières.

Dans de tels puits quantiques les défauts cristallins et les défauts d'interfaces ne sont pas des centres de recombinaison non radiative, ainsi les rende-

2



ments radiatifs de photoluminescence y sont-ils plus élevés que dans une double hétérostructure normale (l'épaisseur de puits est  $< 500 \text{ \AA}$ ).

Par ailleurs, il est possible d'obtenir à l'intérieur de ces puits un gaz d'électrons à deux dimension et de haute mobilité dû au fait qu'une forte densité de porteurs libres peut y être transférée depuis des impuretés donatrices (présentes dans le matériau à grande largeur de bande interdite) séparant ainsi les électrons des centres de diffusion.

Les lasers dits à puits quantiques mettent à profit la première série de caractéristiques.

La région active d'un laser conventionnel, est une double hétérojonction composée d'une couche active (de largeur de bande interdite correspondant à la longueur d'onde d'émission) prise en sandwich entre deux matériaux de plus grande largeur de bande interdite (fig. 1). Cette double hétérojonction a un rôle multiple :

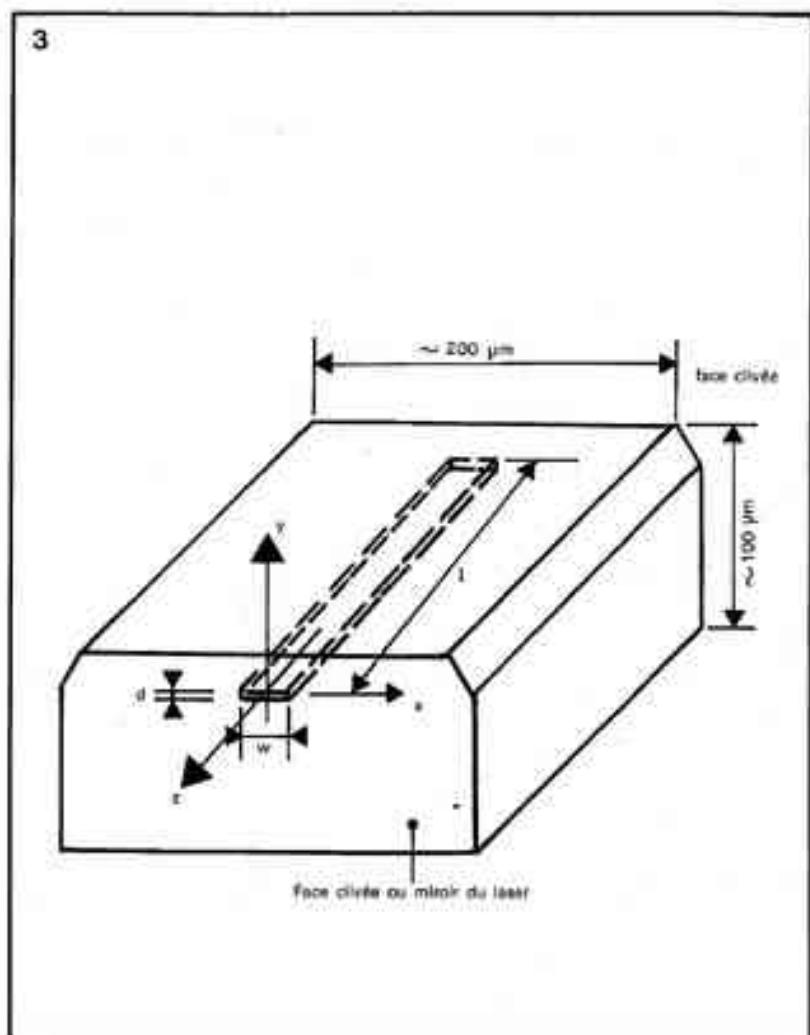
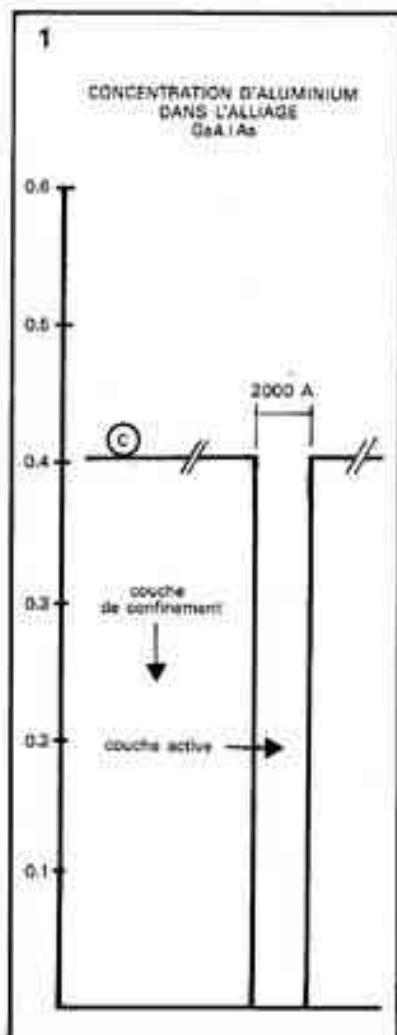
- confiner les porteurs dans la région à

faible largeur de bande interdite (en interdisant aux électrons et aux trous de franchir la barrière présente à l'interface avec le matériau à grande largeur de bande interdite de type P et N respectivement) ;

- guider la lumière : la double hétérojonction est un guide de lumière et l'indice de réfraction d'un semiconducteur est, grossièrement, inversement proportionnel à sa largeur de bande interdite.

Un laser semiconducteur est personnalisé par un certain nombre de caractéristiques dont l'une est le seuil d'émission, que l'on veut (principalement pour des raisons d'économie d'énergie ou de fiabilité), être le plus bas possible. La performance d'une structure se mesure en densité de courant de seuil (exprimée en Ampères/cm<sup>2</sup>), et cette grandeur est intrinsèque au matériau et indépendante de la géométrie du laser.

La densité de courant de seuil des doubles hétérostructures classiques résulte d'un compromis entre la réduction de l'épaisseur de la zone à fa-



ble largeur de bande interdite (qui augmente la densité de recombinaison par unité de volume, et produit une réduction du seuil) et le fait qu'au delà d'une certaine épaisseur limite le guide n'est plus adapté à la longueur d'onde considérée.

Les structures dans lesquelles on sépare le confinement optique du confinement électrique (fig. 2) sont donc un bon compromis. La cavité optique est adaptée à sa fonction de guide d'onde et cela permet à la zone de recombinaison d'être très mince (et même de se réduire à un puits quantique de quelques couches atomiques).

Un travail, sur ce thème, initié au LCR de Thomson-CSF (1) en liaison avec le CNET (2), fait maintenant l'objet d'une vaste collaboration avec des laboratoires universitaires et du CNRS tel que le Centre hyperfréquence semi-conducteur de Lille, le Laboratoire physique du solide de l'Ecole normale supérieure, l'université de Caen,

l'INSA (3) de Toulouse, et l'INSA de Lyon, parmi les plus importants.

L'optimisation de structures du type de la figure 2 b a permis d'obtenir les densités de courant de seuil les plus basses jamais observées ( $230 \text{ A/cm}^2$  pour une distance entre les miroirs de la cavité Fabry-Perot (fig. 3) de  $400 \mu\text{m}$  et  $120 \text{ A/cm}^2$  pour une distance de la même cavité de  $1800 \mu\text{m}$ ). Certaines versions de ces lasers à puits quantiques sont en cours de développement à Thomson-CSF.

(1) Laboratoire central de recherches Thomson-CSF.  
 (2) Cetier national d'études et télécommunications.  
 (3) Institut national des sciences appliquées.

□ Jean-Pierre Duchemin, Thomson-CSF - Laboratoire central de recherches - Domaine de Corbeville, BP 10 - 91401 Orsay Cedex (France).

Fig. 1 - Double hétérostructure standard (lasers commerciaux).

Fig. 2 - Différentes structures à puits quantiques pour diodes laser.

Fig. 3 - Schéma de principe d'une puce de laser à semi-conducteur. La cavité Fabry-Perot est constituée de volume de semi-conducteurs délimité par l'épaisseur  $d$  de la zone active, la largeur  $w$  du ruban et la longueur  $l$  entre les faces clivées, la lumière est émise dans la direction  $z$ .

## Péchiney

**L**e groupe Péchiney (nouvelle appellation - Septembre 1983) fabrique des produits de base très divers, surtout métallurgiques, généralement destinés à des usages industriels et qui comportent une forte technicité. Il est capital que Péchiney, pour maintenir ou développer ses activités actuelles et en créer de nouvelles, ait un appareil de recherche et développement particulièrement efficace ayant pour but d'obtenir les produits les plus performants par amélioration de la qualité (recherches sur les produits) et par abaissement des prix de revient (recherches sur les procédés). Péchiney doit occuper des positions internationales prépondérantes qui impliquent de gros efforts de recherche et développement, ce qui assure la compétitivité de ses produits, de ses procédés, et la vente de ceux-ci.

Les activités actuelles, en dégageant des ressources financières, assurent le présent et doivent permettre de préparer l'avenir.

### *La recherche à l'intérieur de la société*

**P**rès de 1 200 personnes, ingénieurs, techniciens, ouvriers, travaillent dans vingt centres situés essentiellement en France et le plus souvent intégrés aux usines : la décentralisation administrative et géographique est donc très poussée pour pouvoir répondre efficacement à l'expression des divers besoins.

Les dépenses de recherche et développement de Péchiney sont voisines de 1,5% de son chiffre d'affaires. Ce pourcentage se situe parmi les plus élevés à l'échelle mondiale (pour des activités comparables).

• Les recherches sur les produits (35% des dépenses de recherche et développement). Il faut, d'une part, faire progresser les propriétés d'usage de tous les produits (sous peine de risquer de perdre nos débouchés), et d'autre part, développer de nouveaux produits.

Les principales activités de Péchiney dont on notera la diversité sont :

- Aluminium : (50% de l'activité - 3ème producteur mondial). Alliages pour aéronautique - automobile - in-

dustries électriques - conditionnement alimentaire.

- Cuivre : (10% de l'activité - 1er transformateur européen). Alliages pour usages domestiques et spéciaux (échangeurs thermiques, capteurs solaire, électronique).

- Electrothermie : (10% de l'activité). Ferroalliages pour la sidérurgie (3ème producteur mondial) - silicium pour usage métallurgique (1er producteur mondial) - magnésium et ses alliages - abrasifs et réfractaires.

Métallurgie fine et matériaux avancés : (25% de l'activité).

- Titane, Zirconium, Hafnium (1er producteur mondial de Zr) : aéronautique - équipements chimiques - industrie nucléaire.

- Produits frittés en aciers et alliages cuivreux (automobiles, appareils ménagers, chimie), ou molybdène et tungstène.

- Métaux spéciaux : cobalt, vanadium, sodium.

- Aimants permanents.

- Éléments de turbines (60% du marché occidental) : moteurs d'avions et terrestres.

- Combustible pour centrales nucléaires.

- Produits céramiques et monocrystaux (ex. rubis synthétique).

- Produits en carbone et en graphite (3ème producteur mondial) : électrodes pour la métallurgie, industries électriques, espace.

En développement : fibres de carbone, matériaux composites à matrices diverses, nouvelle métallurgie des poudres, matériaux amorphes et microcristallins, nouveaux alliages d'aluminium (Al-Li), produits pour les céramiques techniques.

• Les recherches sur les procédés (65% des dépenses de recherche). Produire par des procédés compétitifs est une condition essentielle, souvent méconnue, de la réussite industrielle. Péchiney consacre à l'amélioration des procédés la plus grande partie de ses dépenses de recherche et a acquis une réputation mondiale dans de nombreux domaines. Les recherches visent à économiser de l'énergie, réduire les investissements, valoriser les matières premières, diminuer les pollutions et nuisances, faciliter les conditions de travail. Un effort particulier est fait actuellement pour automatiser les productions.

Quelques exemples de réussites mondiales :

- Production d'alumine : record de la plus faible consommation thermique.

- Production d'aluminium (99,5 à 99,9% de pureté) par électrolyse de l'alumine : record de la plus faible consommation électrique. Mise au point, en cours, de cuves de 280 000 ampères : 15% d'investissements en moins (ce qui est un gros progrès) par rapport aux cuves industrielles les plus modernes (180 000 A).

- Purification de l'aluminium (99,99% et même 99,999%) par ségrégation (solidification progressive) : dix fois moins d'énergie, quatre fois moins d'investissements que dans le procédé usuel d'électrolyse de raffinage.

- Procédé « Jumbo 3C ». Obtention de tôles larges d'aluminium (deux mètres) directement à partir d'aluminium liquide : suppression du laminage à chaud.

La productivité est deux fois plus forte que celle donnée par les machines précédentes (vingt machines vendues dans le monde).

- Procédé « Magnetherm ». Fabrication de magnésium par réduction chimique : plus rentable que l'électrolyse pour une production inférieure à 50 000 T/an (Consommation française : 9 000 T/an).

- Le procédé a été vendu aux Etats-Unis et en Yougoslavie.

- Séparation du Zirconium et du Hafnium par distillation de leurs sels fondus : abaissement de 30% du coût de la séparation par rapport à l'extraction liquide/liquide.

En développement : Laminoir « Roll cast » : Laminoir planétaire (à quatre petits cylindres) de conception nouvelle. Une seule passe (réduction de l'épaisseur d'un facteur 20) remplace les multiples passes du laminage à chaud traditionnel des métaux.

Diminution des investissements et des coûts d'exploitation de 50%.

#### *Que peut attendre Péchiney du CNRS ?*

- Des résultats provenant des recherches fondamentales.
- Des recherches de base sur les processus qui nous concernent directement.
- Des aides spécialisées (ex. : caractérisation physico-chimique des produits).
- Des ingénieurs formés par la recherche.
- Des idées nouvelles.

#### *Que peut attendre le CNRS de Péchiney ?*

- Des propositions de recherches de base, théoriques ou expérimentales.
- Des complémentarités scientifiques et matérielles.
- Une meilleure connaissance du milieu industriel.

Nous comptions beaucoup sur des nouvelles collaborations et des détachements de chercheurs pour accroître les interactions entre le CNRS et Péchiney.

□ Michel Wintenberger, directeur scientifique de Péchiney - 23, rue Balzac, BP 78708 - 75008 Paris.

## Glossaire

Plusieurs articles de ce numéro utilisent des expressions que les lecteurs non spécialistes connaissent mal. Afin de faciliter la lecture, on en trouvera ci-dessous des définitions simplifiées.

**Amorphe** : qualifie un solide non cristallisé dont la structure est voisine de celle d'un liquide. Un verre est un solide amorphe.

**Bandes** : dans un solide, les électrons ne peuvent pas atteindre n'importe quel niveau d'énergie. Les énergies permises forment des ensembles continus (bandes) séparés par des intervalles interdits (bandes interdites). L'introduction d'impuretés (par dopage) rend accessibles certains niveaux énergétiques discrets dans les bandes interdites.

**Elastique** : une déformation est dite élastique lorsqu'elle ne modifie pas beaucoup la distance entre les atomes d'un solide, de telle sorte que les atomes puissent revenir facilement en place (déformation réversible). Une déformation plastique au contraire implique des déplacements beaucoup plus considérables qui sont irréversibles.

**Epitaxie** : croissance d'un cristal par dépôt des atomes (ou des molécules) sur un substrat cristallin. Dans l'épitaxie, la structure cristalline du substrat se continue dans le dépôt de telle sorte qu'il n'y a pas de solution de continuité. Dans l'hétéroépitaxie, les atomes (ou molécules) déposés à la surface sont différents de ceux du substrat cristallin.

**Fermi (niveau de Fermi)** : au zéro absolu, tous les électrons sont dans leur état énergétique le plus bas, qui n'est pas nul, car le principe d'exclusion de Pauli interdit que deux électrons aient le même état énergétique. Le niveau de Fermi est le niveau énergétique le plus élevé atteint par les électrons au zéro absolu. Quand la température s'élève, l'agitation thermique permet aux électrons d'atteindre des niveaux énergétiques supérieurs. La position du niveau de Fermi par rapport à la bande interdite qui sépare les bandes de conduction et de valence détermine les caractères isolants, conducteur (ou semi-conducteur) d'un corps.

**Fragile** : un endommagement est dit fragile quand les microfissures sont le résultat de décohésions atomiques. Il est dit ductile si la croissance des cavités met en jeu des déformations plastiques (voir ce mot).

**Frittage** : opération métallurgique qui consiste à compacter une poudre par chauffage pour obtenir un solide.

**Grain** : microcristal dans un solide polycristallin. Les grains sont séparés par des « joints de grains ».

**Jonction** : dans un semi-conducteur, partie qui sépare deux régions dopées différemment. Dans une hétérojonction, la séparation concerne deux alliages semi-conducteurs de composition différente (mais de même taille de maille cristalline).

## Les Éditions du CNRS

Ces ouvrages sont disponibles chez votre librairie habituel ou à la librairie du CNRS,

295, rue Saint Jacques - 75005 Paris - Tél. : 326.56.11.

Ils peuvent être consultés tous les jours, sauf samedis et dimanches,  
de 9 h à 12 h et de 13 h 30 à 17 h 30.

### La structure de la matière

Du ciel bleu à  
la matière plastique.

A. Guinier, préface d'A. Kastler.

*Du niveau des classes terminales, cet ouvrage de vulgarisation peut être d'un usage parallèle à celui des traités classiques. Son but est de développer les idées fondamentales de la physique en s'interdisant le formalisme mathématique.*

L'idée de la collection *Liaison scientifique*, à laquelle appartient ce livre, est née de la commission Lagarrigue qui s'est consacrée pendant plusieurs années à la refonte de l'enseignement des sciences physiques dans les lycées et les collèges. L'objectif recherché peut se résumer ainsi : permettre un accès facile aux connaissances scientifiques en restant proche de l'enseignement secondaire.

Le thème central du livre est la description des « modèles » de la structure et des états de la matière que physiciens et chimistes admettent tous aujourd'hui et utilisent constamment dans leurs recherches fondamentales aussi bien qu'appliquées. L'auteur ne se limite pas aux cas simples, privilégiés dans les ouvrages classiques d'enseignement, tels que gaz parfait, cristal... Il aborde également l'étude des

matériaux compliqués que nous rencontrons dans la vie courante (le béton, les plastiques, le caoutchouc...).

Des connaissances du niveau des classes terminales actuelles suffisent pour entrer dans cet ouvrage étant donné qu'aucun formalisme mathématique est utilisé. Il s'adresse à des enseignants de sciences physiques, à des étudiants et, en général, à un public plus vaste cherchant à s'instruire.

#### Table des matières :

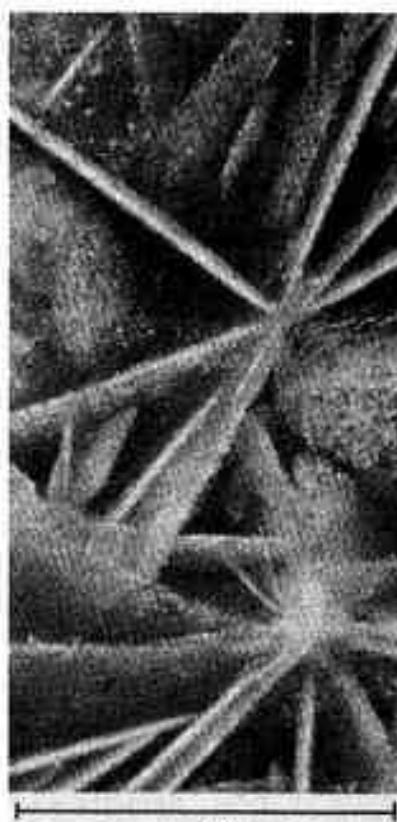
- thème central : la description des modèles qu'acceptent et utilisent physiciens et chimistes, sans toutefois traiter des expériences ni des théories. Les cas simples : gaz parfait, cristal, etc., les substances compliquées : béton, plastiques, et même, sauce mayonnaise.
- les éléments de base : atomes, molécules, ions.
- l'état désordonné, l'état ordonné.
- le gaz parfait.
- le cristal/structure du cristal réel/du cristal au solide cristallisé.
- liquides purs, mélanges, solutions.
- les solides non-cristallins : l'état amorph ou vitreux.
- entre l'ordre et le désordre/les polymères/les liquides ordonnés ou cristaux liquides.
- matériaux composites, suspensions et solutions colloïdales. Co-édition : Editions du CNRS-Hachette/1980. 16,5 x 21,5 / 288 p. / 159 fig. / 16 tabl. / 105 phot. / relié - Prix : 140 F.

### Cours de l'école de microscopie électronique en science des matériaux

Bombannes 1981 - édité par : Bertrand Jouffrey, Alain Bourret, Christian Colliex.

Ce livre fait suite à une école d'été qui s'est tenue en septembre 1981.

Il s'intéresse tout d'abord aux principes de bases de la microscopie électronique. Il présente l'essentiel des théories nécessaires à la compréhension des phénomènes reliés aux problèmes du calcul de l'instrument, à la formation de l'image et à son interprétation, aux interactions électron-matière en microscopie à basse ou haute tension. La microscopie conventionnelle à faisceau fixe ou à balayage en transmission y

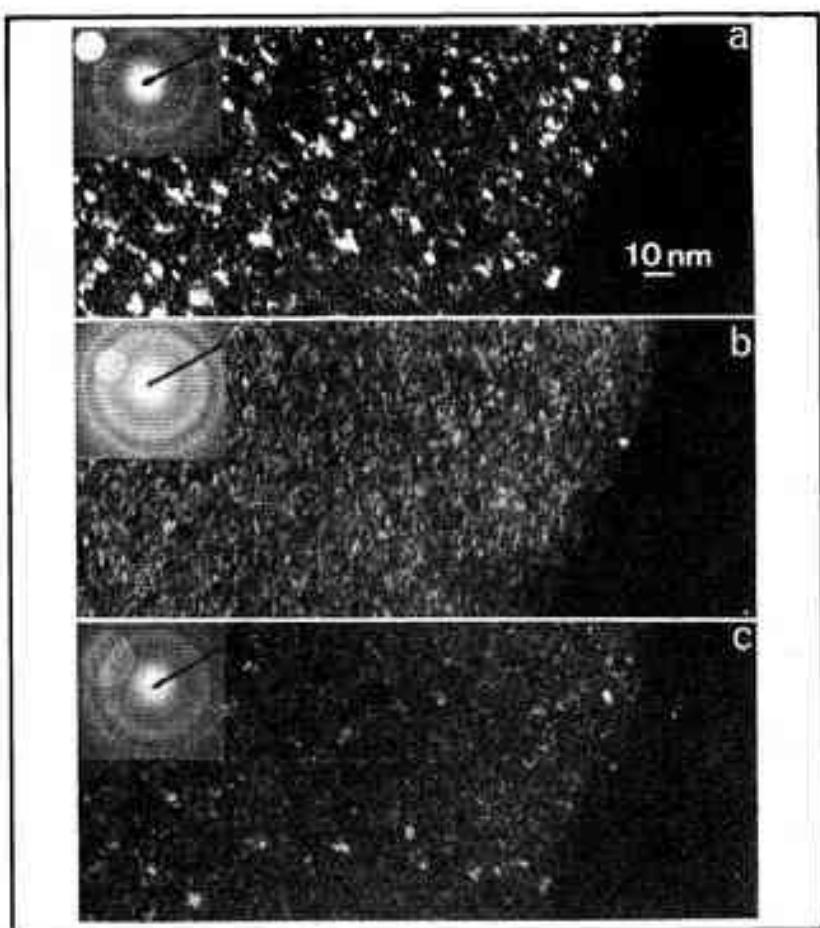


Macrophotographie de la matière de la « Coup de Grand Dauphin » (17<sup>e</sup> siècle, Musée du Louvre) : c'est du verre ayant partiellement recristallisé pour une raison inconnue (C. Lahanier, Laboratoire de Recherche des Musées de France). (La structure de la matière - page 209)

est abordée, de même que les techniques d'études des surfaces. La microscopie quantitative y tient également une place importante ainsi que des applications dans des domaines où cette méthode s'est fortement développée ces dernières années. Par exemple, la minéralogie, les semiconducteurs, les déformations plastiques dites « *in situ* », les irradiations..., mais aussi d'une manière plus générale l'analyse chimique.

la haute résolution (observation des atomes et des colonnes atomiques), les études de diffraction en faisceau convergent, y tiennent une place importante. Une partie a été également menée pour traiter de l'utilisation de l'informatique dans le traitement du signal et des images. Un certain nombre d'aspects concernant l'optique de Fourier est donc décrit. Ce livre est complété par quelques exercices permettant au lecteur de se familiariser plus pratiquement avec son contenu.

**Sommaire :** — Canons à électrons — Lentilles électroniques — Systèmes dispersifs — Détection d'électrons — Formation de l'image — Holographie — Collisions électron-atome — Contamination and etching — Diffraction à haute énergie — Description unifiée de la théorie dynamique de la diffraction élastique — Sur la symétrie des phénomènes de diffraction — Haute résolution — Microscopie électronique à haute résolution — Amorphes et autres solides désordonnés — Techniques et applications de la microdiffraction — Analytical electron microscopy of semiconductors — Déformation plastique — Etude des joints de grains — Irradiations dans les métaux — Minéralogie — Balayage en transmission — Milieux très dispersés — M.E. en réflexion — Microprocesseurs — The use of minicomputers — Traitement d'image — Microanalyse X — Microanalyse quantitative. 16 x 24/636 p. / relié — 187 fig. / 11 tabl. / 58 pl. fig. et phot. — Prix : 150 F.



Alliage Cu<sub>50</sub>Zr<sub>40</sub>O<sub>1</sub> amorphe décomposé.

- (a) Fond noir avec les anneaux du cuivre c.c.  
 (b) Fond noir avec la diffusion du zirconium amorphe.  
 (c) Fond noir avec un grand diaphragme.

Disque d'Airy  $\sim 8 \text{ \AA}$  pour (a) et (b)  $\sim 4 \text{ \AA}$  pour (c). (Microscopie électronique en sciences des matériaux — page 274)

## Corrosion et protection des métaux

Gérard Béranger, Francis Dabosi.

*Cet ouvrage rassemble la matière de la première école d'été organisée en France sur ce thème.*

Les textes, coordonnés par G. Béranger et F. Dabosi, permettent de dresser pour les milieux aqueux le bilan des connaissances fondamentales sur les processus de corrosion et mécanismes de protection, sur les méthodes de caractérisation et d'estimation des cinétiques de dégradation et sur l'appréciation objective des solutions envisageables.

Abondamment illustré et enrichi d'exemples spécifiques rencontrés dans

l'exploitation d'unités industrielles, cet ouvrage prend également en compte les aspects économiques et normatifs.

Il s'adresse de ce fait, à tous ceux — universitaires, chercheurs des laboratoires publics et privés, techniciens supérieurs des bureaux d'études et services techniques — concernés par la dégradation et la protection des matériaux métalliques en milieux agressifs aqueux. Les élèves des écoles d'ingénieurs et étudiants de 3<sup>ème</sup> cycle y trouveront, pour leur part, les bases de connaissances spécifiques à cette science interdisciplinaire.

**Table des matières :** — Qu'est-ce-que la corrosion ? — Structure des métaux et alliages. — Les défauts de structure — thermodynamique — électrochimique — Cinétique électrochimique — Méthodes d'études de la cinétique électrochimique — Préparation de surfaces. — Corrosion par piqûres — Caractérisation des surfaces des matériaux métalliques. — Étude critique des méthodes d'évaluation de la résistance à la corrosion — Analyse de corrosion localisée — Fissuration — corrosion — Fatigue — corrosion — Fragilisation — Mécanique de solides — corrosion — Aciers inoxydables — Solutions industrielles — Protection — Méthodes électriques — Inhibiteurs — Revêtements métalliques — Peintures — L'eau et la corrosion — Corrosion atmosphérique — Bio-corrosion — Politique de lutte — Aspects économiques — Normalisation. 16 x 24/396 p./broché — 190 fig./18 tabl./4 pl. phot. — Prix : 150 F.

que. — Préparation de surfaces. — Corrosion par piqûres — Caractérisation des surfaces des matériaux métalliques. — Étude critique des méthodes d'évaluation de la résistance à la corrosion — Analyse de corrosion localisée — Fissuration — corrosion — Fatigue — corrosion — Fragilisation — Mécanique de solides — corrosion — Aciers inoxydables — Solutions industrielles — Protection — Méthodes électriques — Inhibiteurs — Revêtements métalliques — Peintures — L'eau et la corrosion — Corrosion atmosphérique — Bio-corrosion — Politique de lutte — Aspects économiques — Normalisation. 16 x 24/396 p./broché — 190 fig./18 tabl./4 pl. phot. — Prix : 150 F.

Ordre et désordre dans les solides/order and disorder in solids - org. : R. Collongues, M. Fayard, F. Gauthier - Paris - 4-8 juillet 1977 - échanges multidisciplinaires sur l'analyse des processus ordre-désordre dans les solides, 21 x 29,7 / 488 p. / broché (1978) / 278 fig. / 66 tabl. / 176 phot. - Prix : 225 F.

Mechanical Behavior of Anisotropic Solids-Comportement mécanique des solides anisotropes - Colloques internationaux du CNRS, n° 295 - Villard-de-Lans, 19-22 juin 1979 - dir. : J.P. Boehler. Etude de l'anisotropie mécanique des solides : variation des propriétés mécaniques (déformabilité, résistance,...) suivant l'orientation des sollicitations externes, aspects non-linéaires et inélastiques, état d'avancement des connaissances, échange interdisciplinaire entre théoriciens, expérimentateurs et ingénieurs. (49 communications dont 36 en anglais, résumés français-anglais), 16 x 24 / 960 p. / relié / 372 fig. / 31 tabl. / 21 phot. - Prix : 550 F.

Le renforcement des élastomères - Colloques internationaux du CNRS, n° 231 - Le Bischenberg-Obernai 24-26 septembre 1973 - sous la responsabilité de J.B. Donnet. - Le phénomène du renforcement n'est que partiellement interprété et l'étude des interactions entre élastomères et surfaces solides ayant une action renforçante n'en est qu'à ses débuts mais on peut espérer maintenant des progrès rapides. (30 communications dont 22 en anglais et 1 en allemand), 21 x 29,7 / 352 p. / broché / 279 fig. / 82 tabl. / 182 phot. - Prix : 160 F.

Polymères et lubrification - Les colloques internationaux du CNRS n° 233 - Brest 20-23 mai 1974 - Organisé par Claude Wolff. Première confrontation de points de vue entre chercheurs, théoriciens et techniciens de la lubrification : approfondissement des connaissances, relation recherche fondamentale-application ; ouverture sur des domaines voisins. Les polymères en tant qu'additifs dans les huiles de lubrification : compatibilité à l'huile, stabilité, influence de la température, thermo-oxydation, dégradation mécanique. Les polymères et la réduction du frottement en régime turbulent. Les polymères

autolubrifiants : diversité des polymères utilisés, spécificité de leur application, thermostabilité. (46 communications dont 29 en anglais), 21 x 27 / 480 p. / broché / 370 fig. / 76 tabl. / 73 phot. - Prix : 190 F.

Propriétés optiques des milieux condensés - rapport de prospective. La spectroscopie optique peut être particulièrement importante pour la connaissance de la structure électronique des phases condensées, les systèmes présentant un ordre à grande distance : solides cristallisés, les systèmes désordonnés, les surfaces. 21 x 27 / 216 p. / broché - Prix : 25 F.

Les transitions métal - non-métal - Colloques internationaux du CNRS n° 254 - Autrans, 28 juin-1er juillet 1976 - Organisé par le groupe de transitions de phases, Grenoble. Confrontation des idées théoriques actuelles avec les réalisations expérimentales, importance des phonons et des relations entre désordre et corrélation électronique pour les problèmes de localisation de charges. (66 communications dont 58 en anglais), 21 x 29,7 / 384 p. / broché / 322 fig. / 26 tabl. / 60 phot. - Prix : 185 F.

Les joints intergranulaires dans les métaux - Colloques internationaux du CNRS n° 247 - Saint-Etienne 16-20 juin 1975 - Organisé par C. Goux. Travaux expérimentaux : amélioration de la définition des échantillons, perfectionnement des techniques d'observation, de mesure et d'étude, études théoriques : perfectionnement des théories et nouveaux concepts, observation directe des joints intergranulaires, modèles théoriques de la structure des joints de grains, ségrégations intergranulaires, diffusion intergranulaire, précipitation dans les joints de grains, propriétés mécaniques des joints de grains, migration des joints de grains, corrosion intergranulaire, joints interphases, joints de grains dans les matériaux non métalliques. (46 communications dont 20 en anglais), 21 x 29,7 / 472 p. / broché / 381 fig. / 59 tabl. / 190 phot. - Prix : 220 F.

Propriétés optiques des interfaces solide-liquide - Colloques internationaux du CNRS n° 270 - Org. : G. Blondel, M. Costa, A. Hugot - Le Goff, La Colle-sur-Loup 23-28 mai 1977. Le point sur : propriétés des interfaces, rugosité, ellipsométrie, oxydation et corrosion, spectroscopie et réflectance, Raman, photoélectrochimie, photoémission. (35 communications dont 23 en anglais et 12 en français), 21 x 29,7 / 296 p. / broché / 283 fig. / 9 tabl. / 1 phot. - Prix : 160 F.

Chimie du solide et métallurgie - Rapport de prospective CNRS-DGRST. Recommandations : contacts interdisciplinaires plus étroits, meilleure interaction entre organismes responsables du SEU et le CNRS, développement parallèle des recherches sur les matériaux idéaux et les matériaux réels, soutien accru des pouvoirs publics (DGRST). 21 x 27 / 36 p. / broché - Prix : 10 F.

Aspects chimiques et physiques de la catalyse d'oxydation - responsables : J.L. Portefaix, F. Figueras. Compte rendu de la réunion pluridisciplinaire de Lyon (mai 1978), oxydation en phase liquide homogène, aspects mécanistiques de la réaction chimique, description physico-chimique des oxydes, relations entre processus catalytiques et électrochimiques, préparation et utilité des catalyseurs modèles et réels. 17 x 25 / 540 p. / broché / 119 fig. / 55 tabl. - Prix : 212 F.

Mines et fonderies antiques de la Gaule - table ronde Université de Toulouse - Le Mirail - novembre 1980 - Resp. : C. Domergue. Conjonction des sciences et des techniques pour l'histoire et l'archéologie minières, historique (1789-1960) : intérêt pour les travaux miniers antiques, inventaires locaux (Bretagne, Limousin...), techniques (et leur évolution), ferriers (ancienne cité des leusques, Minot, Montagne noire), apports des méthodes physico-chimiques. (18 communications dont 1 en anglais), 21 x 29,7 / 336 p. / broché / 38 fig. / 25 tabl. / 22 phot. / 16 cart. / 33 pl. fig. et phot. - Prix : 195 F.

## Images et sons, réalisations du CNRS-Audiovisuel

Ces documents sont disponibles au CNRS Audiovisuel

27, rue Paul Bert, 94204 Ivry

Tel : 670 11 52

Ils peuvent être consultés sur place, prêtés ou loués.

**Les ferrofluides.** 16 mm, couleur, son optique, 25 minutes, versions française et anglaise, auteur : Alexis Martinet, Laboratoire de physique des solides, Orsay-Réaliseurs : Alexis Martinet, Christian Moncel

Ce film est une introduction synthétique aux colloïdes magnétiques connus sous le nom de ferrofluides.

Les ferrofluides sont des suspensions magnétiques colloïdales. Les premiers sont apparus il y a une dizaines d'années environ et des progrès décisifs ont été accomplis qui ont permis de les rendre stables dans le temps et en présence de champs magnétiques. Sur le plan de la concentration également, une avance notable a pu être faite. On dispose de fluides dont l'aimantation à saturation par cm<sup>3</sup> atteint 10 % de celle du nickel (soit 6 ordres de grandeur de plus qu'un liquide ordinaire dans un champ de 10 kg). Ceci permet de transmettre des forces importantes au sein du liquide par l'intermédiaire de champs magnétiques inhomogènes ouvrant ainsi la voie à toute une série d'applications potentielles actuellement à l'étude dans différents laboratoires.

Le film décrit les principales propriétés des ferrofluides et leurs applications : passages tournants, amortisseurs, haut-parleur, applications médicales et domaine artistique.

Il est destiné à des étudiants de l'enseignement secondaire et supérieur et à des scientifiques non spécialistes.

surface d'un fragment de silicium naturel ou greffé, la rupture survenant plus rapidement sur le silicium naturel.

La méthodologie mise au point par les chercheurs permet d'étudier avec une grande sensibilité le processus du démouillage des lentilles de contact par les solutions de larmes.

Ce document est destiné aux étudiants de 3<sup>me</sup> cycle et aux spécialistes.

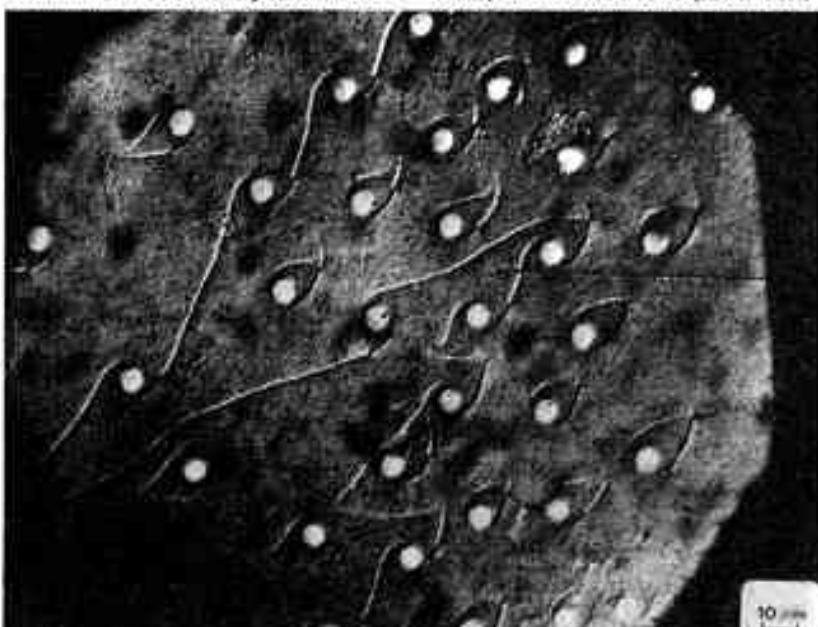
**Les bulles magnétiques dans les grenats implantés** - 16 mm, couleur, son optique, 15 minutes, versions française et anglaise. Auteurs : Irena Puchalska, Laboratoire de magnétisme et d'optique des solides, Meudon - John Jakubovics, Département de métallurgie et sciences des matériaux, Université d'Oxford, Grande-Bretagne.

Ce document traite d'un nouveau dispositif de stockage de l'information. L'histoire de ce dispositif a débuté à Grenoble en 1956, lorsque Bertaut et

Forrat découvrent les grenats magnétiques. Quelques années plus tard, en 1960, Kooy et Enz (Laboratoire de recherche Philips, Pays Bas), observent des domaines cylindriques dans des hexaferrites. Sept ans après, Bobeck (Bell Telephone) montre que des domaines cylindriques qu'il appelle « bulles », peuvent être utilisés pour stocker l'information. Il obtient d'abord ces domaines dans des orthoferrites, mais plus tard il utilise à cette fin des films de grenats obtenus par épitaxie.

Pour améliorer la propagation des bulles, Wolfe et North (Bell Telephone) utilisent l'implantation ionique sur les grenats. C'est ainsi qu'ils découvrent que sur de tels matériaux, la propagation des bulles se fait aisément sur le bord de régions non-implantées.

En 1972, ces auteurs suggèrent que ces matériaux peuvent être un très bon support pour stocker l'information. Trois ans plus tard, Almasi, Glass, Hendel, Keefe, Lin et Siusarczuk (IBM, York-



Bulles magnétiques avec des parois associées en forme de chapeaux pointus. Cliché pris par la méthode de Bitter.

town Heights) avancent l'idée que les parois chargées présentes dans la couche implantée doivent être à l'origine de la force de déplacement des bulles. Enfin, dans une publication datée de 1977, Puchalska, Jouve et Wade (LETI, Grenoble) mettent en évidence expérimentalement la présence de parois chargées et leur importance pour le déplacement des bulles.

Le film étudie la distribution de l'alimentation dans le cœur du grenat et

dans la couche implantée en présence d'un champ magnétique perpendiculaire ainsi que d'un champ tournant appliqués dans le plan ; il montre les interactions entre les parois chargées de la couche implantée et les bulles dans le cœur du grenat qui sont à l'origine du mouvement des bulles. Le mécanisme de déplacement des bulles dans les grenats implantés est expliqué en détail ; en effet, en tant que dispositifs de mémoires à bulles pour le stockage de l'information pour ordinateur, ce sont des matériaux d'avenir.

Le film comprend des séquences en noir et blanc prises directement au microscope optique et des schémas et diagrammes explicatifs en couleur. Il est destiné aux physiciens intéressés par le magnétisme, aux physiciens de l'état solide, aux ingénieurs électroniciens et aux ingénieurs des sciences des matériaux, ainsi qu'aux étudiants (thèse, DEA, maîtrise).

## LABINFO

*Banque de données sur les compétences scientifiques et techniques des laboratoires de recherches publics et privés, au service de la collaboration recherche-industrie.*

### *La collaboration recherche-industrie : une nécessité*

Les entreprises industrielles qui ont le mieux résisté à la crise économique sont celles qui ont su innover en tirant profit des techniques nouvelles afin d'améliorer leurs produits existants ou d'en proposer de nouveaux.

Pour développer leurs capacités d'innovation et définir les stratégies de leur essor, elles sont confrontées à une nécessité : trouver parmi les laboratoires de recherche celui qui leur permettra de profiter des ressources de la science, c'est-à-dire du formidable potentiel de compétences qui sont disponibles dans ces laboratoires.

Extension de CNRSLAB (banque de données sur les activités de recherches des 1 600 laboratoires financés par le CNRS), LABINFO est interrogable en conversationnel sur Télésystèmes/Questel, et offre dès à présent des informations sur 3 500 laboratoires publics et privés.

La banque de données LABINFO, produite par l'ANVAR avec le concours du CNRS, permet le rapprochement entre la recherche et l'industrie. C'est son objectif premier.

Elle est élaborée par la Banque des connaissances et des techniques (BCT), service commun au CNRS et à l'ANVAR, en relation avec le service Recherches en cours du Centre de documentation sciences humaines du CNRS, coproducteurs et utilisateurs de

CNRSLAB. Participant également à ce travail, pour les opérations de collecte, de contrôle et d'actualisation des informations, les délégations régionales de l'ANVAR et les chargés de mission industrie du CNRS, notamment.

### *Le contenu de la banque de données*

LABINFO couvre tous les domaines scientifiques et techniques, à l'exception (et ceci très temporairement) de certaines disciplines de sciences humaines : archéologie, linguistique...

LABINFO recense les laboratoires de recherche, d'essai, et les services de documentation et de formation dans les catégories suivantes :

- Recherche universitaire : Universités, Grandes Ecoles
- Recherche publique : CNRS, INRA, INSERM, CEA...
- Recherche industrielle : Centres de recherche collective, Centre de recherche des grandes et moyennes entreprises, sociétés de recherches sous contrat...

LABINFO contient pour chaque laboratoire, les informations suivantes :

- identité (titre et adresse du laboratoire, nom du directeur,...)
- activités (nom des responsables d'équipe, thèmes de recherches, mots-clés, équipements spécifiques, applications, publications générales),
- prestations offertes aux tiers (essais, mesure, contrôle, calcul, Formation, expertise et assistance technique, contrat de collaboration de recherche),
- répartition des activités

### *Les services offerts*

La banque de données LABINFO, en raison de son contenu, répond à des questions telles que :

- quels laboratoires travaillent sur un thème de recherche donné et peuvent engager une collaboration de recherche avec un industriel ?
- qui est l'expert compétent dans tel domaine ?
- qui dispose de tel matériel ?
- quelles prestations sont fournies par tel laboratoire ?...

LABINFO offre donc aux industriels – mais aussi aux chercheurs et aux bureaux de conseils d'entreprises – la possibilité de trouver dans les laboratoires un partenaire scientifique capable de :

- les informer sur les plus récents résultats de la recherche, leur communiquer un savoir faire ou une méthode, mettre à leur disposition du matériel scientifique et entreprendre une collaboration de recherche.

Rappelons que la collaboration entre un laboratoire et un industriel peut bénéficier de la prime ou de l'aide à l'innovation de l'ANVAR.

La banque de données est accessible à ceux qui possèdent un terminal d'interrogation, en s'adressant directement au serveur : Télésystèmes/Questel – 40, rue du Cherche-Midi – 75006 PARIS – Tél. 544 38 13. Coût de l'interrogation : 540 F. HT./heure (l'initiation au logiciel Questel et la formation à l'interrogation de LABINFO sont souhaitables. L'une et l'autre sont dispensées par Télésystèmes/Questel).

Pour ceux qui ne possèdent pas de terminal d'interrogation, il faut s'adresser :

- soit à un intermédiaire en information scientifique et technique : ARIST, prestataires de services privés, etc...
- soit aux prescripteurs tels les délégués régionaux de l'ANVAR, les chargés de missions industrie du CNRS,
- soit à la Banque des connaissances et des techniques – Service Questions/Réponses – 43, rue Caumartin – 75436 Paris Cedex 09 – Tél. 266 93 10.

### EXEMPLE D'INTERROGATION DE LABINFO

Combien de laboratoires publics et privés travaillent sur les matériaux composites?

BASE CONNECTEE LABINFO  
COMME: OU ETAP DE RECHERCHE :

COMPOSITES?

T1: COMPOSITES /UT  
TE: COMPOSITES /DE  
TS: COMPOSITES /UT  
AUTOMATIQUE (A) / SELECTIONNER (S T1) / NON (N) ?

~

\*|\* RESULTAT 97

Exemple de référence en visualisation maximum faisant apparaître notamment les nouveaux champs de LABINFO:

ACT (répartition des activités), PPL (personnes offertes par le laboratoire)

-1- 2974 C.LABINFO  
TYP : C  
NO : 01111LRB0771  
NNU : 02/96  
T1 : - RELATIONS STRUCTURES-PROPRIETES DES POLYMERES A L'ETAT SOLIDE  
- UNIVERSITE DE LYON I-INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES  
PAT : EPL  
ADR : - LABORATOIRE DE MATERIAUX MACROMOLECULAIRES  
- EPL. 483  
- INSA  
- 26 AVENUE ALBERT-EINSTEIN  
- 69621 VILLEURBANNE CEDEX  
TEL : 171 893 01.12  
DIR : - RESPONSABLE : M. GOLE JEAN PROFESSEUR  
EFF : - EFFECTIF CONTRE : 49 (43 D'ENRECHEURS ET INGENIEURS)  
PER : - M. TOUILLET R. C.F.  
- \* : M. GOLE J. PROF.  
- M. PASCAL J.P. M.P.  
- M. PILLON C. M.P.  
- M. SAGE D. M.P.  
- M. SEYRE G. ING.  
- M. URLET G. PROF.  
ACT : - RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE : 50%  
- CONTROLE - ESSAIS : 10%  
- ASSISTANCE TECHNIQUE : 5%  
- ENSEIGNEMENT (Y COMPRIS FORMATION CONTINUE) : 5%  
PPL : - RECHERCHES DANS LES DOMAINES D'APPLICATIONS SUIVANTS :  
- COMPOSITES, POLYVERSES, FIBRE,  
- MATERIAUX CHOCS,  
- MATERIAUX AMORTISSANTS,  
- MATERIAUX POUR L'ISOLATION ELECTRIQUE OU THERMIQUE,  
- FORMATION,  
DS : CHIMIE MATERIAUX CHIMIQUES  
DE : COMPOSITES; MATERIAUX AMORTISSANTS; ISOLATION ELECTRIQUE (ISOLATION) THERMIQUE (ISOLATION) MATERIAUX POLYMERES (PROPRIETES MECHANIQUES DES); MACROMOLECULES; POLYMERES (PROPRIETES ELECTRIQUES DES); POLYMERISATION; POLYMERES (ORIENTATION); POLYCONDENSATION; PHOLOGIE; POLYURETHANE; POLYMERES (MELANGES DES); POLYESTERS; POLYMERES (MODIFICATIONS CHIMIQUES DES); POLYPOXYDES; ELASTOMERES  
PCH : - CE LABORATOIRE ETUDIE LES RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES (MECANIQUES-ELECTRIQUES...) DES POLYMERES ET DES MATERIAUX COMPOSITES. LES POLYMERES SONT SOIT PREPARES AU LABORATOIRE SOIT ISSUS DES PRODUITS INDUSTRIELS PAR MELANGE OU MODIFICATIONS CHIMIQUES DANS L'OPTIQUE DE DECHIFFER DES RELATIONS ENTRE STRUCTURE ET PROPRIETES. UN INTERET PARTICULIER EST DONNE AUX PROPRIETES DE SURFACE, D'INTERFACES OU D'INTERPHASES DANS LES MATERIAUX HETEOPHASES OU COMPOSITES  
- SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLYMERES (POLYMERISATION, POLYCONDENSATION, MODIFICATIONS CHIMIQUES: GPC, MMF ET IR AFRYTIQUES, SPECTROSCOPIE MECHANIQUE ET ELECTRIQUE)  
- CARACTERISATION DES STRUCTURES (Cristallinité ET SEMI-CRISTALLINITÉ, PHASES, MECOMORPHES)  
- PROPRIETES ELECTRIQUES (DIELECTRIQUE, CONDUCTION, MATERIAUX A PROPRIETES SPECIFIQUES)  
- SURFACES ET INTERFACES (ADHESION, INTERFACES ET INTERPHASES)  
- PROPRIETES MECHANIQUES (ANALYSE PHYSICOCHIMIQUE DES PHENOMENES DE PURITE, CHOCS, CROCHAGE, CARACTERISATION MECHANIQUE DES PROPRIETES INTERFACIALES DANS LES COMPOSITES - MATERIAUX A PROPRIETES SPECIFIQUES)  
PPL : - COMPOSITES POLYVERSES-FIBRES  
- MATERIAUX CHOCS  
- MATERIAUX AMORTISSANT LES VIBRATIONS  
- MATERIAUX POUR L'ISOLATION ELECTRIQUE ET THERMIQUE  
ESP : - CVC CHAUFFE ET FROIDE  
- CHOCS INSTRUMENTE  
- RHEOVIDOR  
- METRAVIS  
- DILATOMETRE SOUS CONTRAINTE  
- APPAREILLAGE DE MESURE DIELECTRIQUES  
- DSC, TMA  
- HPLC  
- PESAGE D'ENERGIE DE SURFACE  
- MESURE DE PERMEABILITE  
- DIFFUSION DE LA LUMIERE  
- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE  
- RX AVEC PETITS ANGLES

LE COURRIER DU  
**CNRS**

