

Organisation de la matière condensée

Les différentes échelles et les comportements qui en découlent

Christian Janot

La matière condensée (solides et liquides) est constituée d'atomes (ou de molécules) et elle est stabilisée par les forces d'interaction qui existent entre ces atomes (ou ces molécules). Ces forces s'exercent essentiellement à courtes distances et sont déterminées par le comportement des électrons de chaque atome en présence de ses voisins. Les deux facteurs principaux qui régissent ces forces sont l'énergie d'ionisation et l'électroaffinité ou, plus globalement, la polarité. On peut obtenir des forces de liaison fortes entre atomes de mêmes polarités (liaisons métalliques et liaisons covalentes) ou entre atomes de polarités différentes (liaisons ioniques). Ce schéma, un peu simpliste, doit être complété par l'idée que différents types de liaisons peuvent coexister dans un même matériau et par l'introduction de forces secondaires plus faibles (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals, etc.) qui prennent de l'importance dans la matière de type moléculaire.

La connaissance des forces de liaisons en présence, même à un niveau relativement qualitatif, permet déjà d'envisager les grands types de comportements auxquels on peut s'attendre et de proposer une classification sommaire des matériaux :

- les métaux et leurs alliages (liaisons métalliques),
- les semi-conducteurs (liaisons covalentes),
- les polymères organiques (liaisons covalentes et liaisons secondaires),
- les céramiques (liaisons ioniques et liaisons covalentes),
- etc.

Pour aller plus loin, il faut voir comment les atomes s'organisent pour former la matière. On appelle cela la structure. Il est intéressant de rappeler ici que cette structure dépend assez largement des forces atomiques qui viennent d'être évoquées. Ainsi, dans un bon métal, la cohésion est assurée par le gaz d'électrons « libres » qui constituent une « glue » cherchant à plaquer les ions positifs les uns contre les autres, avec la plus grande compacité locale possible. Cela donne, pour les structures cristallines, des métaux cubiques face centrée et hexagonaux compacts (coordination 12, la plus élevée possible) ou, alternativement, cubiques centrés (coordination 8 + 6 atomes, un peu plus éloignés). Ces derniers métaux sont d'ailleurs un peu moins métalliques que les précédents ! A l'inverse pour ainsi dire, les cristaux covalents doivent obéir à la géométrie locale des orbitales atomiques. Ainsi, silicium, germanium ou carbone ne peuvent avoir que quatre voisins, ce qui conduit à la structure cubique diamant. On peut continuer ce type de raisonnement pour corréler la plupart des grandes classes de structures aux différents types d'interactions atomiques.

Le couple liaisons atomiques/structures est l'ingrédient de base pour décrire les propriétés fondamentales des solides cristallins dans un grand nombre de cas. On peut par exemple en déduire les structures de bandes électroniques et, corrélativement, les comportements électriques, optiques ou magnétiques, ou encore qu'un métal sera plus facilement déformable qu'un solide ionique ou covalent grâce à l'existence de plans denses dans sa structure et à l'absence de liaisons rigides. On peut même obtenir des estimations raisonnables de certaines propriétés, comme par exemple la valeur d'une résistance mécanique idéale (voir *encadré*).

Les propriétés électriques, optiques et magnétiques des matériaux cristallins sont essentiellement déterminées par la distribution dans les bandes d'énergie des électrons périphériques des atomes constituants. Une bande partiellement pleine permet la mobilité électronique et donc la conductivité électrique et la réflexion optique. Une bande supérieure pleine produit un isolant qui sera transparent si aucun électron ne peut être excité à travers la bande interdite par des photons optiques. Les bandes interdites pas trop larges donnent des semi-conducteurs. La supraconductivité résulte de phénomènes d'association d'électrons en paires à basse température et le magnétisme est dû à l'existence de spins électroniques non appariés. Les céramiques, un peu plus compliquées, sont cependant des isolants car les forces atomiques y sont une combinaison de liaisons covalentes et ioniques. Beaucoup de céramiques sont constituées à partir de silicium et d'oxygène arrangés en tétraèdres qui forment des chaînes,

Contrainte à la rupture

On calcule la contrainte à la rupture en supposant que la fracture provient de la rupture des liaisons chimiques dans un plan d'une fibre de carbone parfaitement orientée. L'énergie pour rompre une liaison carbone-carbone est $0,58 \times 10^{-18}$ joules, la longueur de la liaison est 0,154 nm et elle peut s'allonger de 20 % avant de se rompre (point où la force de rappel cesse de croître si on considère la variation du potentiel de paires en fonction de la distance entre atomes). Les plans atomiques sont séparés par 0,35 nm, ce qui donne environ 2×10^{19} liaisons par m^2 et donc une énergie de $5,8 \text{ J/m}^2$ à la rupture (chaque liaison est partagée par deux atomes), ou encore une contrainte de $3,8 \times 10^5$ méga newtons/ m^2 . Les mesures donnent des valeurs environ 20 fois plus petites, à cause des imperfections inévitables dont on va parler un peu plus loin.

des feuilletés, ou des réseaux tridimensionnels selon les autres éléments présents dans le matériau. Comme elles sont déjà saturées en oxygène, la plupart des céramiques ne peuvent pas être oxydées et résistent donc à la corrosion.

Pour de la matière condensée moins simple, l'atome n'est plus l'entité de référence et il faut considérer que ce sont les interactions secondaires entre molécules qui sont responsables des éléments de base de la structure. Les savons, les détergents et les graisses sont par exemple construits à partir de molécules allongées qui possèdent des « têtes » hydrophobes et des « queues » hydrophiles. En solution, ces molécules s'alignent donc pour former des structures telles que seules les « queues » soient en contact direct avec le solvant. Il en résulte des édifices périodiques de grandes périodes, de types lamellaires, bi-continues ou micellaires suivant la concentration de la solution. Les ensembles de grandes molécules, comme les différents types de cristaux liquides et les polymères, ont des comportements influencés par les liaisons (faibles) entre molécules et l'orientation de ces molécules. Les polymères en particulier ne sont jamais parfaitement cristallisés et peuvent même être complètement amorphes. Les propriétés mécaniques des polymères sont régies par des mécanismes de reptation et d'enchevêtrement des grandes molécules ; dans certains cas, des « pontages » atomiques peuvent être réalisés pour fixer les molécules les unes aux autres et rigidifier le matériau (vulcanisation du caoutchouc par exemple par des pontages de soufre).

L'ordre cristallin, s'il autorise la description simple d'un grand nombre de comportements de la matière condensée, n'est cependant pas ce qui représente le mieux notre univers où plus de 99 % de la matière se trouve sous forme de plasma. Sans aller aussi loin, les formes non cristallines des solides l'emportent encore largement sur Terre, en particulier dans le monde vivant. Même les solides chimiquement simples, y compris les métaux, peuvent être obtenus à l'état vitreux ou amorphe ; il y règne alors un ordre à courte distance imposé par la chimie du système mais l'invariance par translation a totalement disparu. Ces verres et métaux amorphes ont ainsi des structures atomiques extrêmement isotropes et homogènes. Les verres, comme les verres de silicates par exemple, sont le plus souvent transparents, éventuellement colorés par des impuretés, ils sont durs et fragiles et ne conduisent pas l'électricité. Les alliages métalliques amorphes sont opaques, résistent bien à la corrosion, conduisent modérément l'électricité, peuvent se comporter comme des ferromagnétiques doux, possèdent une résistance mécanique élevée et sont flexibles. Les relations propriétés/structures sont ici plus difficiles à établir que dans les cristaux.

Les verres et les alliages amorphes sont des composés « métastables ». Ce terme devrait être employé avec quelque précaution. Ces matériaux non cristallins sont certes « métastables » par rapport aux cristaux de même composition, mais guère plus que le diamant par rapport au graphite ! En fait, la périodicité n'est jamais l'ingrédient prédominant dans la stabilité d'une structure. Si l'on considère par exemple des alliages de métaux de transition, les gains d'énergie pour transformer l'assemblée d'atomes éloignés infiniment les uns des autres en un cristal stable seront typiquement des électrons-volts (eV) pour obtenir la bonne densité, des dixièmes d'eV pour créer l'ordre chimique correct, et des centièmes d'eV pour installer la périodicité.

En fait, s'il est indispensable de connaître la structure atomique globale pour approcher la compréhension des comportements d'un matériau, cela ne suffit pas pour une description quantitative des phénomènes, même si l'on se limite à l'examen de réseaux périodiques parfaits. Ainsi par exemple, la force de rappel des atomes vers leurs positions d'équilibre n'atteint son maximum que si les distances entre atomes voisins sont augmentées de 15 à 20 %, en ordre de grandeur, déduit des potentiels de paires ; la limite d'élasticité qui devrait être le reflet macroscopique de cette élongation interatomique est plutôt de l'ordre du 1 %. La philosophie générale pour expliquer ce type de désaccord est que la structure parfaitement périodique n'existe pas ; il y a toujours des inhomogénéités, y compris à l'échelle atomique, dont la mobilité contrôle en fait le processus de déformation. De même, un métal périodique parfait devrait être un conducteur électrique parfait... si des inhomogénéités (phonons, impuretés, défauts, etc.) ne diffusaient pas les ondes de Bloch. Ces inhomogénéités sont parfois inévitables et en quelque sorte intrinsèques à l'équilibre thermodynamique du matériau. Mais il est aussi assez souvent possible de maîtriser leur présence par des élaborations et des traitements convenables, dans le but d'induire dans le matériau un comportement particulier. De nouveau, l'influence des imperfections ou inhomogénéités dépend de la nature du couple liaisons/structure. Par exemple, un cristal de silicium ou de germanium sera inutilisable en électronique s'il ne contient pas moins de 0,1 ppm d'impuretés, alors que 1 % d'impuretés peut être considéré comme négligeable pour le comportement de beaucoup de métaux. Inversement, les dislocations peuvent être nombreuses et très mobiles dans les métaux grâce à l'existence de plans denses et à la nature non directionnelle des liaisons ; elles sont rares et peu mobiles dans les solides covalents et ioniques. De là viennent la ductilité naturelle des métaux et la fragilité des céramiques, des semi-conducteurs ou des solides ioniques.

Le dernier type d'ingrédient structural ayant une influence directe sur les comportements des matériaux est lié à l'existence de défauts bidimensionnels comme les fautes d'empilement, les joints de macles, les joints de grains, ou les surfaces libres. Tous ces défauts induisent un effet de taille en limitant l'étendue des domaines sur lesquels s'étend la périodicité. Ils constituent la microstructure qui peut aussi être due à une porosité, à l'existence d'agrégats d'atomes, etc. Les effets de taille de la microstructure sont multiples. Un joint de grain est par exemple une barrière infranchissable pour une dislocation qui a besoin de la périodicité pour exister et se déplacer. Plus les grains sont petits dans un polycristal, plus court est le libre parcours moyen de la dislocation. La résistance du matériau est alors inversement proportionnelle à la taille des grains. L'effet de taille permet aussi de bien comprendre pourquoi des fibres de faible diamètre (10 μm ou moins) ont une résistance mécanique plus élevée que des tiges plus grosses. La rupture vient de la propagation catastrophique d'au moins une fissure. Quand une fissure se développe, il y a un apport d'énergie dû à l'accroissement de surface de la fissure et corrélativement un relâchement des contraintes proportionnel au volume de la fissure. Globalement, l'énergie tend donc à diminuer quand la fissure se développe et il existe ainsi une contrainte seuil au-dessus de laquelle une fissure d'une taille donnée va se propager spontanément. Plus la fissure est petite, plus haut se situe la limite du danger. Les fibres de faible section ne peuvent contenir que de très petites fissures... et sont

donc très résistantes ! Effets de tailles et microstructures doivent être parfaitement maîtrisés lors de l'élaboration de matériaux si l'on veut obtenir les comportements désirés. Ils sont en particulier à la base des propriétés attendues des matériaux composites tels ceux résultant du renforcement d'une matrice ductile par des fibres résistantes de type whiskers ; idéalement, la matrice doit avoir trois qualités : (i) ne pas rayer les fibres pour éviter la formation de fissures qui ne demanderaient qu'à se propager, (ii) être parfaitement ductiles de telle sorte que la charge soit entièrement supportée par les fibres et (iii) adhérer fortement à la surface des fibres, tout en conservant une capacité de glissement interfacial sous forte sollicitation, afin d'obtenir l'effet dissipatif qui s'opposera à la propagation des fissures en les déviant. Les performances du composite sont alors supérieures à celle de ses composants. Lorsque la taille des éléments de base dans la microstructure devient encore plus petite pour se situer dans le domaine des nanomètres (2 à 10 nm), on parle alors de « nanostructures » ou matériaux « nanocristallisés ». Les effets de cette réduction de taille sur les propriétés peuvent alors être spectaculaires. On observe par exemple une inversion de l'évolution de la résistance mécanique en fonction de la taille des grains. Au blocage des dislocations, qui croît quand les grains rétrécissent, s'oppose une contribution plus importante des phénomènes de glissement aux joints. Ainsi, un cuivre de grande pureté possédant une microstructure classique (1 à 10 μm) ne peut être étiré sans rupture à plus de 8 fois sa longueur initiale ; par contre, un cuivre nanostructuré préparé par électrodéposition a pu être allongé de plus 5 000 % sans rupture.

Les céramiques nanocristallisées mettent à profit la présence d'une grande partie des atomes situés dans les joints de grains pour abaisser leur température de frittage (diffusion facile aux joints) et augmenter la charge à la rupture. Il arrive aussi que le fait d'être à l'échelle nanométrique permette de stabiliser une autre phase, difficile à obtenir avec des grains plus gros, et possédant des propriétés intéressantes. Les symétries du grain peuvent même cesser d'être « cristallines ».

L'intérêt de réduire la taille caractéristique de l'élément de matière (grains) est venu des semi-conducteurs dans le double but de pouvoir observer des effets quantiques et de fabriquer du matériel capable de stockage de l'information à haute densité. On est en train de s'apercevoir que la réduction dimensionnelle modifie pratiquement toutes les propriétés, électroniques, magnétiques, optiques, mécaniques ou chimiques, que ce soient des métaux, des semi-conducteurs, ou des céramiques. Dans un bon métal par exemple, les électrons libres sont distribués au niveau de Fermi sur des états séparés en moyenne par une énergie

$$\Delta E \text{ (eV)} \cong 70/[L(\text{\AA})]^3$$

où L est la taille caractéristique de l'élément de matière. Pour $L \geq 1 \mu\text{m}$, ΔE reste très petit ; les états électroniques forment un continuum et il est facile d'obtenir des réponses électroniques aux excitations les plus faibles. Si L devient aussi petit que 20 \AA (2 nm), ΔE est de l'ordre de 8 meV ; les excitations d'énergie plus faible que ΔE n'entraîneront aucune réponse de la part du système. Par exemple, la chaleur spécifique restera quasiment nulle en-dessous d'une température $\theta = \Delta E/k_B$, soit environ 100 K. Chaque grain se comporte un peu comme un gros atome avec des niveaux électroniques discrets assez étroits, et parfois des propriétés situées à l'opposé de celles du matériau macroscopique correspondant. Les superréseaux de semi-conducteurs ou de couches magnétiques sont aussi des exemples

intéressants de nanomatériaux où les effets quantiques permettent d'observer des propriétés spectaculaires comme des magnétorésistances géantes ou des oscillations de Bloch en conductivité. Les caractéristiques des matériaux à microstructure très fines peuvent aussi se manifester dans les matériaux contenant une densité élevée de trous très petits, comme une éponge, une mousse ou un solide poreux où, à la limite, la seule vraie matière se trouve dans les parois des trous. Les effets quantiques se manifestent par exemple dans le silicium monocristallin poreux qui est photoluminescent (bleu) dans un faisceau laser rouge, alors que le silicium massif n'est pas photoluminescent.

On peut enfin citer les structures de type fractal obtenues par agglomérations dendritiques (particules solides dans les fumées, formation des gels, croissance d'une phase solide dans un mélange fondu, milieux visqueux, etc.) et les structures autosimilaires comme les quasicristaux. Leurs propriétés s'expliquent par des effets de localisation et s'expriment par des lois de puissances. Ce sont des sujets qui sont encore un peu dans l'enfance, et les quasicristaux par exemple remettent en question notre géométrie élémentaire et l'interprétation des relations structures-propriétés. Une structure quasipériodique s'obtient par des opérations de coupe et projection sur une image génératrice périodique de dimensions plus élevées. L'ordre à grande distance, non périodique, ainsi obtenu oblige à repenser un certain nombre de concepts propres à la matière condensée habituelle. Ainsi, la dislocation peut encore être introduite, mais seulement dans l'image périodique où elle correspondra, par exemple, aux distorsions locales de la structure résultant de l'insertion d'un demi-hyperplan supplémentaire de sites. Le défaut correspondant dans la structure quasipériodique associée est une combinaison de distorsions locales et de sauts atomiques corrélés sur des distances assez grandes (les phasons). Ce défaut, auquel on continue à donner le nom de dislocation, est donc par essence peu mobile, sauf peut-être à haute température. De fait, les quasicristaux semblent bien subir une transition de type fragile-ductile quand la température croît. La recherche de propriétés nouvelles ne cesse de se traduire par « l'invention » de structures ou/et de microstructures nouvelles. Ainsi par exemple, les poussées extrêmes de l'électronique vers la nécessaire miniaturisation font que même les nanostructures sont peut-être en voie d'être dépassées par ce que l'on appelle déjà « l'électronique moléculaire » et où une seule molécule de substance peut fournir toutes les fonctions d'un dispositif. Un autre type de « microstructures » en voie d'émergence concerne la construction des « cristaux photoniques » dont l'archétype est un matériau transparent à la lumière contenant une distribution périodique de trous à une échelle convenable. Ces cristaux photoniques véhiculent, piègent et filtrent les photons grâce aux bandes d'énergies permises et interdites qui existent ici comme pour les électrons dans un métal cristallin (à une autre échelle). Ces cristaux photoniques seront à la base des communications optiques, sans doute dans un avenir proche.



Christian Janot*

est professeur émérite à l'université Joseph Fourier de Grenoble.

* Adresse actuelle : c/o Pr L. Loreto, Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Roma « La Sapienza », Box 11, Piazza A. Moro 5, 00185 Rome, Italie.
E-mail : janot@uniroma1.it