

Les matériaux de fonction

Concevoir de nouveaux objets

Michel Pouchard

Physico-chimie du solide et science des matériaux

Il est de coutume de séparer les matériaux en deux grandes classes, les matériaux de structure et les matériaux de fonction, c'est-à-dire des matériaux conçus, élaborés et mis en forme pour remplir une fonction associée à une propriété spécifique, physique – optique, électrique ou magnétique – chimique ou électrochimique, et intervenant dans un dispositif ou un système. Mais il va de soi qu'un tel matériau, au cours de son fonctionnement, pourra aussi subir des agressions mécaniques, thermomécaniques ou chimiques auxquelles il devra résister. Bien que n'étant pas la fonction visée, une telle propriété pourra devenir la caractéristique essentielle (voir par exemple dans le chapitre dédié aux piles à combustible de haute température (solid oxide fuel cell : SOFC), le cas de l'électrolyte ou de l'interconnecteur soumis à des contraintes sévères de gradient de température, de potentiel chimique ou de choc thermique).

Les principales propriétés des matériaux de fonction sont d'abord celles qui découlent des caractéristiques de l'électron, onde électromagnétique mais aussi particule dotée d'une masse, d'une charge et d'un spin.

Comme pour les matériaux de structure, la chaîne des matériaux de fonction qui s'étend de leur conception à leur fin de vie, est l'affaire de nombreux spécialistes parmi lesquels chimistes et physiciens de l'état solide travaillent en étroite concertation avec les spécialistes de la science des matériaux pour l'élaboration et la mise en forme, voire avec des économistes ou des spécialistes de l'environnement notamment pour l'analyse de leur cycle de vie (ACV).

Dans le premier stade, la succession conception-synthèse-caractérisation s'effectue avec des boucles consécutives où la modélisation joue un rôle à plusieurs niveaux : modélisation de la liaison chimique, véritable guide du chimiste concepteur, mais aussi celle des diverses propriétés physiques.

Au cours du second stade, de semblables boucles successives s'établissent entre l'élaboration et la mise en forme, sous tendues là aussi par des études de modélisation (transfert de masse et de chaleur pour la croissance cristalline, évolution de la taille, de la morphologie ou des joints de grains pour le frittage des céramiques...).

Le résultat final dépend de ces deux étapes essentielles. Un matériau pourra voir sa propriété recherchée régie essentiellement par la première étape – généralement une propriété intrinsèque –, mais ses performances pourront aussi dépendre essentiellement de la deuxième étape – propriétés extrinsèques liées aux modes d'élaboration, mise en forme. Le Pr Robert Collongues aimait à souligner qu'un solide pouvait être tout simplement le support de ses défauts...

De ce fait, l'originalité et la performance d'un nouveau matériau pourra venir aussi bien d'une idée ou d'un concept novateur entraînant une formulation nouvelle que d'une

technologie de mise en forme originale d'un solide bien connu. Parmi les nombreux exemples de « matériaux améliorés », on peut citer le cas du silicium sur isolant (SOI) dont la technologie de mise en forme est très délicate, mais qui, selon un principe d'une lumineuse simplicité – une véritable décalcomanie... – a permis à une PMI Rhône-Alpes (SOITEC) de devenir leader mondial dans son domaine en quelques années seulement (il s'agit de transférer sur un wafer oxydé de silicium une couche micronique de silicium monocristallin de vingt centimètres de diamètre – l'équivalent d'une peau d'un millimètre d'épaisseur et de la dimension d'un terrain de football...).

La mise en forme sera toujours une étape importante car c'est elle qui définit l'état final du solide, donc son rôle de matériau (monocristal, couche mince, poudre, céramique ou verre). Ceci est particulièrement évident dans ce dernier cas où les propriétés ne sont définies que par les paramètres thermocinétiques de son élaboration.

Les relations structure-propriétés

Cependant j'insisterai davantage ici sur le caractère prédictif des propriétés sur la base du triptyque maintenant classique : structure-liaison-propriétés. La chimie du solide s'est largement construite sur cette base sous l'impulsion de scientifiques pionniers comme Jacques Friedel, Paul Hagenmuller ou Jean Rouxel, pour ne citer que les principaux français.

Le recours actuel à des méthodes de détermination structurale de plus en plus performantes – diffraction X, neutrons, analyse Rietveld des spectres, absorption X, microscopie électronique très haute résolution, cartes de densité électronique... – permet une définition structurale de plus en plus fine, de plus en plus à courte distance ; elle repousse à chaque progrès la notion classique de phase au sens de Gibbs (une partie homogène de matière) : une intercroissance est-elle un défaut étendu ou une nouvelle phase 2D ? Une structure misfit (réseaux désaccordés dans une direction de l'espace) est-elle un système mono ou biphasé ? La cristallographie à plus de trois dimensions prend alors le relais de la cristallographie classique. La microscopie électronique qui permet d'examiner une nanoparticule renseigne sur la symétrie réelle des mailles – sans effets moyennés –, elle visualise les plans de défauts. Elle devient alors source d'idées novatrices pour de nouvelles phases. Tel est le cas de la découverte du cuprate supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ consécutive à l'observation d'un défaut étendu où une simple couche (CuO) était localement remplacée par une bicouche Cu_2O_2 dans le classique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Maryvonne Hervieu, CRISMAT).

En ce qui concerne la liaison chimique proprement dite, les progrès conceptuels ou de modélisation numérique ont été importants au cours des dix dernières années :

- théorie des liaisons fortes (Tight Binding, TB) et

généralisation des méthodes de Hückel étendues initiées par Roald Hoffmann,

- utilisation croissante des méthodes ab-initio basées sur la fonctionnelle de la densité (DFT) (W. Kohn et L.J. Sham).

Toutes ces méthodes servent actuellement de guide pour piloter la prospective du chimiste du solide. A titre d'exemple, on connaît très bien l'essentiel des caractéristiques structurales et physiques de composés non encore découverts comme les clathrates de carbone, matériaux hyperdurs, ou celles de solides non encore parfaitement caractérisés faute de monocristaux ou de couches minces comme ces nouvelles formes clathrates du silicium (Christian Cros).

Cependant, une approche unique de la liaison chimique est encore difficile. Cela découle en particulier de la dualité onde-corpuscule de l'électron. Le modèle ionique privilégie l'aspect charge et particulière de l'électron : la notion d'ion laisse à chaque électron une fonction d'onde plus simple de type monoatomique, perturbée seulement par le potentiel coulombien des premiers voisins anioniques et du réseau dans son ensemble (champ cristallin).

Cette description pourra en général convenir pour décrire et prévoir les propriétés de solides isolants électroniques tels que pigments colorés, luminophores, matériaux lasers ou électrolytes solides... même si parfois des aspects science des matériaux comme la taille moyenne des particules de pigments doivent être aussi parfaitement maîtrisés.

Les modèles ioniques ont fait l'objet de nombreux perfectionnements comme dans l'expression des potentiels d'interaction à courte distance (Buckingham), de la polarisabilité des ions (modèle core-shell) ou de la prise en compte de la relaxation du réseau autour des défauts cristallins (C.R.A. Catlow).

Ils peuvent en général s'appliquer pour la description – et la prévision – du comportement magnétique des solides, dès lors que les électrons de conduction ne sont pas en cause, (antiferromagnétisme, ferrimagnétisme des isolants). Les couplages magnétiques de type direct ou de type indirect par super échange (grâce à l'anion) sont assez bien modélisés par les règles de Goodenough-Kanamori. Mais dès que le double échange de Zener intervient – Mn^{3+}/Mn^{4+} par exemple dans les manganites à magnéto résistance géante (GMR) –, ou lors de couplages entre électrons délocalisés et localisés, une approche plus large de la liaison, en terme de structure de bandes devient nécessaire. L'approche de la liaison chimique pour des solides non moléculaires (liaisons fortes à caractère covalent dominant s'étendant à l'échelle macroscopique dans au moins une direction de l'espace) s'impose pour les matériaux semi-conducteurs, conducteurs métalliques et supraconducteurs. Même dans le cas des propriétés optiques de semi-conducteurs à gap proche des longueurs d'onde du visible (1,5-3 eV), les transitions bande à bande (bande de valence à électrons liants à bande de conduction à états antiliants vides) nécessitent une telle approche globale de la liaison. Les méthodes de modélisation de type liaisons fortes (TB) sont basées sur les seuls recouvrements orbitaux des fonctions d'onde atomiques modulées par les fonctions de Bloch étendues à tout l'espace (ondes planes). Son principal défaut est de ne pas tenir compte des spins et donc de leur interaction en terme de corrélation et d'énergie d'échange. Dans le cas des composés des éléments de transition, ces méthodes doivent être impérativement complétées par une approche qualitative des corrélations essentiellement intra atomiques.

Les méthodes dérivées de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont à cet égard bien mieux appropriées, puisqu'elles intègrent dans les calculs des fonctions d'onde (sphériques ou planes), l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons de même densité. Des méthodes encore plus récentes (LDA+U) expriment explicitement ces énergies de corrélation et les substituent aux précédentes.

Ainsi le chimiste du solide peut-il modéliser la structure de bandes de solides magnétiques et comparer les différentes populations découplées de spins (majoritaire et minoritaire) avec les résultats expérimentaux (magnétisme, diffraction de neutrons). A contrario, il peut aussi concevoir de nouveaux solides à propriété recherchée.

Pour associer ensemble ces briques élémentaires de matière – la centaine d'éléments du tableau périodique – pour en faire des objets nouveaux de propriété voulue, le chimiste du solide doit donc pouvoir s'appuyer sur un ensemble de paramètres pertinents décrivant les atomes eux-mêmes et leurs modes d'association. Ces paramètres atomiques et structuraux sont détaillés dans la *figure 1*.

Selon le besoin, il pourra faire appel à des métaux de transition interne – terres rares – dont les orbitales atomiques 4f très peu diffuses conduisent à des niveaux d'énergie discrets, sensibles à la symétrie locale du champ cristallin de ses premiers voisins anioniques, et entre lesquels des transitions électroniques pourront conduire à l'absorption ou à l'émission de photons de couleur voulue. En revanche la recherche de l'accordabilité d'un laser conduira le chimiste à se tourner vers des ions de transition de type d, dont les orbitales plus diffuses engendrent des bandes étroites mieux appropriées (voir par exemple le chapitre sur les matériaux laser).

Il pourra également concevoir un édifice encore plus covalent grâce aux orbitales très diffuses s ou p d'éléments d'électronégativités pas trop différentes et obtenir, selon le nombre d'électrons – et la position du niveau de Fermi –, un métal ou un semi-conducteur dont le gap donnera la couleur. Dans tous les cas, le chimiste du solide s'efforcera pour obtenir un composé stable, de satisfaire l'adéquation entre coordination locale de l'ion et sa propre configuration électronique, ce que nous avons baptisé communément « la règle du tailleur » (site taillé sur mesure); comme par exemple les sites octaédriques distordus offerts aux ions de configuration d^4 (Mn^{3+}), d^7 (Ni^{3+}) ou d^9 (Cu^{2+}) (effet Jahn Teller).

Chimie dure, chimie douce, chimie dure-douce...

Après la conception d'un objet nouveau de propriété attendue, il faut le synthétiser.

Dans les années 70, les chimistes et les physiciens développèrent des méthodes que l'on peut qualifier de dures ou de conditions extrêmes (hautes températures, hautes pressions), comme par exemple pour transformer le graphite en diamant.

Mais de telles conditions ne pouvaient conduire qu'à la seule phase thermodynamiquement la plus stable du système.

Depuis une vingtaine d'années, on assiste au contraire à la recherche de nouveaux composés, plus originaux, donc métastables par rapport à ceux de haute température. Cette chimie douce initiée par Jacques Livage (sol-gels), Jean Rouxel (intercalation-désintercalation chimique ou électrochimique) ou Michel Tournoux (association par réaction acido-basique de blocs préformés comme dans

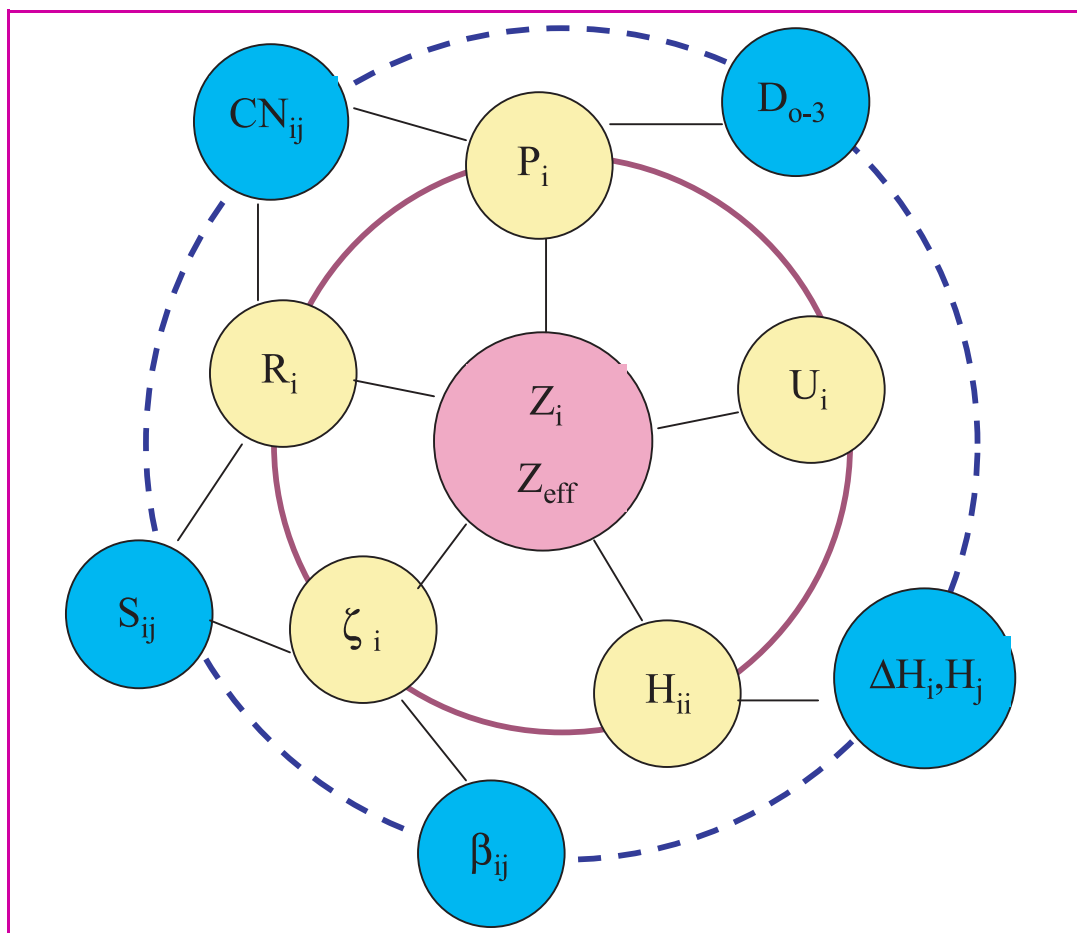


Figure 1 - Les paramètres pertinents de la liaison chimique :

- première orbite, paramètres atomiques,
- seconde orbite, paramètres de structure-liaison.

Z , Z_{eff} numéro atomique (effectif) de l'élément i , P_i polarisabilité, R_i rayon atomique (ionique), ζ_i extension radiale (Slater), H_{ii} intégrale de Coulomb $\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$, U_i corrélation-échange (U , U' , J_H), CN_{ij} nombre de coordination de i par j , S_{ij} intégrale de recouvrement $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$, β_{ij} intégrale de transfert $\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$, ΔH_i , H_j ionicité de Philips, D_{0-3} dimensionalité du réseau (0-1-2-3).

TiO₂-B), a conduit à la découverte de nombreuses phases originales. Mais pour en faire des matériaux d'applications nécessitant des mises en forme particulières, le spécialiste de science des matériaux sera évidemment limité par des considérations de température (frittage).

Depuis peu se développent des méthodes hybrides (dure-douce), notamment pour l'élaboration de couches minces, où l'ablation d'une cible par un faisceau laser en volatilise les constituants (action dure) que l'on condense à basse température (méthode douce) sur un substrat approprié. Dans de telles conditions de dépôt, la croissance cristalline, parfois couche après couche, ne dépend plus uniquement de la thermodynamique macroscopique, mais de la cinétique ou de contraintes locales. C'est évidemment une voie nouvelle très prometteuse vers de nouveaux objets en particulier de type nanomatériaux.

Quels matériaux de fonction ?

Le chapitre qui suit concernant les matériaux de fonction sera divisé en quatre grandes parties traitant respectivement :

- des matériaux pour l'optique et l'optoélectronique (photons absorbés, émis ou transférés),

- des matériaux pour l'électronique (diélectriques (ferro ou piézo), semi-conducteurs, matériaux magnétiques),
- des matériaux pour le stockage, la conversion et le transport d'énergie (accumulateurs au lithium, piles à combustible, supraconducteurs et matériaux photovoltaïques),
- ainsi que des matériaux pour capteurs chimiques (transformation d'un signal chimique en signal électrique). Cette liste n'est évidemment pas exhaustive ; n'ont pu être traités ici des matériaux de type :

- phosphorescents, comme l'aluminat de strontium SrAl₂O₄, dopé par Eu²⁺ et Dy³⁺. On assiste alors successivement à une absorption de photon, avec création d'une paire électron-trou (comme dans les matériaux photovoltaïques), mais ceux-ci sont alors stockés (comme dans un accumulateur) sous forme électrochimique d'espèces oxydées (le trou oxyde Eu²⁺ en Eu³⁺) et réduites (l'électron réduit Dy³⁺ en Dy²⁺), avant un nouvel équilibre redox en sens inverse aboutissant à une désexcitation radiative de l'euprimum (bleu) largement étalée dans le temps, d'où le phénomène de phosphorescence (C. Beauger),
- thermoéléments, destinés à transformer directement par effet Peltier la chaleur en électricité, ou mieux l'électricité en froid. Là encore le rôle du chimiste est fondamental

dans la quête de matériaux nouveaux. Il doit y associer des propriétés contradictoires telles qu'une bonne conductivité électrique et une mauvaise conductivité thermique. Or les électrons conduisent aussi bien la chaleur que l'électricité. Mais la chaleur est aussi transportée par les phonons. D'où la théorie de Slack dite PGEC (phonon glass, electron crystal) selon laquelle le matériau doit se comporter comme un verre pour les phonons et comme un cristal pour les électrons. Ce compromis semble optimisé dans des matériaux à base de germanium et de structure clathrate (analogue aux hydrates de gaz et de liquide) où la vibration incohérente de gros atomes au sein de volumineuses cages contrebalance les phonons de la matrice de Ge sans affecter notablement les électrons,

- conducteurs transparents, complétant la gamme classique des oxydes d'indium dopés à l'étain (ITO) utilisés comme électrodes de dispositifs d'affichage (électrochromes) ou d'absorption-réflexion sélective (infrarouge). De nouveaux matériaux à base d'oxydes ternaires de structure delafossite viennent de voir le jour. Leur conception réside dans le fait que les bandes de conduction antiliantes construites à partir des états s et p du métal (In) sont suffisamment séparées (éléments post-transition d) pour présenter un gap optique dans le visible. Une homojonction p/n à base de matériaux semi-conducteurs (CuInO_2) vient d'être réalisée sous forme d'une diode entièrement transparente.

En forme de conclusion, toujours plus petit, toujours plus vite

On ne peut terminer ce chapitre introductif aux matériaux de fonction, basé essentiellement sur le caractère prédictif de la démarche du chimiste du solide, sans mentionner les grandes tendances actuelles :

- les nouvelles possibilités, offertes par le développement des techniques de microscopie à champ proche de manipulation d'objets à l'échelle atomique s'ajoutant aux découvertes récentes de nano objets comme les fullerènes ou les nanotubes de carbone, les « quantum dots », ou la croissance couche par couche, mettent en lumière le domaine des nanomatériaux. Mais le chimiste

tient à souligner que le domaine du nano a toujours été le sien puisque sa démarche permanente est de corréler structure et environnement local (donc le domaine du nano) aux propriétés globales (domaine du macro). Il ne faut cependant pas oublier que l'échelle nanométrique pourra faire passer les composants du monde classique au monde beaucoup moins connu de l'univers quantique, de la même manière, les matériaux ont tendance à vouloir réduire leur temps de fonctionnement ; les systèmes électroniques et surtout optiques sont de plus en plus rapides (on parle d'optique femtoseconde, 10^{-15} s). Là encore, le rôle du chimiste et du physicien est essentiel car ils se basent sur la nature des transitions électroniques – permises ou interdites selon les règles de Laporte – pour en évaluer la vitesse (voir par exemple le chapitre sur les cristaux scintillateurs).

Je ne pourrais finalement pas conclure sans rappeler que le domaine des matériaux – et particulièrement ceux de fonction – est, par essence, celui d'une multidisciplinarité bien comprise entre les nombreux spécialistes de la grande chaîne des disciplines qui va du plus fondamental (physique, chimie quantique, mécanique des fluides, chimie du solide) aux actes les plus appliqués de la synthèse ou de la mise en forme, mais sans rupture de compétence grâce à l'ouverture de tous vers l'amont et vers l'aval.

Michel Pouchard

est professeur à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée (ICMCB) de Bordeaux* et membre de l'Institut-Académie des Sciences.



* Académie des Technologies, Institut universitaire de France, Chaire de physico-chimie des solides inorganiques, ICMCB-CNRS, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.

Tél. : 05 56 84 62 63. Fax : 05 56 84 83 73.

E-mail : pouchard@icmcb.u-bordeaux.fr

<http://www.icmcb.u-bordeaux.fr>