

Mensuel
numéro

3

Mars 2002

l'actualité chimique

Les matériaux du fondamental aux applications

Numéro spécial
en collaboration
avec le CNRS



RÉDACTION

Rédacteur en chef : Bernard Sillion
Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau
Secrétaire de rédaction, maquettiste, webmaster :
Éveline Girard
Secrétaire de rédaction, activités de la SFC,
manifestations : Roselyne Messal

Chargés de rubrique : Yves Dubosc (Livres et médias, Manifestations), Gilbert Schorsch (Industrie), Pierre Vermeulin (Chimie francophone)

Comité de rédaction : P. Aldebert (CNRS), P. Arpino (div. Chim. anal.), A. Audibert-Hayet (IFP), B. Badet (ICSN), X. Bataille (Histoire des sciences), E. Bordes (div. Cat.), J. Buendia (SCI), M. Carrega (div. Matér. polym.), G. Chambaud (com. interdiv. Enseignement), N. Cheymol (CPGE), J.-C. Daniel (groupe Formulation, GFP), J.-B. Donnet (ancien président de la SFC), R.-E. Eastes (ENS), J.-P. Foulon (UDP), J. Fournier (club Histoire), Y. Gauduel (div. Chim. phys.), J.-S. Girardon (club des jeunes), J.-F. Gruson (IFP), J.-F. Lambert (div. Cat.), P. Pichat (ADT), A. Picot (Prévention des risques chimiques), D. Rutledge (div. Chim. anal.), G. Schorsch (SFC), F. Sécheresse (div. Chim. coord.), H. This (INRA-Collège de France), P. Vermeulin (CNRS), J.-N. Verpeaux (div. Chim. orga.), C. Viel, D. Vivien (div. Chim. solide)

Journaliste stagiaire : Colin Droniou

Publication analysée ou indexée par :
Chemical Abstracts, la base de données PASCAL

ÉDITION

Société Française de Chimie
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61
E-mail : ac@sfc.fr - http://www.sfc.fr
Directeur de la publication : François Mathey,
président de la Société Française de Chimie
Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy
Maquettage articles : e-Press, 197, Bd Zerkouni
20000 Casablanca (Maroc)
ISSN 0151 9093
Commission paritaire n° 0402 G 75884

DIFFUSION

EDP Sciences S.A.
17, avenue du Hoggar, PA de Courtaboeuf, BP 112,
91944 Les Ulis Cedex A
http://www.edpsciences.org
Tél. : 01 69 18 75 75 - Fax : 01 69 28 84 91
Marketing : Catherine Duval

PUBLICITÉ

Céline Hoarau, EDP Sciences
Tél. : 01 55 42 80 52 - Fax : 01 46 33 21 06
hoarau@edpsciences.org
Index des annonceurs : p. 3

© SFC 2002 - Tous droits réservés
Dépôt légal : mars 2002

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2002 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Particuliers : France 70 € - Étranger 75 €

Institutions : France 168 € - Étranger 180 €

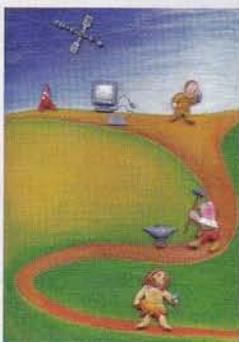
Membres de la SFC : nous consulter

Abonnement : EDP Sciences

Tél. : 01 69 18 75 75 - Fax : 01 69 28 84 91

Prix de vente au numéro : 15,5 €

L'Age des nouveaux matériaux



Age de pierre, Age du fer, Age du bronze..., les grandes périodes de l'humanité ont été marquées par l'utilisation d'un matériau dominant, maîtrisé et utilisé par l'Homme. Cette évolution, relativement lente au fil des siècles, s'accélère fortement depuis 150 ans grâce aux découvertes de la chimie et de la physique, et de leurs disciplines « filles » chimie du solide et physique

du solide, ainsi qu'à travers les réflexions interdisciplinaires.

Il y a désormais une science des matériaux dont on peut dire qu'elle est poussée par les découvertes scientifiques et tirée par les applications. Aucun domaine de l'activité humaine n'échappe à cette rapide évolution : le biomédical, les transports, les biens de consommation courante, l'électronique, l'espace... La journée de l'homme moderne est ponctuée par l'utilisation de nouveaux matériaux dont les propriétés et la fiabilité évoluent avec une très grande rapidité.

Bien entendu, on peut parfois s'interroger sur ce qui est réellement innovant et ce qui n'est que discours marchand, mais il est cependant indéniable que nous sommes entrés de manière irréversible dans « l'Age des nouveaux matériaux ».

Ce numéro spécial, qui permettra au lecteur d'apprécier à la fois les aspects fondamentaux et les applications récentes, a été réalisé en collaboration avec le CNRS par des spécialistes du monde universitaire et industriel.

Bernard Sillion,

Rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique*
et **Laurence Mordenti,**

Rédactrice en chef de la *Lettre des Sciences Chimiques*

Couverture : illustrations Marine Couderc ©. D.R.

Les matériaux :

du fondamental aux applications

Éditorial

1

L'Age des nouveaux matériaux, par **B. Sillion** et **L. Mordenti**

Introduction

5

- Rôle des matériaux et démarche de la science à la technologie, par **G. Beck** 5
- Organisation de la matière condensée : les différentes échelles et les comportements qui en découlent, par **C. Janot** 7
- Les classes de matériaux, par **G. Beck** 10
- Les matériaux de structure (ou à fonction structurale), par **Y. Bréchet** et **A. Mortensen** 13
- Les matériaux de fonction. Concevoir de nouveaux objets, par **M. Pouchard** 16

Matériaux de structure

20

- Les céramiques : futurs développements, par **G. Fantozzi** et **J. Chevalier** 20
- Les composites à matrices céramiques : nécessité d'une approche science des matériaux multi-échelle et multi-technique, par **G. Boitier** et **J.-L. Chermant** 23
- Matériaux pour le bâtiment et le génie civil, par **P. Boch** et **B. Halphen** 29
- Les papiers-cartons. Matériaux fibreux de haute technicité, par **D. Lachenal** 32
- Fibres et textiles, par **G. Némoz** 36
- Plasticité et endommagement des polymères structuraux, par **C. G'Sell** 40
- Les grandes tendances dans la métallurgie des aciers, par **F. Mudry** 44
- Les nouvelles solutions aluminium pour l'allègement des composants structuraux, par **B. Dubost** 50
- Matériaux de l'industrie automobile, par **G. Maeder** 56
- Développement, propriétés et applications de matériaux de haute température pour moteurs aéronautiques, par **T. Khan** 60
- Les matériaux métalliques de structure pour le nucléaire, par **C. Sainte Catherine** et **B. Marini** 63

Matériaux fonctionnels

66

Matériaux pour l'électronique

- Présentation, par **J.-C. Dubois** 66
- Le carbure de silicium, par **T. Billon** 67
- Microsystèmes et matériaux piézoélectriques, par **P. Gaucher** 71
- Condensateurs céramiques multicouches, par **J.-C. Nièpce** 74
- Les matériaux sol-gels pour l'électronique, par **P. Roy** 79
- Matériaux magnétiques pour l'électronique, par **R. Lebourgeois** et **F. Nguyen Van Dau** 83
- Les polyhétérocycles. Propriétés et applications en électronique, par **J.-C. Dubois** 87

Matériaux pour l'optique et l'optronique

La couleur dans les solides minéraux, par P. Macaudière et A. Demourgues	91
Les cristaux liquides, par P. Le Barny	95
Les luminophores, par C. Fouassier	98
L'électroluminescence, par P. Le Barny	102
Matériaux scintillateurs pour rayons X et γ , par B. Viana	107
Verres et polymères pour l'optique guidée, par J.-L. Adam	111
Les matériaux laser et pour l'optique non linéaire, par J.-P. Pocholle et D. Vivien	116

Matériaux pour l'énergie

Présentation, par J.-M. Tarascon	129
Vers des accumulateurs plus performants. Un problème de matériaux et d'interfaces, par J.-M. Tarascon	130
Piles à combustible, par J. Fouletier	138
Matériaux pour la conversion photovoltaïque, par D. Lincot	144
Les supraconducteurs à haute température critique, par B. Raveau et C. Michel	150

Matériaux pour capteurs chimiques

Les matériaux pour capteurs chimiques, par N. Jaffrezic-Renault , C. Pijolat , A. Pauly , J. Brunet , C. Varenne , M. Bouvet et P. Fabry	157
---	-----

Matériaux adaptatifs 173

Rappels sur l'historique et les propriétés particulières des polymères, par M. Carrega	173
Intelligent gels, par H. Nagasawa , Jian Ping Gong et Yoshihito Osada	175
Les polymères à mémoire de forme, par B. Sillion	182

Conclusions 189

Conclusions, par J.-C. Bernier et J.-F. Baumard	189
---	-----

Livres et médias 191

Manifestations 195

Index des annonceurs

19^e JIREC
Acros Organics
EDP Sciences

III^e de couv.
II^e de couv.
p. 4, p. 193

Matériaux 2002
Polymer Laboratories
Revue de l'Électricité et de l'Électronique

IV^e de couv.
p. 191
p. 195

Rôle des matériaux et démarche de la science à la technologie

Gérard Beck

A l'ère de la « nouvelle économie » fondée sur le soft, le virtuel et l'immatériel, la matière, le matériel et les matériaux font figure, notamment auprès des étudiants, de vieilles lunes laborieuses et démodées, peu profitables et peu sujettes à des percées mirabolantes. Un concept capable d'émerger et d'envahir la planète en quelques semaines a toutes les séductions de la légèreté, de la fluidité et du brillant dont ne peuvent se prévaloir la lourdeur et l'inertie de la matière. Les concepts pour la comprendre et la maîtriser naissent, évoluent et se propagent sur des années. Quant au matériau, c'est-à-dire à la matière utile, l'échelle de temps pour son évolution est plus proche de la décennie que de la semaine avec la continuité dans l'effort, l'accumulation d'expérience et donc la très grande inertie qui en résulte. Bref, en premier examen, la science et la production des matériaux n'ont rien de ludique. Et en plus, l'espérance de profits rapides et importants est tout à fait vaine.

Mais il ne faudrait pas oublier que la nouvelle économie n'existe que parce que les progrès des matériaux ont permis le développement des technologies de l'information et de la communication. Que seraient-elles sans les semi-conducteurs, les matériaux magnétiques ou les fibres optiques ? Sans parler des transports à l'échelle de la planète des personnes et des biens, permis par les progrès des performances mécaniques (caractéristiques et fiabilité) des matériaux de structure.

Et ces progrès sont loin d'être achevés. Sur le long terme, l'investissement sur le matériel est le plus sûr, sous réserve d'une mise à l'heure permanente. L'avenir appartient à ceux qui auront su bien gérer le réservoir d'expérience et de compétences si long à remplir, mais heureusement si difficilement aliénable, que constitue la maîtrise des matériaux à travers leur conception, leur production et leur mise en œuvre. Si on ne peut imaginer faire fortune individuellement en quelques mois avant d'avoir 30 ans dans ce domaine, on peut être certain que ce sont, collectivement, les pays qui en garderont la maîtrise qui peuvent être sûrs de leur avenir à long terme. Les grands pays aux technologies avancées l'ont compris et se gardent bien de lâcher la proie du matériel pour l'ombre du virtuel.

Le moment est le bienvenu de faire un état des lieux du « monde des matériaux », complet mais suffisamment condensé pour qu'il soit possible au lecteur éclairé mais non spécialiste d'en faire le tour dans un temps raisonnable.

La science des matériaux tend à comprendre, pour les maîtriser, les phénomènes qui aboutissent à des propriétés intéressantes. La finalité du génie des matériaux est de les choisir, de les produire et de les mettre en œuvre pour réaliser des systèmes. Elles doivent toujours se développer sans solution de continuité entre science et génie des

matériaux, afin de ne pas perdre de vue leur applicabilité, pour ne pas dire leurs applications.

Le champ disciplinaire des matériaux, largement initialisé par les métallurgistes chimistes (Le Chatelier), longtemps cloisonné entre spécialistes de cultures scientifiques différentes, est en train de s'unifier grâce au développement du dialogue interdisciplinaire, d'une part, et au décloisonnement entre les différentes classes de matériaux, nécessaires pour les associer entre eux en vue de réaliser la plupart des systèmes avancés.

Quelle démarche ?

La recherche de base menée en physique de la matière condensée, en chimie, en mécanique, mais aussi la recherche en génie des procédés, en thermique, en thermodynamique... ouvrent de nouveaux champs pour répondre aux questions issues des besoins du développement technologique. Deux approches de sens contraires viennent se compléter :

- L'une partant des sciences de base, est susceptible d'apporter de nouvelles propriétés ou de nouvelles performances, autorisant de nouveaux développements technologiques non prévus initialement. On pourrait dire qu'il s'agit de « solutions qui cherchent des problèmes à résoudre ». Cette démarche est la plus habituelle pour les scientifiques et elle obéit à leur dynamique propre. C'est le « science push ».
- L'autre surgit de l'industrie et des besoins exprimés par le développement technologique. On cherche des matériaux plus spécifiques et/ou plus performants, ou bien à résoudre des difficultés surgies lors du développement ou de la production. Par symétrie avec le cas précédent, il s'agit de « problèmes cherchant des solutions », ce qui implique une planification de la recherche. C'est le « market pull ». La communauté scientifique doit être ouverte à ces deux démarches très complémentaires, bien que la seconde lui soit moins familière. Le schéma de la *figure 1* peut résumer, à titre d'exemple, le développement de la métallurgie. *Mutatis mutandi*, il est transposable aux autres classes de matériaux.

La principale question pour le concepteur d'un système est celle du choix des matériaux, à partir duquel il pourra procéder au dimensionnement des pièces et des dispositifs qui le constituent. Il s'agira de mettre au bon endroit le meilleur matériau, c'est-à-dire celui qui procure le comportement attendu au meilleur coût. Le choix optimisé des matériaux, leur assemblage entre eux et le contrôle de l'ensemble d'une part, la maîtrise de leur recyclage par des procédés propres d'autre part, sont des enjeux majeurs. Enfin, les grandes remises en cause (moins d'une par

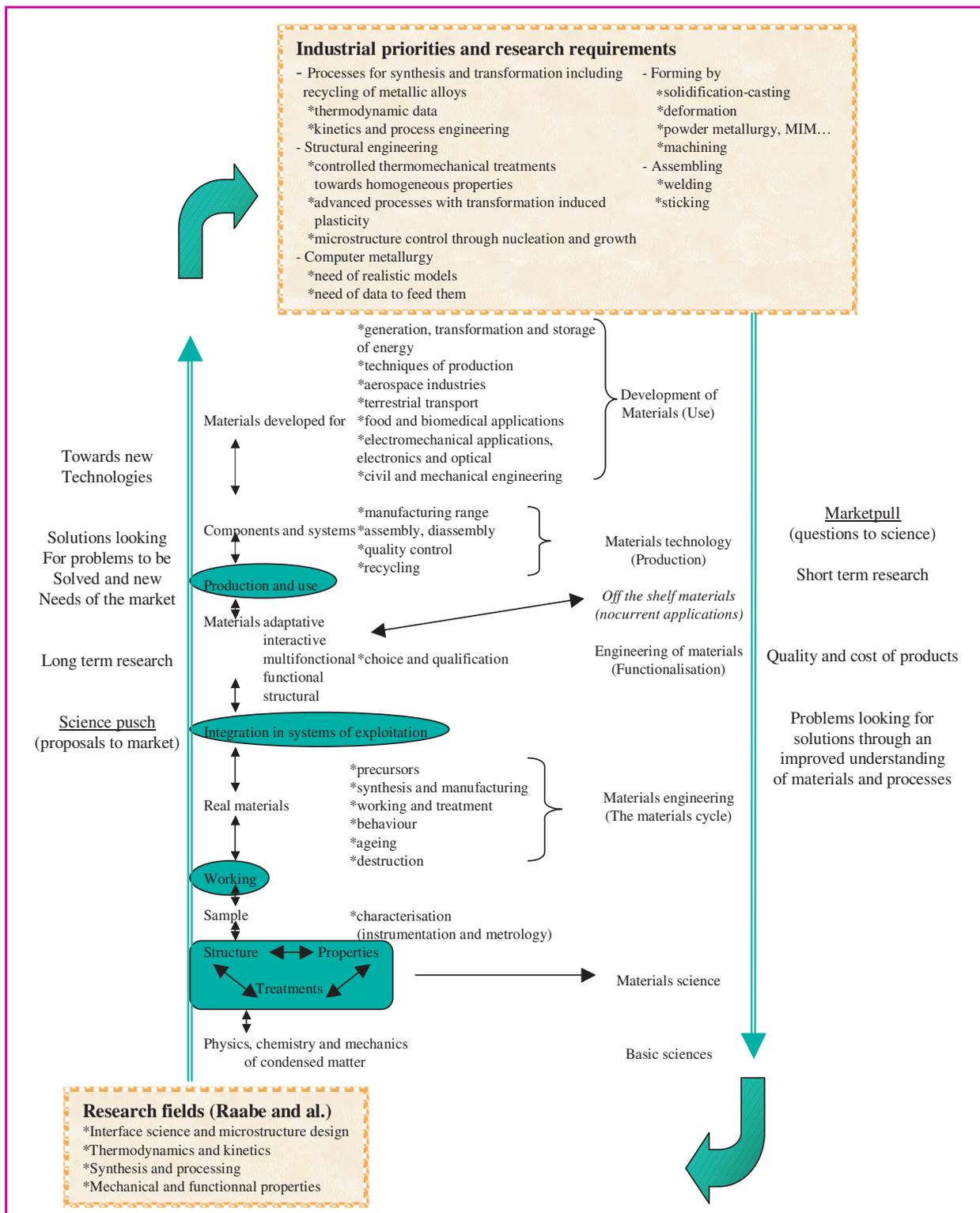


Figure 1 - Schéma résumant le développement de la métallurgie.

décennie) liées aux nouveaux concepts, peuvent rapidement procurer de nouvelles propriétés à l'origine des révolutions technologiques dont le passé a été riche. Les semi-conducteurs sont un exemple emblématique, les supraconducteurs, les quasicristaux ou les cristaux photoniques peuvent le devenir.



Gérard Beck

est directeur de recherche CNRS à l'École des Mines de Nancy*.

* Institut National Polytechnique de Lorraine, École des Mines-LSG2M, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex.
Tél. : 03 83 58 42 19. Fax : 03 83 57 63 00.
E-mail : beck@mines.u-nancy.fr

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 feuillets, 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 elongation 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.

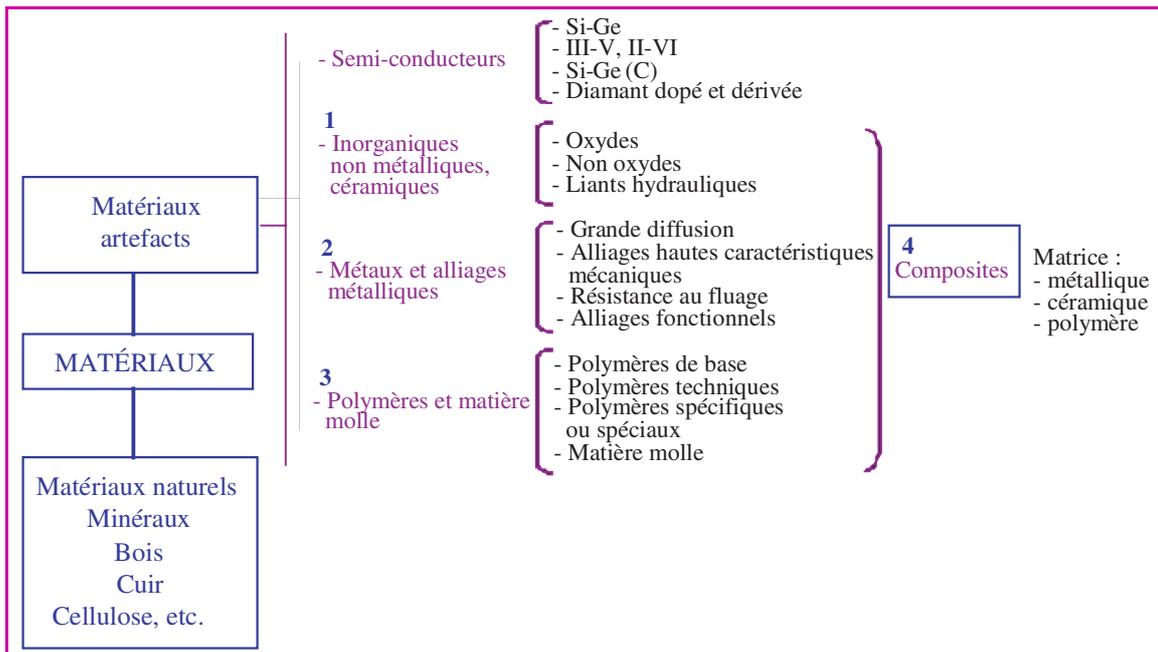
* Adresse actuelle : c/o Pr L. Loreto, Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Roma « La Sapienza », Box 11, Piazza A. Moro 5, 00185 Rome, Italie.
E-mail : janot@uniroma1.it

Les classes de matériaux

Gérard Beck

Il n'est pas question ici d'établir un catalogue des matériaux qui, de toutes façons, ne serait pas exhaustif, compte tenu de l'énorme quantité des matériaux conçus et de leurs multiples variantes. On peut cependant établir leur classement en quelques tableaux en s'appuyant soit sur leur origine chimique, soit sur leurs propriétés et leurs fonctions.

Les classes de matériaux



1. Matériaux inorganiques non métalliques et céramiques

Oxydes		Non oxydes
<p><i>Céramiques traditionnelles</i></p> <p>Faïence Porcelaine Réfractaires Verres Ciments</p>	<p><i>Céramiques avancées</i></p> <p>Alumine Zircone Silice-Quartz Cordiérite Mullite Magnésie Ferrite Composés de Ta, Ti, Nb... Zéolithes</p>	<p>Carbures Si, Ti, B C3N4 Nitrures Si, Al, Ti, B</p> <p>Carbone { Graphite Diamant Fullerènes</p> <p>Verres spéciaux</p>

2. Métaux et alliages métalliques

Grande diffusion	Hautes caractéristiques mécaniques	Résistance à haute température	Alliages fonctionnels
<ul style="list-style-type: none"> •Fontes •Aciers •Alliages cuivreux 	<ul style="list-style-type: none"> •Aciers haute limite •Alliages base aluminium, titane ou magnésium •Alliages microporeux 	<ul style="list-style-type: none"> •Alliages ODS •Intermétalliques •Métaux réfractaires •Aciers réfractaires •Superalliages •Stellites 	<ul style="list-style-type: none"> •Structures nanocristallines •Amorphes •Quasicristaux et intermétalliques aperiodiques •Alliages pour aimants •Mémoire de forme •Alliages ferromagnétiques •Conducteurs électriques •Supraconducteurs •Invar et dérivés •Alliages pour aimants

3. Polymères et matière molle

Polymères de base	Polymères techniques	Polymères spéciaux	Matière molle
Polyéthylène	Polyamide	Polymères fluorés	Colles
Chlorure de polyvinyle	Polyuréthane	Polyimide	Cristaux liquides
Phénoliques	Résines époxy	Polyphénylène	Hydrosolubles
Polystyrène	ABS	Polyéthercétone	Hydrophiles et absorbants
Polypropylène	Polycarbonate	Sulfure de polyphénylène	Gels
Mélanges de polymères	Polyéthylène Téréphtalate Polyphénylester Mélanges de polymères	Polymères conducteurs	Hybrides Matériau biologique Clathrates Tensioactifs

4. Composites

Matrice métallique	Matrice céramique	Matrice polymère	Divers
Renforcement par fibres : <ul style="list-style-type: none"> • courtes • longues Renforcement par particules	Renforcement par : <ul style="list-style-type: none"> • particules • fibres • dépôts Vitrocéramiques	Renforcement par : <ul style="list-style-type: none"> • fibres de verre • particules • fibres de hautes caractéristiques (C, aramide, verre haute résistance) 	<ul style="list-style-type: none"> • béton et dérivés : BHP et BTHP • plâtres renforcés • bois

Les fonctions

Matériaux à fonction structurale

	<i>Alliages métalliques</i>	<i>Céramiques</i>	<i>Polymères</i>	<i>Composites</i>
Propriétés mécaniques	<ul style="list-style-type: none"> • haute résistance spécifique • surface à propriétés spécifiques 	<ul style="list-style-type: none"> • surfaces résistant à l'usure 	<ul style="list-style-type: none"> • structures légères • formes complexes • faible coefficient de frottement 	<ul style="list-style-type: none"> • haute résistance spécifique
Propriétés thermomécaniques	<ul style="list-style-type: none"> • résistance au fluage, stabilité structurale pour la transformation de l'énergie • capteurs thermomécaniques 	<ul style="list-style-type: none"> • résistance mécanique à haute température 	<ul style="list-style-type: none"> • isolation • habillage • frottement très basse température 	<ul style="list-style-type: none"> • outillage haute pression • outils de coupe • protections thermiques • frottement
Propriétés thermiques, chimiques et diverses	<ul style="list-style-type: none"> • résistance en milieu agressif • tenue à l'oxydation à haute température 	<ul style="list-style-type: none"> • résistance à la corrosion • chimie, médecine, transports 	<ul style="list-style-type: none"> • membranes • bâtiment • résistance au feu • combustion non toxique • transparence 	<ul style="list-style-type: none"> • échangeurs thermiques • boucliers thermiques • réacteurs de génie chimique
Propriétés nucléaires	<ul style="list-style-type: none"> • tenue à l'irradiation • résistance à l'activation radioactive 	<ul style="list-style-type: none"> • tenue à l'irradiation • résistance à l'activation radioactive 	<ul style="list-style-type: none"> • résistance à l'irradiation 	<ul style="list-style-type: none"> • étanchéité de réacteurs • confinement de déchets

Matériaux fonctionnels

	<i>Alliages métalliques</i>	<i>Céramiques et semi-conducteurs</i>	<i>Polymères</i>	<i>Composites</i>
Propriétés magnétiques	<ul style="list-style-type: none"> • aimants permanents • matériaux magnétiques doux • matériaux magnétostrictifs 	<ul style="list-style-type: none"> • matériaux doux ou durs pour l'électronique et l'électrotechnique 		<ul style="list-style-type: none"> • furtivité microsondes
Propriétés électriques	<ul style="list-style-type: none"> • conducteurs et supraconducteurs • magnétorésistivité 	<ul style="list-style-type: none"> • supracond. HTc • isolants, diélectriques • ferroélectriques • semi-conducteurs, varistances, thermistances • piézo pour capteur, actionneurs, allumeurs 	<ul style="list-style-type: none"> • blindages antistatiques • conducteurs pour électrochromes • batteries, électrodes • photodiodes, couches piézo, isolants 	<ul style="list-style-type: none"> • couches de condensateurs • composants sous haute tension, absorbant les rayonnements em
Propriétés optiques	<ul style="list-style-type: none"> • réflecteurs 	<ul style="list-style-type: none"> • matériaux lasers magnétooptiques • photovoltaïques • optoélectroniques • céramique pour stockage optique • optique non linéaire • mat. transparent, visible et IR • verres optiques 	<ul style="list-style-type: none"> • guides d'ondes, optique non linéaire, stockage optique, modulation, optique linéaire • vitrage 	<ul style="list-style-type: none"> • couches de blindage • furtivité IR
Propriétés biologiques	<ul style="list-style-type: none"> • implants de hautes caractéristiques biocomposites 	<ul style="list-style-type: none"> • céramiques inertes ou résorbables pour implants 	<ul style="list-style-type: none"> • implants résorbables et non résorbables • ophtalmologie, produits de substitution biocompatibles 	<ul style="list-style-type: none"> • ciment biologique • implants
Propriétés de conditionnement	<ul style="list-style-type: none"> • emballages • packaging de composants 	<ul style="list-style-type: none"> • galénique • packaging • charges minérales 	<ul style="list-style-type: none"> • galénique • hydrosolubles • thixotropes • S.M.O. 	<ul style="list-style-type: none"> • résines chargées • papiers et dérivés

Les matériaux de structure (ou à fonction structurale)

Yves Bréchet et Andréas Mortensen

Les matériaux à fonction structurale sont principalement destinés à résister, sans subir de déformation excessive et sans rompre, à des sollicitations mécaniques. Leur intégration dans des structures d'une grande diversité conduit toutefois à des exigences très diverses et souvent contradictoires : ces matériaux sont par conséquent très variés.

Ils font à ce point et depuis si longtemps part de notre existence quotidienne, dans le bâtiment, dans l'ameublement et l'électroménager, dans l'automobile et dans l'aéronautique par exemple, qu'il est facile de les oublier et de considérer de façon grossièrement fautive que leur évolution est achevée. Ces matériaux sont en développement continu et en constante amélioration. La recherche de compromis de plus en plus exigeants entre leurs différentes propriétés pour remplir un cahier des charges de plus en plus exigeant, pose à la science des matériaux de nombreux problèmes, fondamentaux aussi bien que technologiques. Les exigences accrues des cahiers des charges conduisent par exemple à développer des matériaux plus légers ou tenant mieux en température pour des propriétés mécaniques similaires, plus résistants aux agressions de l'environnement (chimiques ou mécaniques) ou mieux adaptés aux différentes opérations d'assemblage. Le tout devant, bien entendu, être réalisé à surcoût minimal, voire à coût décroissant.

Les matériaux à fonction structurale émergent aux quatre grandes classes de matériaux : les métaux, les polymères, les céramiques et les composites. Les développements de ces dernières années, et probablement la tendance à venir, consistent certes à faire émerger des espèces nouvelles de matériaux (nanomatériaux, matériaux cellulaires, composites nouveaux, métaux amorphes...). Cependant, il reste beaucoup de progrès et de découvertes scientifiques à faire dans l'amélioration des matériaux déjà présents dans ces quatre classes. Le compromis de propriétés atteignables est en constante amélioration, grâce notamment à la liaison plus forte qui est maintenant faite entre la compréhension du matériau et de ses propriétés d'une part, et celle des procédés d'élaboration et de mise en œuvre (mise en forme, traitements de surfaces, assemblage) d'autre part.

La démarche de la science des matériaux passe par une compréhension de la genèse des microstructures et de leur incidence sur les propriétés, afin d'augmenter dans toute la mesure du possible leur performance. C'est ainsi que la science et le génie des matériaux a trouvé sa définition il y a environ dix ans comme étant le domaine compris « entre » ces quatre pôles : structure, élaboration, propriétés, performance (*Materials Science and Engineering for the 1990s*, National Research Council, National Academy Press, Washington D.C., États-Unis, 1989).

Un nouveau défi est aujourd'hui de développer un couplage fort liant toutes les étapes allant de l'élaboration à la fonction.

C'est dans ce triple mouvement, optimisation des microstructures, intégration dans des structures convenablement dimensionnées, et choix optimal des matériaux et des procédés, que se positionne la dynamique de l'évolution actuelle des matériaux de structure. Les problèmes scientifiques qui émergent de ces nouvelles exigences sont parfois communs aux différentes classes de matériaux, et parfois spécifiques à une classe. Ces défis sont nombreux et variés, et il ne saurait être question d'exhaustivité. On peut toutefois dégager quelques grandes tendances et citer quelques exemples.

- Les métaux et alliages tirent leurs propriétés de la liaison métallique, qui permet la formation et la propagation de dislocations rendant ces matériaux ductiles et tenaces. L'optimisation de ces matériaux passe souvent par un raffinement contrôlé de la microstructure et une compréhension de sa stabilité à différentes températures. Les phases en présence dépendant fortement de la composition chimique, la première condition d'optimisation des métaux et alliages est un contrôle des hétérogénéités chimiques et structurales issues de leur solidification. La deuxième condition est une compréhension quantitative de la subtile combinaison de facteurs thermodynamiques et cinétiques qui gouverne les transformations de phase à l'état solide, ainsi que l'échelle des microstructures résultantes. Finalement, leur aptitude à la déformation fait de celle-ci un troisième moyen d'optimiser leur microstructure tout en les mettant en forme. Ces différents volets d'optimisation sont aussi reliés entre eux : la synergie entre déformation plastique et transformations de phases fournit ainsi un moyen puissant d'améliorer les propriétés de cette classe de matériaux. Il convient aussi de comprendre la relation entre ces microstructures et le comportement mécanique du matériau : si l'entrée dans le domaine plastique est relativement bien comprise, de nombreux efforts de recherche sont encore nécessaires pour comprendre l'endommagement mécanique et la ruine finale du matériau, en sollicitation monotone comme en fatigue. Enfin, deux domaines très prometteurs demandent à être développés : la compréhension des interactions avec l'environnement (corrosion, usure...) en liaison avec la microstructure, particulièrement à la surface du matériau, et la métallurgie des méthodes d'assemblage (soudage, soudage par friction-mélange...).

- Les céramiques sont caractérisées par des liaisons fortes (covalentes, ioniques). Celles-ci rendent leurs modules d'élasticité et leurs limites d'élasticité élevées, et leur confèrent leur caractère réfractaire et leur relative inertie chimique. Par contre, les dislocations y sont peu mobiles : la plasticité y est donc limitée, entraînant pour ces matériaux une grande fragilité et une grande sensibilité aux défauts. Cette situation oriente largement les recherches sur les céramiques structurales : il faut d'une part améliorer leur

ténacité, d'autre part éliminer au mieux les défauts d'élaboration qui sont critiques, compte tenu de la faible ténacité. De plus, ces matériaux étant peu aptes à la mise en forme, une préoccupation majeure est de trouver des méthodes d'élaboration leur donnant leur forme finale sans déformation ou usinage : méthodes classiques à chaud, mais aussi méthodes de chimie douce. Malgré leur bonne résistance aux agressions chimiques de l'environnement, les phénomènes complexes de rupture différée demandent aussi une attention spécifique pour ces matériaux.

- Les polymères sont caractérisés par la coexistence de deux types de liaisons (liaisons covalentes fortes et liaisons physiques faibles de type hydrogène ou Van der Waals) et d'un degré de liberté supplémentaire : la complexité des chaînes moléculaires qui les constituent. De ces degrés de liberté supplémentaire résultent des matériaux très versatiles, légers et faciles à mettre en forme, ductiles mais peu tenaces, et dont les propriétés élastiques et plastiques dépendent de façon cruciale de la température au voisinage de l'ambiante, de la chimie du polymère et de ses adjuvants éventuels, et des traitements thermomécaniques subis au cours de sa transformation. Ces remarques permettent de comprendre les directions de recherche dans le domaine des polymères à applications structurales, et pour les polymères amorphes, la validation de lois de comportement existantes qui ont le mérite d'être prédictives, et surtout leur passage en écriture tensorielle pour les rendre compatibles avec l'utilisation de codes de calcul. Pour les polymères semi-cristallins, comparables aux composites particuliers (à renforts nanométriques) mais avec des propriétés interfaciales très spécifiques, les relations entre structure chimique fine et tenue au fluage et propagation de fissure commencent à être étudiées. On sait que certains paramètres de cette architecture (distributions des longueurs de chaînes, localisation des branchements) modifient beaucoup la durabilité. Le nombre de molécules qui lient les parties cristallines et les parties amorphes joue en particulier un rôle déterminant.

- Les composites sont formés par combinaison, « forcée » dans la mesure où celle-ci n'est pas obtenue par des méthodes d'alliage ou de chimie classiques, de matériaux aussi divers que des métaux, des céramiques et des polymères. Cette combinaison peut être obtenue à des échelles allant du nanomètre au millimètre, et permet d'avoir des propriétés uniques, ajustables et dépassant la somme de leurs ingrédients. De par la complexité accrue de leurs procédés d'élaboration, l'élimination des défauts, aussi bien que la maîtrise des coûts d'élaboration et de mise en œuvre, sont des problèmes cruciaux dans le développement des composites. Liées de la même manière à leur nature de combinaison artificielle de matériaux divers, les questions associées aux interfaces (tenue mécanique, transport, compatibilité chimique) sont tout particulièrement importantes. Enfin, ces matériaux présentent des difficultés spécifiques d'assemblage et de recyclage qui demandent des efforts particuliers de recherche. La force des composites étant leur possibilité d'adaptation pour obtenir des matériaux « sur mesure », ils sont aussi un terrain de choix pour la réalisation de composants à hétérogénéité contrôlée et à fonction de contrôle intégrée (matériaux dits « intelligents »). Les composites structuraux les plus utilisés sont à matrice polymère, mais les composites céramique/céramique sont une réponse possible au problème de la ténacité médiocre des céramiques monolithiques, et les composites à matrice métallique (métal/céramique ou métal/

vide) ont aussi des niches d'application correspondant à des combinaisons de propriétés uniques. Pour les composites particuliers à matrice polymère, il reste à comprendre pourquoi et comment les propriétés mécaniques sont souvent meilleures dans les systèmes élastomériques ou semi-cristallins pour des particules nanométriques que pour des particules micrométriques. La difficulté vient du fait que pour modifier la dispersion et même pour préparer des particules très petites, le procédé lui-même modifie souvent la physico-chimie de leur surface... Dans ce domaine, les couplages particules-matrice et particule-particule (effet de percolation, formation de réseaux plus ou moins rigides) restent mal connus et peu modélisés.

Pour l'ensemble de ces matériaux à fonction structurale, des questions centrales sont communes à leurs stratégies de développement :

- identification et contrôle des causes de dispersion dans la structure et les propriétés,
- maîtrise des procédés d'élaboration et de mise en forme,
- optimisation des procédés de mise en œuvre (traitements de surface et assemblages),
- analyse du comportement en service au cours de la vie du composant et dans son recyclage programmé,
- méthodes de contrôle non destructif et analyse de la durée de vie résiduelle.

Le développement de matériaux nouveaux (au sens le plus large du terme !) est une activité ancienne (on peut penser aux différents « âges » de l'humanité) ; par contre, la transformation de ce développement en science est plus nouvelle, remontant *grosso modo* à la seconde moitié du XX^e siècle. Il a résulté de cette naissance relativement récente d'une science presque nouvelle, et de la réalisation de tout ce qu'elle peut offrir, une faute de jeunesse (dans les années 80), consistant à se laisser hypnotiser par une propriété particulièrement attrayante pour espérer que le matériau la possédant serait *de facto* intéressant pour un grand nombre d'applications industrielles. L'expérience a prouvé que l'optimisation des matériaux ne peut être menée efficacement qu'associée à une analyse fonctionnelle soignée des cahiers des charges d'applications spécifiques visées, permettant de les produire et de les utiliser au mieux dans une optique de choix multicritères impliquant à un niveau d'importance équivalent la recherche des compromis de propriétés, les procédés de mise en forme et de mise en œuvre les mieux adaptés, et les analyses de viabilité économique afférentes. C'est dans cette approche combinant la science des matériaux, le génie des procédés et le dialogue avec les ingénieurs de conception que se situe aujourd'hui la démarche de produits nouveaux qui ne soient pas condamnés à demeurer pour toujours des matériaux d'avenir.

Les secteurs industriels des matériaux de structure sont très divers. Ils comprennent des producteurs et des transformateurs de tailles aussi variables que le spectre allant d'une aciérie intégrée à un petit fondeur ou un atelier de prothèses dentaires. Ils englobent aussi des domaines d'utilisations variés correspondant à des exigences très différentes dans les cahiers des charges. La recherche de l'allègement des structures est une constante dans le domaine des industries du transport, mais les surcoûts acceptables pour une performance accrue diffèrent fortement entre l'industrie automobile et, par exemple, les avions ou l'industrie biomédicale. La recherche de la fiabilité est une constante de toutes les industries, mais elle

apparaîtra avec un poids différent suivant que l'on a affaire à l'industrie électronique ou à l'industrie électronucléaire.

Les exemples choisis dans ce chapitre illustrent cette diversité. Certains articles concernent des domaines d'application des matériaux de structure, d'autres des producteurs de matériaux des quatre classes citées ci-dessus. Il sera question de matériaux de structure de petite série à performances exceptionnelles aussi bien que de matériaux de grande diffusion. Il n'y a pas lieu de rechercher dans ce domaine la singularité exotique : un matériau adapté au mieux à sa fonction est un matériau de haute technicité, quel que soit le domaine de son application. Il suffit d'un peu d'attention et de curiosité intellectuelle pour se convaincre de ce que notre environnement quotidien, les objets les plus familiers, ne remplissent aussi efficacement leur fonction que parce que la science des matériaux de structure a permis une amélioration constante de leurs performances (pensez par exemple à l'aluminium formant une canette de boisson dont la forme est obtenue par emboutissage profond d'une feuille auparavant rigoureusement plane, ou à ces composites rigides et tenaces résultant du mariage de deux matériaux fragiles, le verre et l'époxy, auxquels nous confions souvent nos vies dans le sport).

Les matériaux à fonction structurale tenant la clé du progrès pour tout ce qui porte, tout ce qui bouge, tout ce qui protège

et tout ce qui déplace, il est certain que le vaste champ d'opportunités qui reste encore à défricher demandera toute l'énergie d'une nouvelle génération de scientifiques et d'ingénieurs.



Y. Bréchet

Yves Bréchet

est professeur à l'INPG-ENSEEG*.

Andréas Mortensen

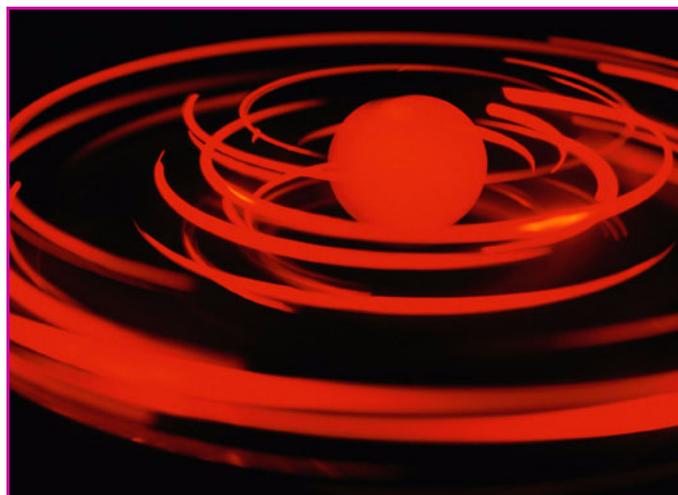
est professeur à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne**.



A. Mortensen

* LTPCM, BP 75, Domaine universitaire de Grenoble, 38402 Saint-Martin d'Hères Cedex.
Tél. : 04 76 82 66 10. Fax : 04 76 82 66 44.
E-mail : ybrechet@ltpcm.inpg.fr

** MXD121, Laboratory of Mechanical Metallurgy, Institut of Materials, Swiss Federal Institut of Technology in Lausanne, EPFL, CH-1015, Lausanne, Suisse.
Tél. : +41 (21) 693 2912. Fax : +41 (21) 693 4664.
E-mail : andreas.mortensen@epfl.ch



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 micrométrique 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 particulaire 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 coordinence 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

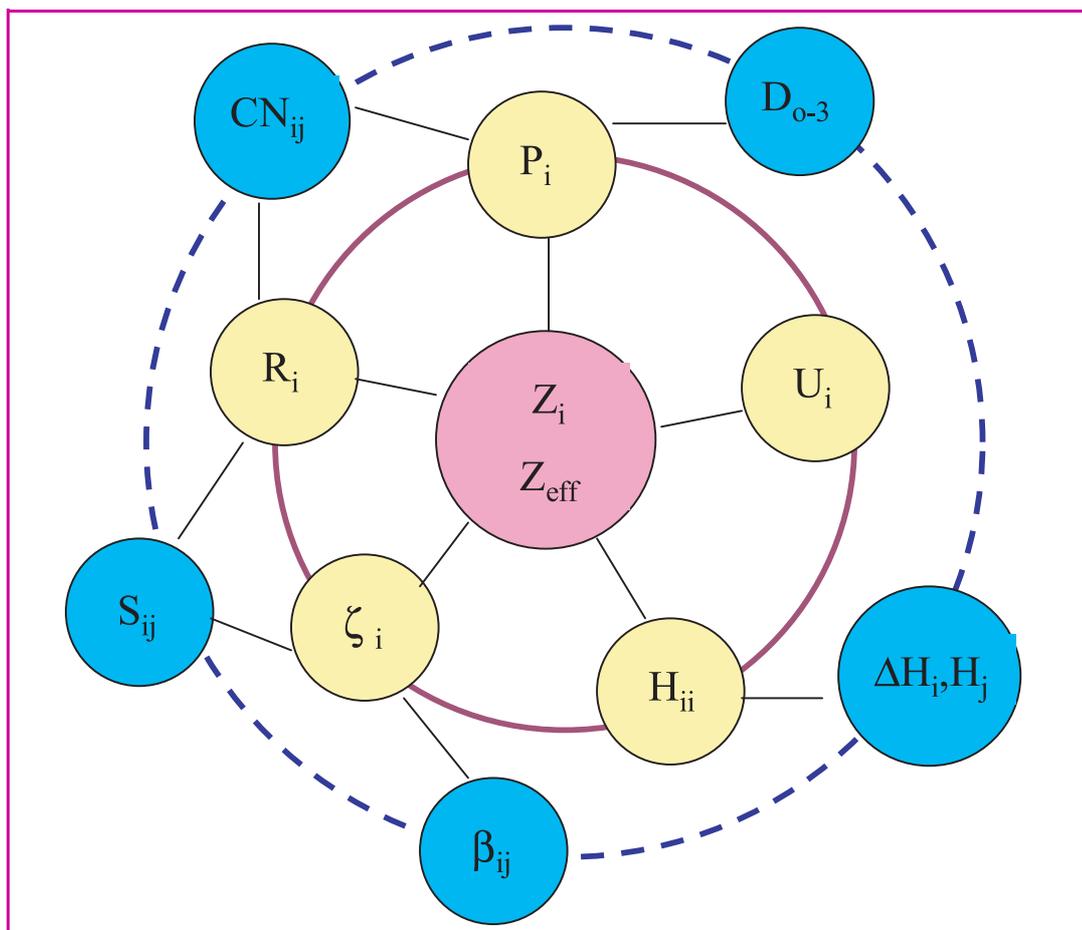


Figure 1 - Les paramètres pertinents de la liaison chimique :

- 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 $\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$, $\Delta H_i, H_j$ ionicité de Phillips, 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'aluminate 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'euporium (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 contrecarre 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 corrélérer 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>

Les céramiques : futurs développements

Gilbert Fantozzi et Jérôme Chevalier

Summary

New trends in ceramics

Ceramics exhibit very specific properties and therefore play an important role in the performance of numerous devices and equipments. In order to tailor their properties and functions in devices, a good knowledge of the relationships between properties and microstructure is required. But the microstructure depending on the processing route, the ceramic processing methods are a decisive factor for the development of ceramic market. Components must be realised with a complex shape, a minimum of machining, a high reliability and a low cost. New materials, devices and applications are considered: bioceramics, environment, nanomaterials, electroceramics. New processes are also discussed.

Mots-clés

Céramiques, élaboration, santé, environnement, électrocéramiques.

Key-words

Ceramics, processing, health, environment, electroceramics.

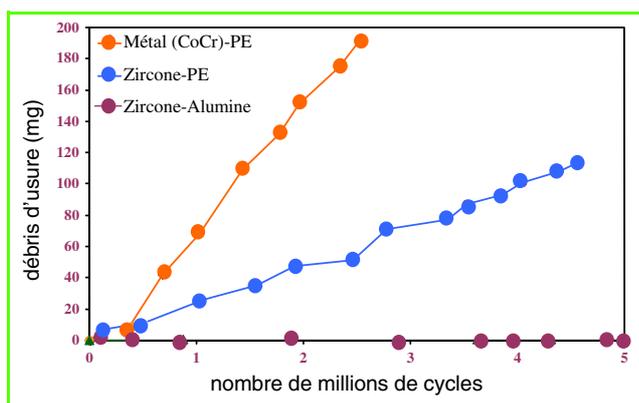


Figure 1 - Usure de différents systèmes prothétiques.

Les céramiques présentent des propriétés spécifiques qui les rendent indispensables dans de nombreux dispositifs. Il est évident que l'optimisation de leurs propriétés ou de leurs fonctions nécessite une bonne connaissance des relations microstructure-propriétés.

La microstructure dépendant du procédé d'élaboration, la maîtrise des procédés est un facteur déterminant pour le développement du marché des céramiques. Ce développement nécessite de pouvoir réaliser des pièces avec des formes complexes, un minimum d'usinage, une grande fiabilité et un coût aussi faible que possible.

L'objectif de cet article est de dégager les actions de recherche et développement qui nous paraissent prioritaires pour l'avenir.

Nouveaux matériaux et dispositifs, nouvelles applications

Biocéramiques : application à la santé

Les implants orthopédiques ont actuellement une durée de vie moyenne de l'ordre de 10 à 15 ans, limitée par l'ostéolyse

due à l'usure des cupules en polyéthylène contre les têtes fémorales en métal ou en céramique. Du fait du vieillissement des populations, une demande croissante apparaît pour que cette durée de vie approche les 30 ans.

Aussi de nouvelles générations de prothèses (de hanche ou de genou) avec des couples de frottement céramique-céramique peuvent être envisagées, l'usure de ces couples étant particulièrement faible comparée à celle des couples métal-polyéthylène ou céramique-polyéthylène comme le montre la *figure 1*. Cette faible usure est due à la très grande dureté des céramiques par rapport aux autres matériaux.

Les céramiques utilisées jusqu'à maintenant sont essentiellement l'alumine et la zircone. Les propriétés de ces céramiques sont indiquées dans le *tableau 1*. La durée de vie de ces matériaux est également conditionnée par la vitesse de propagation lente de fissures qui est donnée par la *figure 2*. Les courbes montrent que cette propagation disparaît pour des facteurs d'intensité de contraintes inférieures à un seuil K_{I0} . La connaissance de ce seuil ainsi que de l'ensemble de la courbe est très importante pour prévoir la durée de vie des prothèses, la rupture ayant lieu quand le facteur d'intensité de contrainte atteint la valeur critique K_{IC} . On peut d'ailleurs observer que les composites alumine-zircone sont potentiellement des biomatériaux tout à fait intéressants car ils semblent présenter un bon comportement à la propagation.

Un autre aspect important est la stabilité de la zircone qui peut être très nettement améliorée par des ajouts appropriés.

Tableau 1.

	Seuil K_{I0} (MPa m ^{1/2})	Ténacité K_{IC} (MPa m ^{1/2})	Dureté H (Vickers)
Alumine (Al ₂ O ₃)	2,5	4,2	1600
Zircone (ZrO ₂)	3,1	5,5	1290
Al ₂ O ₃ - 10 % vol. ZrO ₂	4,0	5,9	1530

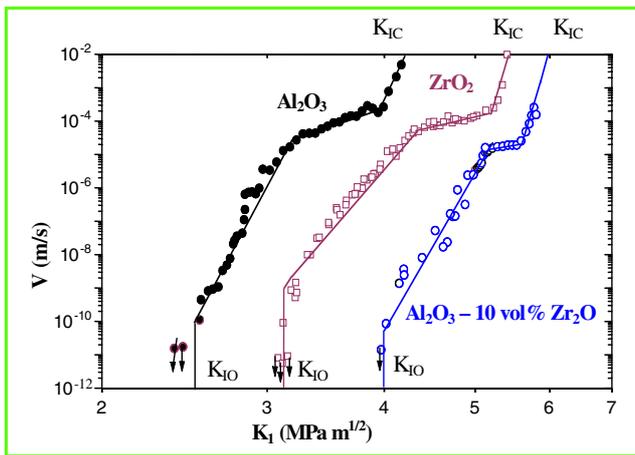


Figure 2 - Lois de propagation des fissures obtenues sur trois céramiques biomédicales.

L'élaboration des prothèses nécessite de mettre en œuvre des formes complexes (par exemple, la prothèse de genou) avec une forte fiabilité et un contrôle rigoureux de la microstructure. Les différentes voies permettant d'obtenir ces formes doivent être étudiées, qu'il s'agisse du pressage isostatique à chaud, du coulage, des procédés colloïdaux ou sol-gel...

Les biocéramiques actives, essentiellement les hydroxyapatites, sont utilisées actuellement comme revêtement des tiges fémorales et des cupules acétabulaires pour les prothèses de hanche et de genou. Leur utilisation comme substitut osseux est en cours de développement, mais ceci nécessite de mieux maîtriser la microstructure et leur composition (notamment le rapport hydroxyapatite/phosphate tricalcique) afin d'adapter leur biofonctionnalité. De plus, une collaboration entre biologistes, chirurgiens, physiciens et chimistes est nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes d'ostéo-conduction afin de choisir les microstructures adaptées.

Une nouvelle génération de substituts osseux est également en cours de développement avec l'incorporation de médicaments (antibiotiques, chimiothérapie...) qui peuvent agir localement en cas de maladie. Enfin, l'utilisation de l'os hybride, où la céramique sert de support à la culture de cellules humaines, est très sérieusement envisagée.

Ainsi, les biocéramiques constituent un domaine de recherche important et prometteur, avec des applications dans de nombreux domaines autres que ceux que nous avons cités.

Céramiques et environnement

La réduction de la pollution nécessite des travaux de recherche et développement dans les domaines suivants :

- Filtres à particules : le comportement à la corrosion doit être amélioré soit en agissant sur la microstructure (notamment la présence de phases vitreuses), soit en utilisant d'autres céramiques (non oxydes). De plus, le comportement thermomécanique des céramiques utilisées pour les filtres doit être amélioré.
- Catalyse : il faut développer la réduction catalytique basse température pour la décomposition des NO_x et SO_x .
- Réfractaires : utilisés dans le traitement des déchets et des cendres volantes.

- Membranes : développement de nouvelles membranes pour l'hyperfiltration et la nanofiltration pour les liquides ou les gaz (souvent très agressifs) et pour le dessalement de l'eau de mer.
- Déchets nucléaires : traitement, vitrification, ciments.
- Recyclage des céramiques.
- Développement de tuiles antibactériennes, de céramiques sanitaires intelligentes.

Nanomatériaux et matériaux à gradient de fonction

Les nanocomposites peuvent présenter des propriétés particulières. Leur utilisation peut améliorer la résistance au fluage, le comportement thermomécanique et l'usure. Les nanocomposites ou nanocéramiques présentent un comportement superplastique qui peut être utilisé pour la mise en forme.

Les revêtements nanostructurés sur substrats permettent d'augmenter la résistance à l'usure et à la corrosion et la durabilité des outils de coupe.

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés mécaniques et électroniques exceptionnelles et peuvent donc conduire à des matériaux à très haute performance.

Les matériaux à gradient de fonction permettent de réduire les contraintes thermiques des barrières thermiques et peuvent être utilisés dans de nombreux domaines : isolation thermique, fatigue thermique, résistance à l'oxydation et à la corrosion, applications électriques, optiques, magnétiques. L'activité de recherche sur les matériaux à gradient de fonction concernant à la fois l'élaboration et les propriétés nécessite d'être encouragée. Les céramiques superdures sont des matériaux intéressants mais dont le développement est insuffisant.

Enfin, l'étude de la liaison céramique-céramique ou céramique-métal est importante pour la réalisation de pièces complexes.

Électrocéramiques

Un effort particulier mériterait d'être fait en ce qui concerne les actionneurs piézoélectriques, capteurs hybrides, dispositifs électro-optiques, ferrites, résistors, matériaux pour batteries, piles à combustible, condensateurs...

Ces développements nécessitent des recherches dans de nombreux domaines tels que :

- nanopoudres, nanoélectrocéramiques,
- diminution de la température de frittage,
- multicouches : réduction d'épaisseur, substitution des métaux nobles,
- diminution des pertes mécaniques et diélectriques à très haute fréquence,
- développement de la technologie sol-gel pour les couches minces,
- nouvelles céramiques avec des propriétés améliorées,
- nouvelles méthodes d'élaboration,
- miniaturisation des composants et dispositifs pour les technologies de la communication.

Il est évident que pour les deux derniers thèmes, la science des interfaces joue un rôle fondamental et nécessite un effort tout particulier, avec une approche pluridisciplinaire.

Nouveaux procédés d'élaboration

Toutes les actions précédentes nécessitent un effort particulier au niveau des procédés d'élaboration.

Un challenge important en céramiques concerne la fabrication de pièces de forme complexe sans défauts (pores, inclusions, inhomogénéités... qui augmentent les risques de rupture), avec une grande fiabilité et à aussi faible coût que possible. L'usinage étant onéreux, il est intéressant de développer et d'optimiser la mise en forme presque finale (« near net shape forming ») qui minimise le temps de fabrication, facteur économique primordial.

Les différents procédés d'élaboration intéressants à développer sont :

- le moulage par injection qui nécessite une grande quantité de liant organique devant être éliminé sans laisser de défauts,
- les techniques colloïdales,
- la mise en forme par consolidation à chaud : elle a lieu dans un moule non poreux et la consolidation est obtenue par une montée en température,
- l'oxydation d'un métal fondu,
- la synthèse par auto-combustion permettant d'obtenir des poudres fines à faible coût,
- l'élaboration des nanomatériaux et des nanocomposites.

L'usinage des céramiques frittées est relativement onéreux et peut représenter jusqu'à 80 % du coût d'une pièce. Les coûts d'usinage peuvent être réduits sensiblement si ce dernier est réalisé sur les pièces à cru. Toutefois, une bonne maîtrise de l'usinage à cru nécessite de mieux connaître les propriétés mécaniques à cru ainsi que le rôle des liants, et de développer des essais mécaniques spécifiques permettant d'obtenir une corrélation entre propriétés mécaniques du cru et son usinabilité.

Autres applications

Composites à matrice céramique renforcés par des fibres

Un certain nombre de propriétés de ces matériaux doivent être améliorées : il s'agit notamment de la résistance à l'oxydation, du comportement au fluage et à la fatigue. De plus, le coût des fibres et des procédés d'élaboration reste relativement élevé.

Concernant les fibres, leur résistance au fluage doit être améliorée, aussi bien pour les fibres oxyde que carbure de silicium. La résistance à l'oxydation ou la protection contre l'oxydation des fibres non oxydes n'est pas encore suffisante. La protection contre l'oxydation de la matrice nécessite le développement de matrices ou de revêtements multicouches qui permettent une guérison des fissures par formation de verres protecteurs.

Il est également important de développer des méthodes de densification ou de revêtements plus rapides et moins onéreuses (dépôt CVI rapide, précurseurs liquides...).

Des méthodes de contrôle non destructives spécifiques aux matériaux composites ainsi que des indicateurs d'endommagement méritent d'être développés.

Réfractaires

Les réfractaires sont largement utilisés dans l'industrie sidérurgique, la fonderie, les cimenteries, l'industrie du verre, la chimie, les centrales thermiques...

Ces matériaux sont donc importants du point de vue économique et l'amélioration de leurs performances doit être une préoccupation majeure dans le futur. Jusqu'à présent, une approche plutôt empirique avait été adoptée, et il est nécessaire de prévoir et de modéliser les relations entre microstructure (formulation) et les propriétés thermomécaniques ou physico-chimiques (notamment le comportement à la corrosion).

Matériaux de construction

La maniabilité des bétons doit être améliorée sensiblement si l'on veut diminuer de manière sensible la consommation d'eau, problème crucial dans de nombreux pays. Les ciments sans macro défaut avec des additifs organiques présentent un intérêt du fait de leur meilleure résistance mécanique et de leur plus faible porosité.

La résistance mécanique peut également être augmentée par renforcement avec des fibres.

Le recyclage des cendres volantes ou d'autres agrégats légers dans les ciments doit être développé.

D'autre part, l'utilisation du ciment pour la réparation ou la reconstruction doit être prise en compte.

Enfin, le comportement en température du ciment et des bétons nécessite d'être mieux appréhendé afin d'améliorer la sécurité des tunnels et des bâtiments.

En conclusion, les nouveaux développements dans le domaine des céramiques nécessitent de mener simultanément des travaux de recherche de base et finalisée au niveau des procédés d'élaboration, de la maîtrise des microstructures, de la modélisation des matériaux et des dispositifs.

Gilbert Fantozzi

est professeur à l'INSA de Lyon*.

Jérôme Chevalier

est maître de conférences.

* GEMPPM, UMR CNRS 5510, INSA de Lyon, bât. 502, 20 avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex.
Tél. : 04 72 43 84 43. Fax : 04 72 43 85 28.
E-mails : Gilbert.Fantozzi@insa-lyon.fr
Jerome.Chevalier@insa-lyon.fr

Les composites à matrices céramiques

Nécessité d'une approche science des matériaux multi-échelle et multi-technique

Guillaume Boitier et Jean-Louis Chermant

Summary **Ceramic matrix composites: necessity of a multi-scale and multi-technique material science approach**

The ceramic matrix composites (CMCs) are a new class of materials for thermostructural applications in the aeronautical and space domains. Using creep investigations, we show that such investigations can only be undertaken if microstructural observations and analysis (by scanning and transmission electron microscopy) are undertaken at different scales, and also using other techniques such as image analysis to quantify the damages.

Mots-clefs **Composites à matrices céramiques, fluage, approche multi-échelle, microscopies électroniques, analyse automatique d'images, fluage-endommagement.**

Key-words **Ceramic matrix composites, creep, multiscale investigation, electron microscopies, automatic image analysis, damage-creep.**

Un composite est un solide polyphasé ayant pour but d'associer des matériaux aux caractéristiques complémentaires, au sein d'un même matériau, de manière à lui conférer un ensemble de propriétés originales que les constituants seuls n'atteignent pas [1].

Devant l'évolution de l'industrie aéronautique et spatiale depuis les années 1960, de nouvelles exigences en terme de matériaux de structure sont apparues. Les critères recherchés correspondent dorénavant à des matériaux de faibles densités, réfractaires, tenaces, à bonne résistance thermomécanique pour des domaines de températures supérieures à 1 000 °C et pouvant atteindre 2 000 °C, et même de l'ordre de 3 000 °C pour les composites carbone-carbone lorsqu'ils sont protégés, mais aussi à des matériaux possédant des durées de vie de plus en plus longues, dans des conditions de sollicitations extrêmes. La faisabilité de pièces de grandes tailles et de formes de plus en plus complexes est également une autre exigence et non des moindres. Les matériaux utilisés dans l'industrie aéronautique et spatiale ces dernières années (superalliages, céramiques ou aluminures...) ne sont plus adaptés à ces nouvelles conditions d'emploi.

Si dans les années 80, les céramiques se présentaient *a priori* comme les meilleurs candidats pour répondre à cette demande, la fragilité inhérente à ces matériaux et leur faible ténacité sont rapidement apparues comme des critères rédhibitoires. L'introduction de fibres céramiques continues dans une matrice céramique ou vitrocéramique tend à réduire cette fragilité et à rendre ces matériaux plus tenaces, conférant à la matrice une certaine « plasticité » ou « inélasticité ». Les composites à matrices céramiques (CMC) répondent donc, en partie, à ces exigences.

L'industrie aéronautique et spatiale a alors développé des pièces pour des structures très chaudes en composites carbone-carbone, telles que les tuyères d'engins balistiques et des fusées Ariane (C_f-C). Puis, pour remédier à la sensibilité de tels matériaux à l'oxydation, des matériaux de type Sepcarb et Sepinox ont été conçus par la société SEP, devenue maintenant SNECMA, Division Moteurs-Fusées (St Médard en Jalles). Ceci a donc donné naissance aux SiC_f-SiC, C_f-SiC, Al₂O₃-SiC, SiC_f-Si₃N₄, SiC_f-SiBC, C_f-SiBC..., matériaux aux microstructures et architectures de plus en plus complexes. Parallèlement, ces architectures céramiques fibreuses ont été également infiltrées par des phases silicatées, puis frittées, pour donner naissance aux CMC à matrices vitrocéramiques.

Pour développer des pièces dans ces composites, l'étude du comportement en fluage et en fatigue s'avère alors nécessaire, en vue de déterminer leurs durées de vie et leurs cinétiques de déformation et d'endommagement dans des conditions thermomécaniques et environnementales sévères. Par ailleurs, ces données, ainsi que celles de rupture (couplées à l'aspect statistique), sont indispensables pour les bureaux d'étude dans la perspective de calculs de structure et pour établir parallèlement un dialogue étroit avec l'élaborateur.

Compte tenu des cahiers des charges de plus en plus drastiques auxquels ils doivent répondre, les CMC sont donc des matériaux éminemment complexes tant du point chimique que physique ou architectural. Or, à partir des données mécaniques, quelle que soit l'approche envisagée (classique ou par la mécanique de l'endommagement), et le nombre de paramètres accessibles, on ne peut avoir accès qu'à une tendance de comportement (endommageable,

visco-plastique...) et à une cinétique globale d'évolution, sans parvenir à préjuger des mécanismes qui les sous-tendent.

Ainsi, la connaissance des caractéristiques mécaniques, morphologiques et microstructurales des éléments constitutifs du matériau est un paramètre indispensable. Il serait cependant illusoire de croire que les propriétés macroscopiques globales du composite peuvent être directement déduites de celles des constituants par une simple loi des mélanges. En effet, il faut prendre en compte les effets d'architecture, l'influence des phénomènes aux interfaces fibre/matrice et toron/toron, le comportement du renfort dans l'environnement de la matrice et, réciproquement, de la matrice dans l'environnement du renfort, ainsi que l'évolution des constituants dans les conditions d'essai.

Ce court article se propose d'illustrer la complexité que représentent l'étude, la compréhension et la modélisation du comportement en fluage de CMC et les moyens d'y remédier, que seule une approche multi-échelle et multi-technique permet.

Rappel sur l'élaboration des CMC

La complexité des CMC se retrouve dès l'étape d'élaboration. Hérités des méthodes classiques du céramiste, les procédés d'élaboration mis en œuvre pour ces matériaux nécessitent cependant des aménagements spécifiques liés principalement à leur nature multiphasée et généralement anisotrope.

On se doit à ce stade de distinguer deux familles de CMC à fibres longues en fonction de la nature de la matrice : les CMC à matrices vitrocéramiques (constituées d'alumino-silicates plus ou moins cristallisés pour des applications jusqu'à 800-900 °C) et les CMC à matrices céramiques, de type monolithique (principalement SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, SiO₂) pour des applications supérieures à 1 100 °C).

Pour les CMC à matrices céramiques, la technique jadis la plus largement plébiscitée était l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI : chemical vapor infiltration) dérivée des techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD : chemical vapor deposition), bien maîtrisée pour l'élaboration de couches minces céramiques ou semi-conductrices. Quelques modifications ont été apportées à ce procédé pour infiltrer des préformes et déposer une matrice céramique sur des fibres. Le principe en est relativement simple, même si le développement pratique s'avère beaucoup plus complexe. La matrice céramique est formée par réaction chimique d'un mélange gazeux traversant la préforme portée à la température de réaction appropriée. Par le choix de gaz adéquats, une grande diversité de matrices peut être synthétisée. Les réactions les plus fréquentes font intervenir la réduction d'un chlorure organométallique en présence d'hydrogène. Les matrices en SiC CVI sont obtenues par décomposition du méthyltrichlorosilane (MTS). Toutes ces matrices sont généralement de haute pureté, et leur croissance est colonnaire par rapport à la surface des fibres. Au cours de ce procédé, les températures sont maintenues à des valeurs suffisamment basses pour éviter toute détérioration de la fibre. En plus de l'élaboration des matrices, la technique CVI est également utilisée pour générer des interphases aux interfaces fibre/matrice. Le procédé CVI a été mis au point initialement pour SiC par Christin [2] dans l'équipe de Roger Naslain à Bordeaux.

On distingue cependant deux procédés en fonction du régime de dépôt. Le procédé isotherme-isobar (ICVI),

utilisé à ce jour pour l'élaboration des CMC à l'échelle industrielle [3], consiste à travailler à une température aussi basse que possible, pour que les vitesses de réactions soient lentes, et à pression réduite afin d'accroître le libre parcours moyen des molécules [2]. Ces conditions favorisent la densification à cœur de la préforme fibreuse. Cette approche est caractérisée par des faibles vitesses de dépôt, mais permet d'infiltrer simultanément un grand nombre de préformes, même de géométrie complexe. Une autre alternative consiste à travailler en régime « forcé » (FCVI) par l'application d'un gradient de température et/ou de pression pour accroître les vitesses de dépôt. En contrepartie, cette technique nécessite un outillage spécifique et s'avère mal adaptée à la densification simultanée de plusieurs pièces ou de pièces de géométries complexes. Mais le gros inconvénient de ces deux procédés, qui donnent cependant les meilleurs matériaux, est le temps d'infiltration, infiltration qui doit être répétée plusieurs fois.

Hormis la CVI, il existe d'autres technologies dont certaines sont de plus en plus utilisées actuellement à l'échelle industrielle. On peut ainsi citer l'imprégnation/pyrolyse de précurseurs organométalliques de type carbosilanes (procédé PIP : pyrolysis impregnation and pyrolysis) [4], l'infiltration par un sol suivi d'une gélification puis d'une pyrolyse [5], l'infiltration d'un métal liquide suivie d'une oxydation directe du métal (procédé DIMOX : directed metal oxidation process) et procédé PRIMEX (pressureless metal infiltration process), développés jadis par la société Lanxide (Newark, Del, États-Unis) [6], ou le frittage réaction [7]. Pour accélérer l'étape d'élaboration, et donc réduire le coût, on tend de plus en plus à utiliser un procédé d'élaboration par infiltration liquide, avec ou sans pression, suivie d'une étape CVI.

Pour les composites à matrices vitrocéramiques, un procédé s'impose largement : l'imprégnation suivie d'un frittage sous charge développée initialement par Brennan et Prewo [8].

La figure 1 présente la morphologie de tels matériaux.

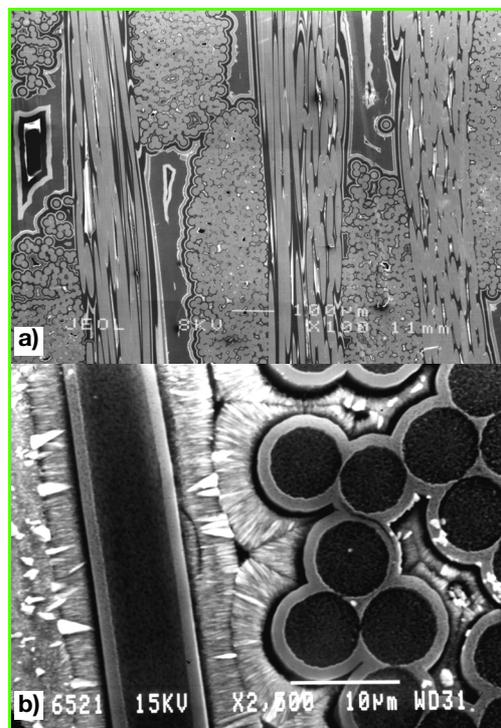


Figure 1 - Micrographies en microscopie électronique à balayage de deux CMC.

a) C₇-SiC ; b) SiC₇-SiBC avec une matrice multicouche autocicatrisante.

Comportement en fluage des CMC

Lorsque l'on est habitué à réaliser des essais mécaniques à température ambiante, le passage aux essais à chaud apparaît tout d'abord assez simple. Il suffit d'ajouter le paramètre température et d'avoir des accastillages qui ne se déforment pas aux températures d'essais. Mais dès lors que l'on cherche à comparer des résultats ou que l'on utilise deux techniques différentes de mesures, disons par exemple de la température ou de la déformation, on se rend compte que les valeurs numériques lues ne correspondent finalement pas toujours à ce que l'on est censé mesurer, et que l'on peut être loin de la réalité, à la fois sur la valeur de la température et de la déformation.

La réalisation de tels essais est loin d'être simple si l'on veut être dans des conditions expérimentales fiables. Le LERMAT au cours de thèses [9-11] s'est attaché à la réalisation d'essais de fluage dans des conditions les plus précises et reproductibles possibles, grâce à un appareillage et à une méthodologie mis au point par Henri Cubero, ingénieur au laboratoire. En effet, de nombreux résultats publiés récemment confirment la difficulté technologique que soulève le développement d'une instrumentation de précision à haute température.

La réalisation d'essais à haute température au-delà de 1 200 °C sur des matériaux très résistants n'a rien de trivial et nécessite des équipements et des attentions toutes particulières. Sur la base de dispositifs expérimentaux dédiés, mis en œuvre et optimisés par nos soins, en s'affranchissant plus particulièrement des problèmes liés à l'alignement du train le chargement, à la mesure et la régulation de la température, ainsi qu'à la mesure de la déformation, nous avons pu caractériser proprement les réponses mécaniques macroscopiques de nos matériaux soumis à une sollicitation de fluage (figure 2) (avec une stabilisation de la température à 2-3° près et une mesure vraie de la déformation proche de quelques dixièmes de microns).

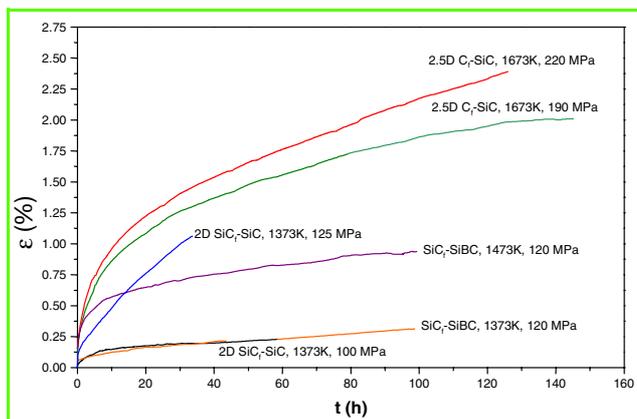


Figure 2 - Courbes de fluage (déformation en fonction du temps, ϵ - t) de quelques CMC testés sous argon.

Une telle approche mécanique macroscopique permet certes de caractériser la résistance au fluage de ces composites en termes de vitesses de déformation et de durées de vie, mais ne permet pas de conclure en terme de mécanisme de fluage dès lors que ce dernier n'est pas gouverné par le fluage classique de l'un des constituants. Dans ce cas, l'application du formalisme de Norton-Dorn fournit des valeurs d'énergie d'activation et d'exposant de contrainte sans commune mesure avec celles relatives

au fluage des constituants (et encore faut-il tous les connaître !). Ces valeurs correspondent à la superposition complexe d'une multitude de mécanismes indiscernables. Cependant, elles ne possèdent aucun sens physique dans la mesure où l'association de constituants de différentes natures et l'architecture du renfort fibreux rendent caduques les hypothèses d'homogénéité et d'isotropie de Norton-Dorn.

Aussi convient-il alors de mener une autre approche macroscopique du fluage, sous l'angle de la mécanique de l'endommagement, telle qu'elle a été proposée par Kachanov [12]. La prise en compte de l'endommagement se fait au moyen d'un paramètre d'endommagement, D , qui traduit une perte de rigidité du matériau : $D = 1 - E/E_0$, avec E_0 le module initial et E le module à un instant t . En fluage, ce paramètre est obtenu dans les représentations contrainte-déformation, σ - ϵ , en pratiquant périodiquement, au cours de l'essai, des cycles de déchargement-rechargement pour suivre l'évolution d'un des modules élastiques (figure 3). On remarque une très brutale augmentation de cet endommagement lors du chargement et peut-être durant les premières heures de fluage ; ceci est suivi d'une certaine stabilisation avec une éventuelle augmentation.

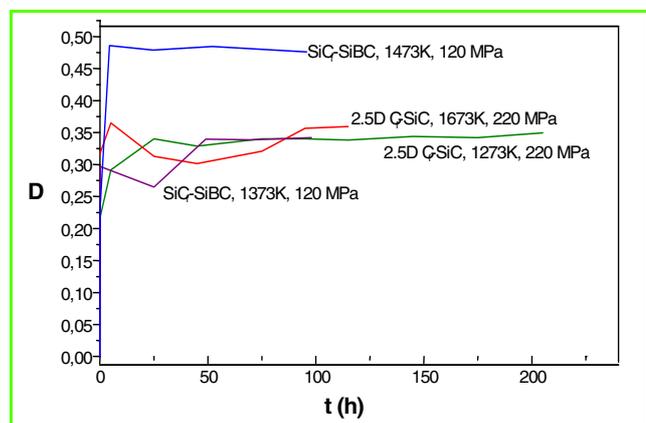


Figure 3 - Évolution de l'endommagement, D , en fonction du temps, t , pour quelques CMC testés sous argon, à différentes températures et sous différentes contraintes.

L'évolution du paramètre D en fonction du temps de fluage, t , permet d'avancer l'hypothèse que l'on est en présence d'un mécanisme de fluage différent des mécanismes classiques (par diffusion, montée de dislocations, ou glissement aux joints de grains), et baptisé « fluage-endommagement » [13-14].

Mécanisme : analyse multi-échelle et multi-technique

Cependant, pour valider une telle hypothèse et comprendre en termes de sciences des matériaux, le(s) mécanisme(s) qui sous-tend(ent) la déformation macroscopique, il convient de mener une étude microstructurale à plusieurs échelles, qu'il faudra en fait compléter par des études basées sur d'autres techniques de façon à accéder à des données à la fois qualitatives et quantitatives.

L'expérience acquise au LERMAT en études microstructurales a permis d'identifier trois échelles principales de travail : mésoscopique pour la fissuration, microscopique pour les phénomènes d'interfaces, et nanoscopique pour l'évolution des constituants à l'échelle élémentaire (à partir

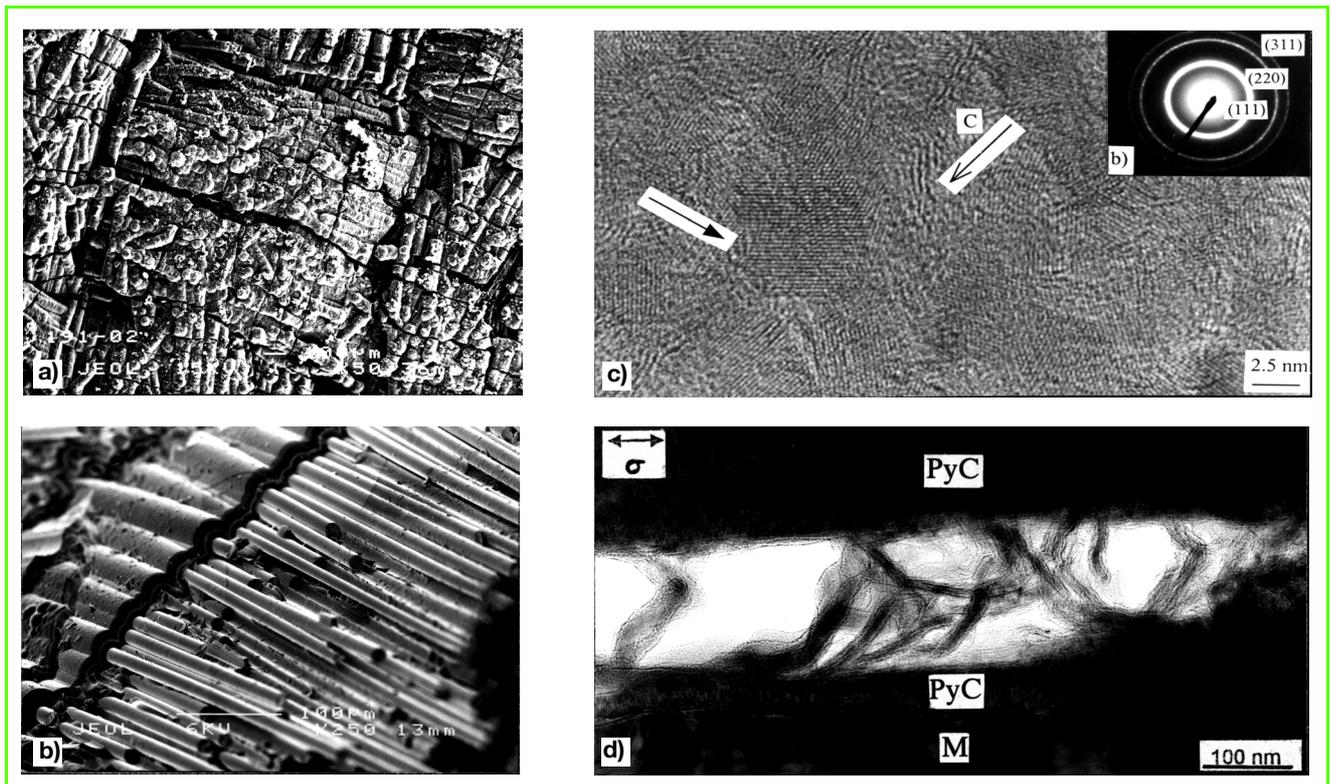


Figure 4 - Endommagement et changements microstructuraux observés aux différentes échelles : a) microfissuration matricielle dans un C_f -SiC testé sous argon à 1 400 °C sous 220 MPa ; b) importante extraction de fibres dans un composite SiC_f -SiBC testé sous argon à 1 300 °C sous 120 MPa ; c) visualisation des nanograins de SiC et de quelques unités structurales de base (USB) en carbone dans la fibre SiC_f Hi-Nicalon et cliché de diffraction correspondant ; d) pontage d'une microfissure par des rubans de carbone dans un C_f -SiC testé à 1 200 °C sous 220 MPa.

d'observations en microscopie électronique à balayage et en transmission). Ainsi, la *figure 4* illustre l'apport des observations à ces échelles. Cette connaissance et cette identification vont permettre d'accéder au mécanisme global de fluage de ces matériaux à partir de mécanismes élémentaires ainsi définis.

L'analyse fine de cette microfissuration matricielle (*figure 4a*) a montré qu'elle se développait dans les différents torons. Ainsi, on a tout d'abord, pour un matériau de type 2D, fissuration matricielle dans les torons transverses (par rapport à l'axe de la contrainte appliquée), puis décohésion inter-torons suivie de la fissuration matricielle dans les torons longitudinaux et ceci jusqu'à saturation. A partir de ce stade intervient un mécanisme beaucoup plus lent, de type croissance lente de fissures, où l'on observe uniquement l'ouverture des fissures transverses. Cette ouverture est pilotée, selon le matériau et les conditions expérimentales, par le fluage des fibres ou/et des mécanismes interfaciaux de glissement, facilités par les décohésions fibres/matrice et toron/toron. Ce mécanisme est illustré sur la *figure 5* [15-16]. Cette analyse qualitative de l'endommagement a pu être quantifiée en utilisant les méthodes d'analyse d'images [17]. On a tout d'abord montré, par exemple dans le cas des C_f -SiC, que l'on avait un gonflement des torons, traduisant le fait qu'ils se disloquent ; le taux de fissuration peut alors atteindre 6,4 %, par exemple après 200 h de fluage à 1 400 °C. Dans le cas des SiC_f -SiBC, on a mesuré l'ouverture des fissures dans les torons transverses à partir du plus grand élément structural inscriptible dans ces microfissures ; on a ainsi montré que l'ouverture des microfissures est directement reliée à la déformation

inélastique [16]. On a une relation linéaire, dont la pente dépendra de caractéristiques intrinsèques de ces composites (ici les interphases) (*figure 6*).

En outre, ces techniques d'analyse d'images permettent, non seulement de quantifier la morphologie des matériaux avant et après fluage, mais également de décrire l'arrangement spatial 3D de tels matériaux, pour permettre enfin une modélisation morphologique à partir des modèles probabilistes, bien mis en œuvre grâce à la morphologie mathématique [18-19].

Donc le mécanisme qui gouverne le fluage de ces CMC est un mécanisme de fluage-endommagement en deux étapes : 1. développement d'un réseau de fissuration matricielle jusqu'à saturation ; 2. ouverture de ces fissures.

Modélisation

Les différentes approches de modélisation menées à ce jour ont pour objectif de parvenir à la description de la redistribution des contraintes qui intervient lors d'une sollicitation de fluage et la façon dont le matériau peut supporter l'accumulation d'endommagement. Cette redistribution des contraintes est en fait liée à la différence entre les constantes élastiques et aussi les coefficients de dilatation thermique des fibres et de la matrice, différence génératrice de contraintes résiduelles. S'il est évident que ces modèles doivent prendre en compte les caractéristiques mécaniques des fibres et de la matrice, ils doivent également inclure celles des interfaces fibre/matrice. En effet, de par la complexité des interphases, l'interface fibre/matrice dans un composite ne peut raisonnablement pas être considérée

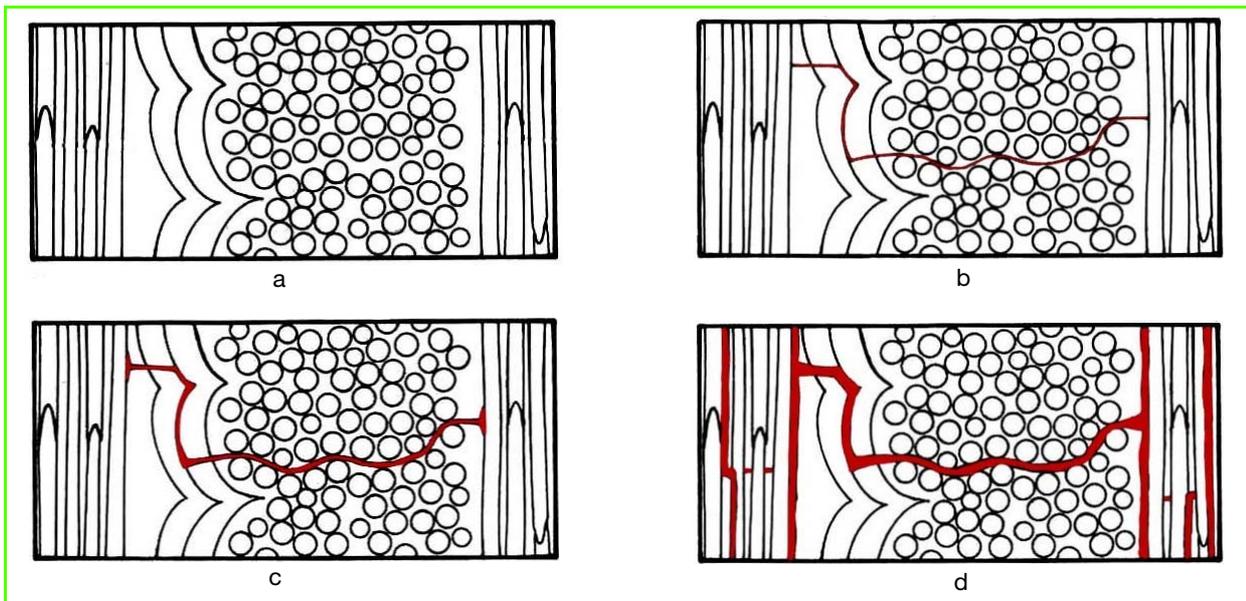


Figure 5 - Schéma proposé pour le fluage de composites à matrices céramiques d'architecture 2D : a) matériau brut ; b) développement de la microfissuration matricielle dans les torons transverses ; c) décohésion interfaciale entre torons et fibres/matrice dans les torons longitudinaux ; d) rupture matricielle dans les torons longitudinaux et ouverture des microfissures matricielles (l'axe de la contrainte pour ces figures est vertical).

comme une simple discontinuité mathématique ! Par ailleurs, si l'on a accès aux caractéristiques des fibres et de la matrice seules (ce qui n'est pas toujours le cas), on ne connaît pas en général leur comportement *in situ* dans le composite. On ne peut que considérer d'une façon globale les vitesses de fluage relatives de la matrice, $\dot{\epsilon}_m$, et des fibres, $\dot{\epsilon}_f$: selon ces valeurs, le transfert de charge se fera de la matrice vers les fibres ou réciproquement [20].

C'est en ce sens que les modèles basés sur la loi des mélanges et sur les transferts de charge par cisaillement ne donnent pas satisfaction dès qu'il s'agit d'un matériau non unidirectionnel. C'est la mécanique de l'endommagement de Kachanov [12], étendue par Ladèvezze [21] aux matériaux anisotropes, qui donne actuellement les résultats les plus significatifs. Il serait souhaitable maintenant de pouvoir introduire dans le formalisme de Kachanov des paramètres morphologiques d'endommagement, tels que ceux obtenus quantitativement par les techniques d'analyse d'images. Ce

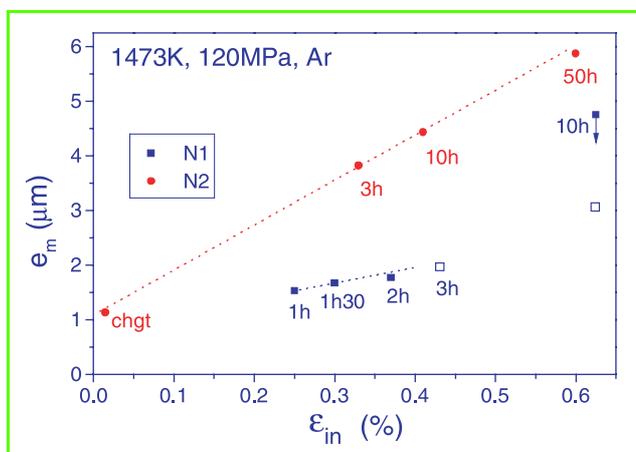


Figure 6 - Évolution de l'ouverture des microfissures matricielles, e_m , en fonction de la déformation inélastique, ϵ_{in} , pour des composites $\text{SiC}_f\text{-SiBC}$, dans le cas d'essais interrompus à 1 200 °C sous 120 MPa.

sont, de notre point de vue, de bons indicateurs matériau d'endommagement.

Une autre approche également prometteuse pourrait consister à utiliser l'homogénéisation basée sur les changements d'échelle. Compte tenu de la complexité des problèmes liés à la multiplicité des paramètres à prendre en compte – matériau, géométriques, morphologiques, physico-chimiques... –, il faudra sûrement s'orienter vers des approches hybrides.

Conclusion

Les tests mécaniques pour réaliser par exemple des essais de fluage permettent, dans le cas des composites à matrices céramiques, de n'accéder qu'à une approche macroscopique, c'est-à-dire l'évolution des paramètres de fluage, sans information sur les mécanismes ou micromécanismes potentiels. Seules les études et analyses microstructurales aux différentes échelles donnent accès aux évolutions microstructurales et aux micromécanismes mis en jeu, prenant en compte non seulement les deux constituant principal – fibres et matrice –, mais également les interfaces et interphases fibre/matrice, toron/toron, et les éléments constitutifs particulièrement de la fibre.

Ces microfissures ont pu être quantifiées pour accéder d'une part à l'importance de cet endommagement sur le matériau et à l'ouverture des microfissures, ce qui a permis d'étayer le mécanisme de fluage-endommagement pour ces matériaux. Il s'agit, en fait, d'une étude typique de science des matériaux.

Toutes ces études, et bien d'autres d'ailleurs comme celles de fatigue du GEMPPM à l'INSA de Lyon, soutiennent évidemment le développement de telles pièces dans l'industrie aéronautique et spatiale, ainsi que pour des turbines terrestres et d'autres pièces très chaudes. Un certain nombre de pièces en CMC sont actuellement testées, tant en France qu'aux États-Unis, en Angleterre ou au Japon. On peut citer par exemple des pièces de propulsion, des turbines, des chambres de combustion, des

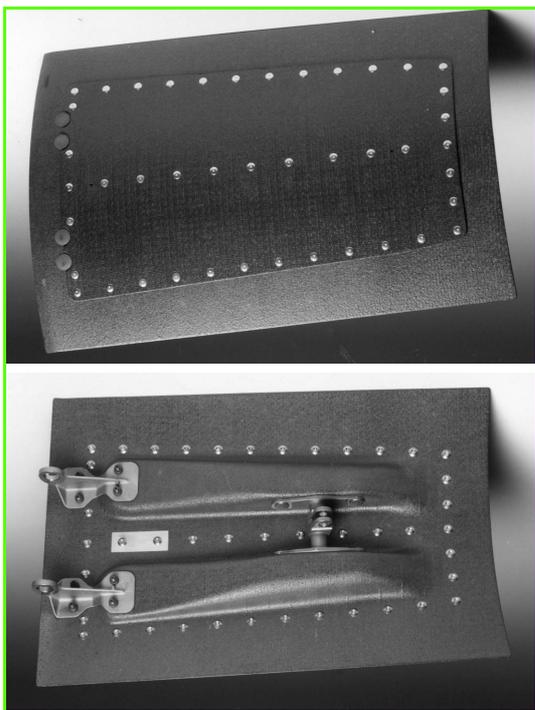


Figure 7 - Volets secondaires des avions Rafale en C_f -SiC (cliché SNECMA, Division Moteurs-Fusées).

turbopompes, des divergents, des plaques de protection thermique, des freins aéronautiques... Le plus souvent, ces pièces sont en C_f -SiC ou SiC_f -SiC, bien que quelques laboratoires américains tentent toujours de mettre au point des CMC oxyde-oxyde (Nextel $_f$ - Al_2O_3 ou Al_2SiO_5 par exemple), mais qui ne tiennent pas les hautes températures ($> 1\ 100$ - $1\ 150\ ^\circ C$), essentiellement du fait de leur mauvaise tenue en fluage. La figure 7 présente, à titre d'illustration, un volet secondaire des avions Rafale, en C_f -SiC, seule pièce réalisée industriellement à ce jour en CMC, si l'on excepte les pièces C_f -C. D'autres domaines d'application existent, tels que des pièces de support pour l'industrie des traitements thermiques ou des semi-conducteurs, pour l'industrie nucléaire, des freins pour les camions, les voitures et les motos de compétition et de très haut de gamme. Enfin, il existe également des applications en optique spatiale (miroirs) où les CMC oxyde-oxyde peuvent jouer un rôle. Dans tous les cas, ces pièces sont protégées par un revêtement céramique qui fait office de barrière thermique et/ou de diffusion et empêche la pénétration de l'oxygène. D'ailleurs, les nouvelles nuances de matériaux SNECMA sont maintenant fabriquées avec une matrice multicouche à

base de bore qui devient cicatrisante avec l'oxygène. Un bel exemple de matériau adaptatif !

Rermerciements

Les résultats présentés ici sont la conséquence de travaux réalisés dans le cadre de différentes actions – GS, DRME, CPR – soutenus par le CNRS, la DGA, et en collaboration étroite avec SEP, devenue SNECMA, Division Moteurs-Fusées. Nous tenons tout particulièrement à remercier nos anciens thésards pour leur participation à cet article, et plus particulièrement François Abbé, Séverine Darzens et Claude Rospars, ainsi que notre collègue Jean Vincens pour tous les travaux en microscopie électronique et Jean-Christophe Sanglebœuf pour ceux relatifs à la mécanique d'endommagement.

Références

- [1] Naslain R., *Introduction aux matériaux composites*, éd. CNRS-IMC, 1985, vol. 2, p. 29.
- [2] Christin F., Thèse de doctorat d'État, Université de Bordeaux I, 1979.
- [3] Naslain R., CVI composites, *Ceramic matrix composites*, éd. R. Warren, Blackie Pub., 1992, p. 199.
- [4] Sudre O., Parlier M., Bouillon E., *Ceram. Trans.*, 1995, 57, p. 389.
- [5] Fitzer E., Gadow R., Fibre reinforced composites via the sol/gel route, *Tailoring multiphase and composite ceramics*, éd. R.E. Tressler, G.L. Messing, C.G. Pantano, R.E. Newnham, *Mat. Sci. Res.*, Plenum Press, 1986, p. 571.
- [6] Schirocky G.H., Miller D.V., Aghajanian M.K., Fareed A.S., Fabrication of CMCs and MMCs using novel processes, *Proc. of 1st International Conference on Ceramic and Metal Matrix Composites CMMC'96*, éd. M. Fuentes, J.-M. Martinez-Esnaola, A.-M. Daniel, *Key Eng. Mat.*, 1997, 127-131, p. 141.
- [7] Pritchard A.J., Shatwell R.A., Processing and evaluation of RBSN composite containing SiC filaments, *Ceramic and Metal Matrix Composites, CMMC'96*, voir [6], p. 255.
- [8] Brennan J.J., Prewo K.M., *J. Mat. Sci.*, 1982, 17, p. 2371.
- [9] Doreau F., Thèse de doctorat, Université de Caen, 1995.
- [10] Maupas H., Thèse de doctorat, Université de Caen, 1996.
- [11] Boitier G., Thèse de doctorat, Université de Caen, 1997.
- [12] Kachanov L., *Izv. Akad. Nauk. SSR.*, 1958, 8, p. 26.
- [13] Kervadec D., Chermant J.-L., Some aspects of the morphology and creep behavior of a SiC_f -MLAS material, *Fracture Mechanics of Ceramics, FMC 5*, éd. R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman, D. Munz, M. Sakai, V.Y. Schevchenko, Plenum Press, New-York, 1992, 10, p. 459.
- [14] Chermant J.-L., *Sil. Ind.*, 1995, 60, p. 261.
- [15] Boitier G., Vicens J., Chermant J.-L., *Mat. Sci. Eng.*, 2000, A279, p. 73 ; 2000, A289, p. 265 ; 2001, A313, p. 53.
- [16] Darzens S., Thèse de doctorat, Université de Caen, 2000.
- [17] Boitier G., Chermant L., Chermant J.-L., *Acta Stereol.*, 1997, 16, p. 275.
- [18] Serra J., *Image analysis and mathematical morphology*, Academic Press, New-York, 1982.
- [19] Coster M., Chermant J.-L., *Précis d'analyse d'images*, Les Éditions du CNRS, 1985 ; 2^e édition : Les Presses du CNRS, 1989.
- [20] Holmes J.W., Chermant J.-L., *Creep behavior of fiber-reinforced ceramic matrix composites, High Temperature Ceramic Matrix Composites, HT-CMCI*, éd. R. Naslain, J. Lamin, D. Doumaings, Woodhead Pub. Ltd. 1993, p. 633.
- [21] Ladevèze P., *Sur une théorie de l'endommagement anisotrope*, Rapport interne n° 34, 1983, Laboratoire de Mécanique et Technologie de Cachan, France ; On an anisotropic damage theory, *Failure criteria of structural media*, éd. J.P. Boehler, Balkema, Rotterdam, 1993, p. 355.



G. Boitier

Guillaume Boitier*

évolue depuis 1999 dans le domaine du transfert de technologie. A ce jour, il a la charge d'animer la structure de valorisation de la recherche (DCI : Département de création industrielle) de l'ISMRA-ENSI (Caen). Il est l'auteur de 22 publications dans des revues scientifiques internationales et de 25 actes de congrès, sur des sujets aussi divers que le fluage, les composites, les fibres de carbone, l'analyse d'images.

Jean-Louis Chermant**

a créé et dirigé le LERMAT (Laboratoire d'études et de recherches sur les matériaux, URA CNRS 1317) de l'Institut des sciences de la matière et du rayonnement de Caen. Ses orientations scientifiques concernent plus particulièrement le comportement thermomécanique des matériaux et les relations avec la microstructure et la morphologie (analyse automatique d'images). Il est à l'origine du pôle Traitement et Analyse d'Images de Basse-Normandie, qui regroupe des laboratoires de Science des matériaux, Technologie de l'information et de la communication, Sciences de la vie, Sciences de la terre, un Centre anticancéreux (F. Baclesse,

Caen) et des laboratoires hospitaliers. Ce pôle est soutenu par la région de Basse-Normandie, le CNRS et le ministère de l'Industrie. Il est l'auteur de plus de 400 articles, 300 communications, 70 conférences invitées et 2 livres (dont l'un avec Michel Coster).

* DCI-ISMRA, 6 bd du Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex.

** LERMAT, URA CNRS 1317, ISMRA, 6 bd Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex.



J.-L. Chermant

Matériaux pour le bâtiment et le génie civil

Philippe Boch et Bernard Halphen

Summary

Materials for building and civil engineering

The materials for building and civil engineering demonstrate that wide market, low cost, and high performances can go together. One example is the permanent improvement of the properties of concrete. The very fine microstructure of ultra-high strength concrete yields compressive strength higher than 300 MPa, that is about ten times the value for conventional concrete. Self-leveling concrete greatly facilitates placement. Besides cementitious materials, significant improvements can be noticed in characteristics of bituminous mixtures, wood products and glass. For all materials, efforts are made to increase reproducibility and durability, to improve esthetics, and to organize the final recycling.

Mots-clefs

Matériaux, bâtiment, génie civil, béton, enrobés bitumineux.

Key-words

Materials, building, civil engineering, concrete, bituminous mixtures.

Les matériaux pour le bâtiment et le génie civil constituent l'exemple extrême des « matériaux de grande diffusion » : tonnages énormes (exprimés en milliards de tonnes, à l'échelle mondiale) et prix moyens très bas (la tonne de ciment vaut moins que quelques grammes de semi-conducteur !) mais, et ce n'est pas le moindre paradoxe, performances remarquables et sans cesse améliorées...

Un matériau est un « solide utile », qui revendique cette utilité, et dont la conception, la réalisation, et la mise en œuvre, ne peuvent s'imaginer autrement que par référence à l'application escomptée. Or, l'application entrelace les exigences sur le matériau et celles sur le design (terme pris au sens le plus large), avec de permanents aller-retour : tantôt c'est l'amélioration du matériau qui permet une avancée sur le design, et tantôt c'est l'idée d'un nouveau design qui exige la mise au point d'un nouveau matériau. Parmi les ouvrages d'art, les ponts constituent sans doute l'illustration la plus spectaculaire de cette fructueuse coopération entre concepteurs et autres mécaniciens d'une part, technologues et autres physico-chimistes des matériaux d'autre part.

Matériaux inorganiques, matériaux organiques, volumes et surfaces

Ces quelques pages seraient insuffisantes pour seulement faire la liste de tous les matériaux qui interviennent ici. On pense bien sûr à la pierre, au ciment et au béton, mais les briques et les tuiles ne devraient pas être oubliées parmi les matériaux inorganiques non plus que, par exemple, les carrelages de nos sols ou les vitrages de nos fenêtres ; inorganiques toujours : les métaux, en rappelant que le bâtiment et le génie civil constituent, en tonnage, le premier marché de la sidérurgie. Il faut poursuivre par les matériaux organiques, le bois d'abord, puis les bitumes, les peintures et les innombrables revêtements – qui justifient que l'on considère des emplois « de surface » à côté des emplois « en volume » (les piles d'un pont). Et il est admirable de constater que chaque matériau est choisi pour un usage spécifique,

plus souvent en complémentarité qu'en concurrence d'un autre matériau, et avec des synergies bénéfiques dont le béton armé donne un exemple, où le métal, ductile et résistant à la traction, renforce le béton, qui privilégie lui les sollicitations de compression, avec le pH très basique du ciment qui assure la passivation de l'acier et le protège de la corrosion...

Les nouveaux bétons : l'organique à l'aide de l'inorganique

Parmi les quelques exemples que nous avons la place de citer, nous ne pouvons omettre les nouveaux bétons. Tous les maçons du dimanche qui ont gâché à l'intérieur d'une brouette deux sacs de sable avec un sac de ciment et un peu moins d'un seau d'eau savent que les performances du matériau consolidé (une fois le ciment « pris », puis « durci ») dépendent de la granularité du sable et aussi de la quantité d'eau de gâchage : l'excès d'eau facilite la mise en place, mais au détriment de la résistance mécanique. Le béton est à l'image d'un chocolat aux noisettes qui aurait des trous (comme le gruyère !) : sable et granulats sont les noisettes, le ciment consolidé est le chocolat, et les trous – dont les tailles peuvent aller du millimètre au nanomètre – dépendent des interstices dans l'empilement granulaire de départ et aussi de la porosité laissée par la fraction excédentaire d'eau, non consommée par réaction avec le ciment anhydre pour former le ciment hydraté – consolidé.

Accroître la résistance mécanique du béton conduit à : i) optimiser l'empilement (pour loger des particules moyennes dans les interstices entre les plus grosses, puis des fines entre les moyennes, et des ultra-fines entre les fines) ; ii) améliorer la qualité des phases cimentaires et enfin, iii) résorber la porosité, donc mettre un minimum d'eau (mais avec le risque d'une rhéologie médiocre du produit pâteux, d'où création de défauts macroscopiques rédhibitoires lors de la mise en œuvre). Or, de même façon que quelques gouttes de lessive modifient complètement les propriétés de mouillabilité de l'eau – et permettent un lavage efficace –,

il suffit (mais aussi il faut !) ajouter aux compositions cimentaires une faible quantité de « super-plastifiants » et autres ingrédients dont les propriétés de mouillabilité et de défloculation transforment le mélange de grumeaux en un moelleux yaourt... En sus de l'optimisation de la granularité, ce n'est que grâce à ces adjuvants (essentiellement de nature organique) que les bétons (très majoritairement minéraux) ont pu voir leur résistance mécanique en compression progresser sur plus d'un ordre de grandeur, passant d'une trentaine de mégapascals pour un béton ordinaire à mieux que 300 MPa pour les bétons à ultra-hautes performances (BUHP) – des matériaux qui offrent, de surcroît, les bénéfices d'une ténacité améliorée et d'une ductilité acceptable.

Les « bétons auto-plaçants » (BAP) sont une autre avancée qui conjugue un empilement granulaire optimal et des adjuvants qui bouleversent les caractéristiques rhéologiques. Pour faire simple, disons qu'il peut s'agir, par exemple quand on souhaite une surface plane (comme doit l'être le sol d'un bâtiment), de faire confiance à la gravité pour assurer la planéité d'un liquide (telle la surface d'une piscine calme). Mais, si la pâte de béton doit être assez liquide pour permettre cette mise en place, elle ne doit pas l'être trop, sauf à favoriser une sédimentation des particules les plus grosses ou à fuir par les joints des coffrages... Les travaux théoriques et les études expérimentales actuellement consacrées aux BAP montrent là-aussi les bénéfices apportés par les plastifiants et les surfactants polymères, organiques. Mais attention : cette sophistication des matériaux impose ses contraintes quant à la rigueur de leur mise en œuvre. La composition des constituants et leur dosage, les conditions de mélange et de malaxage, les paramètres de la mise en place et de la « cure » qui fait suite... doivent maintenant être pesés au trébuchet de la haute technologie – une mutation qui peut conduire à une nouvelle structure des entreprises et à de nouveaux partages des responsabilités.

Quand on ne voit que le minoritaire : les enrobés bitumineux

Sous-produit de valeur de l'industrie pétrolière, mélange d'hydrocarbures lourds, le bitume est présent dans 95 % des revêtements routiers français, à qui il donne leur couleur noire. L'emploi de ce matériau dans les couches de chaussées vient de ses deux qualités premières : son état solide à la température ordinaire et son adhérence qui permet de lier entre eux les granulats. McAdam, à qui on attribue une invention qu'il n'a pas faite, avait trouvé qu'il fallait concasser certains cailloux (nous dirions réaliser une courbe granulométrique assez régulière) pour obtenir une chaussée en pierre assez compacte. Ce n'est que plus tard qu'a été constaté tout l'intérêt de lier les granulats entre eux. Un enrobé bitumineux est ainsi un mélange de granulats et de quelques pour cent de liant à base de bitumes. Le liant est en effet constitué de bitume et d'additifs organiques lui donnant des propriétés particulières. C'est un savant mélange, secret gardé des entreprises, qui peut permettre de se prémunir contre les deux risques majeurs produits par le trafic : la ruine par fatigue et fissuration d'une part, et l'excès de déformation localisée produisant des ornières d'autre part. Bien que les enrobés bitumineux soient encore peu présents dans les laboratoires « universitaires », des recherches sont toujours menées pour donner une base scientifique plus solide aux choix de formulations permettant de combattre les deux risques mentionnés.

La rugosité et l'imperméabilité de la couche supérieure d'une chaussée n'empêchent pas l'eau d'y stagner par temps de pluie, avec les dangers qu'elle fait courir aux véhicules ; d'où l'invention récente des enrobés drainants qui laissent la route sèche. Leur plus grande porosité est obtenue en augmentant la teneur en bitume et surtout en introduisant une discontinuité dans la granulométrie par réduction de la « classe » 2 mm à 4 mm. La teneur en vides est ainsi plus que doublée. Si elle permet l'assèchement rapide de la chaussée, cette porosité a une autre propriété intéressante, celle de réduire notablement le bruit de contact pneu-chaussée. Mais qui dit nouveau matériau dit souvent nouvelles questions. Du fait des impuretés diverses présentes sur la chaussée, telles que résidus de pneumatiques, les pores des enrobés drainants se colmatent. Le décolmatage relève de technologies physiques et chimiques et on ne dispose pas encore de procédé permettant de retrouver totalement la perméabilité initiale. Par ailleurs, on a établi que leur porosité provoque un comportement particulier des enrobés drainants vis-à-vis du gel et des produits de déverglaçage ; un traitement hivernal adapté doit leur être appliqué.

Plus performants, plus reproductibles et plus durables

Plus performants : bien que les matériaux qui nous intéressent ici interviennent d'abord par leurs propriétés « de structure » (performances mécaniques au premier plan), les propriétés « de fonction » prennent actuellement une importance accrue. Comme on l'a dit pour les chaussées, ce sont alors souvent les propriétés des surfaces qui priment car ces surfaces sont en contact avec l'environnement : cela va des traitements de protection – par exemple pour protéger de l'humidité ou pour améliorer l'esthétique – aux couches minces déposées sur les vitrages pour contrôler la transmission infrarouge (éviter de « chauffer l'extérieur » en hiver et se protéger du soleil en été).

Plus reproductibles : l'accent est mis sur la « robustesse » des matériaux, ce qualificatif signifiant, dans son acception anglaise, que les propriétés d'emploi ne doivent dépendre qu'au second ordre de celles des fluctuations de composition ou de processus que l'on ne peut pas éviter : par exemple, la résistance à 28 jours d'un ciment hydraté d'un type donné doit respecter la valeur minimale imposée par la norme qui encadre sa catégorie, quand bien même sa minéralogie pourrait avoir été quelque peu affectée par des variations de matières premières ou de nature des combustibles du four à clinker.

Plus durables, enfin : une exigence majeure en bâtiment et, plus encore, en génie civil, est le maintien de l'intégrité des matériaux sur des durées très supérieures à ce qui est demandé pour la plupart des autres secteurs industriels. Il ne s'agit pas ici des brèves années des produits de l'électronique, mais de décennies, de siècles, voire de durées « géologiques » quant on considère le confinement des déchets nucléaires. Chimie et thermodynamique deviennent alors les outils indispensables pour prévoir le sens et l'extension des évolutions inéluctables et permettre au mécanicien de disposer des références qui nourrissent ses calculs : comprendre les causes de dégradation des ouvrages pour améliorer leur durabilité est une priorité qui bénéficie maintenant des méthodes de modélisation numérique, appuyées sur les bases de données des spécialistes de science de la terre, géochimistes en particulier.

Un nouveau devoir : le respect de l'environnement

Comme tous les secteurs industriels, le bâtiment et le génie civil sont interpellés par la récente demande sociale de respect de l'environnement. Depuis longtemps déjà les ingénieurs se sont préoccupés de la maîtrise de l'évacuation des eaux de ruissellement des chaussées. La profession routière a anticipé sur les exigences de recyclabilité des matériaux. Non seulement elle a mis au point les procédés de recyclage en place des enrobés bitumineux par chauffage et reconstitution d'un mélange, mais elle sait aussi réutiliser les granulats issus du concassage de bétons de démolition. Reste à améliorer le recyclage des bétons de bâtiment en trouvant le moyen de le séparer d'autres matériaux – en particulier du plâtre.

C'est la qualité de réservoir de gaz carbonique des forêts qui favorise un nouveau développement de la construction en bois en France. Mais ce développement ne pourrait se faire sans les connaissances récemment acquises sur le comportement du bois et des composants à base de bois – comme les poutres en lamellé-collé –, sur celui des structures et assemblages, mais aussi sans des méthodes de traitement permettant une durabilité satisfaisante du bois dans les conditions extérieures de cycles d'humidité et de température. Les premiers ennemis du bois sont biologiques (champignons et termites), les autres sont physiques et chimiques, tels que les cycles précédents et les polluants de l'atmosphère. Des recherches actuelles portent sur le traitement du bois à base de produits biologiques, pour éviter tout risque de nuisance ultérieure lors de la destruction de la construction.

Des matériaux de génie civil contribuent aussi à la protection de l'environnement. Par exemple, les géomembranes (tissus polymères éventuellement bitumineux) assurent l'étanchéité des décharges d'ordures ménagères. Et des formulations de bétons particulières sont recherchées pour confiner des déchets spécifiques, chimiques ou « nucléaires ».

Et demain...

Les matériaux composites à matrice polymère, bien développés dans la construction navale et en aéronautique, faisant quelques apparitions dans l'industrie automobile,

trouvent déjà des applications comme matériaux de structure dans des techniques de réparation ou renforcement de constructions, et pour la réalisation de quelques ponts (à l'étranger). Auront-ils un réel développement ? Car les matériaux *traditionnels* du génie civil n'ont ce qualificatif que dans la bouche du non initié : on a vu que les bétons actuels sont bien différents de ceux d'il y a cinquante ans, et que surtout l'ensemble des connaissances scientifiques et empiriques acquises est synthétisé désormais dans une véritable ingénierie du matériau béton, permettant d'adapter la formulation, donc le matériau, à l'usage de la structure à laquelle il est destiné. La situation des matériaux de chaussées n'est pas très différente. Quant à l'acier, dont nous avons peu parlé, il évolue constamment pour aussi mieux s'adapter à son usage. La construction d'ouvrages d'art a déjà utilisé des aciers « thermomécaniques » dont la principale qualité est la facilité de mise en œuvre du soudage dans les conditions du chantier.

Demain, plus encore qu'aujourd'hui, confirmera cette évidence : les matériaux de grande diffusion sont des matériaux hautement sophistiqués...



P. Boch

Philippe Boch

est professeur à l'université Pierre et Marie Curie et à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles*.



B. Halphen

Bernard Halphen

dirige le Laboratoire de mécanique des solides à l'École polytechnique**.

* ESPCI, Laboratoire céramiques et matériaux minéraux, UMR 7574, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris.

Tél. : 01 40 79 44 42. Fax : 01 40 79 47 50.

E-mail : philippe.boch@espci.fr

** École polytechnique, Laboratoire de mécanique des solides, UMR 7649, 91128 Palaiseau Cedex.

Tél. : 01 69 33 41 30. Fax : 01 69 33 43 25.

halphen@lms.polytechnique.fr

Les papiers-cartons

Matériaux fibreux de haute technicité

Dominique Lachenal

Summary

Paper boards. High technicity fibrous materials

The paper consumption regularly increases (by more than 3 % per year) independently of the technological changes which affect our environment. Exclusively devoted to writing and printing at its origins, paper is now present in many other sectors, such as packaging, where it has acquired the first place as raw material. The proper control of the sheet structure from a selection of fibres extracted from wood and non-wood plants, the formation of multi-layer composites from paper sheets possibly associated with metal or polymer films, have contributed to the development of products of low basic weight with excellent physical mechanical and surfaces properties and of total recyclability. The manufacture of paper and derived products requires the use of the most advanced technologies and necessitates huge investments.

Mots-clés

Papier, fibres, surface, films minces, recyclage.

Key-words

Paper, fibres, surface, thin films, recycling.

Avec un niveau mondial dépassant les 300 millions de tonnes, la consommation de papier progresse invariablement de plus de 3 % par an. On est donc loin du monde sans papiers que certains prophétisent depuis des décennies. C'est qu'en fait notre société semble avoir passé au cours des siècles un pacte d'alliance avec ce matériau dont les fonctions se sont considérablement diversifiées. Support de l'écrit par excellence, il est devenu progressivement aussi le premier matériau d'emballage, devant le verre, le plastique, le bois et le métal. En France, le carton représente en poids 36 % de l'ensemble des matériaux d'emballage. Il est également devenu un produit d'usage sanitaire et domestique sans réel concurrent et enfin un auxiliaire dans de nombreuses applications techniques spéciales. La grande variété de ses applications rend le papier relativement peu vulnérable, de sorte qu'une perte éventuelle de position dans un secteur peut passer globalement inaperçue. La masse économique de la filière papier-carton représente environ 2,5 % du PIB mondial.

L'extraction des fibres cellulosiques du bois

La découverte par Anselme Payen, grand chimiste français du XIX^e siècle, que la cellulose contenue dans les fibres de bois était la même que dans les fibres de coton, a ouvert la voie à une des grandes mutations que notre société ait connue : la possibilité de fabriquer des quantités quasi illimitées de papier à un coût très faible, alors qu'auparavant l'unique matière première était les chiffons, trop rares et chers pour envisager un réel développement.

Les cellules végétales du bois sont pour l'essentiel sous forme de fibres cellulosiques de longueur variant de 0,5 à 4 mm suivant les essences (0,5 à 2 mm pour les bois feuillus et 2 à 5 mm pour les bois résineux) et de diamètre à l'état humide 20 à 100 μ . La fabrication du papier nécessite de séparer individuellement ces fibres. Deux types de procédés d'une étonnante efficacité sont utilisés à cet effet.

Défilage mécanique

La technologie mise en œuvre consiste ici à séparer les fibres par la seule action mécanique. Quand on considère les dimensions des éléments à séparer, mentionnées ci-dessus, on mesure la performance de cette technologie. Aujourd'hui, 50 % des fibres de bois sortent quasiment intactes de ce travail mécanique. Les autres 50 % ne sont pas des fibres mal séparées mais des fibres individuelles cassées. Le mélange obtenu porte le nom de pâte mécanique. La technologie la plus performante est celle des défibreurs à disques (*figures 1 et 2*). Les plus puissants de ces appareils industriels sont capables de produire plus de 300 tonnes de fibres par jour. Un des inconvénients majeurs de ce procédé est l'énorme consommation d'énergie (environ 3 000 kWh par tonne de fibres).



Figure 1 - Photographie d'un défibreur à disques ouvert.

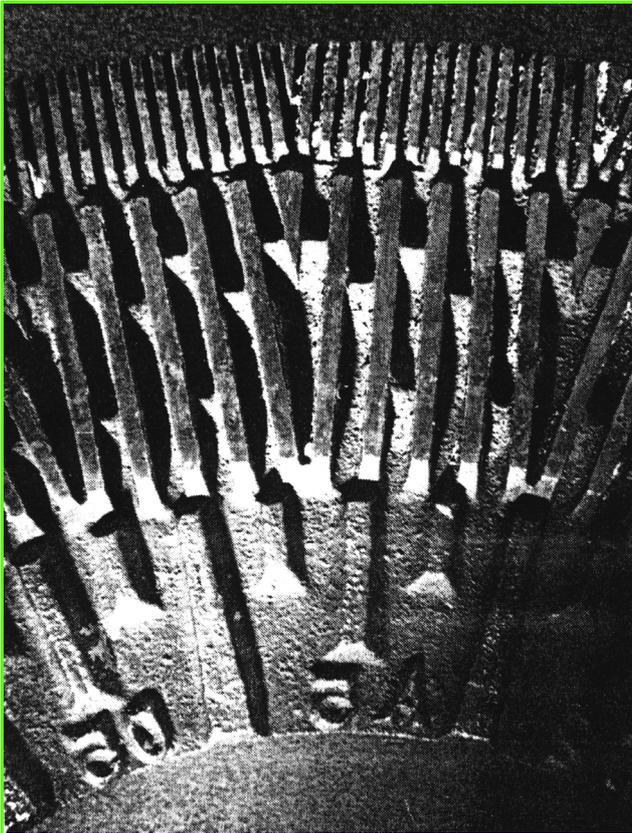


Figure 2 - Profil d'un disque de raffineur.

Défilage chimique

Les fibres de bois se séparent naturellement les unes des autres lorsqu'on dégrade chimiquement la lignine, polymère qui assure la cohésion du bois et qui joue le rôle de liant entre les fibres. Le principe du procédé le plus utilisé à cet effet (procédé kraft) est vieux de plus de cent ans. Il consiste à traiter le bois par un mélange de soude et de sulfure de sodium. Cependant, ce procédé chimique a été amélioré et optimisé à un tel degré que globalement la séparation des fibres se fait sans consommation de réactifs chimiques ni d'énergie extérieure, la combustion de la lignine extraite couvrant largement les besoins du procédé.

Les fibres ainsi séparées seront réassociées sous forme de feuille dans une machine à papier, monstre de haute



Figure 3 - Machine à papier de l'usine de Corbehem.



Figure 4 - Image au microscope électronique d'une surface de papier d'environ 1 mm².

technologie (figure 3), capable de délivrer sur 10 m de large et à 100 km/h une feuille de 50 à 100 μ d'épaisseur, constituée de ces fibres minuscules liées entre elles par de simples liaisons hydrogène. L'investissement est ici colossal (150 millions d'euros pour une production de 1 000 t/j).

La structure d'une feuille de papier

L'utilisation de la microscopie optique, puis électronique, a permis de visualiser la structure du papier, constituée d'un enchevêtrement de fibres (figure 4) partiellement orientées dans le sens de défilement de la toile de la machine à papier. Les caractéristiques mécaniques d'une feuille de papier sont tout à fait remarquables quand on sait qu'aucun liant n'est ajouté pour coller les fibres les unes aux autres. La résistance mécanique d'une feuille dépendra donc d'une part des propriétés intrinsèques des fibres qui la constituent et, d'autre part, de la façon dont le réseau fibreux s'est constitué, ces deux paramètres étant partiellement liés. Ainsi, les papiers d'emballage, très résistants, seront exclusivement constitués de fibres de bois résineux, beaucoup plus longues que les fibres de bois feuillus, réservées aux papiers pour impression et écriture. Des efforts importants ont été réalisés pour comprendre l'origine de cette résistance mécanique et plus généralement pour chercher à relier les propriétés des fibres à la structure du réseau qu'elles forment, et donc aux propriétés du papier. Les avancées les plus marquantes ont été rendues possibles grâce aux progrès considérables de la simulation par ordinateur. La figure 5 donne une représentation en trois dimensions de la structure d'un papier, obtenue par simulation à partir d'hypothèses sur les propriétés des fibres. Il est aujourd'hui possible de simuler ce que deviendra cette structure si ces propriétés sont modifiées. Il devient alors envisageable de fabriquer de nouveaux papiers en jouant sur cette structure, par exemple en mariant des fibres de natures différentes ou en modifiant certains paramètres de la machine à papier.

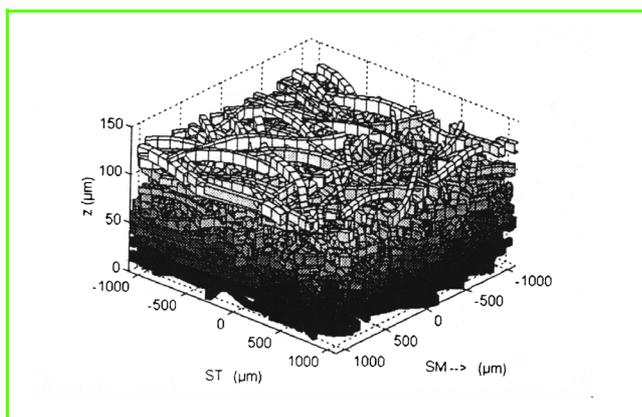


Figure 5 - Simulation en trois dimensions de la structure d'une feuille.

Les papiers pour impression-écriture

Usages premiers du papier, l'écriture et l'impression constituent aujourd'hui encore une application essentielle de ce matériau, même si sa part dans la destination du papier diminue régulièrement. Dans un pays comme la France, la consommation de papier pour usages graphiques représente encore en volume 50 % de la consommation totale de papier-carton, ce qui reste considérable, le papier journal intervenant pour environ le cinquième de ce chiffre. Pour obtenir un papier apte à cette application, il est nécessaire en général d'ajouter à la suspension fibreuse des produits qui vont modifier dans le sens souhaité certaines des propriétés de la feuille. Ceci dépendra de l'application visée. Dans le cas du papier journal, la suspension fibreuse est pour l'essentiel de la pâte à papier mécanique, de sorte que ce papier a sensiblement la même composition chimique que du bois écorcé. Par contre, dans la plupart des autres applications, sont introduites des charges minérales (qui améliorent la blancheur et l'opacité) et des substances hydrophobes (qui réduisent l'hydrophilie et permettent l'impression par des encres à l'eau). Par ailleurs, en bout de machine à papier, si aucun autre traitement n'intervient, l'état de surface de la feuille est trop irrégulier pour un usage graphique. Des traitements de surface sont réalisés dans le cas de nombreux papiers de façon à corriger la porosité, les irrégularités et modifier certaines autres propriétés de surface. L'encollage, par exemple, est réalisé dans une « size press » positionnée sur la machine à papier et consiste à traiter la surface par une formulation à base d'amidon qui va lier les fibres et charges minérales, ce qui minimisera la formation de poussières et améliorera l'imprimabilité. Ce traitement concerne en particulier les papiers pour impression offset et pour photocopie. Le couchage est une enduction par une substance minérale comme le kaolin, mélangé à des résines synthétiques ou à de l'amidon, dont le but est également d'améliorer l'état de surface et de favoriser l'imprimabilité. Il est réalisé dans une machine d'enduction (coucheuse) à la sortie de la machine à papier. La vitesse avec laquelle doit être réalisée cette opération ainsi que le séchage de la couche est du même ordre que celle des machines à papier, ce qui pose des problèmes de rhéologie et de transfert d'une extrême complexité. Enfin, le calandrage agit sur la surface par compression et friction. Il nécessite lui aussi la mise en œuvre d'une technologie de haute performance compte tenu des vitesses requises et de

la fragilité relative de la feuille à traiter. Les papiers pour magazines sont des papiers couchés et calandrés.

Le défi posé au papier imprimé par les médias électroniques n'a pas la même ampleur suivant le produit concerné. Les supports papiers avec lesquels sont traitées les affaires (imprimés, formulaires, messages et lettres) ont été touchés les premiers, tout comme les encyclopédies et manuels divers. Par contre, les journaux et magazines d'information ou spécialisés ainsi que les publicités papier n'ont pas été affectés. De même, la production de copies papier continue sa croissance à un rythme soutenu, la progression vertigineuse de l'accès à l'information compensant largement le changement d'habitude voulant que l'on copie moins systématiquement. Il est cependant encore trop tôt pour estimer ce que sera la place du papier dans la société de l'information dans laquelle nous sommes entrés, la réponse appartenant *in fine* au consommateur.

Les papiers d'emballage

Matériau dominant dans le monde de l'emballage, le papier-carton constitue la base d'une gamme diversifiée de produits dont le plus performant mécaniquement est le carton ondulé. Il est constitué en général de 3 feuilles : une feuille ondulée intercalée entre deux feuilles d'habillage. La feuille centrale est cannelée en passant entre deux cylindres, chauffée à 180 °C environ et collée à l'amidon sur la feuille de couverture. Cet ensemble est ensuite collé sur l'autre face à la troisième feuille. Les produits se distinguent par le grammage des différentes feuilles et par le nombre et la hauteur des ondulations. Dans ce domaine également, le plus spectaculaire est la vitesse des machines qui peut atteindre 300 m/min, ce qui impose de réaliser 800 lignes de collage par seconde. Le carton ondulé obtenu est ensuite transformé en différents produits dont les plus courants sont les caisses.

Bien que breveté pour la première fois il y a plus de 100 ans, le carton ondulé a acquis et renforcé des positions dominantes dans l'emballage compte tenu de sa légèreté et de ses qualités de résistance mécanique tout à fait remarquables. Celles-ci sont illustrées souvent à titre promotionnel et publicitaire par la conception de chaises, fauteuils ou tabourets entièrement faits de ce matériau et qui, de façon surprenante, résistent parfaitement à leur utilisation de siège. Le développement du carton ondulé ne connaît aucun essoufflement. A ses atouts mécaniques et à sa légèreté, s'ajoute son entière recyclabilité. A tel point que le papier pour ondulé est aujourd'hui pour plus de 90 % à base de fibres récupérées.

Un autre type d'emballage à dominante papier dont le succès est plus récent, mais non moins spectaculaire, est l'emballage pour liquide (lait et jus de fruits essentiellement). Les propriétés requises (barrière à l'humidité, l'air et la lumière) sont obtenues en réalisant un complexe associant des feuilles de carton à des feuilles de matière plastique, généralement du polyéthylène basse densité, et d'aluminium. Ce dernier constituant peut être remplacé par des films de polymère. Ces structures permettent la longue conservation. Dans le cas de produits liquides frais comme le lait, les emballages sont constitués plus simplement d'une feuille de carton, éventuellement multicouche, portant un film de polyéthylène de chaque côté. Le film de polyéthylène extérieur peut être remplacé par un papier paraffiné. Le recyclage de ces emballages est bien maîtrisé et ils bénéficient d'une excellente image.

Les sacs papiers constituent également une application dans l'emballage mettant en œuvre de gros tonnages. Les papiers pour sacs de grande contenance (sacs ciment par exemple) sont de conception intéressante car ils se caractérisent par une grande résistance mécanique, donc de bonnes liaisons de fibre à fibre, et en même temps par une porosité suffisante pour que l'air puisse s'échapper au moment du remplissage. Des fibres longues sont exclusivement utilisées dans ces matériaux.

Le dernier exemple qui sera donné est celui des emballages carton pour produits surgelés. Le carton se prête très bien à la congélation. Le problème est ici la condensation de l'eau sur le carton au retour à l'atmosphère ambiante. Le carton doit être paraffiné en surface pour éviter que cette eau ne le détériore.

Les papiers à usage sanitaire et domestique

Ces papiers sont de conception récente, en constante évolution. Bien que représentant un tonnage modeste par rapport aux papiers pour usage graphique ou pour emballage (5 % de l'ensemble des papiers), leur valeur ajoutée est importante et leur croissance très forte. L'examen attentif de leur structure montre toute l'ingéniosité de leur conception. Le nom générique de ces papiers est « tissu ». Ils englobent les papiers toilette, essuie-tout, mouchoirs, serviettes de table... Ces papiers sont souvent constitués de plusieurs nappes, parfois très fines, de fibres de bois non collées, très hydrophiles et dont l'état de surface (douceur par exemple) a été tout particulièrement travaillé. Ces qualités peuvent aujourd'hui être obtenues à partir de fibres de papiers recyclés.

Les papiers industriels et spéciaux

Ces derniers papiers font appel à des techniques de fabrication de pointe pour des applications très précises. C'est dans ces applications que le papier démontre toute l'étendue de ces potentialités. Il y est recherché pour ses propriétés uniques et la valeur ajoutée est parfois considérable. Les papiers fiduciaires (billets de banque) constituent un bel exemple de papier très technique. Le cahier des charges est particulièrement exigeant. Ce papier doit résister à une manipulation continue pendant des années et posséder par exemple une résistance au pliage exceptionnelle. De plus, différentes astuces de fabrication doivent le rendre infalsifiable. Les fibres de bois ne permettant pas de satisfaire ces exigences, des fibres de coton sont utilisées le plus souvent.

Le papier cigarette a également des caractéristiques très particulières. Il doit être très fin et résistant, ce qui est obtenu par l'emploi de fibres de lin, chanvre ou coton. Sa combustion doit être contrôlée. L'addition de sels en « size press » permet d'obtenir cet effet.

Il est fait appel au papier dans une multitude d'autres applications. Les plus connues sont la filtration, qui met à profit la possibilité de variation de la porosité des structures papier et leur stabilité (filtre à air, huile et carburant des moteurs, filtres à café, filtres de laboratoire, sachets de

thé...), l'isolation électrique, la cellulose possédant des propriétés électriques remarquables, étant à la fois un bon isolant et un matériau polaire (carton pour transformateur, papier pour câble électrique), l'étiquetage qui dans le cas des bouteilles implique pour le papier des exigences de rigidité extrêmement pointues. Les étiquetages sur bouteille de verre se font à des cadences de plus en plus rapides (20 à 30 étiquettes par seconde), le défi étant que les étiquettes restent collées au cours de la prise de la colle. Signalons également la décoration (papiers peints, papiers pour laminés) dont certains sont d'une sophistication extrême en raison des reliefs recherchés.

L'ingéniosité a conduit à développer des papiers aux fonctions encore plus complexes. Un des meilleurs exemples a été le papier autocopiant sur lequel une substance génératrice de coloration est encapsulée. L'écrasement des capsules permet l'écoulement de ce réactif qui va migrer au travers du papier et développer une coloration. Un autre exemple est le papier thermique qui présente une réaction colorée à partir d'un seuil de température compris entre 80 et 120 °C. Dans l'imprimante, une tête d'impression formée d'un assemblage de microrésistances électriques transmet la chaleur à la surface du papier point par point. Ce type de papier est rencontré dans certains fax. Enfin, les papiers électrosensibles sont impressionnés par de petites étincelles électriques qui transpercent la couche de surface, laissant apparaître en-dessous le support conducteur carboné (papier pour horodateur).

Quel avenir pour le matériau-papier ?

Aucune des mutations de notre société n'est venue ralentir l'augmentation de consommation de papier. Et pourtant, le papier est très fortement concurrencé, aussi bien comme support de l'écrit que comme matériau d'emballage. Rien ne semble y faire. D'où vient cette force étonnante ? De sa structure fibreuse si particulière qui lui confère des propriétés tout à fait exceptionnelles ? De son caractère de produit naturel ? De sa recyclabilité ? De sa convivialité ? De sa simplicité ? De son faible coût ? De son excellente imprimabilité ? De sa pureté ? Tous ces arguments sont effectivement à prendre en compte. Mais la vraie réponse ne serait-elle pas que le papier a pénétré si fortement l'intimité de l'Homme que ce dernier y demeure attaché au-delà de toute raison matérielle ?

Dominique Lachenal

est professeur à l'INPG et directeur du Laboratoire de génie des procédés papetiers*.



* École Française de Papeterie et des Industries Graphiques, UMR CNRS-INPG-EFPG-CTP 5518, 461 rue de la Papeterie, BP 65, 38402 St-Martin-d'Hères.

Tél. : 04 76 82 69 48. Fax : 04 76 82 69 33.

E-mail : Dominique.Lachenal@efpg.inpg.fr

Site Internet : www.efpg.inpg.fr

Fibres et textiles

Guy Némoz

Summary

Fibres and textiles: structural materials

Reinforcing fibres have very high level of mechanical properties to compete to produce the best performance materials. The trends of organic fibers to properties comparable to carbone fibers is shown by X-rays. Spacial organisation of fibres, their architecture or « texture » brings a high flexibility for designing parts in order to meet the highest requirements. The technological evolution to 3D « textures », near net shape preforms, is the challenge for the competitiveness of those materials and their future.

Mots-clés

Fibres de renfort, architectures textiles, application, propriétés mécaniques.

Key-words

Reinforcing fibres, textile architectures, application, mechanical properties.

Les structures textiles, privilégiant par définition la géométrie élancée des fibres unitaires, génèrent des matériaux de structure dans des secteurs aussi vastes dans le monde naturel et vivant que dans les applications matérielles et industrielles. De la structure moléculaire à l'objet fini, l'orientation moléculaire et fibreuse à différents niveaux d'organisation de la matière conduit à des performances très adaptées aux fonctions. Ainsi, les différentes étapes de la réalisation d'un matériau résultent des séquences suivantes : la définition de la macromolécule, son orientation et son organisation en microfibrilles, puis en fibres et fils, et finalement l'agencement ou le croisement des fils en surfaces et en volumes, la réalisation de préformes, la combinaison avec une matière (la matrice) permettant le transfert de charges interfibrilles.

Ainsi, les performances mécaniques finales d'une structure dépendent notamment d'au moins trois étapes de leur processus d'élaboration : la nature chimique constitutive des fibres de renfort, leur procédé de filage et l'architecture fibreuse.

Une gamme très large de fibres chimiques à hautes performances mécaniques est commercialement disponible pour leur aptitude de renforcement de matériaux divers (caoutchoucs, ciments, résines ou plastiques, métaux, céramiques, ou carbonés).

Les fibres de renfort

Le renforcement d'un matériau commence par le choix de la fibre de renfort, ajusté aux diverses exigences de l'utilisation finale. Les propriétés mécaniques en traction de la fibre guident ce choix, mais d'autres considérations doivent intervenir [1] :

- le mode de sollicitation (traction pure, torsion, cisaillement, compression),
- l'anisotropie des propriétés (mécaniques, thermiques...),
- la tenue en température en fonction du temps et de l'environnement,
- l'affinité chimique (inertie ou réactivité vis-à-vis de la matrice),
- les propriétés électriques ou diélectriques.

Chacune de ces exigences va influencer le choix technique auquel se rajoutent les aspects de coût et de présentation textile (masse linéique, nombre de filaments, torsion, ensimage).

Le *tableau 1* montre les propriétés mécaniques en traction des fibres et met en évidence notamment le rôle de la masse volumique sur les performances caractérisées par leurs valeurs spécifiques calculées directement par la relation suivante :

$$E_{sp}(\text{N}/\text{tex}) = \frac{E(\text{GPa})}{\rho(\text{g}/\text{cm}^3)}$$

masse linéique (tex) : 1 tex = 1 g/1 000 m.

Évolution des fibres organiques [2]

Une avance notable dans le développement de fibres à haute performance a été la découverte de moyens de produire des fibres ayant une phase unique paracrystalline plutôt que des fibres semi-cristallines à deux phases. Deux procédés ont permis d'atteindre cet objectif : le filage de gel de polymère suivi d'un surétirage des chaînes macromoléculaires flexibles, et la mise en œuvre de polymères en phase cristal liquide de type nématique.

Les hautes performances de telles fibres dépendent d'une combinaison subtile d'une haute orientation de chaînes étirées en conformation linéaire et de leur élasticité, ainsi que d'une résistance élevée des liaisons interchaînes, selon la formule :

$$\frac{1}{E_{th}} = \frac{1}{e_c} + \frac{\langle \sin^2 \theta \rangle}{2g}$$

avec E_{th} : module d'élasticité théorique de la fibre ; e_c : module d'élasticité de la chaîne polymérique ; g : module de cisaillement interchaînes et θ : angle moyen entre l'axe des chaînes et l'axe de la fibre.

Ainsi, avec seulement de faibles interactions Van der Waals interchaînes, une haute résistance en traction de 6 GPa est obtenue uniquement avec de très longues chaînes et une distribution très étroite de l'orientation : c'est le cas des fibres polyéthylène à très haute masse moléculaire ($M_n \approx 1,5 \cdot 10^6$).

D'autre part, pour les aramides de type paraphénylènetérephtalamide (PPTA), une fibre de 4,5 GPa de résistance est obtenue grâce à un module de la chaîne de 240 GPa associé à une interaction hydrogène et des liaisons Van der Waals, et

Tableau I - Propriétés mécaniques en traction des fibres à hautes performances mécaniques.

ρ : masse volumique ; E : module d'élasticité ; σ : contrainte de rupture ; A : allongement ; E_{sp} : module spécifique ; R_{sp} : résistance spécifique.

Fibre	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	σ (MPa)	A (%)	E_{sp} (N/Text)	R_{sp} (N/Text)
Organiques						
Acrylique HT	1,18	22	960	12	18,6	0,81
Alcool polyvinylique	1,3	30	1200	7	23,1	0,90
Para-aramide	1,44	60,0	2900	3,8	41,7	2,01
Para-aramide HM	1,45	120	2900	1,9	82,8	2,00
Polyamide 66 HT	1,14	6	960	20	5,3	0,84
Polyester HT	1,38	13,8	970	16	10,0	0,70
Polyéthylène HT	0,97	90	2700	3,5	92,8	2,78
Polypropylène HT	0,92	6,4	736	15,5	7,0	0,80
Viscose HT	1,46	19	730	8	13,0	0,50
Inorganiques						
Acier	7,8	200	2800	1,8	25,6	0,36
Bore	2,58	400	3600	0,8	155,0	1,36
Carbone HM (M40)	1,81	392,0	2740	0,7	216,6	1,51
Carbone HM (M50)	1,91	490	2450	0,5	256,5	1,28
Carbone HT (T300)	1,76	230,0	3530	1,5	130,7	2,01
Carbone HT (T800)	1,81	294	5490	1,9	162,4	3,03
Carbure de silicium	2,55	200,0	2900	1,5	78,4	1,14
Céramiques (SiO ₂ , Al ₂ O ₃)	2,7	152	1700		56,3	0,83
Silice	2,2	78,0	3540		35,5	1,61
Verre E	2,6	73,0	2500	3,5	28,1	0,96
Verre R	2,53	86	3300	3,3	34,0	1,30

une distribution d'orientation étroite. Pour la nouvelle aramide PBO [poly(p-phénylène-2,6-benzobisoxazole)] dont le module de chaîne est 500 GPa et une interaction interchaîne faible Van der Waals, une résistance de 6 GPa peut être atteinte uniquement si la distribution d'orientation est très étroite (tableau II).

Une autre fibre, actuellement en développement, combine un fort module de chaîne (550 GPa) et des fortes interactions interchaînes (liaison hydrogène dans deux directions), le PPIID possède une résistance en traction mesurée de 5,5 GPa mais en plus une résistance à la compression 3 à 4 fois supérieure au PPTA et PBO et voisine de celle d'une fibre de carbone haute résistance.

L'architecture textile de renforcement des matériaux

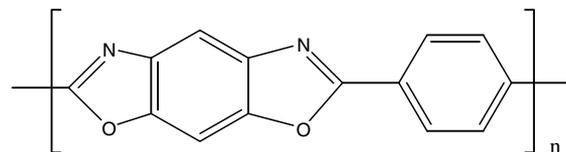
Le bon choix de la fibre et des fils est confirmé par une architecture fibreuse adaptée aux modes de sollicitation de la structure finale. Le tableau III présente les différentes possibilités d'organisation des fibres de renfort [4] en fonction de leur organisation dans le plan (axe) ou dans l'espace (dimension).

La création de surfaces de renforcement peut se faire avec des fibres complètement dispersées au hasard (cas du mat) ou complètement orientées dans une direction (cas des nappes unidirectionnelles). Des axes de renforcement peuvent être prédéfinis par le croisement de fils : le tissage chaîne et trame pour des renforts orthogonaux, le tissage triaxial pour des renforts à 60° et le tissage ou tricotage multiaxial (jusqu'à 9 axes).

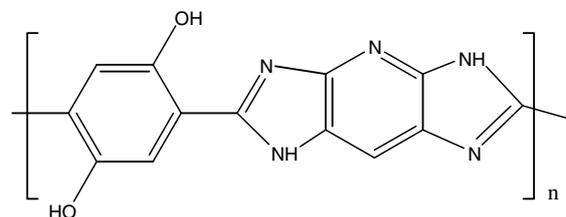
Pour entrecroiser ces fils, les techniques classiques de tissage donnent nécessairement une ondulation (embuvage) aux fils de chaîne et de trame. Au contraire, les techniques multiaxiales (Karl Meyer ou Liba) permettent de superposer

des nappes de fils parallèles aux axes choisis et liées par un fil tricoté dans l'épaisseur. Ce dernier peut jouer un rôle sur la résistance au délaminage.

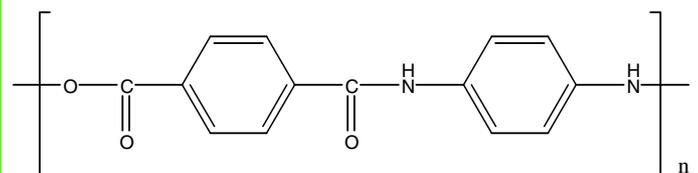
La création de volumes peut se réaliser par la superposition de nappes unidirectionnelles ou de tissus. Actuellement, les utilisateurs finaux exigent de plus en plus des architectures



PBO : poly(p-phénylène-2, 6-benzobisoxazole)



PIPD : poly(pyridobisimidazole)



PPTA : poly(paraphénylène téréphtalamide)

Tableau II - Valeurs expérimentales et théoriques des propriétés mécaniques des fibres [3].
VdW : Van der Waals ; 1d, 2d H : liaisons hydrogène (1 ou 2).

	PPTA (haut module)	Carbone (haute résistance)	PBO (haut module)	PIPD
Traction				
σ (GPa)	2,7-3,3	3,5	5,8	4,0
ϵ (%)	2	1,5	2,5	1,4
E (GPa)	115	230	280	330
Compression				
σ (GPa)	0,58	2,1	0,39	1,6
ϵ (%)	0,5	0,9	0,15	0,52
Masse volumique (g/cm ³)				
	1,45	1,8	1,56	1,7
Valeurs théoriques				
e_c (GPa)	240	1100	500	550
g (GPa)	1,5-2,7	14-30	1,0	6
Types de Liaisons				
	1d H	covalente, VdW	VdW	2d H

de renforcement qui soient au plus près de la forme finale : concept « near net shape ».

Le tissage [4]

La technologie du tissage permet le croisement de fils de façon à réaliser des pièces de révolution, le renforcement étant dans l'axe de tissage et/ou à un angle $\pm \alpha$ par rapport à cet axe. Des tubes peuvent aussi être réalisés pour diverses applications (canne à pêche, mats de planches à voiles, etc.).

Des préformes plus complexes axisymétriques ou non peuvent être réalisées en tressant les fils sur un mandrin à la forme de l'objet final (longeron de caisse automobile, arbre

de transmission de rotors d'hélicoptère, pale d'hélices...).

Le tissage tubulaire et sur mandrin crée des volumes par superposition de couches.

Les non tissés (mats)

La technologie d'aiguilletage de fibres permet de réaliser des non tissés 3D avec un renfort perpendiculaire apporté par l'aiguilletage. Le procédé Novoltex [5] développé par SEP permet de réaliser des plaques épaisses ou des pièces de révolution.

Après imprégnation, les préformes de fibres de carbone sont comblées par pyrolyse pour donner des matériaux C/C qui sont usinables pour fabriquer des disques de frein par exemple. Une technologie a été brevetée récemment afin de fabriquer des non tissés par aiguilletage à double paroi pour ménager des espaces entre les zones fibreuses ; il s'agit du procédé Napco (G. Le Roy).

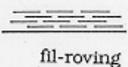
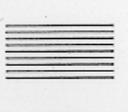
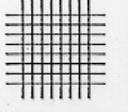
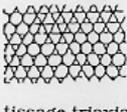
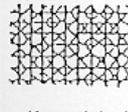
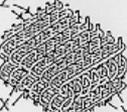
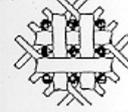
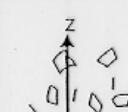
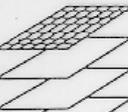
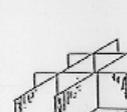
Le tissage 3D

Le tissage multi-axial orthogonal ou non de fils ou de tiges en carbone a été développé à des fins aéronautiques et spatiales. CEA et Brochier [6], SEP, Aérospatiale [7], ont développé dans les années 70 des technologies semi-automatiques afin de satisfaire des demandes de la défense. Ces technologies sont maintenant automatisées, mais restent très spécifiques et coûteuses. Il est intéressant de rappeler qu'il existe d'anciennes technologies de tissage qui sont adaptables à la réalisation de préformes 3D.

Le tissage multicouche

L'insertion de trames dans plusieurs nappes de fils de chaîne parallèles permet de fabriquer des textiles épais utilisés notamment pour le renforcement de bandes transporteuses en caoutchouc.

Tableau III - Principaux types d'architectures textiles de renfort.

Axe		0 NON - AXIAL	1 MONO - AXIAL	2 BIAXIAL	3 TRIAxIAL	4 ~ MULTI - AXIAL
Dimension	1 D		 fil-roving			
	2 D	 mats à fibres coupées	 nappe préimprégnée	 armure toile	 tissage triaxial 1)-3)	 tissu, tricot multiaxiaux
3 D	Elément linéaire	 tresse 3-D	 tissage multicouche	 tissage triaxial 3-D	 tissage multi-axial 3-D	
	Elément plan	 laminé	 poutre en H ou I	 nid d'abeille		

Aérospatiale a développé cette technologie pour faire un matériau « 2,5 D » à base de carbone.

Le tissage double paroi [8]

Le tissage classique de velours consiste à lier 2 nappes de fils de chaîne, maintenues à une certaine distance, avec un fil de trame qui se trouve perpendiculaire aux nappes de chaînes. Une lame coupe en deux ce fil pour en faire le poil du tissu de velours.

Cette technologie a donné naissance aux tissus double paroi obtenus sur ce principe ; dans ce cas, on supprime la coupe du poil de façon à réaliser un matériau 3D. Plusieurs sociétés (Parabeam, Vorwek) ont eu l'idée d'imprégner par une résine thermosable ce textile, afin de réaliser un contretype de sandwich type nid d'abeille.

Tissavel a imprégné un tel textile par une résine thermoplastique pour fabriquer un plancher plat de bateau pneumatique.

La plus ancienne préforme volumique a été obtenue sur un métier Jacquard, tissée à plat ; les commandes fil à fil du métier permettent de ne pas entrecroiser tous les fils et de laisser une poche vide en forme. Il s'agit par exemple du tissage des cônes de radome créés par Brochier pour le nez du Concorde.

Applications [9]

Fibres et textiles ont donc des performances mécaniques et une flexibilité permettant de renforcer ou de structurer une gamme très large de matériaux que l'on peut illustrer par la classification suivante :

Renforcement du caoutchouc

Très ancienne application structurante, le renforcement des pneumatiques, courroies, bandes transporteuses et tuyaux est efficace grâce aux performances intrinsèques des fibres telles que PVA, viscosse, polyamide, polyester, aramide et verre. La construction de l'architecture en unidirectionnel (courroies), en tubes tricotés (tuyaux) ou en tissage 3D multicouche (bandes transporteuses) constitue autant d'exemples des savoir-faire textiles.

Le développement de ces applications, notamment dans l'automobile, conduit à des évolutions technologiques permanentes : accroissement de la durabilité, amélioration de performances en compression et de l'adhérence à la matrice élastomérique.

Renforcement du ciment

Le ciment, matériau traditionnellement renforcé par des fers à béton, voit ses performances s'élargir pour des applications très spécifiques grâce à l'utilisation de fibres telles que polypropylène, verre, carbone, acrylique, PVA. Certes, le milieu fortement basique oblige à faire des choix de fibres plutôt inertes dans cet environnement ou à modifier la formule (cas du verre spécial résistant aux bases).

La nécessité de réparer certains ouvrages d'art et la protection antisismique sont des exemples phares du développement des fibres de renfort. Le coût des fibres est cependant une limitation pour ce marché naissant pour les matériaux composites. L'utilisation des fibres de carbone

pour des constructions sans influence sur les champs électromagnétiques d'appareils en milieu hospitalier a été démontrée de façon exemplaire au Japon.

Renforcement de matériaux polymères

Les résines thermoplastiques et thermosables constituent le secteur le plus innovant avec une forte croissance : les matériaux composites rigides de structure, voire les matériaux souples renforcés tels que les textiles enduits. Les principales fibres de renfort de ces applications sont le verre, le carbone, l'aramide et le polyéthylène haute ténacité, le polyester (pour les textiles enduits).

Toutes les architectures textiles sont utilisées avec notamment le développement de surfaces textiles multi-axiales ou de volumes. La tendance technologique forte va vers la réalisation de préforme au plus près de la forme finale de l'objet à réaliser, de façon à optimiser les conditions de mise en œuvre, les performances et les coûts.

Les applications de ces renforts couvrent tous les secteurs, de l'aéronautique aux sports et loisirs. L'atout majeur est le rapport performances/poids dû notamment à la faible densité des fibres par rapport aux matériaux traditionnels.

Renforcement de matrices inorganiques

Les métaux, les céramiques et le carbone peuvent être renforcés par des fibres et structures textiles à base de bore, carbure de silicium, silice-alumine et carbone à très haute performance mécanique et thermique et sont utilisés dans des applications aéronautiques et spatiales.

Les matériaux carbone/carbone constituent sans doute le segment de marché le plus large avec des applications notamment dans les disques de frein pour avion. Les performances de la fibre de carbone associées à une distribution spatiale prédéterminée confèrent à la fonction freinage, durabilité, bon coefficient de frottement et évacuation de la chaleur.

Références

- [1] Némoz G., *L'Act. Chim.*, nov. 1999, p. 56.
- [2] Sikkema D.J., *Polymer Fibres 2000*, juillet 2000, Manchester.
- [3] Sikkema D., Northolt M., *Pour la Science*, déc. 99, 266, p. 112.
- [4] Chou T.W., Ko F.K., *Textile Structural Composites*, vol. 3, Composite materials serie, Éd. Elsevier, 1989.
- [5] Olry P., Brevets français n° 2584106 et 2584107.
- [6] Rolincik P., *Sampe Jour.*, oct. 1987, p. 40.
- [7] Cahuzac C., *ECCM*, Bordeaux, 1992, p. 921.
- [8] Verpoest I., *Texcomp 2*, Leuven, mai 1994.
- [9] *TUT*, n° 40, vol. 2, 2001.



Guy Némoz

est chef de Marché textiles techniques à l'Institut Français du Textile-Habillement*.

* avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully Cedex.

Tél. : 04 72 86 16 13. Fax : 04 78 43 39 66.

E-mail : gnemoz@ifth.org

Plasticité et endommagement des polymères structuraux

Christian G'Sell

Summary Plasticity and damage of structural polymers

Although polymeric materials exhibit rather weak elastic properties by comparison to metals, their plastic behavior makes them suitable, when stretched to high strains, for many applications. The characterization of intrinsic viscoplastic response of polymers is now possible thanks to modern testing systems. Model example of PMMA below T_g reveals the gradual plastic hardening which follows yield drop. However, it is shown that the volume deformation is an essential phenomenon the assessment and interpretation of which are of primary importance in the optimization of service performances of these materials.

Mots-clés

Polymères, plasticité, orientation macromoléculaire, endommagement.

Key-words

Polymers, plastic deformation, macromolecular orientation, damage.

Comportement élastique

Les propriétés d'usage des structures mécaniques dépendant en premier du comportement élastique des matériaux constitutifs, les polymères n'ont donc rien *a priori* de remarquable. En effet, comme l'indique le *tableau I*, le module de Young des matières plastiques de base est au

mieux égal à 3 000 MPa environ pour le PVC ou le polystyrène, et au pire de 800 MPa pour le polyéthylène. Ils arrivent donc très loin derrière les aciers (200 000 MPa) ou même les alliages d'aluminium (70 000 MPa).

Cette modeste rigidité des matériaux polymères est fondamentalement liée à la faiblesse des interactions entre chaînes, des liaisons de van der Waals en général, ou au

mieux des liaisons hydrogène. Les liaisons covalentes qui relient les groupements atomiques le long des chaînes ne sont que de peu d'effet sur les propriétés élastiques du matériau malgré leur grande résistance ($2 \cdot 10^{-9}$ Newtons par liaison), car elles sont distribuées de manière aléatoire.

Il en résulte que la simple utilisation d'un polymère pour la fabrication de pièces copiées servilement des métaux est vouée à l'échec, car elle conduit à des performances médiocres, ce qui a conféré aux « plastiques » des premières années une réputation déplorable de matériaux de mauvaise qualité, tout juste bons pour des produits jetables.

Il faut donc repenser complètement la conception des produits afin d'utiliser les polymères là où il faut avec des cotes convenables (souvent un peu plus fortes que celles des produits homologues en métal) et en raidissant les structures avec des nervures judicieusement disposées. Dans cet effort d'adaptation des produits, on a vu également évoluer les goûts du consommateur qui apprécie de plus en plus le « toucher soft » des structures souples en matières plastiques. Cette évolution s'est aussi accompagnée d'un effort d'intégration des fonctionnalités dans un nombre de plus en plus réduit de pièces, notamment grâce à la capacité remarquable d'injection des thermoplastiques dans des formes complexes multi-usages (en intégrant par les logements des accessoires dans les

Tableau I - Module de Young des polymères par rapport à d'autres matériaux.

Matériau	E (MPa)	σ_y (MPa)
Diamant	1 000 000	50 000
Carbure de silicium	450 000	10 000
Alumine	390 000	5 000
Aciers	190 000 - 207 000	240 - 2 000
Alliages de cuivre	120 000 - 150 000	220 - 1 030
Alliages de titane	80 000 - 130 000	180 - 1 320
Alliages d'aluminium	69 000 - 79 000	100 - 627
Verre de silice	69 000 - 94 000	3 600 - 7 200
Béton	45 000 - 50 000	0 (T) - 30 (C)
Bois // fibres	9 000 - 16 000	35 - 55
Bois \perp fibres	600 - 1 000	4 - 10
Polystyrène PS	3 200	34 - 70
Poly(chlorure de vinyle) PVC	3 000	55
Polycarbonate PC	2 600	60
Poly(méthyle méthacrylate) PMMA	2 000	40
Poly(éthylène téréphtalate) PET	1 900	48
Polyamides PA	1 500	50 - 90
Polyéthylène PE	800	25
Polypropylène PP	900	19 - 36
Caoutchouc	1 - 100	30
Mousses	1 - 10	1

carters des appareils électroportatifs, sans besoin de pièces de fixation).

Une autre possibilité, largement développée, consiste à modifier les polymères pour les adapter aux performances visées, soit en les mélangeant avec des charges minérales ou organiques, soit en transformant leur microstructure par des traitements thermomécaniques. Le dernier cas est bien illustré par la mise en forme par étirage à l'état solide pour la fabrication de corps creux, de films ou de fibres. Ce type d'opération modifie la microstructure du matériau de base en produisant une orientation macromoléculaire et parfois une cristallisation induite. Il en résulte une distribution plus favorable de l'orientation des chaînes, ce qui permet de mieux tirer partie de la grande résistance des liaisons covalentes. Nous allons voir ci-dessous que cette amélioration est toutefois limitée, dans certains cas, par des processus d'endommagement.

Comportement plastique

Par rapport au comportement élastique, le seuil d'écoulement plastique des polymères est relativement élevé, puisqu'il vaut de 2 à 3 % du module d'Young, contre seulement 0,2 % environ pour les métaux (*tableau 1*). Toutefois, on n'observe pas toujours une plasticité généralisée en traction uni-axiale car, dans certains cas (PS, PMMA, résines époxy), une rupture fragile intervient très précocement. Dans d'autres au contraire (PVC, PC, PE, PET, etc.), le polymère s'allonge considérablement sous une force d'étirage inférieure à la limite élastique. Et pourtant, pour tous les polymères, la ténacité (K_{1c}) est très supérieure à celle des verres minéraux ou des métaux fragiles. C'est donc qu'ils présentent intrinsèquement des capacités de dissipation plastique à une échelle microstructurale donnée. Afin de caractériser le comportement plastique des polymères, l'essai de traction conventionnel n'est pas bien adapté. En effet, la formation d'une striction précoce très prononcée à la limite élastique empêche d'accéder aux variables intrinsèques de la loi de comportement (on mesure des contraintes et déformations nominales et pas des grandeurs « vraies »).

C'est pour remédier à ce problème que nous avons mis au point, au cours de la dernière décennie, le système d'essais mécaniques « VidéoTraction[®] », dont le but est précisément de caractériser la réponse vraie du matériau en s'affranchissant des artefacts liés aux instabilités plastiques [1]. Il s'agit d'un dispositif « à pilotage vidéoométrique » fondé sur l'analyse de la déformation locale de l'éprouvette à l'aide d'une caméra vidéo, notamment à partir de marqueurs imprimés à la surface avant l'essai, et du contrôle en temps réel de la vitesse de l'actionneur.

A titre d'exemple, la *figure 1* montre la configuration des marqueurs sur une éprouvette de PMMA (grade commercial Altuglas CN 100 10000) pendant un essai de traction à 80 °C. A partir de la position des 7 taches blanches, le système détermine les composantes principales du tenseur des déformations dans un volume élémentaire représentatif situé au centre de la striction.

La déformation vraie axiale, ϵ_3 , est obtenue par interpolation polynomiale des déformations déduites de l'écartement des couples de taches alignés suivant l'axe X_3 de l'éprouvette. Pour que cette mesure soit très précise (de l'ordre de 10^{-5}), on détermine le centre de gravité des nombreux pixels de chacune des taches par traitement d'image en temps réel.

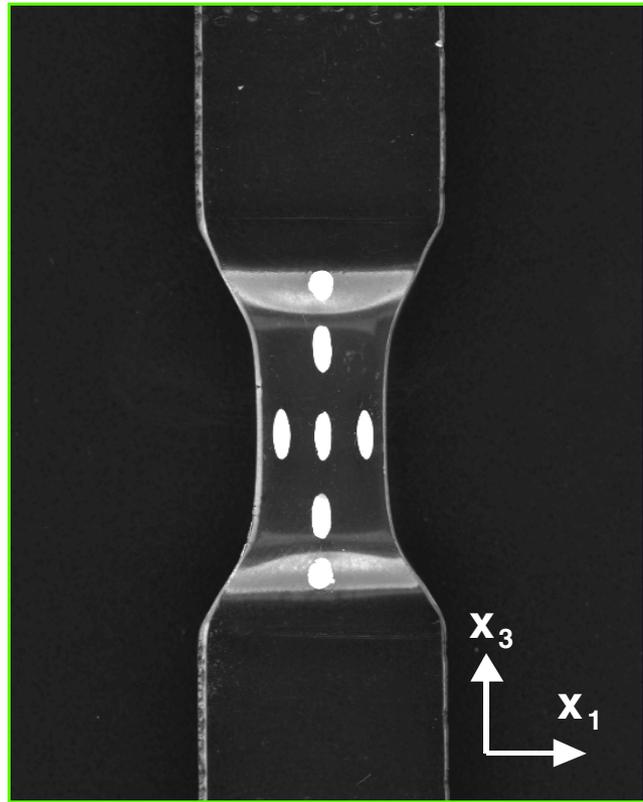


Figure 1 - Système de suivi de déformation au centre de la striction dans le PMMA en traction à 80 °C.

La déformation vraie transverse, ϵ_1 , est mesurée dans le même volume à partir du rapprochement des taches alignées suivant la direction horizontale X_1 . Comme dans ce matériau amorphe la microstructure est transversalement isotrope, la troisième composante, ϵ_2 , est simplement égale à ϵ_1 .

En ce qui concerne la contrainte vraie axiale au centre de la striction, σ_3 , elle est définie comme la force de traction par unité de section instantanée.

Examinons tout d'abord, dans le cas modèle du PMMA, l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie, $\sigma_3(\epsilon_3)$, pour une valeur fixée de la vitesse de déformation vraie, $\dot{\epsilon}_3 = d\epsilon_3/dt$ (*figure 2a*). On constate qu'à cette température (entre T_β et T_g), la mobilité macromoléculaire est suffisante pour permettre l'écoulement viscoplastique du matériau. Le déclenchement de ce processus est assez difficile et réclame le franchissement d'un « crochet de traction » important qui a été interprété par Ouali *et al.* [2] comme résultant de la multiplication brutale de microdomaines cisailés. Toutefois, quand la déformation dépasse $\epsilon_3 \approx 0,2$, on assiste à la mise en place d'un régime établi de déformation jusqu'à la rupture ductile qui intervient pour un taux d'étirage supérieur à 150 %. Il faut remarquer le durcissement progressif du matériau qui se manifeste par la pente positive et croissante de la courbe $\sigma_3(\epsilon_3)$ et qui stabilise la déformation.

Variations de volume

La prise en compte de la déformation volumique apporte une information complémentaire importante pour la caractérisation mécanique du matériau. Cette grandeur est définie

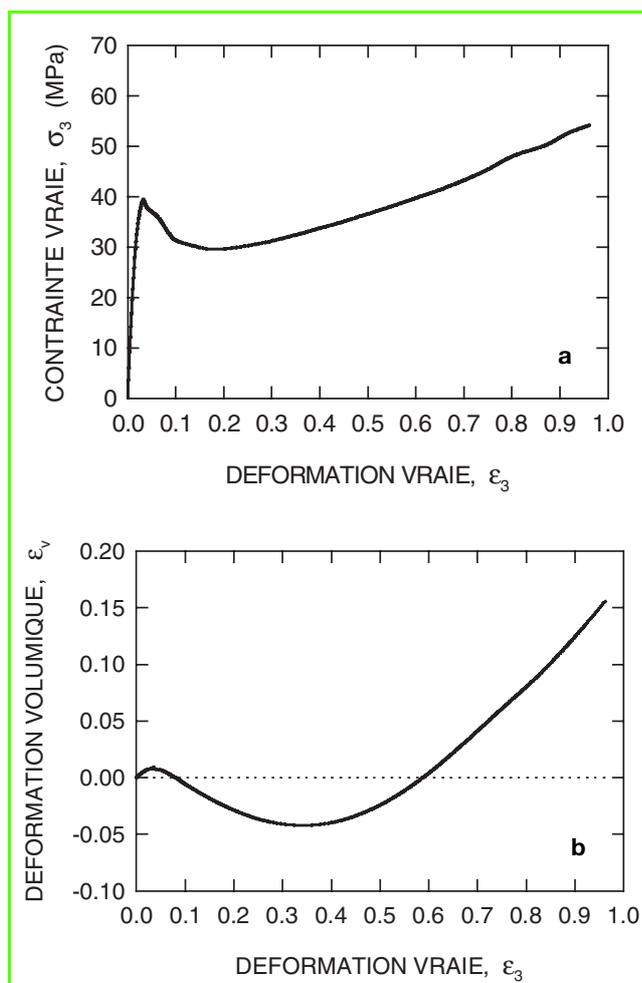


Figure 2 - Comportement plastique du PMMA à 80 °C pour une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_3 = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$.
a) contrainte-déformation ; b) déformation volumique.

comme la trace du tenseur des déformations, soit en repère principal :

$$\epsilon_v = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3.$$

Compte tenu de la définition des déformations vraies au sens de Hencky, on a $\epsilon_v = \ln(V/V_0)$, où V_0 et V sont les volumes initial et courant de l'élément de matière considéré. On note à la figure 2b que le matériau subit d'abord une dilatation dans le domaine viscoélastique. La pente de la courbe, reliée au coefficient de Poisson par : $\epsilon_v = (1 - 2\nu) \times \epsilon_3$, témoigne de la faible cohésion du matériau. Toutefois, la tendance s'inverse dès que la limite élastique est passée et on observe alors une compaction du matériau dont le volume devient plus faible qu'avant la déformation. Ce phénomène inattendu s'explique très bien par l'orientation progressive du réseau de macromolécules. Comme Kahar *et al.* [3] l'ont montré, ce phénomène se sature rapidement, de sorte que la diminution de volume cesse pour $\epsilon_3 \approx 0,35$. Le matériau subit ensuite une dilatation notable qui tend vers une évolution linéaire. A la rupture, le volume est environ 15 % plus élevé que sa valeur initiale.

Cette dilatation correspond à un processus d'endommagement par craquelure (ou « crazing »), comme le montre la figure 3, obtenue avec un microscope polarisant en lumière transmise. Bien que ce processus ait été identifié depuis

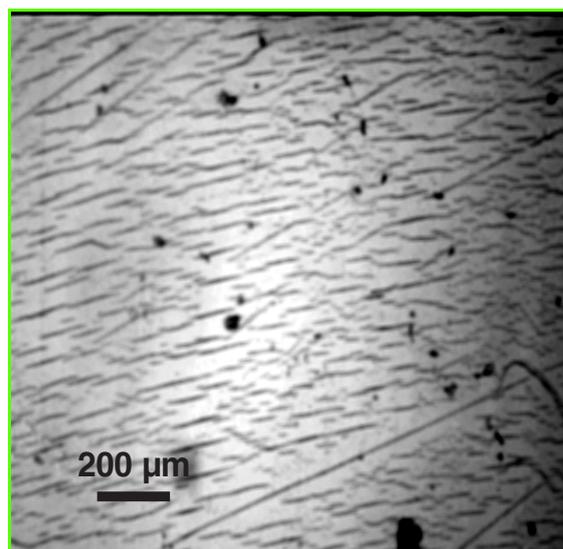


Figure 3 - Observation de craquelures dans le PMMA à $\epsilon = 0,95$.

longtemps, la prise en compte explicite de l'endommagement dans le comportement mécanique macroscopique des polymères est possible aujourd'hui grâce à la nouvelle méthode d'essais présentée ici.

En suivant la démarche de Bucknall *et al.* [4], on décompose la déformation volumique selon l'équation :

$$\epsilon_v = \epsilon_v^{el} + \epsilon_v^{pl} + \epsilon_v^{mi}$$

où les trois composantes sont associées respectivement à la déformation élastique, au cisaillement plastique et à l'évolution microstructurale du matériau. Si l'on suppose i) que le coefficient de Poisson élastique ν est constant, ii) que le cisaillement simple est isochore et, iii) que la microstructure est l'objet de mécanismes concurrents de compaction par orientation et de dilatation par craquelures, il vient :

$$\epsilon_v = (1-2\nu) \sigma / E + \epsilon_v^{or} + \epsilon_v^{cr}.$$

Le terme ϵ_v^{or} (négatif) se sature avec la déformation selon une loi du type :

$$\epsilon_v^{or} = -C \times (1 - \exp(-\epsilon_3 / \epsilon_3^*))$$

avec, pour le PMMA à 80 °C : $C \approx 0,24$ et $\epsilon_3^* \approx 0,27$.

Quant à ϵ_v^{cr} (positif), il augmente quasiment linéairement selon $\epsilon_v^{cr} = D \times \epsilon_3$, avec $D \approx 0,4$.

La température joue un rôle important dans cette compétition entre l'orientation et l'endommagement. En-dessous de 70 °C, la multiplication de défauts est telle qu'elle favorise la rupture fragile du matériau, de sorte que la plasticité ne peut être observée que pour des chemins de déformation non dilatants (compression ou cisaillement simple par exemple). A l'approche de la transition vitreuse ($T_g \approx 115$ °C), on note que les craquelures deviennent moins nombreuses, de sorte que la pente du régime de dilatation terminal, D , diminue graduellement avec la température (figure 4). Toutefois, dans le cas d'un grade thermoplastique (non réticulé) comme celui utilisé ici, les chaînes polymères subissent dans le même temps un désenchevêtrement progressif, de sorte que la compaction par orientation

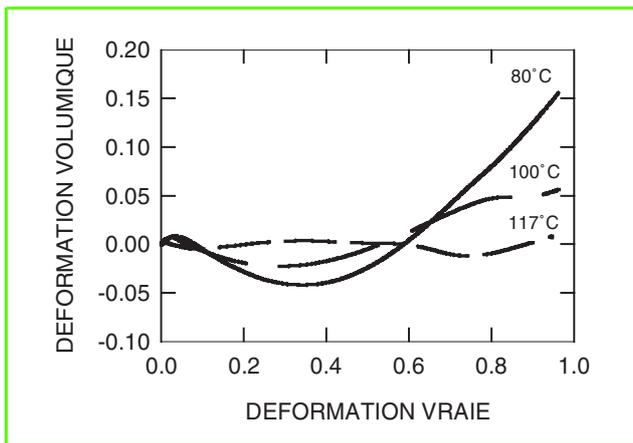


Figure 4 - Influence de la température sur la déformation volumique du PMMA.

s'atténue elle aussi. On note à la *figure 4* qu'à 117 °C les processus de déformation volumique sont pratiquement négligeables ($\epsilon_v < 0,01$).

On voit donc que la caractérisation *in situ* de la déformation volumique est un outil puissant pour le suivi des modifications microstructurales induites par la déformation plastique.

Conclusions : enjeux fondamentaux et technologiques

Les résultats présentés ici sont issus d'un travail systématique d'analyse de la déformation volumique des polymères amorphes et semi-cristallins, en caractérisant pour chaque matériau les mécanismes physiques qui contrôlent ce processus en fonction de la microstructure initiale, de la température, et de la vitesse de déformation.

Non seulement la connaissance de ces phénomènes non isochores est essentielle pour comprendre et modéliser la déformation inélastique d'un réseau complexe de macromolécules, mais elle revêt de plus une grande importance technologique.

D'une part, dans les procédés industriels de mise en forme des polymères à l'état solide (soufflage de bouteilles, étirage de films et de fibres), la stabilité de la transformation dépend de la réponse intrinsèque du matériau et ne peut être améliorée que par une modélisation fine de la loi de comportement.

D'autre part, en ce qui concerne le comportement ultime des polymères soumis à des sollicitations extrêmes en service (fluage à haute température, fatigue oligocyclique, etc.), l'étude des événements précurseurs de la ruine finale du matériau est une étape essentielle pour la prédiction quantitative de la durée de vie des structures mécaniques.

Références

- [1] G'Sell C., Hiver J.-M., Dahoun A., Souahi A., *J. Mat. Sci.*, **1992**, 27, p. 5031.
- [2] Ouali N., Mangion M., Perez J., *Phil. Mag.*, **1993**, **A67**, p. 827.
- [3] Kahar N., Duckett R.A., Ward I.M., *Polymer*, **1978**, 19, p. 136.
- [4] Bucknall C.B., Clayton D.J., *Mater. Sci.*, **1972**, 7, p. 202.



Christian G'Sell

est professeur à l'École des Mines de Nancy*.

* Laboratoire de physique des matériaux (UMR CNRS-INPL-UHP 7556), École des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy.
Tél. : 03 83 58 41 54. Fax : 03 83 57 97 94.
E-mail : gsell@mines.u-nancy.fr

Les grandes tendances dans la métallurgie des aciers

François Mudry

Summary

General trends in steels metallurgy

Starting from a rough analysis of the steel market, some important features of the products to be developed in the future are proposed. As well, a rough survey of some new ideas available at the laboratory scale are discussed. From a comparison of both sets of data, we risk a prediction of the coming evolutions in the field of steels metallurgy. This includes particularly new metallurgy for high strength good formability steels, new coated products with associated new coating technologies, new rapid casting technologies.

Mots-clés

Acier haute limite, formabilité, revêtements, coulée rapide.

Key-words

Steel, high strength, formability, rapid casting.

Parler des grandes tendances dans la métallurgie des aciers suppose d'avoir, à la fois, une vue assez précise de l'évolution du marché ainsi que des développements de la science métallurgique. Assez classiquement, on parle de « market pull » d'une part et de « technology push » de l'autre. Certains parlent aussi de « needs » pour désigner l'expression des besoins du marché et de « seeds » pour les propositions techniques en provenance des laboratoires.

Après avoir indiqué très rapidement les grandes tendances du marché, nous nous intéresserons aux idées de nouvelles métallurgies, au sens large, en provenance des laboratoires. Nous essayerons ensuite d'effectuer le croisement entre les deux approches avant de tenter de dessiner les « grandes tendances » telles que peut les sentir un responsable de laboratoire sidérurgique...

Ces considérations seront à la fois partielles et partiales.

Partielles parce qu'il est impossible de rendre compte des évolutions des marchés dans toutes leurs facettes géographiques et sectorielles, ni des études métallurgiques de l'ensemble des laboratoires mondiaux, même en se limitant aux aciers et à leurs revêtements.

Partiales parce que la vision donnée reflète forcément mon expérience personnelle et les centres d'intérêt du groupe industriel Usinor auquel j'appartiens.

Les tendances du marché : approche « market pull » ou « needs »

La consommation mondiale des aciers représente environ 800 millions de tonnes dans le monde et 130 millions de tonnes en Europe.

Les données historiques montrent que la hausse régulière de la consommation s'est cassée autour de 1973. Depuis, une croissance très faible et très accidentée se poursuit : la consommation, et surtout les prix, subissent des cycles qui semblent de plus en plus amples et de plus en plus rapides.

La répartition géographique se modifie rapidement, avec une stagnation de l'Europe et du Japon, une chute spectaculaire des pays de l'Est et une croissance non moins spectaculaire de la Chine.

Dans le même temps, la répartition des différents types d'aciers s'est profondément modifiée : la part des produits longs a décliné au profit de celle des produits plats, notamment les produits revêtus.

Les aciers inoxydables connaissent, quant à eux, une croissance régulière de 2 à 3 % par an depuis plusieurs années.

Ces tendances très macroscopiques ne donnent que peu de renseignements quant aux propriétés des produits. On notera toutefois que l'aptitude au revêtement sera absolument nécessaire.

Pour aller plus loin, il faut détailler, ou plutôt, « segmenter » par marché. Pour chacun d'eux, dégager les points clés et tenter de les traduire en terme de propriétés attendues pour pouvoir, enfin, parler de métallurgie.

- points clés des marchés (fonctions demandées)	→	propriétés des produits nécessaires	→	type de métallurgie pouvant apporter les propriétés
- évolution globale du marché	→	évaluation des volumes concernés	→	faisabilité industrielle en terme de fiabilité et de volume

Nous ne prendrons ici qu'une segmentation grossière permettant des simplifications qui peuvent paraître outrancières. Cette façon de présenter a l'avantage de rendre l'exposé synthétique, mais a l'inconvénient de laisser dans l'ombre certains « détails » : marchés de « niche » ou attentes très particulières de marchés importants, qui peuvent poser de très intéressants problèmes métallurgiques.

De plus, Usinor étant plus particulièrement spécialisé dans les produits plats, ceux-ci seront délibérément favorisés.

Segmentation proposée :

- automobile,
- électroménager,

- bâtiment,
- emballage,
- quelques mots sur les produits longs.

On détaillera le marché automobile qui servira de canevas pour les autres marchés.

Automobile

Un très gros marché en volume (chaque véhicule contient au moins 500 kg d'acier), cependant pas le plus gros. Quelques grosses entreprises dominent le marché avec, pour chacune d'elles, une politique mondiale, à la fois pour les approvisionnements et pour la vente. En Europe, le volume global du marché varie peu mais le type de véhicule a beaucoup évolué. Les lignes de force concernent :

• L'environnement

La réduction des consommations est de nouveau un objectif très important. L'une des façons de l'atteindre est de **diminuer le poids des véhicules et d'alléger** les pièces, notamment celles qui tournent. Ceci ne doit pas se faire au détriment de :

- la **sécurité** qui est, en partie, responsable du gain de poids des véhicules dans les années précédentes, que ce soit la sécurité passive (longerons, renforts...) ou active (ABS, air bag, etc.) ;
- le **confort**, autre responsable de l'alourdissement par les nombreux moteurs électriques et la nécessité d'assurer un confort acoustique et thermique dans le véhicule.

• D'autres éléments sont importants :

- la **liberté de design** : il faut pouvoir réaliser des formes complexes par des moyens de mise en forme rapides (emboutissage, notamment) et/ou par des moyens d'assemblage rapides (soudage, clinchage, rivetage...) ;
- la **durabilité** : la résistance à la corrosion est notamment

un fait acquis. Il s'agit maintenant d'obtenir les propriétés à moindre coût. Un cas particulier cependant : l'échappement où la tendance est de passer à des pièces en acier inoxydable résistant de manière efficace à la corrosion et à la fatigue thermique ;

- **l'esthétique des surfaces** : surtout pour les pièces de peau, le fini de surface doit permettre un « tendu » et une réflectivité correcte de la peinture.

Les autres marchés

Dans le domaine des produits plats, les autres marchés ont des objectifs analogues à ceux de l'automobile avec, cependant, des poids différents.

Le *tableau I* donne une présentation unifiée (mais approximative) des attentes des différents marchés. La notation avec une, deux ou trois étoiles, reflète une appréciation subjective de l'importance que chaque marché attribue à telle ou telle propriété.

Ce tableau est à peu près valable (avec quelques adaptations) pour tous les types d'acier (aciers au fer-carbone, aciers spéciaux, aciers inoxydables), vendus sur ces marchés.

Même pour les produits longs, pour les quatre marchés du tableau, la situation serait à peu près la même. Il faudrait cependant mettre plus de poids dans la 2^e ligne « allègement » sur les aspects fatigue dans l'automobile ainsi que sur les aspects usure pour la 4^e ligne « durabilité à faible coût ». Pour le bâtiment, la résistance au feu est un aspect très important tandis que l'esthétique de surface l'est moins. En dernière colonne, on trouvera des orientations générales qui permettront de répondre aux attentes des marchés. Elles ne sont pas exhaustives, mais elles nous serviront de guide pour la suite de l'exposé.

Tableau I.

Attentes/Marché	Automobile	Emballage	Bâtiment	Électroménager	Orientations générales
Allègement à résistance égale	***	**	**	**	Aciers plus résistants ou plus rigides avec ductilité analogue
Obtention de formes	**	***	*	*	Aciers plus ductiles (emboutissage profond)
Durabilité à faible coût	**	— (V. alimentarité)	***	***	Revêtements à plus faible coût
Esthétique des surfaces	** pièces de peau :***	**	**	***	Aspect de surface : rugosité, planité. Peintures, coloris
recyclabilité	*	*	*	*	Acier infiniment recyclable
Réduction des coûts	***	***	***	***	Limiter le nombre d'opérations ; assemblage facile Différencier les produits en aval
Divers : sécurité, confort (dépend des marchés)	Tenue au crash, confort thermique et acoustique	Alimentarité	Résistance au feu	Confort acoustique	

Pour donner un poids global à chacune de ces orientations, on a cherché à pondérer les étoiles mises dans chacune des cases par l'importance accordée au marché (en vertical). Le résultat final sur 6 étoiles serait le suivant. Inutile de dire qu'un écart d'une seule étoile est peu significatif. Néanmoins, le classement obtenu ne paraît pas farfelu :

- Aciers plus résistants ou plus rigides avec ductilité analogue : ***** (5),
- Aciers plus ductiles (emboutissage profond) : *** (3),
- Revêtements à plus faible coût : **** (4),
- Aspect de surface : rugosité, planéité. Peintures, coloris : **** (4),
- Acier infiniment recyclable : * (1),
- Limiter le nombre d'opérations ; assemblage facile. Différencier les produits en aval : ***** (6).

Développements de la science métallurgique : approche « technology push » ou « seeds »

Là encore, une simplification abusive nous permettra de dégager des tendances. On se contentera de quelques mots-clés correspondant à des technologies émergentes pouvant répondre à certaines des demandes du marché.

Parlons de métallurgie au sens classique du terme :

- Génie des microstructures par des traitements thermiques adéquats : on parlera par exemple d'aciers multiphasés, d'aciers avec effet « TRIP » (transformation induced plasticity), ou d'aciers à grains très fins, voire ultrafins.
- Aciers très purs : ce sont presque des fers purs avec notamment très peu de métalloïdes tels que C, H, N, O, P, S...
- Utilisation de nouveaux procédés permettant d'atteindre industriellement de nouvelles métallurgies, avec deux grandes familles : les nouveaux traitements thermiques permettant des chauffages et/ou des refroidissements rapides, les nouvelles techniques de coulée près des

côtes finales dites « brames minces » et « bandes minces ».

- On pourrait aussi parler de métallurgie plus spéciale telle que les intermétalliques. Elles ne sont pas négligées mais elles concernent généralement des marchés de niches très spécifiques.

D'autres pistes concernent plus particulièrement les revêtements, secteur dans lequel se produit une explosion de technologies :

- Tout d'abord, les bons vieux revêtements au trempé (acier galvanisé) reprennent de l'ampleur au dépend des revêtements électrodéposés. L'évolution de cette technologie est loin d'être terminée.
- Cependant, apparaissent aujourd'hui un très grand nombre de technologies de dépôt en phase vapeur ou plasma sous vide. Leurs potentialités semblent immenses. Aucune n'a été industrialisée en sidérurgie.
- Enfin, on assiste à une explosion dans le domaine des revêtements de polymères avec un grand choix de procédés et de nouveaux types de revêtements.

Une autre voie de nouveaux matériaux peut également être explorée. Il s'agit des matériaux composites. Les sandwichs avec une âme en polymère et des parements d'aciers sont déjà produits mais en quantité très limitée. On peut aussi rêver d'aciers poreux ou renforcés par des céramiques plus légères, etc.

Impossible enfin de ne pas parler de l'impact des technologies de l'information, dans le domaine de la modélisation des procédés et de la métallurgie, pour ce qui nous concerne ici.

Pour terminer cet inventaire à la Prévert qui prétend n'être ni exhaustif ni cohérent, il faut dire un mot des nouvelles techniques d'assemblage par soudage, par collage ou par d'autres moyens mécaniques.

La *figure 1* fait schématiquement des regroupements entre les demandes du marché (« needs ») et les technologies émergentes (« seeds »). On voit qu'on peut faire trois regroupements que nous allons examiner rapidement pour rester dans le volume imparti. Les autres technologies évoquées ne seront pas détaillées alors qu'elles sont potentiellement intéressantes.

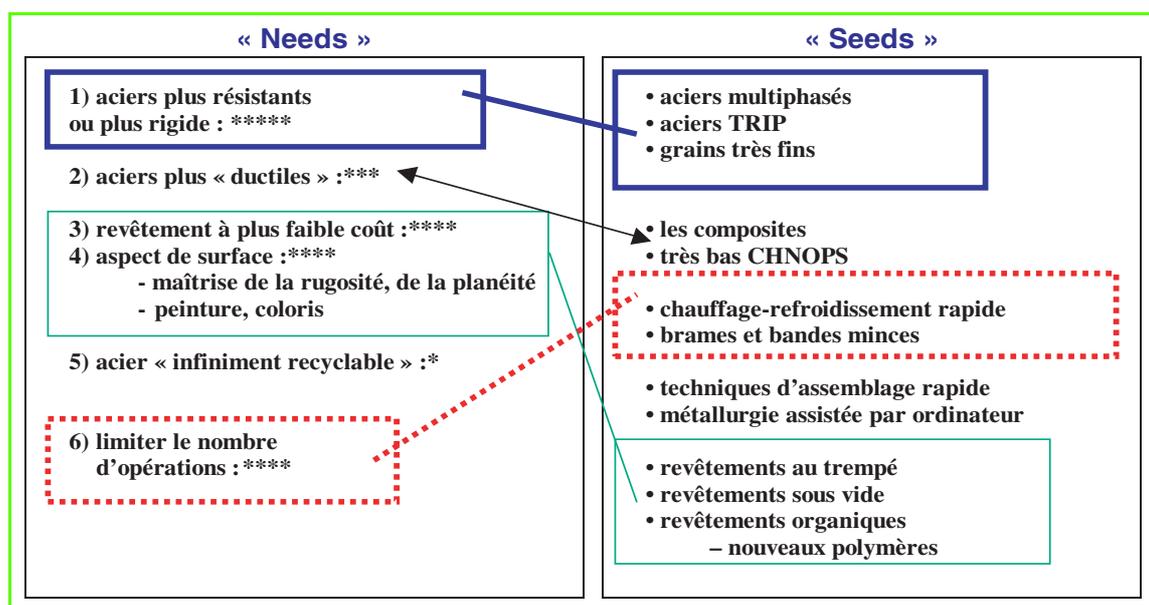


Figure 1.

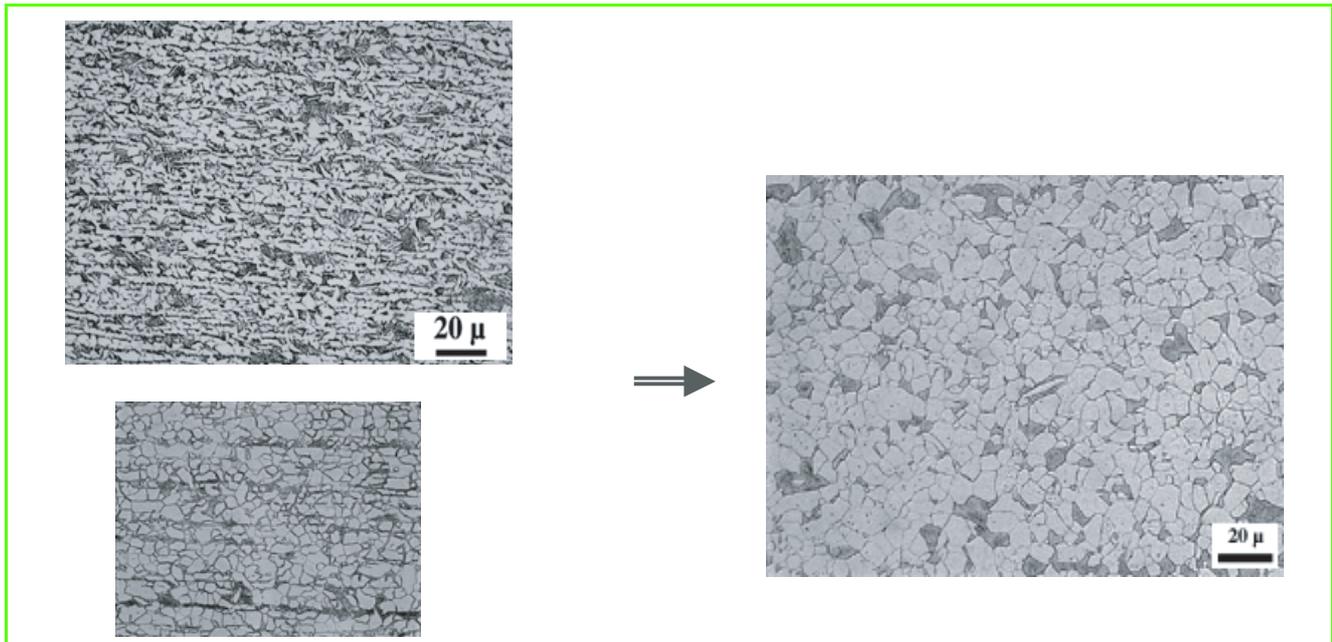


Figure 2 - A gauche : microstructure de deux aciers à haute résistance courants, le HR55 en haut et un acier HLE en bas. La microstructure est ferrito-perlitique.

A droite : un acier moderne dit « dual phase » avec trois phases : ferrite, bainite et perlite.



De nouveaux aciers plus durs qui gardent leur ductilité

Nous avons évoqué trois voies possibles : les multiphasés, les aciers TRIP et les grains fins.

Dans les trois cas, il s'agit d'obtenir de nouvelles propriétés en jouant sur la microstructure de l'acier.

- La première voie consiste en des traitements thermomécaniques qui permettent d'obtenir des mélanges astucieux de phases (ferrite, bainite, martensite...). Le compromis entre ductilité et résistance est alors excellent (figures 2 et 3).
- La deuxième voie utilise la propriété qu'a l'austénite métastable de se transformer lorsqu'on la déforme. Il s'agit de l'effet TRIP (transformation induced plasticity). Les propriétés, notamment de résistance aux chocs, sont étonnantes (figure 4).



Figure 4 - Résistance à l'impact d'un acier classique re-phosphoré (Solphor 260) et d'un acier à effet TRIP.

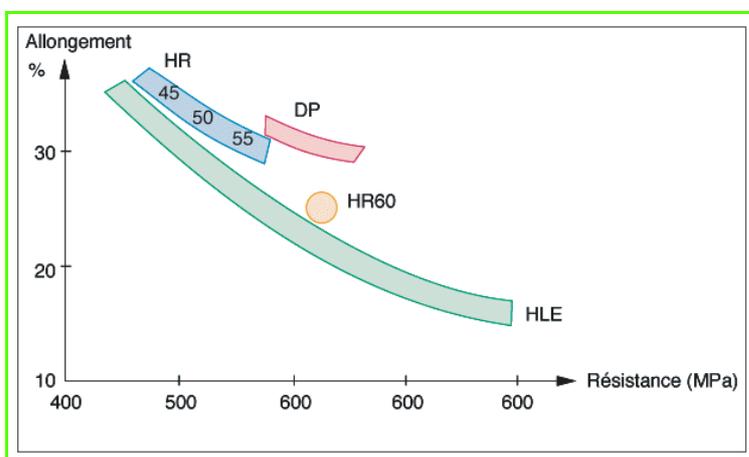


Figure 3 - Comparaison des propriétés des aciers dual phases (DP) et des aciers courants HR et HLE en terme de résistance mécanique et de ductilité.

- La troisième voie, plus exploratoire, consiste en une réduction drastique de la taille de grain afin d'améliorer à la fois la résistance et la ténacité. Des tailles de grain de l'ordre du micron sont accessibles. La résistance de l'acier est alors presque multipliée par 3.

Pour ces trois types de métallurgie, il faut absolument maîtriser de façon très fine l'histoire thermomécanique du produit. C'est difficile à réaliser avec les outils existants et des modifications, parfois importantes, sont nécessaires. Il en est ainsi des outils de refroidissement, de découpe et de soudure en ligne, etc.

Des revêtements nouveaux et/ou moins chers

Dans le domaine des aciers plats au carbone, la part des aciers revêtus augmente régulièrement.

Deux technologies existent industriellement : les revêtements au trempé et les dépôts par électrolyse.

Actuellement, les progrès en terme d'aspect de la première technologie ont été spectaculaires et beaucoup de nouvelles lignes de galvanisation fleurissent un peu partout au

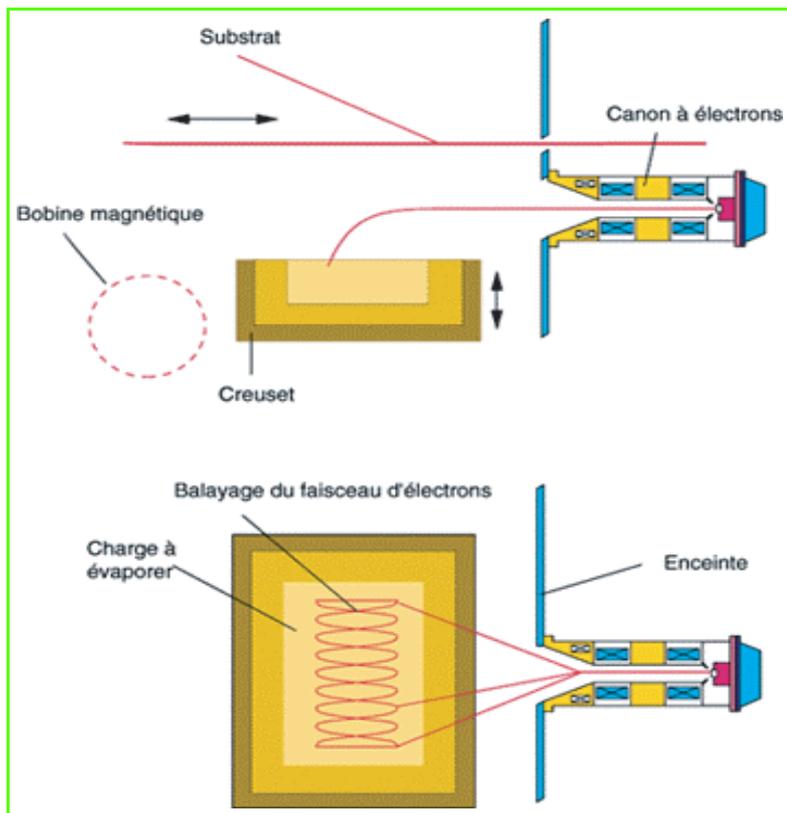


Figure 5 - Représentation schématique d'un procédé de dépôt sous vide utilisant des canons à électrons.

détriment des lignes d'électrodéposition. Cette évolution va sans doute continuer, ce qui impliquera une compréhension fine de la solidification du métal déposé (le Zn ou ses alliages) sur le substrat.

D'autres technologies sont émergentes : il s'agit de toutes les techniques de dépôt sous un vide plus ou moins poussé en phase vapeur ou en phase plasma. La figure 5 décrit l'une d'elles utilisant l'évaporation d'une cible grâce à un canon à électrons. Beaucoup de sidérurgistes étudient actuellement ces technologies et on peut parier que des investissements auront prochainement lieu. Elles ont l'avantage d'être très

propres et de permettre le développement d'une infinité de produits nouveaux en déposant plusieurs couches.

Par-dessus ces revêtements métalliques à base de Zn, Cr ou Al, on dépose de plus en plus des revêtements polymères pour des raisons d'esthétique et de résistance à la corrosion.

La technique employée actuellement, le coil-coating (figure 6), est concurrencée par toute une série de nouvelles technologies aux noms évocateurs : poudrage, extrusion, solid paint, spray, etc.

Ces techniques serviront peut-être à réduire les coûts, mais elles permettront surtout d'imaginer de nouveaux produits avec des performances améliorées.

De nouvelles technologies de production supprimant des opérations intermédiaires

Elles concernent essentiellement l'étape de solidification du produit. Dans les années 60, la coulée continue s'est imposée en substitution de la solidification traditionnelle par la voie lingot parce qu'elle supprimait une étape (le blooming) et parce qu'elle substituait un procédé continu à une opération discontinue.

De même, ont été développées récemment des techniques qui couplent les opérations de solidification et de laminage. Il s'agit des procédés dits de brames minces qui conservent 6 à 7 cages de laminoir pour aboutir à une bobine de tôle à chaud de 2 mm d'épaisseur. Cette technique se développe beaucoup et plusieurs usines ont été investies.

Une autre technologie est émergente. Il s'agit de couler de l'acier liquide entre deux cylindres refroidis à l'eau. Une

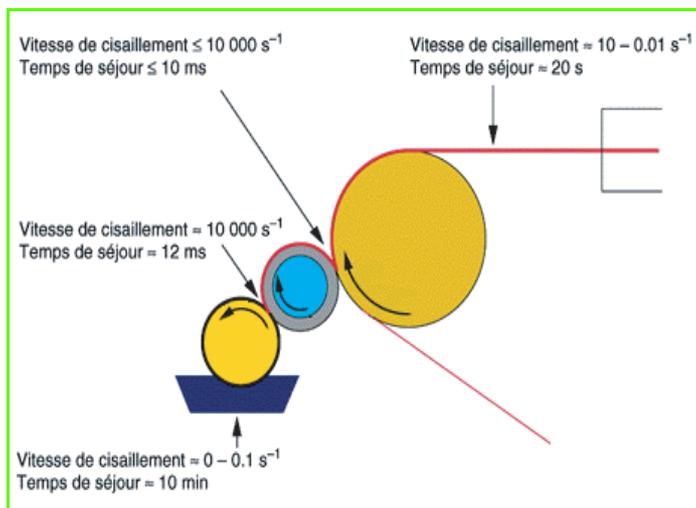


Figure 6 - Représentation schématique du procédé actuel de dépôts de polymère sur substrat métallique : coil-coating.

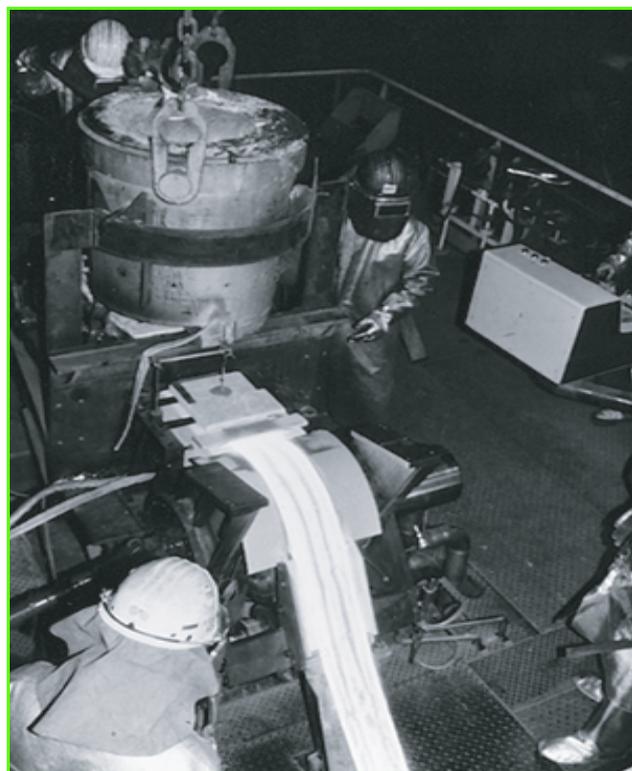


Figure 7 - Coulée directe en laboratoire de bandes minces solidifiées directement en 2 mm d'épaisseur.

bande d'épaisseur proche de la côte finale est alors solidifiée rapidement. Le nombre de cages de laminoir pourrait ainsi être réduit à une seule. Plusieurs groupes industriels tentent de la développer. Cependant, elle pose encore de difficiles problèmes pour bien maîtriser la solidification qui se produit en un temps extrêmement court.

Conclusion

Après ce rapide tour d'horizon, j'espère que le lecteur aura une impression de plusieurs sujets qui bougent dans le domaine des métaux ferreux.

Cette industrie, archétype de l'industrie du passé, est encore le lieu de beaucoup d'innovations techniques passionnantes. La place manque pour les décrire toutes. J'espère que

celles qui ont été sélectionnées ici donneront l'envie d'aller plus loin dans la découverte de ce métier.



François Mudry

est directeur du Plan, de la stratégie et des affaires scientifiques à la Direction R & D de Usinor*.

* Usinor, Immeuble Pacific, 11-12 cours Valmy, 92070 Paris-La-Défense Cedex.
Tél. : 01 41 25 88 68. Fax : 01 41 25 68 81.
E-mail : francois.mudry@irsid.usinor.com



Les nouvelles solutions aluminium pour l'allègement des composants structuraux

Bruno Dubost

Summary	New aluminium solutions for lighter structural components Recent R and D achievements and prospects for innovative light structural applications of aluminium alloys in transportation (i.e. aerospace, automotive, marine) are outlined. The improvement of mechanical properties of the alloys is conducted in synergy with progress in their enabling technologies.
Mots-clés	Alliages d'aluminium, métallurgie, propriétés mécaniques, applications structurales, aéronautique, automobile, construction navale, assemblage, formage, conception.
Key-words	Aluminium alloys, metallurgy, mechanical properties, structural applications, aerospace, automotive, marine, joining, forming, design.

Depuis le milieu des années 90, les transports constituent le premier marché pour l'aluminium dans le monde occidental, devant l'emballage (boîitage boisson et alimentaire, feuille mince, etc.), le bâtiment et les autres domaines (électricité, mécanique, électronique, etc.). Ce développement des alliages d'aluminium corroyés (par laminage, filage ou forgeage) ou moulés dans les applications structurales est dû à leur rapport favorable entre résistance mécanique et densité relative (2,6 à 2,8), ainsi qu'à leur bonne aptitude à la mise en œuvre mécanique (formage, usinage, soudage) et au recyclage. Innovations récentes et perspectives de la R & D sont illustrées ci-après pour trois des domaines à enjeux importants (transport aéronautique, automobile, naval).

L'évolution des alliages d'aluminium pour l'allègement des structures en aéronautique

Avec l'avènement du transport de masse et les changements géopolitiques intervenus au début des années 90, l'aéronautique civile constitue l'enjeu majeur pour le développement des alliages d'aluminium à hautes performances spécifiques. Les capacités d'allègement des structures des avions (grâce à l'invention de nouveaux alliages à haute résistance mécanique et/ou à tolérance aux dommages améliorée) et la réduction des coûts de mise en œuvre des matériaux par les avionneurs sont les clés de la compétitivité des solutions aluminium pour les nouveaux avions.

Les années 70 et 80 avaient vu la compréhension de nombreux mécanismes régissant le comportement mécanique des alliages d'aluminium à durcissement structural (ténacité, fatigue, corrosion sous contrainte). Les propriétés d'emploi de nouvelles nuances d'alliages avaient été améliorées par réduction de la fraction volumique de composés intermétalliques grossiers hérités de la solidification, grâce à une base plus pure en éléments Fe et

Si néfastes à la ténacité (ex. 7475, 7050) et à l'optimisation des traitements thermiques (homogénéisation poussée et mise en solution quasi-complète des phases riches en Cu et en Si). Dans les alliages à haute résistance mécanique de la série 7XXX (famille Al-Zn-Mg-Cu), l'addition de zirconium (alliages 7X50, 7010) au lieu du chrome (alliages 7X75) dans les particules antirecristallisantes (dispersoïdes) avait augmenté la trempabilité et donc la résistance mécanique des produits épais.

Les alliages au lithium du système Al-Li-Cu-(Mg)-Zr, à densité réduite et module d'élasticité accru, objet d'une intense activité de R & D dans les années 80, n'ont pas eu le développement escompté dans l'aviation civile du monde occidental, principalement en raison des surcoûts des produits (contenant 1,9 à 2,6 % Li en poids) et d'incertitudes techniques. Les développements ont été poursuivis en Russie sur avions militaires et aux États-Unis sur alliages soudables à faible teneur en lithium (Li < 1,5 %), tels que les alliages du système Al-Li-Cu-Mg-Ag-Zr soudables (par ex. 2095), dont les premières applications en service ont été concrétisées en 2000 sur le lanceur de la navette spatiale. Cette famille de matériaux suscite actuellement un regain d'intérêt.

Des progrès importants ont été réalisés depuis les années 90 en métallurgie physique et mécanique des alliages d'aluminium « conventionnels » (séries 2XXX, 6XXX, 7XXX), avec le fort développement de la métallurgie modélisée [1-2]. La conception d'alliages à performances améliorées pour tôles et profilés a été rendue plus rationnelle, avec des actions sur :

- les éléments d'addition durcissants (Zn dans les alliages 7XXX après revenu, Mg et Cu),
- les dispersoïdes (notamment Al_3Zr), influant sur l'anisotropie des propriétés mécaniques et la fissuration en fatigue des alliages par action sur la structure granulaire fibrée ou la sous-structure,
- les traitements thermiques (mise en solution, revenus multi-paliers), optimisant les compromis entre limite

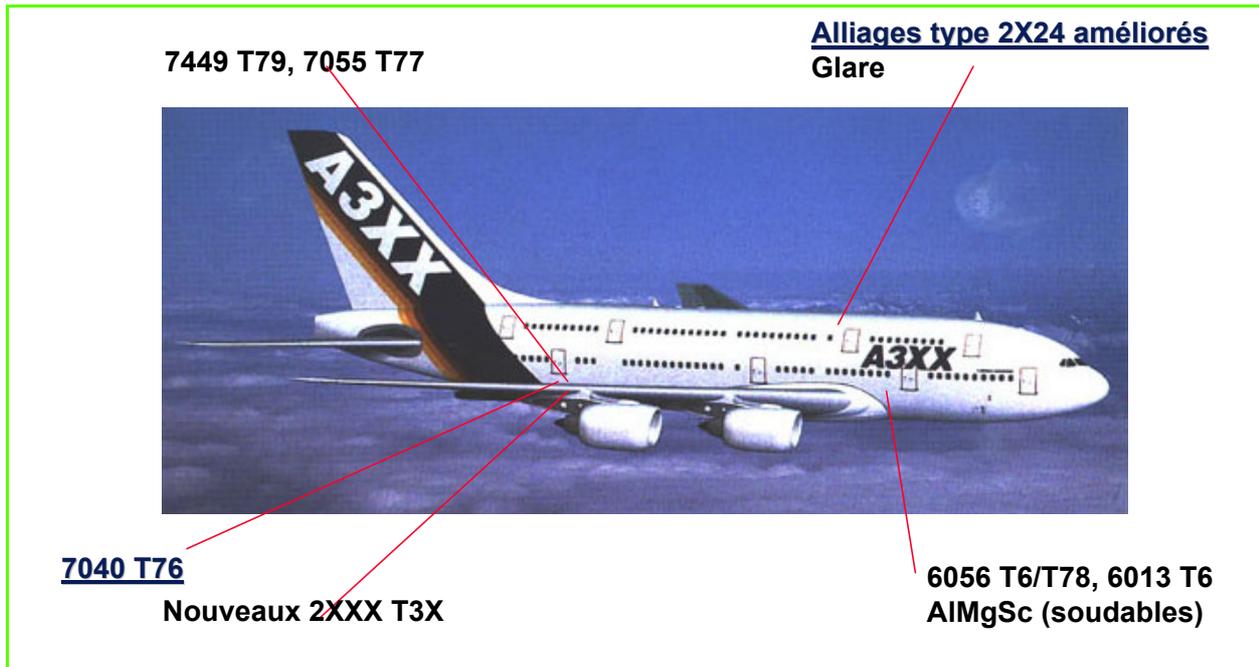


Figure 1 - Les nouveaux alliages d'aluminium structuraux considérés pour l'Airbus A380 (d'après J. Hinrichsen, AAAF, 1999).

Tableau I - Composition des nouveaux alliages d'aluminium à haute résistance enregistrés à l'Aluminium Association et proposés par Pechiney pour extradados de voilure (7449, 7349) et tôles très épaisses destinées à l'usinage de longerons et nervures (7040) et des alliages 7150, 7050, 7010 de référence (d'après [3]).

Alliage	Si	Fe	Mg	Cu	Zn	Cr	Zr	Ti
AA7150	0,12	0,15	2,0-2,7	1,9-2,5	5,9-6,9	0,04	0,06-0,15	0,06
AA7449	0,12	0,15	1,8-2,7	1,4-2,1	7,5-8,7	0,05	Ti + Zr : 0,25	
AA7349	0,12	0,15	1,8-2,7	1,4-2,1	7,5-8,7	0,10-0,22	Ti + Zr : 0,25	
AA7050	0,12	0,15	1,9-2,6	2,0-2,6	5,7-6,7		0,06-0,15	
AA7010	0,12	0,15	2,1-2,6	1,5-2,0	5,7-6,7		0,10-0,16	
AA7040	0,10	0,13	1,7-2,4	1,5-2,3	5,7-6,7		0,05-0,12	

d'élasticité, résistance à la corrosion feuilletante ou sous contrainte et ténacité.

Les choix des matériaux sur avions récents (Airbus A340-500/600, Boeing 777) et futurs, comme l'A380 (figure 1), donnent une part importante aux nouvelles solutions aluminium [3-4] et s'appuient sur une intégration plus forte entre métallurgistes, mécaniciens de la rupture et concepteurs [4-5].

Sur produits épais, les nouveaux alliages durs à haute teneur en zinc, de désignations 7449 (tôles) et 7379 (profilés) développés par Pechiney (tableau I) et 7055, développé par Alcoa [4], sont considérés pour les extradados de voilure de l'A380 sollicités principalement en compression (figure 2), en remplacement du 7150. Les pièces de structure intégrales (longerons, nervures) usinées à partir de tôles très épaisses (150 à 200 mm) prennent une part croissante. Le nouvel alliage 7040, défini par Pechiney selon une approche de modélisation métallurgique [1], offre un compromis de propriétés (résistance mécanique, ténacité) améliorées par rapport aux alliages 7050 et 7010 après trempe lente et survenu (figure 3). Pour les revêtements d'intradados de voilure, sollicités en fatigue, les avionneurs s'orientent vers de nouveaux alliages (IS 262 de Pechiney, 2026 d'Alcoa), mis en œuvre à l'état trempé-(écroui)-mûri. Leur ténacité et

leur comportement en fatigue sont améliorés par rapport à l'alliage de référence 2024 (Al-Cu-Mg-Mn), dont ils constituent des évolutions. La résistance à la fissuration en fatigue sous spectre de charge, dont la connaissance des mécanismes est critique, demeure toutefois un facteur limitant pour leur dimensionnement. Enfin, les perspectives

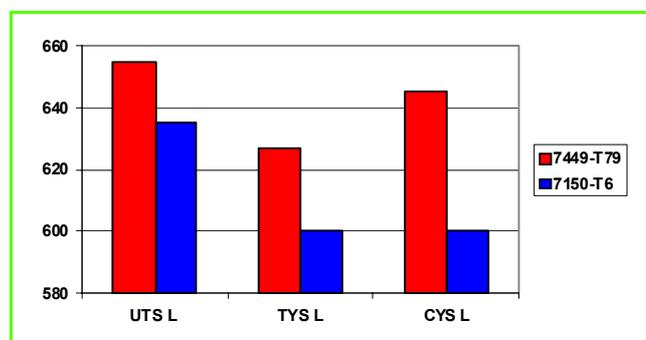


Figure 2 - Caractéristiques mécaniques comparées (en MPa) du nouvel alliage 7449 pour extradados de voilures et de l'alliage de référence 7150, d'après [3] (UTS : charge de rupture en traction, TYS : limite d'élasticité en traction, CYS : limite d'élasticité en compression).

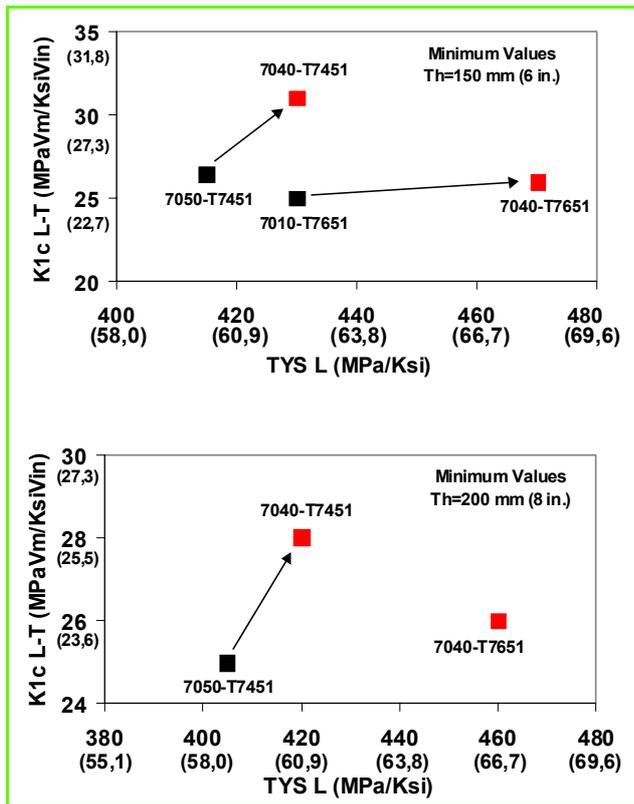


Figure 3 - Compromis de propriétés mécaniques comparées (ténacité-limite d'élasticité) du nouvel alliage 7040 et des alliages de référence pour tôles épaisses (150 et 200 mm) de structures aéronautiques destinées à l'usinage profond (d'après [3]).

offertes par le soudage par friction à l'état solide (FSW : « friction stir welding »), inventé au TWI (The Welding Institute) [6], sont attrayantes, dans la mesure où il sera possible d'assembler des demi-produits longs et/ou épais en alliages durs non soudables par fusion. Les premières applications sont attendues sur parties soumises à des sollicitations statiques.

Dans le domaine des tôles minces et moyennes pour fuselage, l'alliage 2024 plaqué, utilisé à l'état T3 ou T4, a eu sa tolérance au dommage améliorée par ajustement de compositions (nouvelles nuances dont le 2524) et de traitements thermiques [3-4]. Le soudage laser, grâce aux nouvelles sources YAG (Yttrium Aluminium Garnet) avec faisceau guidé par fibre optique, offre une perspective d'allègement par rapport au rivetage, du fait de propriétés mécaniques plus élevées des joints soudés et zones affectées thermiquement (plus étroits) après soudage et/ou traitement thermique. Les alliages soudables de la série 6XXX dans la famille Al-Mg-Si-Cu-Mn-(Zr), à compromis adaptés de résistance mécanique, tolérance au dommage, comportement en fatigue et en corrosion (6056 dans différents états (figure 4) et 6013), sont en lice pour des parties basses du fuselage de l'A380.

Dans le domaine de la réduction des coûts de mise en œuvre, la minimisation des contraintes résiduelles après trempe et traction contrôlée des tôles avec l'appui de la simulation numérique thermomécanique [7] permet d'optimiser la stabilité dimensionnelle à l'usinage des pièces de structure par l'avionneur [3]. L'intégration du pré-usinage et la découpe avec recyclage interne des déchets chez le producteur de demi-produits, l'amélioration de la formabilité

des tôles minces et moyennes en 2024 (possible à l'état mûri), et l'aptitude au formage au revenu (à température modérée) de certains alliages, sont d'autres réponses de Pechiney aux attentes des avionneurs. Quant aux pièces moulées en alliages hypoeutectiques (Al-Si-Mg), elles sont appelées à des applications nouvelles sur pièces de géométries complexes et parois minces (ex. les portes). En définitive, les alliages d'aluminium à durcissement structural conservent une part prépondérante (60 à 70 %) dans les structures des avions de génération récente (ex. Airbus A340-500/600) ou nouvelle (Boeing 777, A380). Leurs propriétés spécifiques sont encore susceptibles d'être améliorées par ajustement des compositions en éléments d'addition majeurs et dispersoïdes (ex. le scandium) et des traitements thermiques ou thermomécaniques. Les composites à fibres de carbone et/ou aramide et matrice therm durcissable (résine époxy) ont atteint un palier à 15 à 20 % de la masse des structures de ces avions civils à la fin des années 2000. Le Glare™, complexe multicouche mince, constitué d'alliage d'aluminium type 2024 et de composite fibres de verre/résine époxy, est une réponse possible pour les pièces très sollicitées en fissuration en fatigue. Une application est envisagée sur la partie supérieure du fuselage de l'A380.

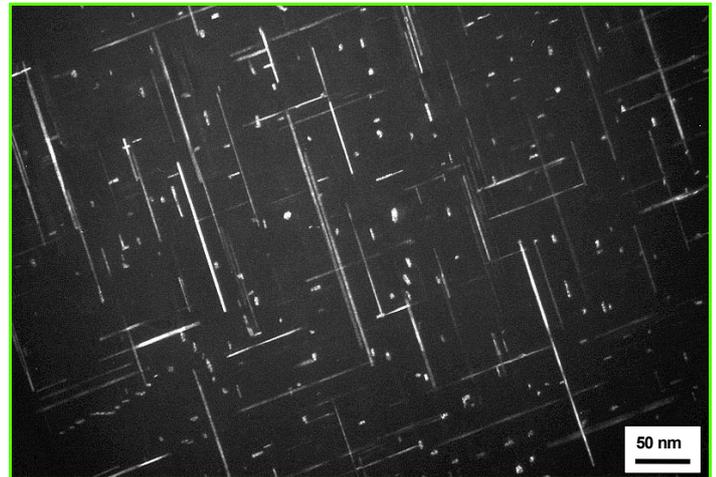


Figure 4 - Image en microscopie électronique en transmission (fond noir) de la précipitation durcissante (aiguilles et lattes de phases métastables orientées suivant $\langle 100 \rangle$ Al) dans l'alliage de fuselage 6056 (Al-Mg-Si-Cu-Mn-Zr) à l'état survenu T78 (cliché : M. Tanaka, Pechiney CRV).

Le développement des alliages d'aluminium structuraux dans l'automobile

L'automobile est le marché qui présente un fort taux de croissance prévisionnelle pour les alliages d'aluminium (6 % par an), compte tenu des réductions impératives de la masse des véhicules en raison d'exigences toujours plus fortes de confort et de sécurité de la part des utilisateurs et des contraintes environnementales sévères : la réduction de consommation est de 0,6 L/100 km par allègement de 100 kg de la masse d'un véhicule et l'allègement des solutions aluminium par rapport à l'acier est actuellement de 40 à 50 %. Or, la limitation des effluents gazeux en Europe, respectivement à 140 et 120 g CO₂/km en 2008 et en 2012, devra abaisser la consommation moyenne de carburant au niveau de 5,6 L/100 km en 2008 et 4,8 L/100 km en 2012, au

lieu de 7 L/ km en moyenne en 2000. De plus, les exigences en matière de taux de recyclage des véhicules hors d'usage (85 % de leur masse en 2006 et 95 % en 2015, contre 75 % en 2000), et la prise en charge de leur coût économique par les constructeurs sont des atouts importants pour une utilisation accrue de l'aluminium qui représente actuellement 50 % de la valeur des produits récupérables dans un véhicule usagé. La masse moyenne d'aluminium par véhicule, actuellement de 85 kg (8 %) en Europe, devrait ainsi atteindre 125 kg (soit 12,5 %) à l'horizon 2005.

Cette croissance sera essentiellement due aux nouvelles applications structurales des alliages d'aluminium (laminés, profilés, moulés, moulés-matricés), d'abord dans les superstructures et ouvrants (capots, portières, hayons) et, à moyen terme, dans les liaisons au sol. Les pièces moulées (principalement en alliages au silicium hypoeutectiques Al-Si-Mg modifiés et Al-Si-Cu-Mg) continueront à constituer l'essentiel des autres applications (6 à 7 % de la masse moyenne, principalement dans le groupe motopropulseur) avec les alliages pour échangeurs thermiques.

Dans le domaine des superstructures allégées, le concept de « cage à oiseaux » associant profilés en alliages 6XXX (famille Al-Mg-Si) et nœuds moulés en alliages d'aluminium, développé par Audi d'abord en haut de gamme sur l'A8 avec Alcoa au début des années 90 puis sur l'A2 avec Alusuisse/Alcan (figure 5), pourrait se décliner sur la future A6 vers 2005. Le développement de superstructures en alliages d'aluminium pour caisses autoportées a été très important aux États-Unis, compte tenu de perspectives d'allègement encore plus fortes qu'en Europe. Le développement de véhicules de grande série intégrant des pièces aluminium embouties dans les ouvrants s'est accéléré auprès des constructeurs français depuis 2001, grâce à la mise au point par Pechiney [8] de nuances d'alliages 6016 à formabilité à l'emboutissage et résistance mécanique à l'indentation améliorées pour peau de carrosserie (figure 6), associés à des alliages de renfort intérieur en alliages 5XXX (famille

Al-Mg). Leurs applications sur modèles récents (Peugeot 607 et 307, Renault Laguna II, Citroën C5) bénéficient des progrès réalisés dans la maîtrise de l'aptitude à la découpe et des états de surface (aspect, résistance à la corrosion filiforme) [9].

L'amélioration future des combinaisons entre propriétés mécaniques et formabilité reposera sur la maîtrise quantitative des microstructures (particules intermétalliques grossières, précipitation durcissante fine dans les alliages de série 6XXX) dans divers états métallurgiques (gamme de fabrication thermomécaniques et traitements thermiques finals). La modélisation métallurgique des transformations de phases permet d'ores et déjà de réduire les dispersions et propriétés des produits filés et de proposer des nuances d'alliages (du 6060 au 6082) adaptées aux besoins des producteurs de profilés et de leurs clients [10]. La maîtrise géométrique et métallurgique des procédés de formage (ex. emboutissage des tôles, cintrage des profilés) et d'assemblage (soudage à l'arc, laser, collage, etc.) mobilise producteurs, constructeurs et centres techniques ou laboratoires publics européens, nord-américains et asiatiques dans des actions de recherche technologique à fort enjeu : conception intégrée des outillages d'emboutissage, soudage et emboutissage de flans rabotés d'épaisseurs hétérogènes, assemblage de produits mixtes (moulés/corroyés) ou hybrides (multi-matériaux).

La nouvelle étape de l'allègement des véhicules concerne les éléments de structures soumis à des sollicitations dynamiques (crash) et les liaisons au sol [11] constituées de sous-ensembles assemblés (principalement par soudage) en alliages d'aluminium moulés et corroyés (laminés, filés/profilés, forgés) à hautes exigences en fatigue (figure 7). Les alliages de moulage ductiles coulés sous pression, avec mise sous vide préliminaire, permettent la réalisation de pièces à parois minces à propriétés d'emploi et coûts de mise en œuvre améliorés. Les caractéristiques mécaniques en fatigue et au crash de ces éléments de structures sont

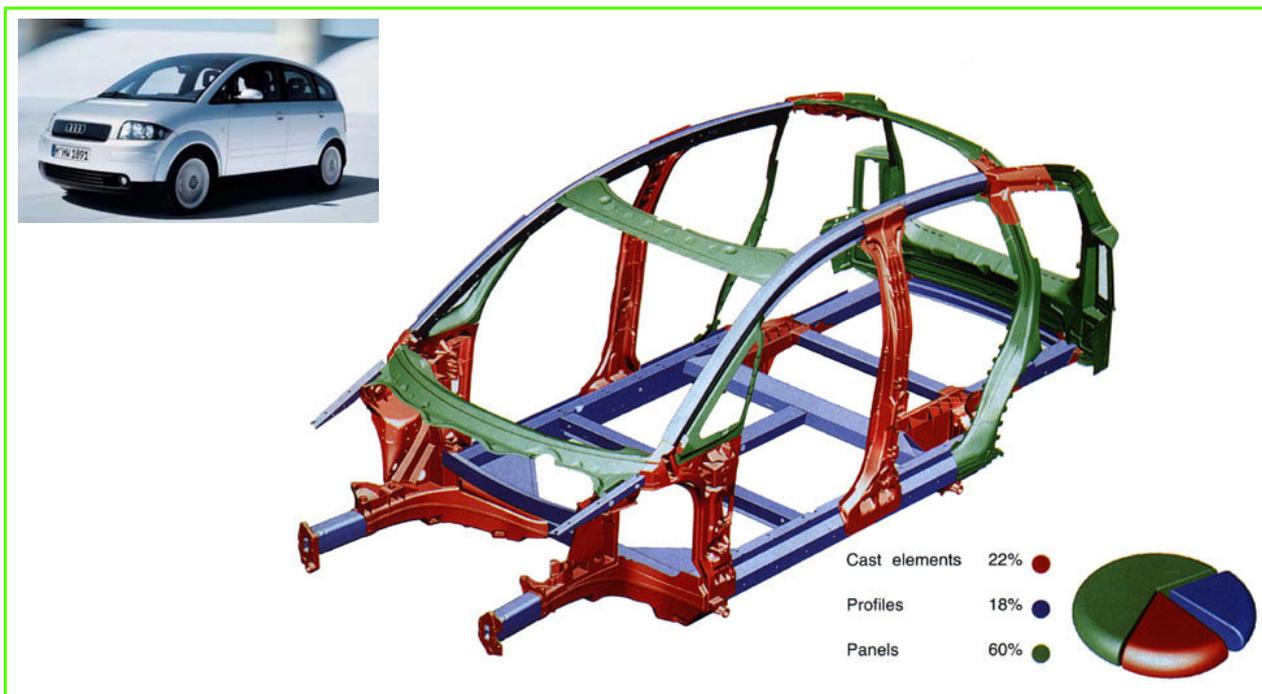


Figure 5 - Le concept de structure légère de type « cage à oiseaux » de l'Audi A2 associant produits filés, moulés et laminés en alliages d'aluminium (document Audi).

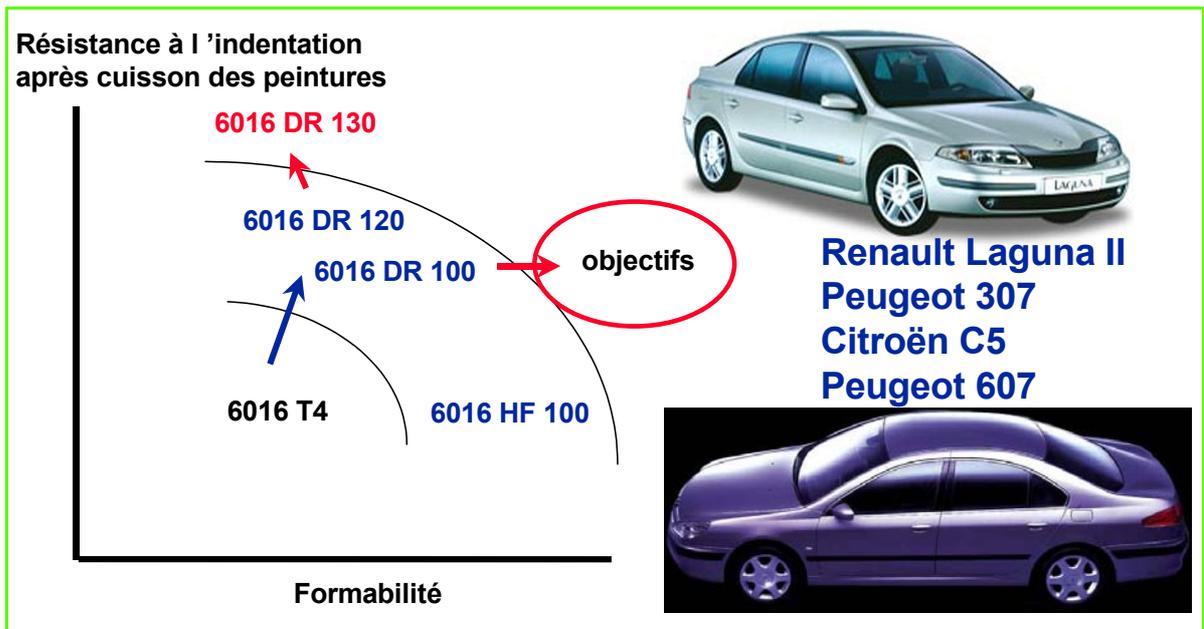


Figure 6 - Démarche d'amélioration des compromis entre formabilité à l'emboutissage et résistance mécanique à l'indentation (après revenu de cuisson des vernis) des nouvelles nuances de tôles alliage 6016 pour peau de carrosserie développées par Pechiney et applications sur ouvrants [9].

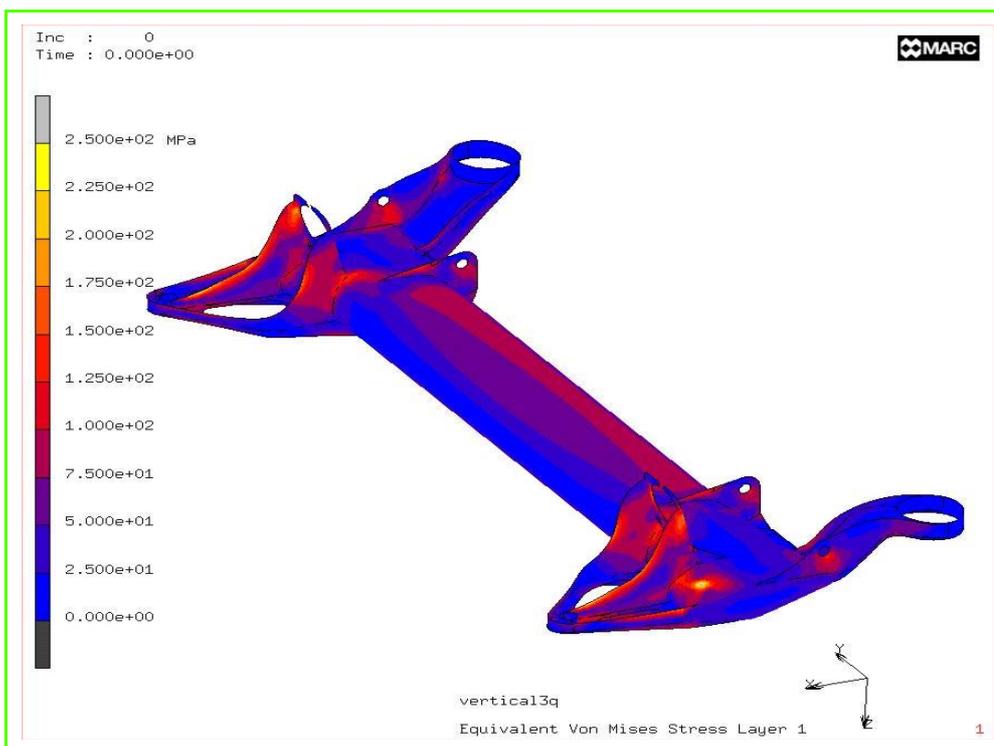


Figure 7 - Exemple de calcul par éléments finis (contrainte équivalente au sens de Von Mises) sur la traverse arrière de la Citroën C5, constituée de deux bras moulés en alliage Pechiney Calypso 67B (AS7G0.3) et d'un profilé central en alliage 6005A (Pechiney Softal), soudé à l'arc (MIG robotisé) : le gain de masse est de 45% par rapport à une solution fonte + acier (d'après [11]).

régies par les paramètres de la solidification, des traitements thermiques et du soudage (arc, laser). La méthode du « point chaud » constitue un progrès pour le dimensionnement en fatigue des structures légères soudées [12]. Le comportement au crash est une caractéristique critique pour la conception optimale. Sa modélisation numérique est réalisable dans la phase d'absorption d'énergie, mais la

définition d'un critère de rupture au crash adapté aux alliages légers sera une avancée décisive.

Les nouveaux alliages d'aluminium soudables pour l'allègement des navires rapides

Grâce à leur légèreté, leur bonne résistance à la corrosion en milieu marin et leur excellente soudabilité à l'arc, les alliages d'aluminium 5XXX de la famille Al-Mg-Mn (*tableau II*) occupent une position de premier choix dans la construction navale, en particulier pour la réalisation de navires à grande vitesse (*figure 8*) à partir de tôles épaisses livrées à l'état recuit et de profilés. Le durcissement est régi par la composition de la solution solide (teneur en Mg, Mn), la finesse du grain de coulée et la sous-structure fibrée. La fin des années 90 a conduit au développement par Pechiney de l'alliage 5383, évolution de l'alliage de référence 5083 à teneur accrue en dispersoïdes riches en Mn, et par Hoogovens (Corus) du 5059,

plus chargé. Une nouvelle nuance d'alliage 5383, enrichie en éléments Mg, Mn et Zr et à teneur réduite en Cr et Cu par rapport au 5383 classique, est proposée par Pechiney avec une limite d'élasticité du joint soudé accrue de 25 à 30 % et une bonne résistance à la corrosion [13]. Les progrès dans le dimensionnement en fatigue des structures soudées sont décisifs pour l'extension de l'utilisation de ces matériaux.

Tableau II - Composition des alliages soudables enregistrés à l'Aluminium Association (5083, 5383, 5059) et de la nouvelle nuance de 5383 (NG) proposée par Pechiney pour le marché de la construction navale, en particulier pour les navires à grande vitesse (d'après [12]).

Alliage	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr
AA5083	0,40	0,40	0,10	0,4 1,0	4,0 4,9	0,05 0,25	0,25	0,15	
AA5383	0,25	0,25	0,20	0,7 1,0	4,0 5,2	0,25	0,40	0,15	0,20
5383NG proposé	0,25	0,25	0,10	0,8 1,1	4,3 5,3	0,15	0,40	0,15	0,05 0,20
AA5059	0,45	0,50	0,26	0,6 1,2	5,0 6,0	0,25	0,40 0,9	0,20	0,05 0,25

utiles pour lever plusieurs verrous scientifiques (ex. précipitation métastable, fissuration en fatigue, rupture en crash). En aval, une intégration forte entre équipes pluridisciplinaires de métallurgistes, mécaniciens des matériaux, concepteurs et technologues de la mise en œuvre (en particulier dans les nouvelles techniques d'assemblage) devrait permettre l'émergence de solutions innovantes d'allègement dans des délais plus courts que ceux des démarches de R & D métallurgique des dernières décennies du XX^e siècle.



Figure 8 - Navire rapide de 101 mètres type auto Express (Pacifica d'Euroferry) construit par Austal avec structure légère en alliage d'aluminium (d'après [12]).

Conclusion et perspectives

L'amélioration des performances des solutions aluminium pour applications structurales est un objectif permanent dans les transports, ce dont témoignent leurs exemples de développement dans les nouvelles générations d'avions civils, d'automobiles et de navires à grande vitesse. En amont, elle s'appuie davantage sur la modélisation métallurgique à différentes échelles (de l'agrégat d'atomes au polycristal) et sur la maîtrise quantitative des microstructures héritées de la solidification, de la mise en forme, des traitements thermiques et du soudage des matériaux. Les avancées des méthodes de caractérisation fine, de modélisation physique et de simulation numérique couplées seront

Références

- [1] Shahani R., Warner T., Sigli C., Lassince P., Lequeu P., *Aluminum Alloys, Proc. ICAA6, JILM, 1998*, 2, p. 1105.
- [2] Deschamps D., Dumont D., Bréchet Y., Sigli C., Dubost B., *Proc. Conf. ASM Materials Solutions, Indianapolis, 2001*.
- [3] Lequeu P., Lassince P., Warner T., Raynaud G.M., *Int. J. of Aircraft Eng. & Aerosp. Techn.*, **2001**, 73, p. 2.
- [4] Liu J., Kulak M., *Proc. ICAA7, Mater. Sc. Forum*, **2000**, 331-337, p. 140.
- [5] Ehrström J.-C., Warner T., *Proc. ICAA7, Mater. Sc. Forum*, **2000**, 331-337, p. 5.
- [6] Nicholas E.D., *Aluminum Alloys, Proc. ICAA6, JILM, 1998*, 2, p. 139.
- [7] Heymès F., Commet B., Dubost B., Lassince P., Lequeu P., Raynaud G.M., *1st Int. Non Ferrous Processing and Techn. Conf.*, St Louis, Missouri, **1997**.
- [8] Daniel D., Shahani R., Baldo R., Hoffmann J.-L., *Proc. IBEC, Detroit, 1999*.
- [9] Daniel D., Baldo R., Sommer J., Finkbeiner A., *Conf. Aluform, Paris, janvier 2002*.
- [10] Shahani R., Tirard-Collet R., Sigli C., *Proc. 7th Aluminum Extrusion Technology Seminar*, Aluminum Extruders Council and Aluminum Association, **2000**, vol. 2, p. 13.
- [11] Parant O., Bouet-Griffon M., *Conf. Aluform, Paris, janvier 2002*.
- [12] Bouet-Griffon M., Ehrström J.-C., Courbière M., Thomas J.-J., Puchois J.-P., Rathery S., Liénard C., *Conf. Inalco, 2001*.
- [13] Duran A., Dif R., *Conf. FAST, Southampton, 2001*.



Bruno Dubost

est Directeur scientifique de Pechiney Centre de Recherches de Voreppe*.

* Pechiney Centre de Recherches de Voreppe, 725 rue Aristide Bergès, BP 27, 38341 Voreppe Cedex.
Tél. : 04 76 57 83 04. Fax : 04 76 50 12 71.
E-mail : Bruno.Dubost@pechiney.com

Matériaux de l'industrie automobile

Gérard Maeder

Summary

Materials in the automobile industry

The automobile industry represents an exceptional market which gives rise to technical, economic and marketing rivalry among materials. The automotive engineer has to examine this extended materials offer to seek optimum solutions to shifting vehicle specifications, which evolve with market pressure, customer expectations and regulatory constraints. This context of constant change stimulates studies aimed at introducing new materials but taking into account the main factors that affect the choice of materials - quality, cost, delivery, weight, recycling – depending themselves on the volumes of production.

Mots-clés

Industrie automobile, choix des matériaux, facteurs d'influence.

Key-words

Automobile industry, choice of materials, factors of influence.

L'automobile : un marché important pour les matériaux

Le marché mondial de l'automobile a représenté en l'an 2000 près de 40 millions de véhicules. Puisque le poids moyen d'un véhicule est d'environ une tonne, ce sont donc 40 millions de tonnes de matériaux qui sont utilisées dans cette industrie représentant un exceptionnel marché, non seulement pour les sociétés productrices de matériaux, mais aussi pour les sociétés produisant des machines de formage, d'assemblage, de traitements de surface. Une compétition intense, sur les plans technique, économique et marketing, en résulte, chacun arguant de la supériorité de ses produits.

Voici ci-après quelques slogans tirés de publicités parues dans des revues techniques spécialisées :

- L'industrie sidérurgique : « *Car of the future: what man can imagine, steel can do* ».
- L'industrie de l'aluminium : « *A lot of grey matter will be used in designing the car of tomorrow. Just as well, it's also the color of aluminium* ».
- L'industrie des composites : « *You'll see advanced thinking that's putting composite technology to some remarkable use...* ».

Cette compétition peut même être féroce, par exemple entre partisans de l'acier et de l'aluminium.

- Le véhicule « tout aluminium » Audi A2 vu par l'industrie sidérurgique : « *Le gain de poids est plus proche des 50 kg plutôt que des 150 kg annoncés* ».
- La réponse de l'industrie de l'aluminium sur une étude d'analyse de cycle de vie réalisée par l'industrie sidérurgique : « *Les hypothèses prises par la sidérurgie sont totalement erronées* ».

L'ingénieur concepteur est ainsi placé dans une situation décrite sous le nom d'hyperchoix. Mais celui-ci doit alors examiner les matériaux qui répondent aux cahiers des charges auxquels sont soumis les pièces ou les ensembles de pièces, cahiers des charges qui évoluent eux-mêmes en fonction du contexte automobile représenté par les attentes

des clients et les contraintes réglementaires, la concurrence, l'évolution technologique.

Le contexte automobile

Clients et réglementations

Le produit automobile se doit de satisfaire les clients et de respecter les réglementations. En termes d'attentes des clients, on notera le coût (achat, réparation, revente), le confort et l'habitabilité, la sécurité, la qualité (durabilité), le respect de l'environnement et une consommation réduite. En termes de réglementation, il faut surtout retenir la sécurité active et passive (normes de chocs) et l'environnement (pollution par les NOx, HC, CO, particules, influence du CO₂ sur l'effet de serre, pollution sonore, traitement des véhicules en fin de vie). Les conséquences sur le produit automobile sont une augmentation des dimensions et de l'habitabilité, une augmentation des niveaux d'équipements, l'amélioration de la sécurité et de la durabilité, l'augmentation du poids résultant de l'augmentation du confort et de la sécurité, et enfin une augmentation des puissances pour compenser celle du poids des véhicules.

Concurrence

Le produit automobile doit aussi se vendre, et pour un constructeur, cela veut dire placer son produit à un niveau de prix concurrentiel à performances comparables par rapport aux autres constructeurs. Cette concurrence qui est mondiale est très intense. Elle se traduit pour la clientèle par :

- Une plus grande diversité d'offres. Des modèles à grande diffusion vont côtoyer une grande variété de productions à petites ou moyennes cadences. De la même façon, la diffusion de certains modèles à l'échelon mondial se traduira par l'accroissement des variantes correspondant à des spécificités régionales.
- Des carrosseries et des agencements intérieurs différents à partir de bases roulantes standardisées : la diversité apparaîtra en associant un plus grand nombre de

modèles de caisses associées à des plates-formes les plus communes possibles. Il va falloir gérer les compromis entre la standardisation des bases roulantes et la diversité d'apparences et d'usages. Ce compromis doit être obtenu par une recherche de commonalité d'organes ou de sous-ensembles (groupe motopropulseur, trains, échappement, réservoir...) et des règles communes d'architecture et de montage.

- Une durée de vie du produit toujours aussi longue : les cycles de renouvellement devraient rester entre 5 et 7 ans, avec une fiabilité à toute épreuve. Le client est sur ce point de plus en plus exigeant, et c'est le facteur de fidélisation le plus fort.

Trois enjeux concernant les matériaux sont à rattacher directement aux tendances décrites ci-dessus :

- La multiplication des modèles de caisses devrait se traduire par des volumes moindres en composants spécifiques et favoriser ainsi le développement des nouveaux matériaux présentant l'avantage d'un meilleur équilibre entre coût d'investissement, risques économiques associés et prix de revient du composant.
- La multiplication des modèles à petite cadence pourrait avoir un impact non négligeable sur les systèmes industriels. On devrait assister au développement de nouveaux modes d'organisation de la production (exemple : Smart).
- La recherche de la qualité-fiabilité se traduit par le repli sur des solutions maîtrisées que l'on optimise. Ceci explique la difficulté à introduire des matériaux nouveaux dont on ne connaît pas le comportement à long terme.

Facteurs d'évolution technologique

Dans le domaine des technologies, trois facteurs d'importance auront des répercussions sur l'architecture des véhicules de demain : l'évolution des matériaux – objet de cet article –, mais aussi l'intrusion croissante de l'électronique, et les choix de motorisation en réponse aux réductions de consommation et de pollution.

Les systèmes électroniques représentent une part croissante de la valeur du véhicule. Ils devraient atteindre 30 % des achats dont 10 % pour les seuls calculateurs. Il faut souligner que la valeur moyenne de l'ensemble des systèmes électroniques dépassera la valeur de la tôle. Il est évident que cette industrie électronique utilise des matériaux spécifiques dont le développement est très important, mais pas seulement pour l'industrie automobile.

Pour le choix de la motorisation, il y a tout d'abord le problème du moteur à combustion interne, à essence ou diesel, qui est confronté à des exigences de diminution de la pollution (NOx, HC, CO, particules) et de diminution de la consommation (pour réduire le CO₂) de plus en plus contraignantes. Les matériaux sont essentiellement concernés par la réduction des frottements dans les moteurs et les boîtes, par l'allègement des parties mobiles, par les aspects de catalyse... et par tous les capteurs qui permettent la régulation optimale du fonctionnement du groupe motopropulseur. Il y a ensuite le développement de motorisations très peu polluantes :

- L'alternative gaz : elle a un avantage considérable en matière de pollution (moins de CO₂, NOx et CO). Le problème matériaux est lié aux réservoirs respectant les futures normes de sécurité.
- L'alternative électrique : on connaît ses avantages et ses inconvénients (autonomie limitée à 200 km). Il ne semble pas que ce soit une solution généralisée à court terme. En

termes de matériaux, ce sont bien entendu les recherches sur les stockages/production d'énergie électrique (batteries, pile à combustible...), sur les moteurs (puissance spécifique) qui doivent être menées.

- L'alternative hybride : c'est sans doute cette motorisation qui présente l'alternative la plus crédible pour satisfaire les normes ULEV (ultra low emission vehicle). A côté des matériaux nécessaires pour faire progresser les moteurs classiques et électriques, on retrouve ici l'importance des systèmes électroniques auxquels il faut avoir recours pour piloter les deux modes de production.

Les paramètres d'influence de l'évolution des matériaux/procédés

C'est la pièce ou la fonction qui doivent répondre à un cahier des charges. C'est donc le couple matériau-procédé de mise en œuvre qui doit être pris en compte par le concepteur, dans le respect des paramètres classiques de qualité-coût-délai (QCD), auxquels on ajoute pour les paramètres spécifiques le poids et le recyclage (PR).

La qualité

Nous la traduisons en termes de fiabilité. Les progrès faits par la modélisation et la simulation du comportement des matériaux et des procédés de transformation ont réduit les coefficients de sécurité. Les outils de calcul permettent une utilisation optimisée des formes et des dimensions, entraînant une interaction forte entre conception et réalisation, et sont donc source d'une meilleure utilisation des matériaux. Encore faut-il que les lois de comportement des matériaux soient connues.

Le coût

Au coût des matériaux, il faut ajouter celui de transformation qui est lui-même fonction des cadences de production, mais aussi des progrès qui peuvent être réalisés dans le temps. Ce dernier facteur (courbe d'expérience) est très difficile à prendre en compte.

Le délai

Dans le schéma de développement d'un véhicule, la réduction du temps de conception des pièces et des outillages est primordiale. Le prototype rapide, la simulation et la modélisation sont donc à développer et à utiliser pour valider le plus rapidement possible les solutions en compétition. Mais les matériaux vont encore être plus concernés par les problèmes de validation de la **durabilité** : fatigue, corrosion, vieillissement des plastiques. Si la prévision de vie en fatigue a fait des progrès remarquables tant en simulation qu'en expérimentation (banques multivérins), il n'en est pas de même en corrosion ou en vieillissement des plastiques. En corrosion, les assemblages, les accostages de matériaux différents sont difficilement pris en compte, les méthodes d'essais accélérés sont nombreuses et plus ou moins prédictives. Le cas du vieillissement des plastiques est semblable à différentes méthodes d'essais accélérés diversement utilisées, et des résultats divergents entre vieillissement naturel et vieillissement accéléré (*figure 1*). Le paramètre durabilité est particulièrement important quand on sait que l'on veut garantir dans un futur proche des véhicules pouvant rouler jusqu'à 300 000 km.

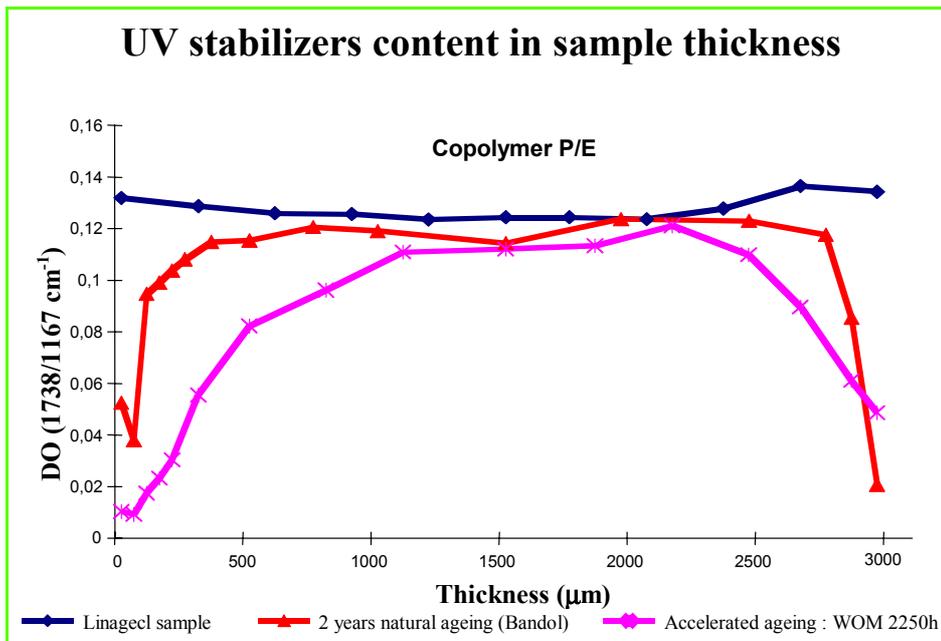


Figure 1 - Différence entre le vieillissement naturel (courbe rouge) et le vieillissement accéléré (courbe rose).

Le poids

La masse des véhicules augmente régulièrement. Chaque génération de véhicules de la même catégorie a vu son poids augmenter de l'ordre de 10 %, soit 100 à 150 kg. Cette augmentation est principalement liée à l'amélioration des équipements (confort) et de la sécurité passive qui a conduit à renforcer le bloc avant du véhicule pour une absorption d'énergie augmentée et progressive. Or, il y a une relation directe entre masse et consommation, en particulier en zone urbaine sur de courts trajets favorisant de nombreuses phases accélérations-décélérations et démarrages-arrêts.

La réduction de consommation est une attente client, mais aussi une contrainte réglementaire liée à l'environnement dans le cadre de la réduction des émissions de CO₂ (effet de serre). La Communauté Européenne a accepté la proposition de l'Association des Constructeurs Européens d'Automobiles (ACEA) de réduire la consommation des véhicules de 186 à 140 g sur la période 1995-2008. A côté des actions minimisant les frottements de roulement, les pertes par frottement des moteurs et des boîtes, les consommateurs électromécaniques, en optimisant l'aérodynamisme, la thermodynamique du moteur, le choix des matériaux va intervenir dans la réduction de la consommation par les actions d'allègement.

La répartition de la masse en grandes fonctions d'un véhicule (figure 2) montre la part importante de la caisse ferrée peinte qui va, avec quelques pièces de liaison au sol, faire l'objet de la majorité des études d'allègement.

On sait concevoir et construire des véhicules allégés, mais à un coût prohibitif. Les voies de progrès sont bien connues : soit améliorer l'usage des matériaux classiques par un meilleur dimensionnement, soit utiliser des matériaux « nouveaux » pour l'automobile (profilés d'aluminium, tôles d'aluminium, matériaux thermoplastiques ou composites, magnésium). Les nouveaux matériaux nécessitent une approche différente de la fonctionnalité des diverses pièces, une profonde modification des technologies de fabrication et

d'assemblage, et de l'organisation des lignes de montage. On va sans aucun doute vers l'utilisation de matériaux multiples (mixage entre aluminium, acier, composites...) et de multimatériaux (tôles sandwich, mousses métalliques, nids d'abeille, structures alvéolaires...), avec des moyens nouveaux d'assemblage (assemblage mécanique, collage) et de mise en œuvre (cintrage, hydroformage, injection multiple...).

Le recyclage

La politique de l'Union Européenne envers l'environnement est d'accroître la valorisation des véhicules en fin de vie. La Commission Européenne vient d'approuver un projet de directive qui obligera les constructeurs à recycler (réemploi + recyclage matière + valorisation énergétique) tous les véhicules hors d'usage (VHU) à hauteur de 85 % en poids en 2006 et 95 % en 2015. De plus, l'usage de certains éléments comme les métaux lourds

(plomb, mercure, cadmium et chrome 6), mais aussi le chlore, sera très limité, sinon interdit. Ce dernier point nécessite une traçabilité permettant la localisation de tous les éléments dans un véhicule. Ceci implique toute une réflexion de conception permettant le démontage de pièces, le drainage des fluides, un choix de matériaux permettant le recyclage... Deux points doivent être notés comme difficiles au regard de ce critère de recyclage : ce sont les multimatériaux et les assemblages.

La stratégie d'évolution

Le scénario le plus usuel est celui du progrès continu, qui permet d'utiliser des matériaux classiques avec des propriétés spécifiques améliorées comme la résistance

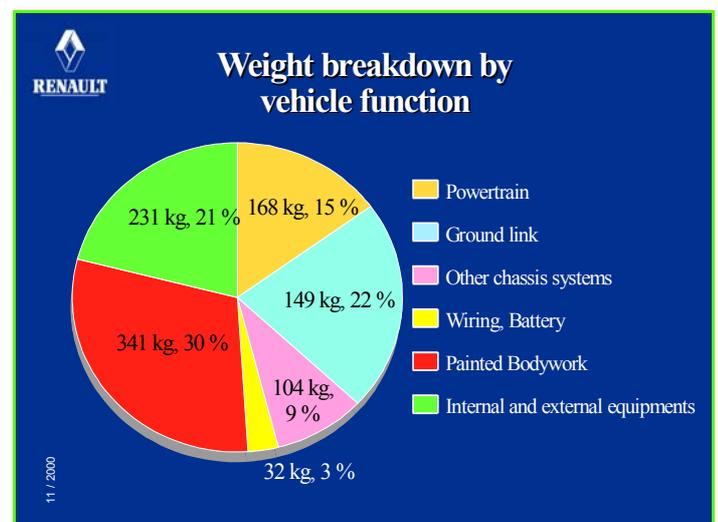


Figure 2 - Répartition de la masse par grandes fonctions de véhicule (Mégane Renault).

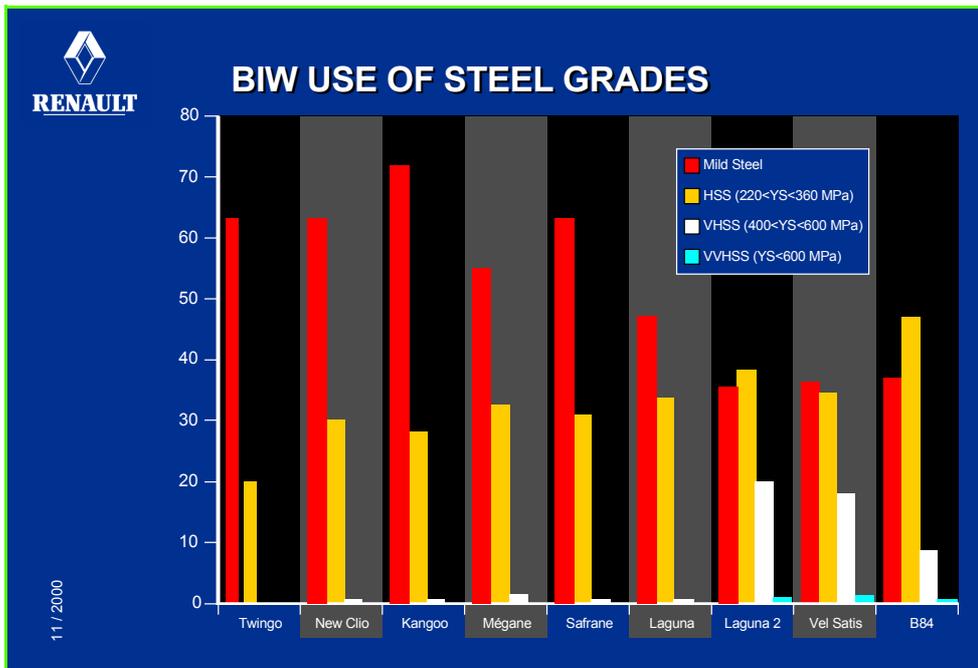


Figure 3 - Croissance des aciers à haute limite élasticité pour la caisse en blanc.



Figure 4 - Un exemple de multimatériaux : l'avant de la Laguna II de Renault (aile en alliage de polymère, capot en aluminium, phares en polycarbonate, peau de bouclier en polypropylène, sur poutre en acier à très haute limite d'élasticité).

l'aluminium, le magnésium, les plastiques et les composites. Des applications nombreuses peuvent être aujourd'hui mentionnées, bien entendu sur des véhicules de petite et moyenne séries (Audi 8 et A2 pour l'aluminium, panneaux composite pour l'Espace), mais aussi de grande série (panneaux plastiques de la Saturn de GM, ailes plastiques des véhicules Renault actuels...). Le magnésium est largement déployé pour des supports de colonne de direction, des armatures de sièges, des volants, des poutres de planche de bord. Des solutions plus exploratoires visent à utiliser les composites à fibres de carbone. L'idéal est d'utiliser le bon matériau à la bonne place, et parallèlement d'estimer le coût « acceptable » pour l'introduction de nouveaux matériaux. On se heurte à un ensemble de difficultés liées aux paramètres

technico-économiques QCDPR, mais aussi à la culture de l'entreprise. Il est toujours difficile d'innover, en particulier lorsque l'on touche à la structure et à la carrosserie du véhicule. La première contrainte est celle du coût initial, et surtout la difficulté de prédire le coût final en fonction de l'expérience acquise et de l'influence de la série : la fameuse courbe d'apprentissage déjà citée. La seconde contrainte est la difficulté de créer un vrai réseau interactif entre les secteurs concernés par l'innovation. Les designers, concepteurs, ferreurs, monteurs... doivent converger vers un des compromis permettant l'introduction de l'innovation.

La prise en compte de matériaux nouveaux progresse, bien sûr pas à pas, même sur les véhicules de grande série. Je citerai comme exemple et pour conclure l'avant de la Laguna II (figure 4) qui réunit une aile en alliage de polymère, un capot en aluminium, un phare en polycarbonate, une peau de bouclier en polypropylène montée sur une poutre en acier trempé à très haute limite d'élasticité.

mécanique, l'usinabilité, les propriétés d'emboutissage... L'exemple des tôles d'acier est caractéristique avec l'introduction de tôles à haute limite d'élasticité qui représentent aujourd'hui 30 % de la caisse en blanc d'un véhicule (figure 3). C'est aussi le programme « Ultra Light Steel Auto Body » mené par les sidérurgistes mondiaux, utilisant les propriétés des nouveaux aciers, de nouveaux moyens de mise en forme (hydroformage, cintrage) ou d'assemblage (laser) qui a montré qu'une réduction de poids de plus de 20 % pouvait être atteinte.

Le scénario le plus médiatique est celui de la démarche de rupture par l'utilisation de matériaux de faible densité comme



Gérard Maeder

est Directeur de l'Ingénierie des matériaux Renault*.

* Technocentre, TCR LAB 1 36, 1 avenue du Golf, 78288 Guyancourt Cedex.
Tél. : 01 34 95 03 42. Fax : 01 34 95 03 35.
E-mail : gerard.maeder@renault.com

Développement, propriétés et applications de matériaux de haute température pour moteurs aéronautiques

Tasadduq Khan

Summary

Development, properties and applications of high temperature materials for aeronautical engines

The design of advanced aircraft engines of the future needs materials allowing more power and reliability at lower costs. The research is oriented towards matured materials and novel emerging materials. The lifting of such materials will require a multiscale computational approach.

Mots-clés

Superalliages, intermétalliques, céramiques, barrières thermiques, modélisation, turbines.

Key-words

Superalloys, intermetallics, ceramics, thermal barrier coatings, modelling, turbines.

Les matériaux structuraux pour application à haute température ont fortement contribué à l'accroissement des performances des moteurs pour l'aéronautique civile et militaire. Les exigences pour la conception des moteurs du futur portent sur plus de puissance, l'allègement, l'économie de carburant et des coûts opérationnels réduits. L'importance croissante du facteur « coût » réduit l'utilisation de nouveaux matériaux, et l'approche multidisciplinaire intégrant le développement du matériau et la modélisation sont de plus en plus à associer étroitement. Cette situation nouvelle oblige les chercheurs à adopter une approche conduisant à une « maturation » accélérée du matériau combinant des efforts d'expérimentation et de calcul. Dans cet article, les matériaux apparaissent en deux catégories :

- Les matériaux conventionnels/évolutifs (matériaux mûrs),
- Les matériaux révolutionnaires, à « saut quantique » (matériaux émergents)...

Les matériaux de la première catégorie doivent répondre, par leur conception, à des propriétés cibles spécifiques dans un délai relativement court. Ces objectifs restent modestes comme, par exemple, 20-30 °C en température d'utilisation ou 10 à 15 % en résistance. De petites modifications dans le procédé d'élaboration, dans la composition ou dans le traitement thermique permettent en général d'atteindre cet objectif. Typiquement, les superalliages monocristallins à base de Ni pour aubes de turbines ou les disques de turbomachines par métallurgie des poudres appartiennent à cette catégorie.

L'autre catégorie implique une percée technologique. Par exemple, l'emploi de barrières thermiques avancées sur les monocristaux de superalliages peut autoriser une augmentation de 100-150 °C par rapport à celle que supporte un superalliage monocristallin muni d'un revêtement conventionnel. De même, l'utilisation d'un anneau intermétallique léger renforcé par des fibres en carbure de silicium dans un compresseur, peut procurer un allègement de 50 à 70 % de la partie compresseur d'un turbomoteur.

Cet article se propose de présenter des matériaux choisis (mûrs ou émergents) en tenant compte des aspects de mise en œuvre et de fiabilité et suggère les stratégies qui pourraient accélérer leur mise en exploitation.

Superalliages monocristallins et barrières thermiques

Les 30 dernières années ont vu, grâce à l'effort de recherche, un accroissement considérable de la température acceptée par les superalliages en passant de la fonderie traditionnelle à la solidification dirigée, puis aux monocristaux, soit un gain d'environ 100 °C. Les alliages de la 3^e génération récemment développés en France et aux États-Unis ont des résistances à la rupture comme indiqué sur le diagramme de Larson-Miller de la *figure 1*.

La question qui se pose concerne la capacité d'amélioration de la tenue vers les plus hautes températures des

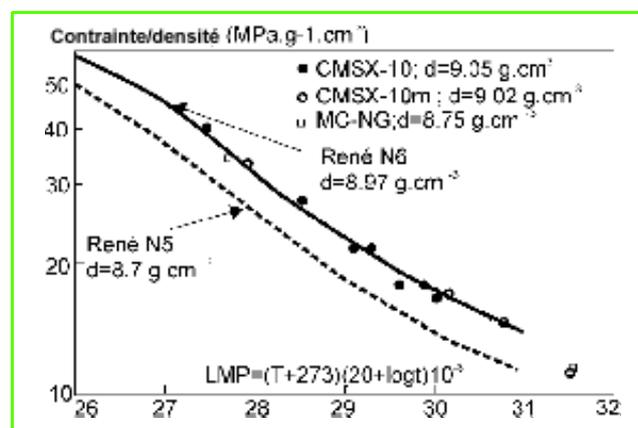


Figure 1 - Comparaison des courbes de contrainte rupture de Larson-Miller pour les superalliages monocristallins de 2^e et 3^e génération.

superalliages monocristallins. La réponse est claire : ils sont très proches de l'asymptote en température et il ne reste pas de possibilité de progrès significatifs qui seraient rentables. L'effort doit donc désormais porter sur les barrières thermiques et sur une approche prédictive de la durée de vie, plutôt que sur la recherche de nouvelles nuances. On peut ainsi obtenir un gain de 100 °C en température d'emploi. Le revêtement servant de barrière thermique (thermal barrier coating : TBC) est en fait un véritable système constitué :

- de la TBC elle-même,
- du substrat en superalliage,
- d'une couche de liaison contenant de l'aluminium entre le substrat et la TBC (bond coat : BC),
- d'une couche d'oxyde formée thermiquement entre TBC et BC (thermally grown oxyde : TGO).

La TBC est l'isolant, la BC procure la protection contre l'oxydation, mais c'est l'alliage qui supporte la charge structurale. Le TGO est un produit de réaction. Chaque élément a un rôle dynamique et ils interagissent pour contrôler performance et durabilité. Les TBC sont déjà utilisés sur des turbomachines, mais avec une approche prudente et un peu conservatrice dans leur mise en œuvre qui n'a pas encore permis d'utiliser tout leur potentiel, notamment en terme d'augmentation de la température à l'entrée de la turbine.

Il est donc essentiel d'entreprendre l'analyse du cycle de vie d'un système très complexe dans le cadre de la mécanique de l'endommagement, en considérant la viscoplasticité, l'endommagement et l'oxydation (modèle totalement couplé). La prévision de la durée de vie développée jusqu'ici pour les composants à barrière thermique, qu'ils soient réalisés par projection plasma ou par EBVD, est surtout basée sur des approches phénoménologiques comprenant l'endommagement lié à la fatigue par cyclage mécanique et thermique, couplé à la déformation due à l'oxydation de la couche de liaison. Pour un système donné et pour des conditions expérimentales assez proches de celles qui ont servi pour déterminer les paramètres ajustables entrant dans les modèles, ce type d'approche peut donner un ordre de grandeur très correct de la durée de vie attendue.

Il faut cependant noter que les bases physiques des hypothèses du modèle sont l'objet de discussions, en particulier la notion d'épaisseur critique de la couche d'aluminium au-dessus de laquelle l'écaillage de la couche de céramique peut devenir systématique. Une approche pour déterminer les champs de contraintes, les propriétés mécaniques locales (« ténacité » interfaciale, loi constitutive de revêtements minces), et tenant compte de l'évolution du système en fonction du temps et de la température, devrait procurer une meilleure compréhension et des modèles valables de prévision de la durée de vie pour permettre aux concepteurs de machines d'exploiter tout le potentiel des barrières thermiques.

Les intermétalliques

Les composés intermétalliques à base de titane peuvent être retenus comme les plus proches de la maturité parmi les matériaux dits « émergents ». Deux parmi ceux qui ont été étudiés jusqu'ici méritent d'être mentionnés pour la recherche intense dont ils ont bénéficié : TiAl et Ti₂AlNb de type orthorhombique.

Les matériaux contenant TiAl ou la phase orthorhombique sont utilisables dans le domaine 650-750 °C. Les aluminures γTiAl, dont la densité est la moitié des bases Ni, sont des

candidats très intéressants pour réduire de façon significative le poids dans la partie basse pression de la turbine, les carters... De nouveaux intermétalliques avancés à base de TiAl ont été développés et l'un d'eux a été essayé avec succès sur moteur par GE Aircraft Engines aux États-Unis.

A plus long terme, les intermétalliques à base orthorhombique sont prometteurs pour réaliser des carters et comme matrice de composites (MMC).

Composites à matrice métallique (CMM)

Les composites à matrice titane et à matrice intermétallique comptent dans la catégorie des matériaux « révolutionnaires » avec de fortes retombées. Ils sont renforcés avec des fibres de SiC. Le *tableau 1* donne quelques caractéristiques d'un Ti 6.2.4.2 renforcé fibres de SiC (40 % de fraction volumique).

Tableau I - Propriétés d'un CMM Ti renforcé SiC.

Charge à la rupture	1 900 Mpa
Module d'Young	230 GPa
Allongement à la rupture	environ 1 %

Les CMM base titane ont atteint l'étape où leur emploi dans des pièces statiques est acquis. Ils approchent de la maturité pour les compresseurs haute température. Ils ont la capacité de permettre de remplacer les disques à aubes (blisks) par des anneaux à aubes (blings), mais leur prix actuel n'a pas permis leur introduction. La recherche porte sur les techniques de fabrication procurant un produit convenable avec une répartition uniforme des fibres. Pour des applications critiques, un procédé exige, pour être acceptable, que les fibres soient enrobées individuellement par l'alliage, puis consolidées. Cette approche exclut les techniques feuillage-fibre-feuillage ou par pulvérisation plasma. La recherche en France se poursuit à la Snecma sur une technique très efficace d'enrobage des fibres avec enduction à travers un bain liquide. Il est indispensable que parallèlement au développement du procédé, une méthode de calcul fiable soit conduite. L'ONERA a récemment développé une approche originale consistant à effectuer un véritable calcul multi-échelles où les échelles mésoscopiques et macroscopiques sont calculées de façon simultanée, ce qui nécessite du calcul parallèle. A l'échelle mésoscopique, le comportement élasto-visco-plastique de la matrice est pris en considération. Les phénomènes complexes irréversibles sont décrits en détail à l'échelle de la fibre avec son interface (échelle mésoscopique), et les propriétés non linéaires à l'échelle macroscopique sont engendrées directement. Cette nouvelle approche numérique multi-échelles est fondée sur une analyse par éléments finis imbriqués, appelée (EF2). Elle est utilisée dans les situations où l'échelle mésoscopique peut être discrétisée par un réseau quasi périodique. A l'échelle macroscopique, chaque élément de volume représentatif (les points d'intégration) contient une « microstructure » qui est traitée par éléments finis (échelle méso). Ainsi, la loi constitutive à l'échelle macroscopique est directement dérivée (*in situ* et en temps réel) en conséquence de ce qui se passe à l'échelle inférieure. Par exemple, dans une structure constituée d'un composite unidirectionnel, les

mécanismes mésoscopiques (fibre, matrice, interface) sont calculables avec grande précision en considérant tous les phénomènes pertinents que sont, entre autres, l'élasticité anisotrope de la fibre et le comportement thermo-élasto-plastique de la matrice.

Composites à matrice céramique (CMC)

Les composites à matrice céramique (CMC) apportent la seule possibilité de franchir la barrière de température représentée par la température de fusion de la plupart des métaux. Les barrières thermiques en céramique déposée sur les superalliages base Ni ont déjà été présentées comme solution pour étendre la tenue en température des aubes de turbine. Le renforcement par fibre de nombreuses céramiques est un moyen vérifié pour limiter leur fragilité et leur faible tolérance à l'endommagement. Ce renforcement tient surtout à l'énergie dissipée lors de la fracture par décohésion de l'interface fibre-céramique. L'enrobage des fibres et la maîtrise de l'interface permettent de contrôler les caractéristiques de la fracture.

Par exemple, une interface BN/SiC procure un matériau de grande tolérance au dommage. La recherche d'interfaces nouvelles améliorant cette tolérance au dommage et la résistance à l'oxydation sur de longues durées est un objectif pour le long terme. La réalisation de tout leur potentiel à très haute température dépendra de la réponse au problème de la capacité à conserver dans la durée leur ténacité. Un effort très important est accompli en France par Snecma Moteurs pour réduire les coûts de ces matériaux grâce à des procédés innovants.

Pour les températures extrêmes (fonctionnement au-dessus de 1 100 °C), de nouvelles fibres céramiques sont indispensables. A l'échelle du laboratoire, des fibres possédant des propriétés très intéressantes à haute température ont été obtenues. Le problème pratique réside dans le coût de leur mise en œuvre à plus grande échelle. En particulier, l'investissement nécessaire pour produire les quantités indispensables à la réalisation de produits est si élevé qu'il en devient prohibitif. C'est un cas typique où le rapport coût/volume des nouveaux matériaux est important et où l'émergence de multiples applications desserrerait cette contrainte. Mais la pression actuelle sur les coûts constitue en elle-même une limite à l'élargissement des applications, ce qui restreint le marché potentiel. Cependant, la perspective à long terme de composites à matrice céramique semble techniquement attractive si le problème économique est surmonté.

Conclusions

Au cours des dernières années, la communauté des matériaux a surtout concentré ses efforts sur les nouveaux matériaux, ce qui a conduit au développement d'une grande variété de matériaux résistant à de hautes températures. Mais le contexte industriel a été radicalement modifié en insistant sur des réductions de coûts sans perte de performances. La performance n'est plus acceptable comme seul critère. Comme les matériaux sont de plus en plus complexes et adaptés aux besoins spécifiques des composants, leur introduction, pour être un succès, devra combiner les efforts des producteurs et transformateurs, des concepteurs, des spécialistes en science et ingénierie des matériaux et des producteurs de composants. Cette situation nouvelle nécessite manifestement un effort concerté où chaque partenaire apporte sa compétence particulière pour contribuer au développement du produit fini.

L'arrivée des ordinateurs massivement parallèles rend progressivement possible l'adoption d'une stratégie d'approche numérique réellement multi-échelles pour application à des structures hétérogènes comme les composites à matrice titane (ou intermétallique) renforcés par des fibres de carbure de silicium.

Les modèles, basés sur une approche multi-échelles par éléments finis, rendent possibles des calculs réalistes conduisant à une description géométrique détaillée et à des équations constitutives donnant accès à des données « microstructurales » plutôt qu'à des données phénoménologiques macroscopiques. Il est donc maintenant possible d'effectuer l'analyse nécessaire à la mise en œuvre de structures aussi complexes que celles des disques de compresseurs renforcés par fibres. On espère que ce type d'approche confèrera une plus grande fiabilité d'utilisation aux matériaux émergents dans les systèmes du futur.



Tasadduq Khan

est Directeur scientifique de la branche Matériaux et structures de l'ONERA*.

* Onera, 29 avenue de la Division Leclerc, BP 72, 92322 Châtillon Cedex.
Tél. : 01 46 73 44 77. Fax : 01 46 73 41 77.
E-mail : khan@onera.fr

Les matériaux métalliques de structure pour le nucléaire

Claude Sainte Catherine et Bernard Marini

Summary

Structural metallic materials for the nuclear

Nuclear energy goes through discovering stage to energy production within fifty years. It is yet a recent technology and adopted concepts can again evolve towards new ones. After a synthetic view of constraint acting on structural material, the different components used in pressure water reactors (PWR) are presented. Apart the developments mentioned in order to improve the service life of existing components, the decommissioning stage is more and more included in material research. As an example, « low activation » steels are under validation in experimental reactors.

Mots-clefs

Nucléaire, matériaux, métallique, structure.

Key-words

Nuclear, materials, metallic, structure.

L'énergie nucléaire est passée du stade de découverte à celui d'exploitation industrielle en une cinquantaine d'années. L'industrie nucléaire est donc un secteur jeune. Les concepts adoptés sont encore susceptibles d'évoluer de façon sensible. C'est aussi un secteur qui comporte de nombreuses spécificités dues en particulier à l'irradiation. Pour les matériaux de structure, il s'agit de résister à ce type d'agression très particulière qui, tel un vieillissement, s'intègre dans le temps.

Après avoir dressé un tableau schématique des contraintes subies par les matériaux de structure, nous organiserons notre propos autour des différents composants des Réacteurs à Eau sous Pression (REP). Dans le domaine nucléaire, on distingue différentes barrières de confinement. Ces barrières ont pour rôle de séparer deux milieux de façon à assurer la sécurité de fonctionnement et l'innocuité vis-à-vis de l'environnement. Dans les REP actuels, ils sont au nombre de trois : la gaine du combustible, la cuve et l'enceinte en béton.

Contraintes sur les matériaux

L'irradiation

L'irradiation peut avoir plusieurs effets sur les matériaux métalliques. Le premier et le plus connu est un durcissement et une fragilisation fonction de la dose reçue. Le second est celui de gonflement sous irradiation qui a, en général, pour origine la formation d'éléments gazeux suite aux réactions nucléaires, mais peut aussi provenir d'une orientation particulière des boucles de dislocation comme dans le cas du zircaloy (alliage de zirconium), on parle alors de grandissement. Enfin, un troisième cas peut être distingué. Il s'agit d'effets se produisant en synergie avec un autre phénomène. C'est le cas par exemple du fluage sous irradiation. Dans ce cas, l'irradiation apporte une activation

au niveau des défauts cristallins, ce qui a pour effet d'accélérer le fluage thermique.

Conditions physico-chimiques

Dans les REP, l'eau du circuit primaire est à 300 °C et 160 bars. Dans ces conditions, elle est liquide et son PH est contrôlé pour être voisin de 7.

Dans le cas du gainage en zircaloy, nous avons d'un côté l'eau primaire et à l'intérieur la pastille de combustible (UO₂) beaucoup plus chaude et qui se dilate de façon particulière dite « en diabolo ». De plus, les réactions nucléaires dans le combustible conduisent à un relâchement d'iode qui peut se révéler extrêmement agressif vis-à-vis du zircaloy si celui-ci n'est pas bien protégé par une couche de zircone.

Les chargements thermomécaniques

Les cycles de démarrage, fonctionnement et arrêt, conduisent à des chargements thermomécaniques assez complexes des matériaux de structures.

A titre d'exemple, on peut mentionner le cas de la fissuration des circuits de refroidissement à l'arrêt (RRA) constaté sur les centrales du palier N4 (Civaux, mai 1998). Il s'agissait de la combinaison d'une fatigue thermique associée à un mélange d'eau froide et chaude se produisant au niveau d'un coude. Le problème a été compris, intégré dans la conception et corrigé.

Les différents composants de REP

Le gainage de combustible

L'assemblage combustible est constitué de « crayons » d'environ 4 m de haut et 9,5 mm de diamètre. Les colonnes de pastilles de combustibles sont empilées dans un tube

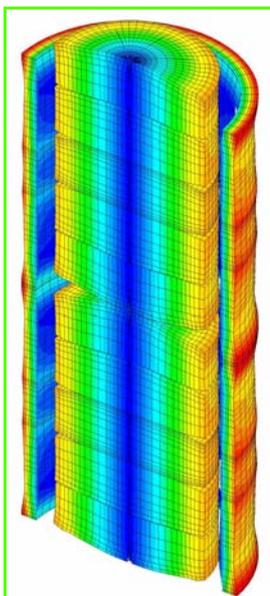


Figure 1 - Modélisation par éléments finis de l'interaction pastille-gaine à l'aide du code Toutatis 3D.

appelé « gaine ». Le matériau utilisé pour ce gainage est exclusivement du zircaloy retenu pour sa transparence aux neutrons thermiques.

Cette gaine en zircaloy constitue la première barrière de confinement des matières radioactives. En isolant complètement le combustible du fluide caloporteur, elle subit de très fortes sollicitations thermiques (320 à 380 °C), neutroniques et mécaniques. Avec le temps, elle doit supporter le gonflement progressif du combustible et son expansion volumique lors des variations de puissance du réacteur. La forme particulière en « diabolo » conduit à une sollicitation en déformation de la gaine plus importante au niveau inter-pastille qu'il convient de bien appréhender pour éviter la rupture (voir *figure 1*).

La gaine est heureusement un élément remplaçable à chaque rechargement du cœur. Néanmoins, le développement de nouveaux alliages permettra de prolonger son

utilisation et d'exploiter au mieux le combustible grâce à l'augmentation du taux de combustion.

La cuve des REP

La cuve constitue la seconde barrière de confinement des matières radioactives. Pesant plus de 100 tonnes, mesurant 12 m de haut, environ 4 m de diamètre, 20 cm d'épaisseur (voir *figure 2*), elle est constituée de plusieurs pièces assemblées par soudage. Un seul acier est utilisé en France, il s'agit du 16MND5. Pour éviter toute corrosion, un double beurrage d'inox recouvre sa surface interne.

La cuve est le seul composant non remplaçable d'un réacteur. Ainsi, sa tenue détermine en grande partie la durée de vie du réacteur. Les études la concernant visent essentiellement à déterminer si le matériau peut résister à une exploitation de quarante, voire soixante ans.

Les internes

A l'exception des assemblages combustibles, des grappes de commande, tous les matériels présents à l'intérieur de la cuve constituent les structures internes ou « internes ». Ils ont pour la plupart des fonctions de supports du cœur et baignent dans l'eau primaire. Leur température peut s'élever jusqu'à 380 °C sous l'effet du rayonnement γ . Le mode de dégradation le plus notable est la corrosion sous contrainte. Sous l'effet combiné de l'irradiation, les éléments en tension peuvent se fissurer et rompre. Ainsi, des vis ont dû être changées et des matériaux de substitution sont à l'étude.

Les moyens d'essais spécifiques

Les expériences dans les réacteurs expérimentaux

Afin d'étudier et valider la tenue des matériaux en réacteur, il est important de les soumettre, avant leur mise en service industrielle, à des conditions proches de celles qu'ils



Figure 2 - Cuve d'un réacteur à eau sous pression.

subiront en réacteurs. Pour cela, des expériences spécifiques sont développées dans des réacteurs expérimentaux de type piscine. Au CEA Saclay, ces expériences sont menées dans le réacteur Osiris (Zircimog, Reflet, ZO, Ténor, Casimir, Alexandra...).

Les essais en laboratoire chaud

Une fois irradiés, les matériaux pour être testés doivent être manipulés dans des enceintes blindées (*figure 3*). On réalise ainsi aussi bien des essais mécaniques que des observations métallurgiques à des fins d'expertise ou de recherche.

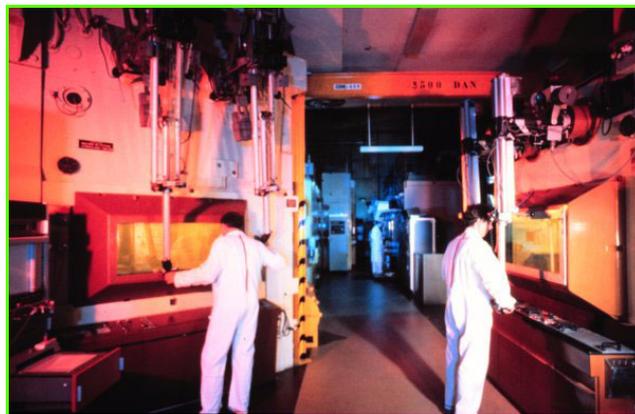


Figure 3 - Vue générale des enceintes blindées d'essais mécaniques du CEA Saclay.

Conclusions

L'industrie nucléaire reste un secteur récent dans lequel les matériaux de structures sont soumis à des conditions assez sévères. Dans ce texte assez synthétique, nous avons tenté de donner au lecteur un aperçu à la fois des contraintes de fonctionnement s'exerçant sur les matériaux métalliques de structure, mais aussi un aperçu sur les composants, leur conception et les contraintes propres à leur fonctionnement en centrale. Outre les développements mentionnés pour

améliorer la tenue en service de ces composants, on intègre de plus en plus la phase de démantèlement venant en fin de vie de la centrale. A ce titre, des nuances d'aciers dites à

« faible activation » sont en cours de validation dans les réacteurs expérimentaux et constitueront probablement la prochaine génération de matériaux métalliques.



C. Sainte Catherine

Claude Sainte Catherine

est chef du Laboratoire d'études et modélisation au sein du Service d'études des matériaux irradiés au CEA Saclay*.

Bernard Marini

est chef du Laboratoire d'études du comportement et de fatigue au sein du Service de recherches en métallurgie avancée au CEA Saclay**.

* Département des matériaux pour le nucléaire, CEA Saclay, bât. 460, DEN-DMN-SEMI-LEMO, 91191 Gif-Sur-Yvette Cedex.

Tél. : 01 69 08 88 56. Fax : 01 69 08 93 24.
E-mail : claude.sainte-catherine@cea.fr

** Département des matériaux pour le nucléaire, CEA Saclay, bât. 455, DEN-DMN-SRMA-LCF, 91191 Gif-Sur-Yvette Cedex.

Tél. : 01 69 08 85 99. Fax : 01 69 08 71 67.
E-mail : bernard.marini@cea.fr



B. Marini

Pour en savoir plus

- Berge P., Zacharie G., *Endommagement des matériaux dans les centrales nucléaires à eau pressurisée*, Collection de la Direction des Études et Recherche d'Électricité de France, n° 98, Eyrolles, Paris, **1997**.
- Boulanger O., Des matériaux à l'épreuve des neutrons, *Les Défis du CEA*, n° 89, revue éditée par le CEA, juin **2001**.
- Mazière D. et al., *Matériaux pour le nucléaire : les enjeux des prochaines décennies*, 43^e Colloque de métallurgie de l'INSTN, CEA Saclay/INSTN, 27-29 juin 2000, *Journal de physique IV*, vol. 11, EDP Sciences, avril **2001**.
- Ouvrage collectif, *Électronucléaire : une présentation par les physiciens*, publication du Cercle d'études sur l'énergie nucléaire, DSM, CEA Saclay, **1999**.
- Zaoui A. et al., *Matériaux du nucléaire, Rapport sur la science et la technologie*, RST n° 5, Académie des sciences, Tech & Doc, Paris, juillet **2000**.



Le carbure de silicium

Thierry Billon

Summary

Silicon carbide

Silicon carbide is a very promising semiconductor material for high power devices and high temperature applications. Aiming at objectives of short-term industrialization, silicon carbide research activities in CEA/LETI are focused on the settling of bulk crystal growth processes and the definition of new industrial technologies.

The aim of this paper is to present the main results on bulk SiC crystal growth and the realization of device demonstrators.

Mots-clés

Carbure de silicium, croissance cristalline, composant électronique, puissance, technologie.

Key-words

Silicon carbide, crystal growth, device, power, technology.

Le carbure de silicium est un matériau semi-conducteur très prometteur pour les applications d'électronique de puissance et d'électronique hautes températures. Visant des objectifs d'industrialisation à court terme, le CEA-LETI développe les procédés de croissance du matériau massif et participe à la mise au point de filières industrielles de composants.

Le but de cet article est de présenter les travaux en cours sur l'élaboration du matériau monocristallin 4H-SiC et la réalisation de composants démonstrateurs.

Les propriétés physiques du carbure de silicium en font un matériau semi-conducteur de choix pour de multiples applications électroniques de moyennes et fortes puissances, hautes fréquences et hautes températures (champ de claquage et gap élevés) (figure 1).

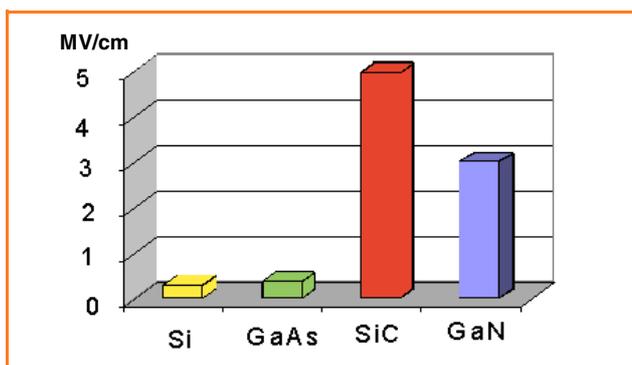


Figure 1 - Champ de claquage : comparaison des potentiels du silicium, arséniure de gallium et carbure de silicium.

Dans le domaine de l'électronique de puissance, le SiC a vocation à prendre l'ensemble du marché des redresseurs et interrupteurs pour des tensions supérieures à 300 V. Les marchés visés sont l'électroménager, les télécoms, les systèmes pour la conversion d'énergie, le véhicule électrique et les réseaux de distribution électrique.

Par ailleurs, les substrats SiC visent également d'autres applications telles que les amplificateurs hyperfréquence de puissance (par exemple pour les stations de base du téléphone portable), les diodes bleues (composants de type

GaN épitaxié¹ sur SiC) et l'électronique pour environnements sévères (électronique et capteurs adaptés aux hautes températures et aux agressions chimiques).

D'après certaines estimations, le marché des substrats SiC visé à une échéance de 5 ans sera d'un million de tranches par an. Aujourd'hui, Cree Research constitue la source quasi unique de substrats SiC dont le coût reste par conséquent extrêmement élevé (de l'ordre de 100 dollars par cm² soit 500 fois plus que le silicium). Le succès d'une filière technologique « carbure de silicium » en Europe dépend donc fortement des résultats liés à la cristallo-génèse du matériau SiC massif.

Croissance de substrats SiC 4H-SiC monocristallins

Dans ce contexte, le CEA-LETI a acquis une compétence reconnue dans le domaine de la croissance de substrats SiC. Ceux-ci sont obtenus par un procédé proche de la méthode de Lely modifiée ; méthode consistant à sublimer une poudre de SiC de haute pureté sur un germe monocristallin (températures dans la gamme 2 000-2 400 °C) (figure 2). Ces travaux ont démarré en 1992 dans le cadre d'une thèse commune avec le LMGP (Laboratoire des matériaux et génie physique, INPG) et ont permis le montage d'un premier réacteur expérimental, installé à l'INPG, avec comme objectif la réalisation de matériau 6H-SiC. Au cours des années suivantes, les travaux se sont poursuivis avec le montage, au CEA-LETI, de deux réacteurs de première génération, autorisant la réalisation de lingots de carbure de silicium de

Polytypes SiC (variétés cristallographiques)

Le carbure de silicium cristallise :

- dans le système cubique : sous la forme 3C-SiC 3 pour le nombre d'empilements de bicouches Si-C nécessaires à la maille de base et C pour cubique,
- dans le système hexagonal où il peut prendre plus de 250 formes allotropiques. Les formes les plus courantes sont le 6H-SiC et le 4H-SiC 4 ou 6 pour le nombre d'empilements de bicouches Si-C nécessaires à la maille de base et H pour hexagonal.

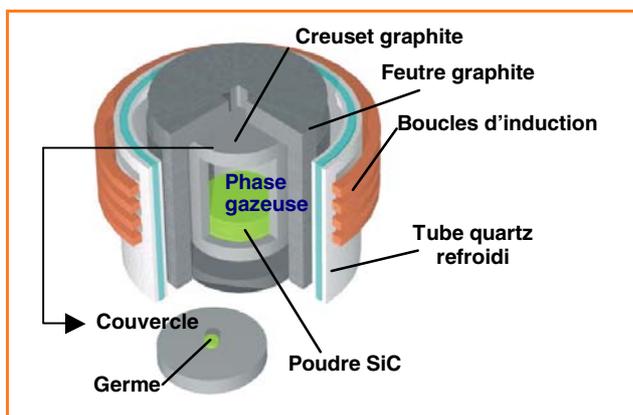


Figure 2 - Schéma de principe de la technique de sublimation.

diamètres compris entre 20 et 30 mm. Plus récemment, dans le cadre du programme national « Saut Technologique » et du programme européen « Jesica », un troisième réacteur a été construit pour la croissance de substrats 4H-SiC de diamètres de 30 à 50 mm (figure 3).



Figure 3 - Réacteur de croissance SiC et poste de supervision.

Ce dernier équipement a une configuration modulable qui lui permettra ensuite de réaliser des lingots SiC jusqu'à 100 mm de diamètre.

Ces équipements ont permis le développement de procédés de croissance de substrats 4H-SiC de 35 mm de diamètre, incluant un important travail sur l'amélioration de la qualité cristalline du matériau (figure 4).



Figure 4 - Substrat 4H-SiC monocristallin de 35 mm de diamètre.

Ainsi, les dernières caractérisations physiques de ce matériau ont permis de mesurer des densités de micropipes inférieures à 20 par cm^2 et des densités de dislocations comprises entre 1 000 et 10 000 par cm^2 ; ce qui situe ces résultats au meilleur niveau en ce qui concerne le polytype 4H.

La qualité du matériau est le premier paramètre « clé » pour la production de composants électroniques fiables et performants. Le second point « clé » concerne la disponibilité de substrats de diamètres adaptés aux moyens technologiques existants. La maîtrise de procédés « grands diamètres » est très délicate : des travaux sont en cours mais nécessiteraient davantage de développements pour atteindre le niveau de Cree Research.

La dernière étape pour l'obtention de substrats monocristallins est le conditionnement des lingots issus des fours de croissance. Ceux-ci sont orientés, carottés, découpés et polis selon un savoir-faire interne ; étapes ultimes conduisant à la fourniture de substrats « epi-ready » (prêts pour épitaxie¹).

Épitaxie par CVD de carbure de silicium

Le CEA-LETI a démarré ses travaux sur le carbure de silicium en 1989 avec le montage d'un réacteur d'épitaxie « prototype » pour l'hétéro-épitaxie de couches de 3C-SiC sur substrats 100 mm silicium. Ce premier axe de recherche, en collaboration avec Schneider Electric, a ensuite été orienté sur le développement de procédés d'homo-épitaxie sur substrats SiC, en collaboration avec le GDR « Grands Gaps ». Plus récemment, le CEA-LETI a acquis un nouveau réacteur d'épitaxie Epigress VP508, financé en partie par le Conseil Général de la Région « Rhône-Alpes » (figure 5).



Figure 5 - Poste de chargement des substrats SiC sur un équipement d'épitaxie SiC (Epigress).

Les couches épitaxiées sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à des températures de l'ordre de 1 500 °C et par « cracking » de gaz tels que le propane et le silane sous pression contrôlée d'hydrogène.

Les travaux actuels ont pour objectif l'obtention de couches épitaxiées à faible niveau de dopage résiduel : les premiers résultats se situent dans la gamme de dopages de $5 \cdot 10^{14}$ à 10^{15} cm^{-3} . Les caractérisations électriques, par contact Schottky², de ces couches épitaxiées démontrent l'obtention de caractéristiques I(V) proches des courbes théoriques idéales d'un matériau à faible taux de défauts.

Les études de simulations et de modélisations de ce réacteur sont effectuées au Laboratoire de thermodynamique et de physico-chimie métallurgique de Grenoble (LTPCM-INPG). Ces travaux constituent un premier axe de collaboration sur la plate-forme « épitaxie », dans le cadre du programme « Thématiques prioritaires Région Rhône-Alpes » regroupant plusieurs laboratoires rhône-alpins.

En parallèle à une optimisation globale des procédés, la phase suivante concernera principalement la maîtrise de couples dopages/épaisseurs adaptés aux objectifs des programmes en cours. Selon les applications visées, la gamme d'épaisseur de ces épitaxies pourrait varier entre 0,1 et 150 μm . Pour ces deux cas extrêmes, les vitesses de croissance et les conditions d'épitaxie seront très différentes et fortement liées, par ailleurs, aux paramètres technologiques.

Technologie sur carbure de silicium

L'ensemble des moyens technologiques du CEA-LETI dédiés aux recherches et développements sur le silicium est accessible à la technologie « carbure de silicium ». La différence majeure entre ces deux matériaux voisins se situe au niveau des diamètres des substrats.

L'approche choisie par le CEA-LETI consiste à définir des procédures ou développer des adaptations sur les équipements standards de la microélectronique, permettant ainsi le traitement des substrats SiC 35 mm sur des équipements 100 et même 200 mm (figure 6).



Figure 6 - Vue d'une partie de la zone « traitements thermiques » en salle blanche : manipulation d'un substrat SiC.

Les premiers composants démonstrateurs réalisés par le CEA-LETI ont été les transistors MOSFET³. Ces derniers sont encore à l'étude puisqu'il n'existe toujours pas de procédés permettant d'obtenir une bonne interface SiC/SiO₂.

Parallèlement à ces études, la réalisation de composants MESFET⁴ et Schottky est devenue possible par le développement de procédés technologiques tels que l'implantation ionique, les dépôts de métallisations et de passivations.

Aujourd'hui, le CEA-LETI réalise des diodes Schottky 600 V en collaboration avec STMicroelectronics Tours dans le cadre d'un programme STSI⁵. Ces composants ont démontré leur supériorité sur les diodes bipolaires silicium avec des caractéristiques en commutation sans courant de recouvrement et une stabilité exceptionnelle de leurs performances après 1 000 heures à 250 °C.



Figure 7 - Contrôle dimensionnel des diodes en cours de process technologique.

Ces mêmes caractérisations seront très prochainement réalisées sur de nouvelles diodes Schottky 600 V élaborées sur des substrats 4H-SiC épitaxiés, issus des fours de croissance du CEA-LETI.

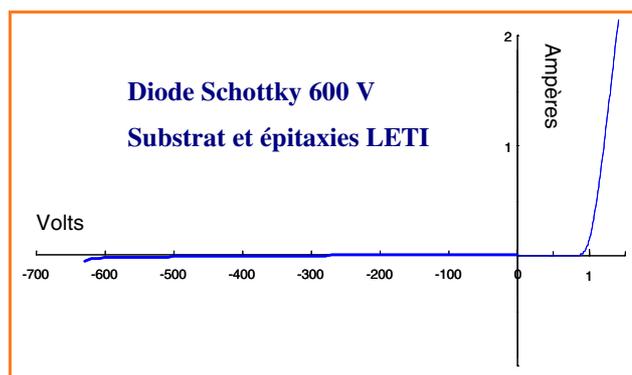


Figure 8 - Caractéristique I(V) directe et inverse d'une diode Schottky SiC 600 V.

Pour les prochaines années, de nombreux travaux sont en perspective pour répondre aux besoins des applications de fortes puissances et à la nécessité de faire émerger une technologie d'interrupteur SiC. Dans cet axe, les transistors MOSFET sont plus que jamais sous les feux de la rampe et vont mobiliser des équipes pluridisciplinaires sur le sujet.

Plate-forme « carbure de silicium »

Dans le cadre du programme fédératif « Alternative SiC », le CEA-LETI met en place, actuellement, une plate-forme « carbure de silicium » qui permettra la réalisation de projets innovants. Ces projets seront soumis à un comité de pilotage et, s'ils sont acceptés, seront réalisés sur les équipements du CEA-LETI.

Notes

- Épitaxie** : étape technologique consistant à déposer des couches SiC monocristallines, contrôlées en épaisseur et dopage, sur un même substrat SiC. L'épitaxie SiC par technique CVD met en œuvre un gaz vecteur (l'hydrogène) et deux gaz précurseurs : le silane (SiH₄) et le

propane. Les molécules de ces deux gaz sont « crackées » à des températures de l'ordre de 1600 °C et contribuent aux apports en espèces chimiques silicium et carbone.

- 2 **Contact Schottky** : contact direct « métal/semi-conducteur » ; lequel possède des propriétés électriques de type « redresseur » (effet diode).
- 3 **Transistor MOSFET** pour metal oxide semiconductor field effect transistor : transistor à effet de champ à grille (commande de grille) de type capacités MOS. Le courant qui passe de la source vers le drain peut être modulé par une tension variable appliquée sur la grille (isolée électriquement) du transistor. Par analogie avec l'eau, c'est le meilleur « robinet » des composants électroniques.
- 4 **MESFET** pour metal effect Schottky field effect transistor : transistor à effet de champ à grille (commande) de type Schottky. Le courant qui passe de la source vers le drain peut être modulé par le couple tension/courant, variables appliquées sur la grille du transistor. C'est aussi un « robinet » électronique ; celui-ci pouvant avoir des « fuites » au niveau même de la commande.

- 5 **STSI** : initiales des programmes de recherche financés par le ministère de l'Industrie.



Thierry Billon

dirige le Laboratoire carbure de silicium SiC du CEA-LETI à Grenoble*.

* CEA-LETI, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex.

Tél. : 04 38 78 36 80. Fax : 04 38 78 94 56.

E-mail : thierry.billon@cea.fr

Pour en savoir plus

- Proceeding(s) des conférences ICSCRM (International conference on silicon carbide and related materials) et ECSCRM (European conference on silicon carbide and related materials).
- Numéro spécial SiC de la SFV.
- *CEA-Technologies*, novembre 2001
- <http://www.cea-technologies.com/ceahtml/composant/58-401.html>
- http://www.minatec.com/minatec2001/act/minatec_lundi02_1BILLON.pdf
- <http://www.ecrin.asso.fr/pages/publica/sommaire/somlet/edp/somlet15.html>
- <http://oberon.imc.kth.se/sic/whysic.htm>
- <http://www.lerc.nasa.gov/WWW/SiC/SiC.html>
- <http://widegap.dj.kit.ac.jp/Research/research.html>
- <http://www.ifm.liu.se/Matephys/AAnew/research/sic-part/BulkGrowth.html>
- <http://www.ecn.purdue.edu/WBG/Index.html>

Microsystèmes et matériaux piézoélectriques

Philippe Gaucher

Summary

MEMS and piezoelectric materials

Smart materials are taking a growing importance in the field of micro-electro-mechanical systems (MEMS). Among them, piezoelectric materials are of primary interest due to the large elastic energy density per unit volume they can generate, and also to their low electrical impedance. The integration of piezoelectric thin films into MEMS is ongoing rapid progresses. The applications are in sensors, acoustic transducers, micromirrors... They will allow the fabrication of low cost devices due to a collective process, and at term to the integration of the signal processing circuits on the same chip.

Mots-clés

microsystèmes, piézoélectriques, intégration, technologie silicium, matériaux fonctionnels.

Key-words

MEMS, piezoelectric, integration, silicium technology, functional materials.

Dans le domaine en forte croissance des MEMS¹ (micro-electro-mechanical system), les matériaux fonctionnels sont appelés à plus ou moins long terme à jouer un rôle important en vue de l'amélioration des performances et de la compétitivité des dispositifs.

Parmi eux, les piézoélectriques présentent un intérêt particulier en raison de la forte densité d'énergie élastique qu'ils peuvent générer dans un volume réduit et de leur faible impédance électrique : cela permet de faire des actionneurs basse tension fortement miniaturisés et des capteurs de microdéformations très sensibles. Les concepts ont été validés sur des démonstrateurs divers utilisables dans de nombreux domaines concernant l'optique, le contrôle de vibrations, l'acoustique haute fréquence...

L'intégration de ces matériaux dans des microsystèmes représente un saut technologique important et l'on voit apparaître (particulièrement au Japon) une nouvelle génération de MEMS où des couches minces de céramiques – voire de monocristaux – sont intégrées à des dispositifs originaux et performants. Outre l'abaissement des coûts de fabrication par l'aspect collectif de la technologie, cela permettra à terme l'intégration du traitement de signal sur la même puce.

Du matériau à la propriété physique

La science des matériaux est une discipline fortement représentée en France, en particulier les domaines de la cristallographie, de la physique du solide et de la chimie structurale. La découverte de la piézoélectricité par Pierre Curie et du premier transducteur sonar par Paul Langevin en sont des exemples célèbres dans le domaine traité ici.

Les premiers cristaux piézoélectriques connus avaient surtout des propriétés intéressantes pour faire des oscillateurs : on connaît bien les quartz pour générer des signaux très stables en fréquence. Cependant, il a fallu découvrir les matériaux ferroélectriques pour avoir de réelles performances mécaniques. En effet, ces matériaux ont une polarisation interne P qui s'exprime en fonction du champ E par :

$$P = P_i(E) + P_s$$

où P_s est une polarisation spontanée qui se forme dans le cristal au-dessous d'une température dite de Curie et $P_i(E) = \chi \cdot E$ est la polarisation induite (χ , susceptibilité diélectrique).

La relation fondamentale de l'électrostriction, reliant la déformation S à la polarisation P , avec Q : constante d'électrostriction, est vraie pour tous les matériaux :

$$S = Q \cdot P^2$$

Elle donne pour ces matériaux ferroélectriques :

$$S = S_0 + 2QP_s \cdot \chi \cdot E + Q \cdot P_i(E)^2$$

Le second terme est précisément l'effet piézoélectrique $S = d \cdot E$, avec d : constante de charge piézoélectrique ; on voit ainsi immédiatement que les matériaux à forte polarisation spontanée ainsi qu'à forte susceptibilité χ auront une grande déformation induite par le champ, et donc une forte énergie élastique disponible par unité de volume $Y \cdot S^2$ si le module élastique Y est élevé.

C'est le cas en particulier des oxydes iono-covalents de la famille de la perovskite ABO_3 ayant la structure présentée dans la *figure 1*, avec des octaèdres BO_6 constituant un réseau cubique contenant des ions A^{2-} .

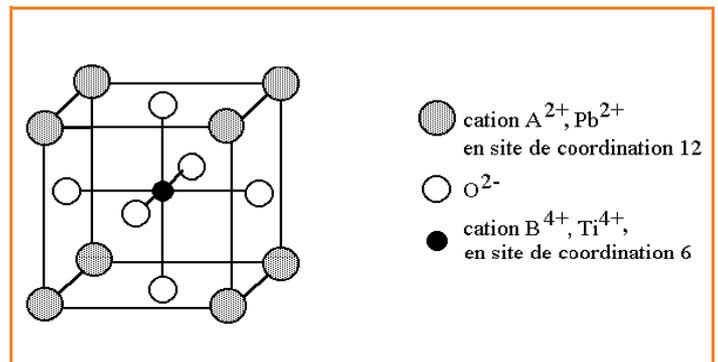


Figure 1 - Structure de la perovskite ABO_3 .

Les polymères partiellement cristallisés peuvent permettre d'obtenir des matériaux plus compliant² mécaniquement adaptés aux grandes déformations ou à l'acoustique sous-marine (hydrophones). Le PVDF (poly fluorure de vinylidène), dont les chaînes peuvent s'orienter lorsqu'on l'étire sous un champ électrique, en est le représentant le plus connu (figure 2).

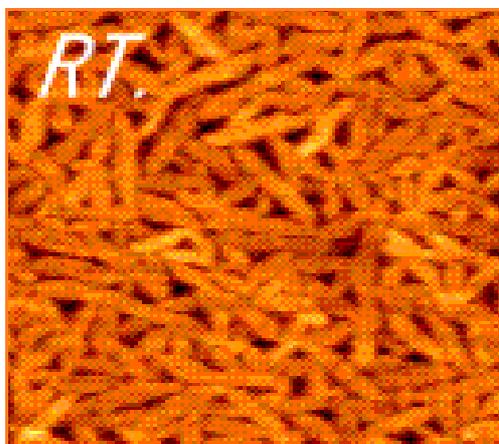


Figure 2 - Orientation des chaînes du poly fluorure de vinylidène étiré sous un champ électrique.

Entre ces deux extrêmes, le module élastique varie de 10^7 à 10^{11} N/m². Les matériaux composites polymère-céramique permettent d'obtenir des valeurs intermédiaires avec éventuellement une anisotropie contrôlée.

De la propriété physique à l'application

Parallèlement, la compétition industrielle a généré des besoins de plus en plus variés comme le montre le *tableau I* (non exhaustif).

Ces dispositifs ont pour la plupart été réalisés avec des matériaux piézoélectriques usinés et assemblés individuellement. Les coûts élevés de production et le besoin de miniaturisation vont dans le sens des procédés collectifs et de l'intégration des matériaux sous forme de couches minces.

Les microtechnologies du silicium sont actuellement en plein essor. Différents types d'actionneurs possibles sont comparés dans le *tableau II*.

C'est ainsi que les actionneurs piézoélectriques sont préférés pour les applications haute fréquence ou à faible temps de réponse, puisque leur bande passante est

seulement limitée par la vitesse du son dans les solides. On leur préférera au contraire des actionneurs électrostatiques si l'on veut faire du « quasi statique », ou des actionneurs magnétiques si l'on dispose d'une source de courant ou de champ magnétique suffisante.

Dans tous les cas, l'intégration à terme du traitement de signal sur la même puce permettra de simplifier la connectique vers le monde macroscopique : la faisabilité de la technologie CMOS⁴ combinée avec la technologie piézoélectrique a été démontrée dans le cas des FRAM⁵ (mémoires non volatiles), puis des MEMS (figure 3).

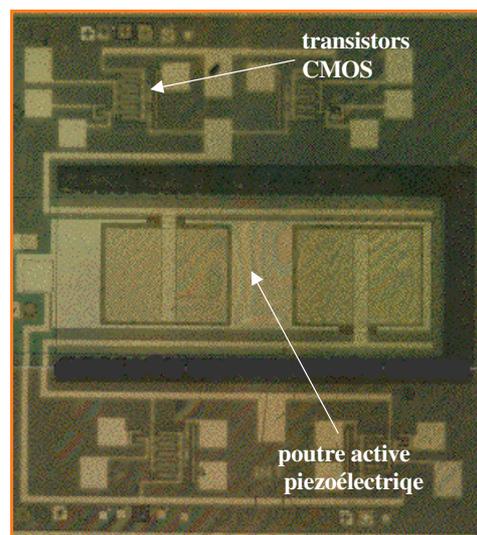


Figure 3 - Combinaison des technologies CMOS et piézoélectriques dans les MEMS (microelectro mechanical systems). Photo LCR Thales.

De l'application à la conception optimisée

Une fois le démonstrateur générique réalisé et testé, il reste un gros travail d'optimisation de la conception pour répondre à des spécifications nombreuses et complexes. Bien que les logiciels de CAO (conception assistée par ordinateur) ne prennent encore que peu en compte les matériaux « exotiques », il y a une forte tendance à développer des logiciels qui modélisent ce que l'on appelle les « phénomènes couplés ». Un exemple simple est celui de la membrane qui se déforme sous l'effet d'une force,

Tableau I - De la propriété physique à l'application.

Application	Principe physique	Segment de marché	Zone géographique principale
buses d'impression jet d'encre	micropompe	péri-informatique	Extrême-Orient
capteurs inertiels (accélération, rotation)	détection des forces d'inertie (masse, Coriolis)	défense, espace, avionique	États-Unis, Europe
contrôle de vibrations	capteurs bimorphes	défense, espace, avionique	États-Unis
miroirs tiltés ³	actuateur bimorphe	scanners optiques, projection d'images	Extrême-Orient
optique adaptative	membrane déformable	astronomie, défense	États-Unis, Europe
capteur de viscosité d'huile	résonateur chargé	automobile	Europe
transducteurs acoustiques	membrane résonante	médical	États-Unis, Europe

Tableau II - Les différents types d'actionneurs. S : déformation ; V : tension électrique ; e : épaisseur ; T : température ; eps, d, M, μ : constantes diélectrique, piézoélectrique, électrostrictive et magnétique.

	Énergie	Force	Déplacement	Avantages Inconvénients
Electrostatique (force normale)	$\frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot \frac{S}{e} \cdot V^2$	$\frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot \frac{S \cdot V^2}{e^2}$	$\sqrt{\frac{\epsilon_0 S}{2 k e}} \cdot V$	Faible consommation Haute tension
Électrostatique (force tangentielle)	"	$\frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot \frac{L \cdot V^2}{e}$	$k \cdot V^2$	Grands déplacements Réponse lente
Bimorphe piézoélectrique	$\frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot k_{31}^2 \frac{S}{e} \cdot V^2$	$d_{31} \cdot Y \cdot \frac{V}{e}$	$\frac{L^2}{e^2} \cdot d_{31} \cdot V$	Faible impédance Technologie complexe
Bimorphe électrostrictif	"	$M_{31} \cdot Y \cdot \frac{V^2}{e^2}$	$\frac{L^2}{e^3} \cdot M_{31} \cdot V^2$	Process basse température Non linéaire
Magnétique (force normale)	$\frac{1}{2} \mu_0 \cdot \left(\frac{N \cdot i}{2}\right)^2 \cdot S \cdot e$	$\frac{1}{2} \mu_0 \frac{S}{e^2} (N \cdot i)^2$	∞	Commande sans fils Consommation
Bimorphe magnétostrictif	$\frac{1}{2} \mu_0 \mu \cdot k_{31}^2 \cdot H^2$	$d_{31} \cdot Y \cdot H$	$\frac{L^2}{e} \cdot d_{31} \cdot H$	Forte énergie Basse fréquence
Bimorphe thermique	$\frac{1}{4} Y \cdot (\alpha \cdot \Delta T)^2$	$\frac{Y \cdot t}{12(1 - \nu^2)} \cdot S$	$\alpha \cdot \Delta T$	Grande déformation Réponse lente Consommation élevée



Figure 4 - Cheminement de la conception optimisée d'un matériau.

elle-même générée par une charge... qui dépend de la déformation. Les méthodes d'éléments finis se substituent aux équations aux dérivées partielles grâce à la puissance croissante des ordinateurs, et permettent de traiter toutes les géométries possibles.

L'étape suivante sera un retour vers le matériau pour définir la formulation qui convient le mieux au design trouvé. La notion de « material tailoring » commence à peine à apparaître dans les centres de recherche mais semble avoir un avenir très prometteur. Avec la complexité croissante des matériaux, donnant lieu à un grand nombre de possibilités, les méthodes de conception « top to down »⁶ remplaceront les simulations du type « bottom-up »⁶ où l'on part d'un design quasiment intuitif. Le cheminement devrait être celui décrit sur la figure 4.

Conclusion : la compétitivité par la rupture technologique

La validation d'une filière technologique nouvelle peut donc donner lieu à de nombreuses innovations : c'est ainsi que des centaines de brevets existent sur les moteurs à ondes acoustiques ou sur les transformateurs piézoélectriques. Les applications sont encore souvent dans des « niches » (appareils photo haut de gamme, allumage de tubes plasma) mais les entreprises qui investissent dans ces technologies « à risque » ont souvent l'occasion par la suite de prendre des parts de marché importantes dans un domaine où elles étaient peu présentes : souvenons nous des premières montres à quartz de Seiko qui ont fini par anéantir l'industrie horlogère traditionnelle.

Notes

- 1 MEMS : terme générique aux États-Unis pour micro-electro-mechanical system, ou microsystème en Français.
- 2 matériau compliant : contraire de matériau rigide (dur).
- 3 miroir tilté : système industrialisé, entre autres, par Texas Instruments pour la déflexion de rayons lumineux (application à la projection d'images, aux lasers...).
- 4 technologie CMOS : complementary metal oxide semiconductor. Technologie transistor en silicium pour circuits numériques.
- 5 FRAM : ferroelectric random access memory. Mémoire non volatile basée sur un matériau à mémoire de polarisation.
- 6 conception « top to down » : méthode de conception de circuits électroniques basée sur une description d'abord générale du système global, suivie par une description de plus en plus détaillée des sous-systèmes (au contraire de « bottom-up »).



Philippe Gaucher

est ingénieur au Laboratoire central de recherches du groupe Thales*.

* Domaine de Corbeville, 91404 Orsay Cedex.
Tél. : 01 69 33 91 32. Fax : 01 69 33 03 09.
E-mail : philippe.gaucher@thalesgroup.com

Pour en savoir plus

- Ferroelectric Thin Films in Micro-Electromechanical Systems Applications, Polla D.L., Francis L.F., *MRS Bull.*, juillet **1996**, p. 59.
- Thin films for microsensors and Actuators: where do we stand?, Muralt P., *IEEE Trans. Ultrason. and Frequ. Control*, juillet **2000**, 47(4), p. 903.
- Organically modified sol-gel precursors for ferroelectric deposition by spin coating, Gaucher P., Hector J., Kurfiss J.C., in *NATO Advanced research workshop, Villa del Mare (Italie)*, in *Science and Technology of Electroceramic thin Films*, éd. Kluwer Acad. Pub. (1995), p. 147.

Condensateurs céramiques multicouches

Jean-Claude Nièpce

Summary

Multilayer ceramic capacitors

The multilayer ceramic capacitors (MLCC's) are passive components which are largely used in modern electronics, for examples in computers or cellular phones. The paper briefly presents the MLCC's, how they are done and what are the constitutive materials. Then, the paper explains how the MLCC's succeeded in being in the general evolution of the electronics: continuous price decrease and miniaturization while being more and more performant. Finally, it is shown how the use of ceramic dielectrics with grains of a few hundreds of nanometers gave an elegant solution to this complex problem.

Mots-clés

Condensateurs céramiques multicouches, diélectrique, électronique, miniaturisation, nanomatériaux.

Key-words

Multilayer ceramic capacitors, dielectrics, electronics, miniaturization, nanomaterials.

Les condensateurs céramiques multicouches (CCM) sont les condensateurs les plus utilisés dans tous les circuits électroniques (télévision, radio, téléphonie, automobile, avionique, spatial...). Leurs avantages essentiels sont :

- leur faible coût,
- leur très faible encombrement,
- leur assez bonne inertie chimique due au fait qu'ils sont constitués de céramiques à base d'oxydes chimiquement très stables,
- leur bonne stabilité dans le temps due à la stabilité des oxydes.

Le présent article se propose de donner une vue d'ensemble sur la constitution et l'élaboration des CCM ainsi que sur les moyens qui ont été et sont utilisés afin que ceux-ci puissent contribuer à l'évolution générale de l'électronique : diminutions des coûts et des encombrements associées à un accroissement des performances.

Le chimiste intervient à plusieurs niveaux au cours de leur réalisation : l'élaboration des poudres précurseurs des électrodes et de la céramique, les divers « dopages » que doit subir le matériau céramique, et enfin la chimie des « barbotines » qui permettent de mettre en œuvre les

poudres pour la mise en forme du composant. Chaque fois que cela sera possible, les sollicitations du chimiste seront soulignées.

Qu'est-ce qu'un condensateur céramique multicouche ?

Dans le domaine des composants pour l'électronique ou l'électrotechnique, on appelle **condensateur** l'ensemble constitué par deux conducteurs dont les surfaces en regard, généralement rapprochées, sont séparées par un isolant. Par exemple, deux plaques métalliques parallèles séparées par une certaine épaisseur d'air ou bien deux feuilles d'aluminium collées sur les deux faces d'une feuille de papier paraffiné constituent des condensateurs. Les deux conducteurs sont les **armatures** du condensateur et l'isolant en est le **diélectrique**.

La « capacité C du condensateur » est proportionnelle à la surface efficace des armatures S, inversement proportionnelle à l'épaisseur e de diélectrique et proportionnelle à une grandeur caractéristique du matériau diélectrique, sa permittivité ϵ (figure 1a). La permittivité ϵ est souvent remplacée par

Qu'est-ce que la chimie des barbotines ?

Une barbotine, en technologie céramique, c'est une suspension, dans un milieu liquide, de la poudre qui sera le constituant de la céramique (cela ressemble à de la peinture ou à de la pâte à crêpes, plus ou moins liquide). Ce sont de telles barbotines qui sont injectées dans des moules pour réaliser, par exemple, les lavabos. Dans le cas des condensateurs céramiques multicouches, la barbotine est coulée en couches très minces (pratiquement comme des crêpes bretonnes) (voir figure 2).

Pour réaliser une bonne barbotine, c'est-à-dire pour réaliser une bonne suspension de la poudre, il faut la disperser dans un liquide dans lequel elle n'est pas soluble mais qui cependant est appelé improprement le solvant. Il faut ajouter, en outre, divers adjuvants organiques :

- un dispersant qui est constitué de molécules organiques ayant la forme de poils et qui s'accrochent à la surface du grain de poudre et l'empêchent ainsi de venir s'agglomérer à d'autres grains,
- un liant qui est aussi constitué de molécules organiques qui vont associer entre-eux ces grains poilus pour un ensemble qui aura une certaine tenue mécanique lorsque le solvant aura été éliminé. Dans le cas des condensateurs, on récupère, à ce stade, un film qui a une tenue mécanique un peu semblable à celle d'un film plastique,
- un fluidifiant qui va permettre de conférer à la barbotine une viscosité adaptée au procédé de mise en forme (un peu comme pour une peinture suivant qu'on la dépose au rouleau, au pinceau ou au pistolet).

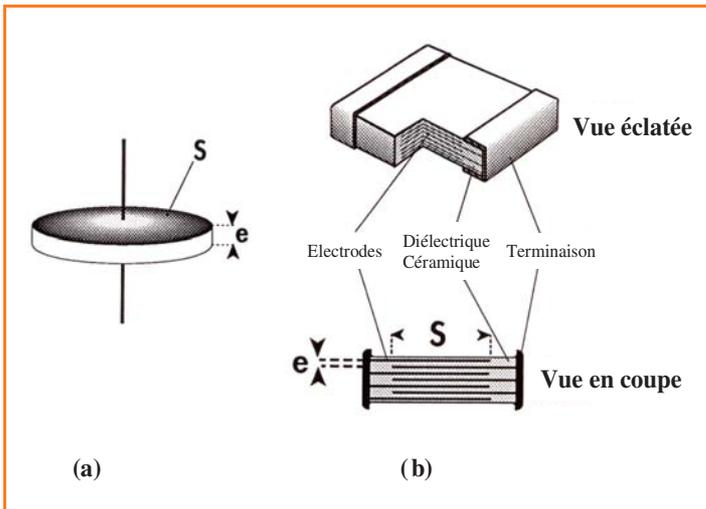


Figure 1 - Condensateurs céramiques. a) disque ; b) multicouche.

le produit $\epsilon_0 \cdot \epsilon_r$ dans lequel ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r une grandeur sans dimension, caractéristique du diélectrique et appelée permittivité relative ou, tout simplement, constante diélectrique du matériau.

$$C = \epsilon S/e \quad (1)$$

Si le diélectrique est un matériau céramique, on parle alors de **condensateur céramique**. Ces matériaux permettent en général d'obtenir des valeurs élevées de ϵ . Pour accroître les capacités sans accroître exagérément les surfaces, on a été amené à réduire les épaisseurs de diélectrique et à passer d'une technologie « disque » à une technologie « multicouche ». On réalise ainsi des **condensateurs**

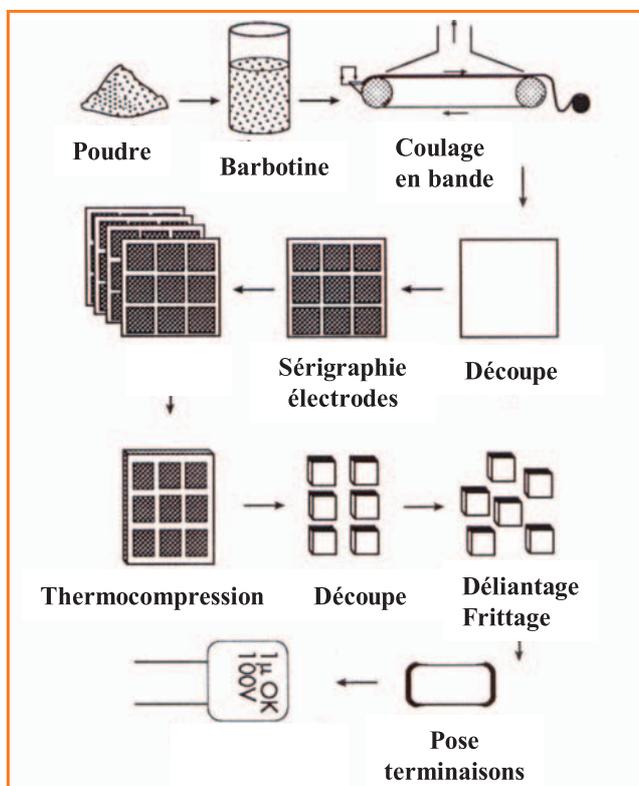


Figure 2 - Représentation schématique du procédé d'élaboration des CCM utilisant la technologie du coulage en bande.

céramiques multicouches (ou CCM) ; un tel condensateur constitué de n couches d'épaisseur e est équivalent à n condensateurs identiques d'épaisseur e montés en parallèle (figure 1b).

$$C = n \epsilon S/e \quad (2)$$

Le diélectrique doit assurer en réalité au moins deux fonctions : « stocker » des charges électriques, cette aptitude est caractérisée par sa permittivité ϵ , mais aussi être un bon isolant électrique, afin que les charges ne « passent pas d'une électrode à l'autre », cette aptitude est caractérisée par sa résistivité ρ .

Réalisation des CCM

La technologie de réalisation des CCM utilisant le coulage en bande est représentée schématiquement dans la figure 2. Il convient de souligner que les technologies retenues passent toutes par le cofrittage du diélectrique et du métal des électrodes internes. Ce cofrittage impose des contraintes communes au diélectrique et au métal sur lesquelles nous reviendrons.

Choix des matériaux pour réaliser les CCM

Les matériaux diélectriques

Deux grandes classes de diélectriques sont utilisées :

- les diélectriques de type I

Ces matériaux sont caractérisés par des valeurs relativement modestes de leur constante diélectrique qui sont comprises entre quelques unités et quelques centaines et qui sont très stables en température et en fonction du champ appliqué ; les coefficients de variation de ϵ_r avec la température sont donc faibles mais définis (quelques ppm/°C). Des oxydes para-électriques comme MgO , TiO_2 ou $MgTiO_3$ sont utilisés dans les diélectriques de type I.

- les diélectriques de type II

Ces matériaux sont essentiellement à base de titanate de baryum, $BaTiO_3$, et conduisent aux CCM les plus utilisés. Le titanate de baryum est utilisé dans les céramique diélectriques car il est ferroélectrique, ce qui lui confère une constante diélectrique très élevée mais présente des variations importantes avec la température (figure 3). Toutefois, le titanate de baryum ne peut pas être utilisé pur dans les céramiques diélectriques ; on se doit de respecter des normes pour obtenir des diélectriques dont les variations

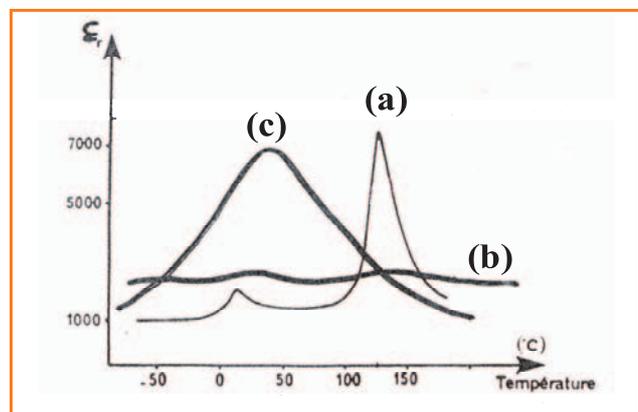


Figure 3 - Courbes $\epsilon_r = f(T)$ pour une céramique de $BaTiO_3$ pur (a) et pour des céramiques types X7R (b) et Z5U (c).

de ϵ_r en fonction du champ appliqué et dans un intervalle de température imposé sont définies. Les normes X7R et Z5U conduisent aux CCM les plus répandus. Leurs courbes $\epsilon_r = f(T)$ typiques sont données dans la figure 3.

Comment ces diélectriques X7R et Z5U sont-ils réalisés ? Ils sont en général élaborés à partir de BaTiO_3 en effectuant des substitutions partielles de Ba et de Ti par des ions isovalents tels que Sr ou Ca en site Ba et Zr en site Ti de manière à réaliser des solutions solides. Les diélectriques Z5U sont en général constitués de grains d'une même solution solide, phase unique, de formule générale du type $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ mais tels que d'un grain à l'autre x et y sont des variables. Les diélectriques X7R sont plus complexes et constitués de plusieurs phases du type ci-dessus et de composition variable. L'élaboration de ces diélectriques est obtenue par traitement thermique de mélanges, à l'état solide, des divers oxydes mixtes dans les bonnes proportions ; les procédés de la « chimie douce », utilisés par ailleurs, conduiraient ici à des compositions trop homogènes pour respecter les normes.

Les matériaux métalliques des électrodes internes

Comme la technologie retenue passait par un cofrittage à l'air, il a fallu impérativement utiliser des métaux nobles à température de fusion supérieure à la température de cofrittage. Les alliages argent-palladium (Ag-Pd) ont permis un compromis performances/prix acceptable. Le diagramme de phase Ag-Pd donne en particulier la température de fusion de l'alliage en fonction de sa composition (figure 4) ; bien évidemment, plus la température de frittage est élevée, plus le taux de palladium doit être élevé et donc, plus le prix de revient du CCM l'est aussi.

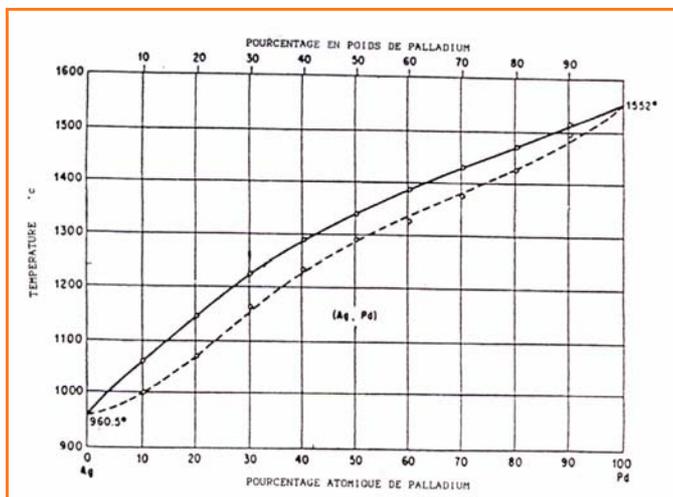


Figure 4 - Diagramme de phase argent-palladium.

Comptes tenus du prix élevé et instable du palladium et des quasi monopoles relatifs aux ressources naturelles en palladium, un effort important a été consacré, depuis plus de dix ans, au remplacement des métaux nobles par des métaux moins nobles tels que le nickel ou le cuivre. Nous donnerons plus loin quelques informations sur les problèmes qui ont alors sollicité les chimistes. Aujourd'hui plus du quart des CCM sont constitués d'électrodes internes en Ni ou en Cu.

Les tendances générales de l'évolution des CCM

L'évolution des ordinateurs peut constituer une bonne illustration de la tendance générale de l'évolution en électronique : diminution régulière des prix et miniaturisation spectaculaire, tout en maintenant un accroissement des performances et de la fiabilité.

Parmi les composants des circuits électroniques, les CCM contribuent particulièrement à cette tendance générale. L'objectif de ce paragraphe est de montrer comment il a été possible de répondre aux exigences de cette évolution.

Réduction des prix

Dans le prix de revient d'un CCM, les métaux précieux interviennent pour 30 à 80 % en fonction de la température de frittage, du format du condensateur et du nombre d'électrodes internes. C'est donc tout naturellement sur le poste « métaux précieux » que les efforts ont été portés. Diverses approches du problème ont été explorées :

Réduire les quantités de métaux précieux utilisées

Pour cela on a pu :

- réduire les épaisseurs des électrodes internes. Celles-ci font déjà environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur ; on ne peut les réduire d'avantage sans risque de rupture de continuité de la couche de métal.

- abaisser les taux de palladium dans les alliages Ag-Pd en abaissant les températures de frittage. Pour cela on a introduit des « fondants » au risque de modifier les comportements des compositions diélectriques. Une autre voie consiste à diminuer significativement les diamètres des grains des poudres précurseurs ; l'utilisation de poudres avec des diamètres de grains d'une centaine de nanomètres permet d'abaisser de 100 à 200 °C la température de frittage par rapport à des poudres à grains micrométriques et donc, d'abaisser de 30 à 40 % le taux de palladium (figure 4).

- réduire les nombres d'électrodes internes. C'est la voie la plus fructueuse tout en conservant des alliages Ag-Pd, donc en ne modifiant que faiblement la technologie. Pour cela, d'après la formule (2), on constate que pour réduire n, à surface S constante, il faut accroître le quotient ϵ_r/e . Il faut donc réaliser des diélectriques ayant des permittivités relatives plus élevées et réduire les épaisseurs des couches actives de diélectrique. Nous retrouverons cette double contrainte également imposée par la miniaturisation et lui consacrerons un paragraphe.

Remplacer les métaux précieux par des métaux moins onéreux

Pour cela on a pu :

- supprimer le cofrittage métal/céramique. La technologie dite « des électrodes injectées » a été mise au point. On réalise tout d'abord des CCM frittés dans lesquels l'emplacement des électrodes internes a été ménagé. Puis on injecte dans les espaces vides un alliage à bas point de fusion. Cette technologie n'a pas connu, à notre connaissance, de développement industriel significatif.

- maintenir le cofrittage mais en empêchant l'oxydation du métal. En effet, au cours du co-frittage effectué sous air, les deux métaux retenus, Ni ou Cu, s'oxydent et ne remplissent alors plus leur rôle de conducteur. Il faut donc que l'atmosphère des fours soit rendue suffisamment

pauvre en oxygène. Dans de telles conditions, le diélectrique, qui est un oxyde contenant des éléments de transition, perd de l'oxygène avec création de lacunes d'oxygène et apparition d'une semi-conductivité de type n ; il perd ainsi ses qualités d'isolant. Il faut donc repenser la composition du diélectrique pour qu'il conserve des propriétés respectant les normes tout en acceptant un frittage en atmosphère « réductrice ». Les chimistes ont ainsi dû étudier des « dopages » de manière, d'une part, à piéger les électrons qui pouvaient se former et, d'autre part, à interdire la formation de lacunes. Comme cela a été déjà dit, aujourd'hui plus du quart des CCM sont à électrodes internes en métaux non nobles et élaborés par ce procédé.

Les réductions de prix réalisées

Pour donner un ordre de grandeur, on peut dire qu'en une quinzaine d'années (entre 1987 et 2001) les prix moyens des CCM ont été divisés par dix. Cela a été indéniablement obtenu grâce à des efforts de productivité, mais aussi grâce à tous ces efforts technologiques dont certains ont fortement sollicité les scientifiques ; c'est le cas des CCM à électrodes internes en nickel ou en cuivre et également des diélectriques à grains très fins.

Miniaturisation des CCM

Deux contraintes complémentaires sont imposées aux fabricants de CCM : réduire les volumes des composants pour réduire les masses et réduire les surfaces de report pour réduire les dimensions des circuits et cela tout en préservant, bien évidemment, la valeur de la capacité. Ces deux contraintes ont, en particulier, été fortement dictées par le développement récent du téléphone cellulaire.

- La réduction des volumes V impose l'accroissement des capacités volumiques C/V ; comme $V = nSe$, on constate, d'après la *formule (2)*, que l'accroissement de C/V passe par l'accroissement de ϵ/ϵ^2 .

- La réduction des surfaces S de report impose, d'après la *formule (2)* et parce que l'on souhaite également diminuer n (voir paragraphe « Les réductions de prix »), de chercher à augmenter le quotient ϵ/e .

On constate donc que pour satisfaire les exigences de la miniaturisation il faut, à la fois, chercher à réaliser des diélectriques ayant des permittivités relatives plus élevées et chercher à réduire les épaisseurs des couches actives de diélectrique ; on retrouve ainsi les mêmes moyens que pour chercher à réduire les nombres d'électrodes internes.

Les succès en terme de miniaturisation en électronique ont été spectaculaires et sont connus de tous. Même si tout le mérite ne peut évidemment en être attribué aux CCM, ceux-ci y ont contribué puisque, par exemple, les capacités volumiques auront été multipliées par mille en 30 ans.

Comment l'utilisation de poudres à grains nanométriques peut être une solution aux exigences de cette tendance générale ?

L'augmentation de la permittivité ϵ est un problème de matériau alors que la réduction de l'épaisseur e est, quant à elle, un problème de technologie. Toutefois, l'utilisation de poudres à grains nanométriques a permis de satisfaire simultanément aux exigences de cette double contrainte.

Réduction des épaisseurs e des couches diélectriques ϵ_r

En passant de la technologie disque à la technologie multicouche, mais en utilisant des poudres précurseurs traditionnelles, l'épaisseur minimale des couches diélectriques que l'on savait réaliser était passée de quelques dixièmes de millimètres à quelques dizaines de μm . Les capacités volumiques avaient ainsi pu être multipliées par plus de cent.

Pour diminuer plus encore les épaisseurs, les chimistes ont dû mettre au point de nouveaux procédés d'élaboration des poudres. En effet, pour obtenir des couches diélectriques de moins en moins épaisses, il a fallu utiliser des poudres de plus en plus fines ; pour réaliser des condensateurs disques, des grains de quelques μm à plusieurs dizaines de μm étaient tout à fait acceptables alors que pour la génération de multicouches actuels, des grains de 100 à 500 nm sont une nécessité. Pour cela, il a fallu repenser les modes de préparation des poudres ; alors que toutes les poudres étaient élaborées par des processus « voie sèche » c'est-à-dire par des réactions à haute température entre des oxydes précurseurs solides, on a dû de plus en plus s'orienter vers des préparations en milieu humide, plus à même de permettre un bon contrôle des distributions granulométriques. En effet, les méthodes de synthèse en milieu liquide s'apparentent aux synthèses organiques et permettent d'opérer à basses températures. Ces procédés ont été qualifiés de « chimie douce ». La détermination des mécanismes réactionnels a permis le contrôle des processus de germination et de croissance qui est indispensable pour une maîtrise des distributions granulométriques [1]. Le milieu liquide est soit aqueux soit organique et, de plus en plus, les conditions de synthèse sont « hydrothermales » ou « supercritiques ».

Au cours des vingt dernières années, les épaisseurs des couches diélectriques sont passées de quelques dizaines de μm à quelques μm ; soit un nouveau gain d'un facteur 100 sur les capacités volumiques.

Accroissement de la constante diélectrique

En ce qui concerne la constante diélectrique, la compréhension de la situation est moins simple et pas encore totalement éclaircie et cela bien que la dépendance de la constante diélectrique de BaTiO_3 avec la dimension des grains de ce matériau ait été mise en évidence depuis longtemps [2]. Lorsque les dimensions des grains diminuent, la courbe $\epsilon_r = f(T)$ caractéristique de BaTiO_3 tend à s'aplatir de plus en plus ; la constante diélectrique au voisinage de la température ambiante augmente alors qu'elle diminue au cours de la transition de phase ferroélectrique/paraélectrique au voisinage de 120 °C. Toutefois cette évolution n'est pas monotone comme cela peut être constaté sur la *figure 5* [3] ; un maximum de la constante diélectrique à la température ambiante est obtenu pour des dimensions de grains de l'ordre de 0,7 à 0,8 μm et la valeur de ϵ_r y est environ cinq fois supérieure à sa valeur pour des grains largement micrométriques. C'est cette dimension de grains qui est actuellement recherchée dans les céramiques diélectriques à base de BaTiO_3 .

Amélioration des performances

Des raisons supplémentaires contribuent certainement à l'intérêt des céramiques diélectriques à grains fins. En réduisant les épaisseurs des couches diélectriques dans les condensateurs céramiques, il faut se préoccuper du comportement de cette couche dans ses conditions

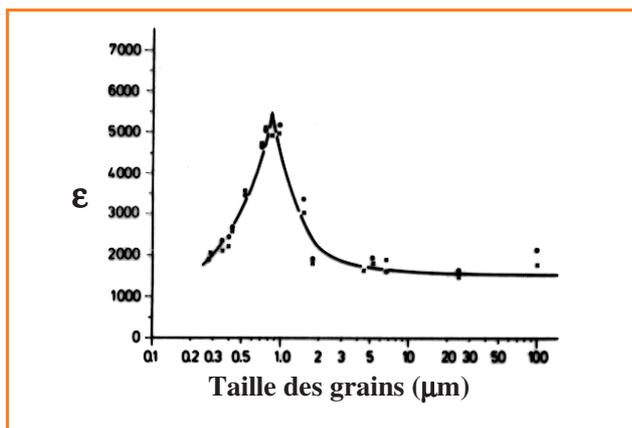


Figure 5 - Constante diélectrique relative ϵ_r à 25 °C de BaTiO_3 , à l'état de céramiques polycristallines en fonction du diamètre moyen des grains dans la céramique [3].

d'utilisation. En fait, plusieurs comportements sont à prendre en considération ; nous en citerons trois :

- la stabilité des valeurs de ϵ en fonction des valeurs de la tension de travail du condensateur. En effet, rien ne sert d'avoir réussi à élaborer un matériau présentant une valeur importante de ϵ à tension appliquée nulle et que cette valeur se dégrade très vite lorsque la tension de travail augmente.
- la « tension de claquage » ou plus correctement le champ électrique maximal supportable par le diélectrique. A tension d'utilisation constante, la réduction des épaisseurs des couches de diélectrique entraîne un accroissement du champ supporté par le diélectrique.
- le vieillissement du diélectrique. Un diélectrique vieillit ; ce vieillissement se manifeste, en particulier, dans le fait que la résistivité du matériau, soumis à ses conditions d'utilisation, décroît dans le temps. Plus les dimensions des grains sont faibles et mieux le matériau résiste à la dégradation [4].

Des études sont actuellement en cours dans ces trois domaines ; des grains plus fins dans des céramiques diélectriques bien densifiées avec des compositions chimiques plus simples semblent être une direction prometteuse pour ces études.

Éléments de compréhension de la relation dimension des grains-propriétés diélectriques

Comment rendre compte de la courbe de la *figure 5* ? Pour proposer une interprétation à cette courbe, il faut savoir ce qui contribue à la constante diélectrique et pouvoir en expliquer la variation avec les dimensions des grains. A priori deux caractères du titanate de baryum, contribuant l'un et l'autre à la constante diélectrique, sont très influencés par les dimensions des grains ; ce sont :

- la structure cristalline,
- la microstructure en domaines ferroélectriques.

Il a été montré que la microstructure en domaines ferroélectriques dans des céramiques de BaTiO_3 est étroitement liée aux dimensions des grains (*figure 6*) [5]. En rapprochant les informations contenues dans les *figures 5* et *6*, on peut observer que le maximum de constante diélectrique coïncide avec le passage d'une microstructure associant des domaines à 180° et des domaines à 90°, pour des dimensions des grains supérieures à 0,8 μm , à une

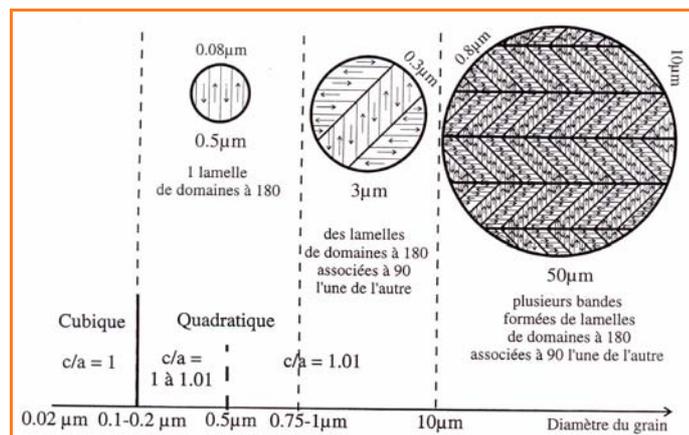


Figure 6 - Représentation schématique de la microstructure en domaines ferroélectriques de BaTiO_3 , à l'état de céramiques polycristallines en fonction du diamètre moyen des grains dans la céramique [5].

microstructure constituée uniquement de domaines à 180°, pour des dimensions des grains inférieures à cette valeur.

Références

- [1] Nièpce J.-C., *Sci. Géol. Bull.*, **1993**, 46, p. 13.
- [2] Kinoshita K., Yamaji A., *J. Appl. Phys.*, **1976**, 47, p. 371.
- [3] Arlt G., Hennings D., De With G., *J. Appl. Phys.*, **1985**, 58, p. 1619.
- [4] Waser R., Baiatu T., Hardtl K.H., *Mater. Sci. and Engineering*, **1989**, A109, p. 171.
- [5] Valot-Odot C., thèse Dijon, **1996**.

Jean-Claude Nièpce

est professeur à l'université de Bourgogne*.



* Équipe de recherche « Matériaux à grains fins », Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides (LRRS), UMR 5613 CNRS-Université de Bourgogne, BP 47870, 21078 Dijon Cedex.
Tél. : 03 80 39 61 65. Fax : 03 80 39 61 67.
E-mail : jcniepce@u-bourgogne.fr

Pour en savoir plus

- Jolivet J.-P., *De la Solution à l'Oxyde*, collection Savoirs Actuels, CNRS Éditions-EDP Sciences, Paris, **1994**.
- Buchanan R.C., *Ceramic Materials for Electronics. Processing, Properties and Applications*, Marcel Dekker éditeur, New York et Bâle, **1986**.
- Levinson L.M., *Ceramic Materials for Electronics. Properties, Devices and Applications*, Marcel Dekker éditeur, New York et Bâle, **1988**.
- Nièpce J.-C., Haussonne J.-M., *BaTiO3 : matériau de base pour le diélectrique des condensateurs céramiques*, volumes I (186 p.) et II (342 p.), Éditions SEPTIMA, Paris, **1994**.
- Abelard P., *Céramiques pour l'Électronique*, dans Boch P., *Propriétés et Applications des Céramiques*, chapitre 4 (p. 141-243), Hermès Science, Paris, **2001**.

Les matériaux sol-gels pour l'électronique

Pierre Roy

Summary

Sol-gel materials in electronic

Sol-gel techniques are known since a long time and their specific advantages are coming from the possibility to formulate in liquid solution. In addition to oxide material, they give direct access to the class of hybrid materials using well-known deposition techniques in electronic industry like spin coating or dip coating to prepare materials in thin film form.

These techniques are particularly adapted for the preparation of perovskite material, like PZT and other dielectric material particularly useful in microelectronic application like capacitor integration, non-volatile memory or low dielectric constant material. Relatively thick film, UV sensitive film and mesoporous films can be prepared by these techniques. Moreover sol-gel formulation prepared from hybrid precursors gives access to material with superior properties compared to those prepared by simple blending techniques.

Mots-clés

Sol-gel, électronique, matériaux hybride, pérovskite, diélectrique.

Key-words

Sol-gel, electronic, hybrid material, perovskite, dielectric.

La fabrication de matériaux céramiques (oxyde) à partir de poudres traitées à très haute température est pratiquée depuis des millénaires. Au XVII^e-XVIII^e siècle des travaux furent menés sur les gels de silice. Mais ce n'est qu'au XIX^e siècle (Ebelmen, 1848) que fut publiée pour la première fois une synthèse d'oxyde de silicium dans des conditions douces et le terme sol-gel ne fut utilisé qu'en 1864 par Graham.

L'industrie n'a commencé à s'y intéresser, avec les premiers dépôts de brevets, que dans la première partie du siècle dernier et les premiers développements suivirent : premier aérogel (Kistler, 1931) ; antireflet (Schott Glasswerke, 1939) ; minéraux multi-composant (1956) ; ferroélectrique (Mazdiyasi, 1970)...

Depuis, les applications ont atteint la plupart des secteurs industriels : électronique (diélectrique, isolant, conducteur, ferroélectrique...), optique (laser, ophtalmique...), énergie (nucléaire, piles), plastique (hybride, antirayure...), céramique, verre, composite, abrasif, membranes, métaux, biotechnologie...

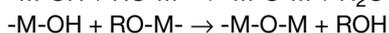
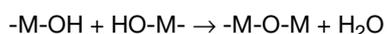
Les techniques « sol-gel »

Le principe de base des procédés sol-gel est simple. Il consiste à former un réseau d'oxyde par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Cette réaction de polymérisation se fait en deux étapes :

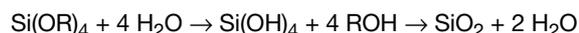
- Une étape d'initiation, en fait une hydrolyse, qui conduit à la formation de la fonction réactive MOH.



- Une étape de propagation, ou condensation, qui donne les ponts oxygène entre deux noyaux métalliques.



Dans le cas du silicium, le bilan de cette réaction menée à son terme se résume alors :



L'ensemble de ces réactions peut s'effectuer en solution dès la température ambiante. Elles conduisent dans un premier temps à la formation d'espèces plus ou moins condensées (oligomère, polymère, cluster, nanoparticule) qui forment des « solutions » stables appelées « sol ». Selon les conditions de traitement ultérieur (chauffage, concentration...) ces sols peuvent former des « gels », c'est-à-dire un réseau tridimensionnel solide piégeant un liquide (cf. figure 1).

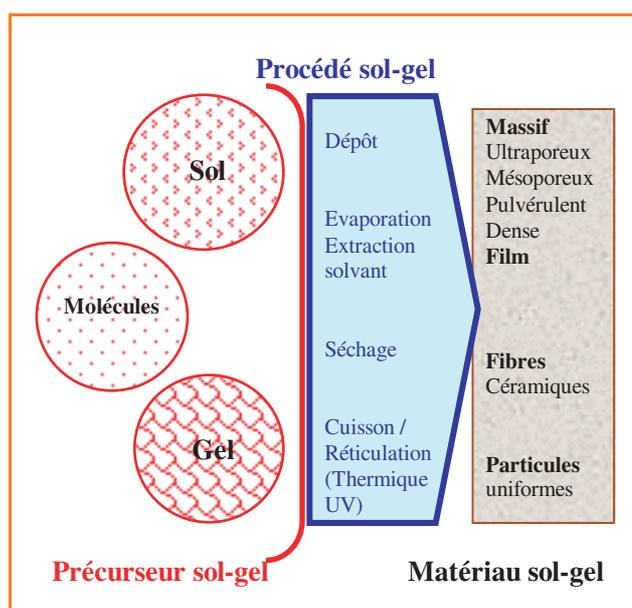


Figure 1 - Les techniques sol-gels.

Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt en couche, précipitation...) et de traitement (thermique, chimique, physique...) des matériaux de dimensionnalité (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structure (dense, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés.

Chimie de formulation

Le fait d'être en solution présente un certain nombre d'avantages en terme de chimie. Il devient en effet possible de formuler les précurseurs entre eux, d'y ajouter d'autres molécules, en particulier purement organique, afin de modifier soit la solution de précurseur, soit le matériau final. Tout d'abord, il est possible de formuler par simple mélange de solutions selon les proportions souhaitées dans le matériau final.

En ajustant les réactivités respectives des différents précurseurs moléculaires utilisés, il est possible obtenir des sols intermédiaires contenant des macromolécules (cluster, oligomère) ayant la même stœchiométrie que le matériau final. Ainsi, des composés tels que $Pb_2Ti_2O(acac)_2(OiPr)_8$ ou encore $Sr_2Ti_2(thd)_4(OiPr)_8$ (où thd : 2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionate) ont pu être isolés et caractérisés [1].

Au niveau de la solution de précurseur, il est aussi possible de stabiliser plus ou moins tel ou tel précurseur et ainsi de le faire réagir pour qu'il se condense avec les autres produits de la formulation à un niveau de condition prédéterminé (taux d'humidité, température...). Le choix de la famille de substituant organique entourant le noyau métallique (alkoxyde, dicétonate, carboxylate...) et du dérivé dans une même famille (alkoxy : méthoxy, éthoxy, propoxy, butoxy...) ont un rôle déterminant dans cette réactivité.

Il est ensuite possible d'ajuster les caractéristiques physico-chimiques de la solution afin de la rendre compatible avec les conditions de mise en œuvre : mouiller une surface particulière, avoir le comportement rhéologique adéquat...

Dans le cas d'un procédé de dépôt de couche mince à la tournette (spin-coating), l'expression mathématique donnée figure 2 montre qu'il est possible de contrôler l'épaisseur de la couche finale avec les paramètres suivant : épaisseur initiale déposée, durée de rotation, vitesse de rotation, densité de la solution, viscosité de la solution. L'ajout d'agent épaississant dans la formulation de précurseur doit alors permettre de déposer des couches plus épaisses.

$$h_t = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}}$$

h_t = épaisseur du film au temps t
 h_0 = épaisseur initiale du film
 t = temps de rotation
 ω = vitesse de rotation
 ρ = densité de la solution
 η = viscosité de la solution

Figure 2 - Modélisation de l'épaisseur lors d'un dépôt à la tournette.

Chimie hybride

La chimie de formulation en solution permet enfin l'accès à une nouvelle classe de matériaux, nommés hybrides, car ils associent à une échelle submicronique des composantes inorganiques (cluster, agrégat, macromolécule) et des composantes organiques (molécule, oligomère, polymère).

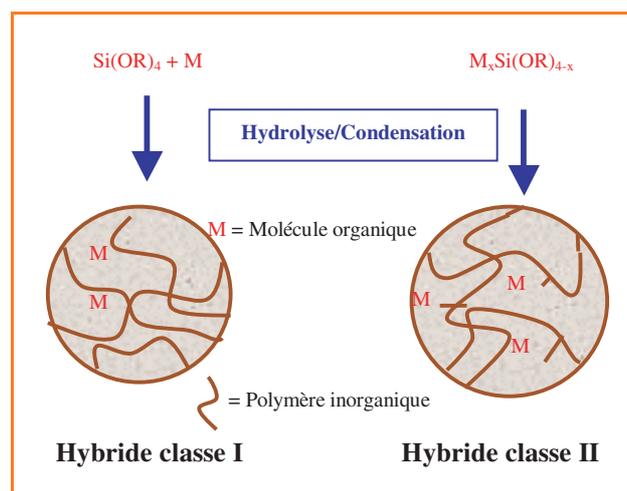


Figure 3 - Classes de matériaux hybrides.

On distingue deux grandes classes de matériaux hybrides nommées classe I et classe II (figure 3).

Dans le cas des matériaux de classe I, les deux composantes ont entre elles des interactions faibles (van der Waals, électrostatique, liaison hydrogène). Ils se préparent entre autres par addition dans le sol de molécules qui se retrouveront piégées dans le réseau inorganique lors de l'étape de condensation.

Dans le cas des matériaux de classe II, les parties organiques et inorganiques ont entre elles des liaisons covalentes ou ionocovalentes. De tels matériaux peuvent se préparer à partir de précurseurs hétérofonctionnels comportant au moins un substituant non hydrolysable, afin que ce substituant se retrouve intact dans le matériau final.

La chimie de formulation permet alors d'ajuster la nature, la taille et les proportions de chaque composante organique et inorganique, afin de garder le meilleur de chacun.

Technologie couche mince par sol-gel

Ces sols se prêtent tout particulièrement à la préparation de matériaux en couches minces. En effet de nombreux procédés industriels de dépôt de solutions sur des surfaces ont été développés et peuvent s'appliquer aux solutions sol-gels (figure 4) : trempage/retrait, tournette, enduction laminaire, pistolage... Selon la taille et la forme des pièces, la nature des formulations, les caractéristiques de la couche

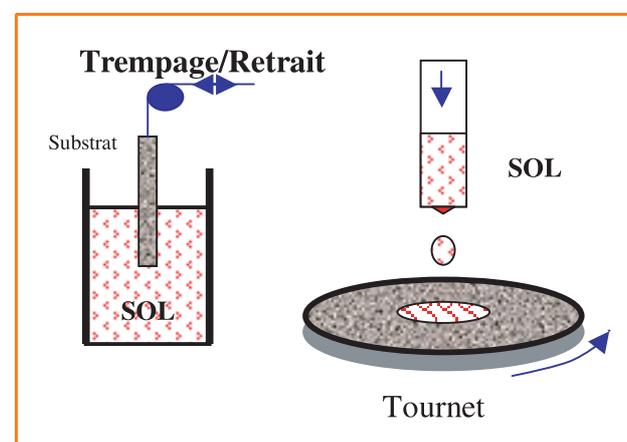


Figure 4 - Méthodes de dépôts usuelles en sol-gel.

finale, telle ou telle méthode sera choisie. Ainsi, des pièces de petites tailles, symétriques et en petite série, seront souvent traitées à la tournette, alors que de grandes pièces pourront être traitées avantageusement par trempage/retrait.

Applications en électronique

Les céramiques oxydes métalliques sont largement utilisées en électronique, que ce soit pour leurs propriétés diélectrique, isolante, conductrice, supraconductrice, ferroélectrique...

Pérovskites

La classe des oxydes pérovskites ferroélectriques sont particulièrement intéressantes pour leurs propriétés exceptionnelles : forte constante diélectrique, fort coefficient piézoélectrique, effet pyroélectrique, effet d'optique non linéaire.

Les techniques sol-gels sont particulièrement bien adaptées à cette famille de matériaux. Les mélanges des différents précurseurs en solution permettent une très grande homogénéité de composition et par conséquent, une grande homogénéité des structures et donc des caractéristiques du matériau final. La présence de précurseur oligomérique ayant la bonne composition permet aussi l'abaissement des températures de cristallisation par rapport aux techniques partant de mélange de poudre. Un tel abaissement de température rend ces matériaux compatibles avec d'autres matériaux comme le silicium. Enfin, les sols permettent de préparer par des techniques bien industrialisées des couches allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns.

Cependant, ce n'est qu'en 1984 qu'une équipe de l'université de l'Illinois (États-Unis) a démontré la possibilité de réaliser une couche mince ferroélectrique par mise en forme directe grâce à la méthode sol-gel. Depuis, un certain nombre d'applications ont été développées, parfois jusqu'à un stade avancé.

Les mémoires ferroélectriques non volatiles ont été une des premières applications envisagées des couches minces ferroélectriques. Le codage repose sur la polarisation stable qui se modifie lors du déplacement d'un atome de titane ou de zirconium (cas du PZT : $\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, titanozirconate de plomb) sous l'effet d'un champ (figure 5). Le but à atteindre est de rendre compatible ce matériau avec les procédés Cmos. L'étape critique est alors le dépôt d'un film ferroélectrique uniforme de 200 nm environ.

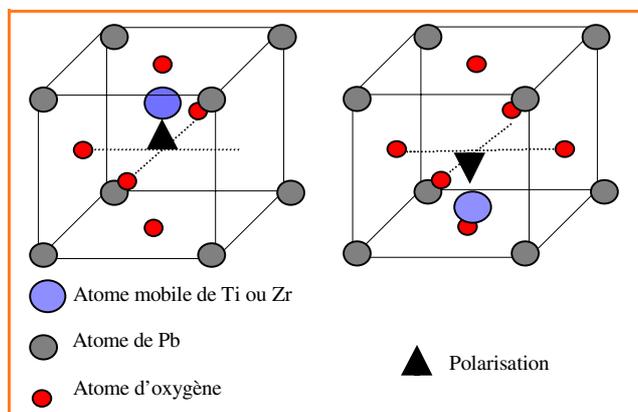


Figure 5 - Structure pérovskite.

Or, il est possible de déposer de telles épaisseurs à partir d'un sol de PZT [2], en un dépôt à la tournette avec une température de cristallisation par recuit rapide (2 minutes) ne dépassant pas 700 °C. La rugosité de tel film ne dépasse pas 5 nm. L'homogénéité de l'épaisseur sur un wafer (tranche de silicium monocristallin) de 7 pouces est de +/- 3 %.

Un autre domaine en plein essor pour l'utilisation des matériaux ferroélectriques est celui des MEMS (pour MicroElectroMechanical System). Ce sont les propriétés piézoélectriques et pyroélectriques des pérovskites qui sont alors recherchées. De plus, on veut pouvoir utiliser ces matériaux dans des technologies collectives de la microélectronique sur silicium. Mais dans ces applications, il est en général nécessaire d'avoir des épaisseurs de couches supérieures au μm . Pour rester économiquement compétitif, il faut pouvoir atteindre ces épaisseurs en un minimum de dépôts. Cela a été rendu possible en jouant sur la composition et la viscosité du sol utilisé. Ainsi, il a été montré, dans le cas du PZT, qu'il était possible de passer d'une épaisseur par dépôt de 100 nm, à 250 nm, puis 1 μm en augmentant la viscosité du sol, tout en préservant l'intégrité (absence de fissuration) de la couche sur un wafer entier de 4 pouces. Ces couches ont des cycles d'hystérésis tout à fait compatibles avec les applications recherchées (figure 6).

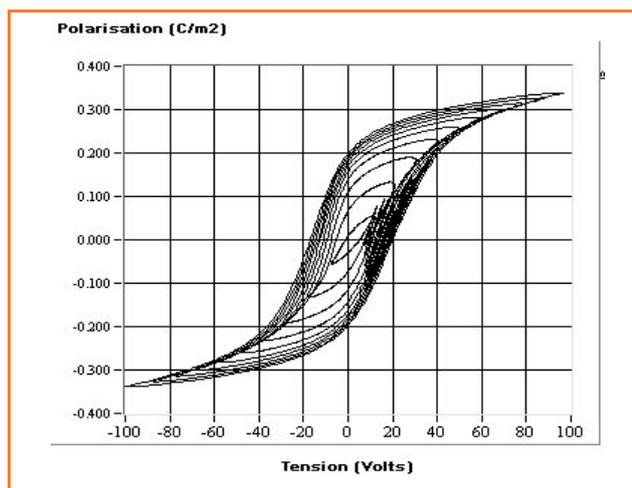


Figure 6 - Cycle d'hystérésis d'une couche PZT de 1,8 μm obtenue par voie sol-gel. Source : Thales.

Ces sols utilisés précédemment sont aussi photosensibles de part la présence de dicétonates qui stabilisent en principe les précurseurs, mais qui sont dégradés par les UV. Ainsi, sous UV la réaction de polycondensation peut alors se dérouler localement. Il a été alors possible de préparer des plots de 450 μm de côté et d'une épaisseur de 0,6 μm .

Une dernière propriété de ces matériaux pérovskites, leur constante diélectrique très élevée, a été mise à profit pour l'intégration de composant passif, et de condensateur en particulier. Dans le cas du PZT, la constante diélectrique du matériau massif peut aller jusqu'à 3 300 et la capacité jusqu'à 2 900 nF/cm² pour un film de 1 μm . Par voie sol-gel, il a été possible de préparer de manière reproductible des films sur des wafers de 4 pouces ayant une permittivité de 700 environ pour des épaisseurs de 0,2 à 2 μm , les pertes diélectriques restant inférieures à 3 %. Pour un film de 0,6 μm , la capacité de surface a été mesurée à 1 200 nF/cm².

Diélectrique

Les diélectriques intercouches isolants dans les puces sont un autre domaine de forte activité pour les sol-gels par le passé, mais aussi à fort potentiel pour le futur.

Les SOG (spin on glass) sont des solutions de précurseurs organométalliques, type sol-gel en général, déposées à la tournette pour préparer des couches minces principalement à base de SiO_2 afin d'isoler les pistes conductrices, en aluminium par exemple, dans les puces. Ces SOG sont utilisés industriellement depuis des années et c'est une technologie mature. Mais la silice a atteint ses limites pour les applications les plus pointues.

La diminution de la taille des puces a rendu nécessaire l'utilisation de métaux plus conducteurs que l'aluminium et d'avoir des couches isolantes de plus en plus fines, donc avec une constante diélectrique la plus faible possible. Le passage de l'aluminium au cuivre dans certaines applications est déjà en cours. Par contre, pour le diélectrique isolant, la bataille fait rage entre les diverses solutions possibles, à base de résines ou à base d'oxyde métallique isolant, avec toutes les solutions intermédiaires typiquement hybrides.

Une classe particulière des matériaux sol-gel est étudiée plus spécifiquement pour cette application, ce sont les matériaux mésoporeux. Ils sont préparés par formulation de sol, de silice entre autres, avec des tensioactifs. Selon la nature et le taux de tensioactifs, ces derniers forment des phases lyotropes qui structurent la phase organique et donc donnent au gel qui se forme dans cette phase une structure tridimensionnelle très précise en terme de taille, d'espacement et de forme des pores. Une fois éliminée la phase contenant le tensioactif, et le gel bien séché et réticulé, il reste un matériau stable mécaniquement et ayant un taux de porosité bien déterminé. Or l'air qui constitue en fait la matière de ces pores est le matériau ayant la plus basse constante diélectrique possible, si bien que dans son ensemble, de telles couches peuvent avoir des permittivités bien inférieures à 2. Les premiers produits basés sur cette approche sont en phase de développement.

Hybrides

Nous avons déjà vu les possibilités qu'offre la formulation des précurseurs métalliques avec des molécules organiques, même utilisées de manière transitoire, comme les épaississants pour augmenter la viscosité, les dicétonates pour avoir des couches photosensibles ou encore les tensioactifs pour générer des structures poreuses.

Mais un autre apport majeur des procédés sol-gels est la possibilité de conserver une partie organique liée au matériau inorganique de manière covalente (hybride de classe II). Le cas de la photonique est tout particulièrement étudié. En effet, les avantages suivants sont attendus : matrices performantes (stabilité mécanique, transparence, bonne conductivité thermique), amélioration des caractéristiques des colorants (stabilité chimique, thermique, efficacité optique) et maîtrise de l'interaction colorant-matrice.

Mais il faut pour cela disposer de précurseurs hybrides dans lesquels il existe une liaison covalente non hydrolysable entre le colorant photonique et le précurseur organométallique. Ainsi, un certain nombre de molécules ont été préparées (figure 7) portant des parties phtalocyanine, porphyrine, fullerène [3], coumarine [4], « dispersed red » [5], rhodamine et fluorescéine.

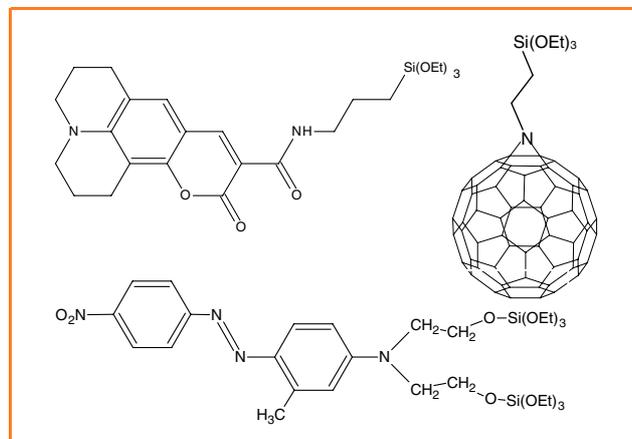


Figure 7 - Précurseurs hybrides pour la photonique.

Conclusion

Les techniques sol-gels sont maintenant un outil incontournable dans un certain nombre de domaines en électronique. Cette place est due à la grande versatilité de ces techniques de chimie douce en solution, en particulier en terme de souplesse de formulation ou de techniques de dépôt. À côté d'applications largement industrialisées, l'apport des matériaux hybrides ouvre de nouvelles perspectives.

Références

- [1] Hubert-Pfalgraf L., *Electrochem. Soc. Proc.*, 97-25, p. 824.
- [2] <http://chinon.thomson-csf.fr/projects/solgelferro/>
- [3] Innocenzi P. et al., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2000, 19, p. 263.
- [4] Danzas de Morais T., thèse de doctorat (École polytechnique, Palaiseau), 18/02/2000.
- [5] Lebeau B. et al., *Chem. Mater.*, 1997, 9, p. 1012.

Pierre Roy

est conseiller scientifique du Président du groupe Protex International*, en charge de l'activité « sol-gel » de Provatic, filiale spécialisée dans les matériaux pour techniques avancées (électronique, aérospatial, télécom...).



* Protex International, 6 rue Barbès, BP 177, 92305 Levallois.
Tél. : 01 41 34 14 06. Fax : 01 41 34 14 24.
E-mail : pr@protex-international.com

Matériaux magnétiques pour l'électronique

Richard Lebourgeois et Frédéric Nguyen Van Dau

Summary

Magnetic materials for electronics

We review the state of the art for three groups of magnetic materials: soft magnetic materials for low losses components, hard magnetic materials for permanent magnet and magnetic thin films for magnetoresistive recording.

Mots-clés

Ferrites, faibles pertes, aimants permanents, couches minces, magnétorésistance géante.

Keywords

Ferrites, low losses, permanent magnet, thin films, giant magnetoresistance.

L'utilisation des matériaux magnétiques reste aujourd'hui incontournable pour la production et l'utilisation de l'énergie électrique. Ils sont également très utilisés sous forme de couches ou de multicouches minces pour la lecture, l'écriture ou le stockage d'informations (micro-informatique, enregistrement audio/vidéo...).

Les applications faisant appel aux matériaux magnétiques sont très diverses mais on distingue trois grandes familles en fonction des propriétés électromagnétiques et des mises en œuvre :

- les matériaux magnétiques « doux » parmi lesquels on trouve des métaux plutôt destinés à l'électrotechnique (basse fréquence) et des oxydes plutôt destinés à l'électronique et aux radiocommunications (haute, très haute et ultra haute fréquences). Ils sont utilisés essentiellement pour la réalisation de composants magnétiques faibles pertes (transformateurs, inductances),
- les matériaux magnétiques « durs », métalliques et isolants, pour la réalisation d'aimants permanents. On les trouve le plus souvent sous forme massive, à l'état fritté ou en composites,
- les couches ou multicouches minces magnétiques pour l'enregistrement magnétique et magnéto-optique.

Dans ce qui suit, nous passerons en revue ces trois familles en essayant de mettre l'accent sur les caractéristiques fondamentales qui distinguent ces matériaux et les composants qui en sont issus.

Matériaux magnétiques doux ou faibles pertes

On appelle « doux » un matériau magnétique dont le champ coercitif est faible (< 10 A/m), et qui peut donc s'aimanter facilement sous l'action d'un champ magnétique faible. Cela s'accompagne généralement de perméabilités très élevées et des pertes magnétiques faibles à condition de ne pas dépasser une certaine fréquence qui est d'autant plus basse que la perméabilité du matériau est élevée (figure 1).

Il existe deux catégories de matériaux doux :

- les métaux ou alliages ferromagnétiques à l'état cristallin, amorphe ou nanocristallin. Ceux-ci bénéficient des aimantations les plus élevées (0,8 à 2 T) mais souffrent de résistivités électriques très faibles (environ 10^{-7} $\Omega.m$) qui

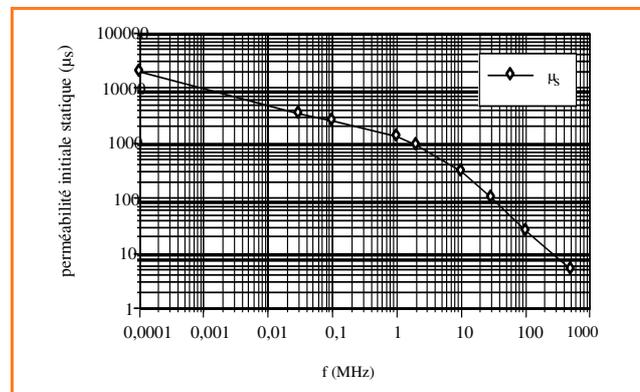


Figure 1 - Variation de la perméabilité initiale statique μ_s d'un ferrite en fonction de sa fréquence maximale de fonctionnement pour des applications « faibles pertes » [1].

limitent leur utilisation à des fréquences inférieures à quelques kHz.

- les ferrites qui sont des oxydes ferrimagnétiques que l'on trouve le plus souvent sous la forme de céramiques polycristallines. Leur aimantation est plus faible (0,3 à 0,6 T) mais leur résistivité électrique très élevée (1 à 10^6 $\Omega.m$) autorise des fonctionnements à plus haute fréquence, de quelques dizaines de kHz (électronique de puissance) à quelques dizaines de GHz (hyperfréquences).

On les utilise sous forme de tôles massives pour les métaux ou de matériau fritté pour les ferrites. Dans leur fonctionnement, tous ces matériaux voient une onde électromagnétique, donc une puissance électromagnétique qu'ils doivent restituer le plus intégralement possible (matériaux dits sans pertes).

La dénomination « matériau doux » est généralement réservée aux applications visant à canaliser un flux magnétique (transformateur, inductance, blindage) mais on trouve aussi des applications utilisant des matériaux doux différemment. Par exemple, les ferrites pour hyperfréquences (1 à 100 GHz) qui sont au cœur de composants comme les circulateurs, les filtres ou les déphaseurs ont des coercivités très faibles mais fonctionnent selon le principe de la résonance gyromagnétique, appelée aussi résonance ferromagnétique.

Leur choix est déterminé uniquement en considérant leurs pertes magnétiques et diélectriques en hyperfréquences selon un mode de fonctionnement très spécifique nécessitant l'emploi d'un circuit de polarisation.

Concernant l'utilisation classique de matériaux doux pour transformateur ou inductance, il est clair que le matériau idéal aurait une aimantation très grande et une perméabilité géante qu'il serait susceptible de conserver même à très haute fréquence. Malheureusement, la physique impose des limites qui font que la perméabilité chute lorsqu'on atteint une fréquence appelée fréquence de coupure. En conséquence, plus la fréquence de fonctionnement est élevée, plus la perméabilité du matériau devra être faible. La *figure 1* illustre ceci dans le cas des ferrites spinelles, mais elle peut être généralisée à l'ensemble des matériaux magnétiques doux.

Le transformateur est un composant clé en électrotechnique comme en électronique de puissance. Il assure des fonctions essentielles comme l'adaptation de tensions ou d'impédances et l'isolation galvanique (sécurité des opérateurs).

La puissance transmise par un transformateur est proportionnelle au produit de l'induction de fonctionnement B par la fréquence de fonctionnement. La *figure 2* représente la variation de ce produit pour les principaux types de matériaux doux.

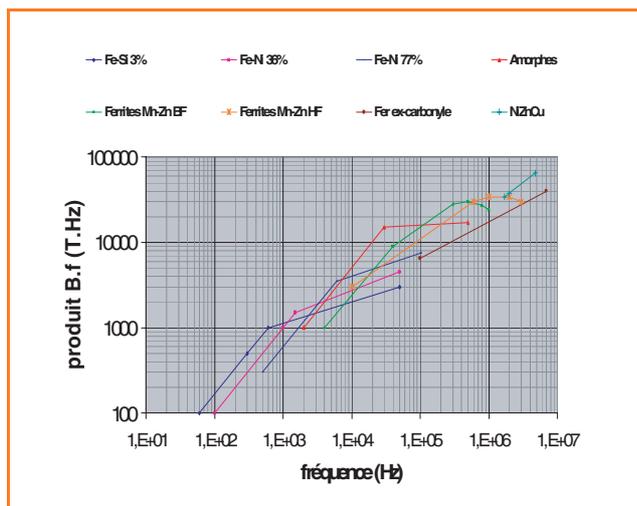


Figure 2 - Produit de l'induction de fonctionnement B par la fréquence de fonctionnement pour différents matériaux magnétiques en fonction de la fréquence pour des pertes volumiques maximales de 250 mW/cm^3 [2].

Au fur et à mesure que la fréquence augmente, on choisira :

- une tôle d'un alliage fer-silicium (jusqu'à 1 kHz environ),
- une tôle de fer-nickel ($f < 10 \text{ kHz}$),
- un ruban amorphe ou nanocristallin ($f < 100 \text{ kHz}$),
- un ferrite Mn-Zn ($\mu > 800$) ou un composite à base de poudre de fer ($\mu < 30$) suivant la perméabilité désirée ($f < 2 \text{ MHz}$),
- un ferrite Ni-Zn ou Ni-Zn-Cu ($f < 100 \text{ MHz}$).

Les ferrites de type Ni-Zn-Cu sont apparus récemment et présentent l'avantage d'avoir des températures de synthèse nettement inférieures aux ferrites conventionnels (800 à 900 °C au lieu de 1100 à 1350 °C). Leurs basses températures de frittage autorisent des cofrittages avec des métaux (par exemple de l'argent) ou d'autres céramiques (diélectriques ou ferroélectriques). Cette propriété originale

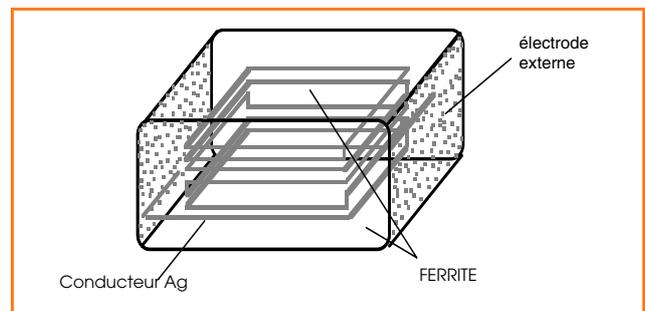


Figure 3 - Schéma d'une micro-inductance à base de ferrite Ni-Zn-Cu et d'argent. L'argent est cofritté avec le ferrite. Le bobinage est complètement noyé dans le ferrite.

est à la base de la réalisation de micro-inductances qui sont aujourd'hui produites industriellement (*figure 3*).

Ce type d'inductance original permet :

- une inductance volumique élevée (on atteint $33 \mu\text{H}$ avec un volume de $1,5 \text{ mm}^3$),
- une minimisation de la pollution électromagnétique, notamment à très haute fréquence où les perméabilités mises en jeu sont nécessairement faibles, ce qui conduit à des fuites importantes du flux magnétique.

Si leurs propriétés originales en font les meilleurs candidats pour la réalisation des micro-inductances, ces ferrites ne sont par contre pas encore utilisés comme noyau magnétique pour composant bobiné conventionnel (tore, U, E ou pot) en raison de leurs pertes magnétiques qui restent plus élevées que celles des ferrites Ni-Zn.

Une étude fine du diagramme Ni-Zn-Cu a permis au Laboratoire céramiques du Laboratoire central de recherches (LCR) de Thales de mettre au point des compositions très performantes pour des applications radiofréquences large bande.

Une illustration en est donnée sur la *figure 4* qui compare les pertes totales volumiques mesurées à $1,5 \text{ MHz}$ d'un ferrite représentant l'état de l'art mondial et d'un ferrite optimisé au LCR. Le gain sur les pertes, d'un facteur 4 environ, permet d'envisager une diminution de moitié du volume du transformateur pour des puissances transmises identiques. Des résultats récents obtenus au laboratoire laissent envisager des améliorations encore plus spectaculaires avec des gains sur les pertes atteignant un facteur 10.

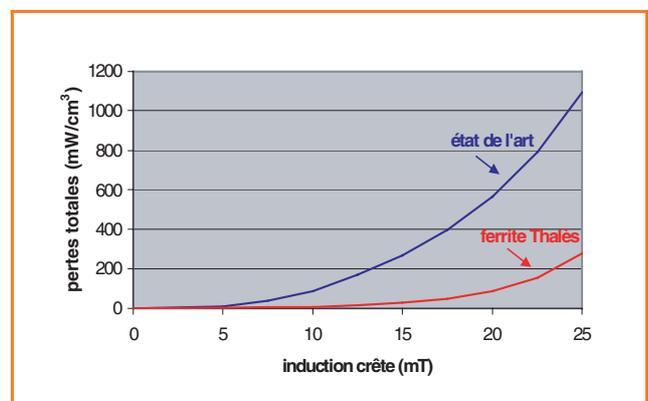


Figure 4 - Pertes totales volumiques en fonction de l'induction crête appliquée pour un ferrite Ni-Zn optimisé pour des applications radiofréquences (état de l'art) et un ferrite Ni-Zn-Cu mis au point au LCR de Thales.

Matériaux magnétiques durs pour aimant

À l'inverse d'un matériau doux, on qualifie de « dur » un matériau magnétique dont le champ coercitif est très élevé (> 10 kA/m), donc qui s'aimante et se désaimante très difficilement. Il est capable de stocker et de restituer de l'énergie magnétique statique, ce qui est à la base de la réalisation des aimants permanents. Le facteur de mérite servant à évaluer la qualité d'un matériau pour aimant est le produit du champ coercitif H_c par l'induction rémanente B_r , appelé produit énergétique. Un second facteur presque aussi important est le coût et la facilité de mise en œuvre (figure 5).

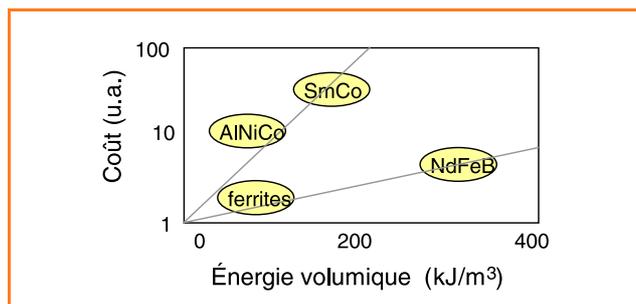


Figure 5 - Coût relatif en fonction de l'énergie volumique pour les principales familles de matériaux pour aimant permanent [3].

Les premiers aimants industriels étaient réalisés à partir d'aciers coercitifs, remplacés à partir des années 30 par les alliages AlNiCo (figure 6).

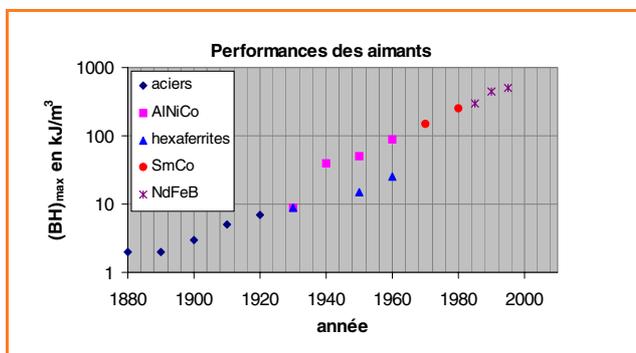


Figure 6 - Produit énergétique des principaux matériaux pour aimant permanent en fonction des années [3].

On peut classer les aimants d'aujourd'hui en trois groupes :

- les ferrites qui sont pour l'essentiel des hexaferrites de baryum ou de strontium (ex : $XFe_{12}O_{19}$, avec $X = Ba$ ou Sr). Leur atout essentiel est leur facilité de mise en œuvre et leur faible coût (voir figure 5). Ils représentent 90 % de la production mondiale en poids et 65 % du chiffre d'affaires.
- les alliages métalliques de samarium-cobalt (ex : $SmCo_5$). Ils ont un produit énergétique bien supérieur aux ferrites mais leur coût dû aux matières premières utilisées est très élevé (voir figure 5).
- les alliages néodyme-fer-bore également métalliques (ex : $Nd_2Fe_{14}B$). Ces matériaux apparus les derniers (voir figure 6) offrent un bon compromis performances/coût.

Les alliages AlNiCo, quant à eux, n'ont conservé d'intérêt que pour des fonctionnements à haute température (jusqu'à 500 °C).

Les domaines d'application des aimants sont très vastes. Citons pour exemple ceux des actionneurs (tête de lecture des disques durs), de l'audio (enceintes et écouteurs) et des moteurs électriques (automobile).

Les axes de progrès sont orientés aujourd'hui vers la compréhension et l'augmentation de la coercivité. Récemment, des substitutions au lanthane et au cobalt dans les hexaferrites de baryum ou de strontium ont abouti à une augmentation notable du champ coercitif. Des structures composites de type matériau dur/matériau doux nanostructurés sont également à l'étude dans le but de mettre à jour de nouvelles propriétés (spring-magnets).

Matériaux magnétiques à magnétorésistance géante

Les matériaux abordés maintenant se présentent non plus sous forme massive comme précédemment mais sous la forme de couches minces. Les progrès réalisés par les techniques de dépôt (épitaxie par jets moléculaires, pulvérisation cathodique) ont permis la réalisation de structures artificielles du type multicouches ou super-réseaux métalliques à partir du milieu des années 80. La possibilité de réduire la taille caractéristique des objets en dessous de longueurs caractéristiques de la physique a ainsi révélé un certain nombre d'effets physiques nouveaux. Parmi eux, le phénomène dit de magnétorésistance géante traduit le fait que la résistance électrique d'une multicouche magnétique peut changer fortement lorsqu'on lui applique un champ magnétique (voir figure 7).

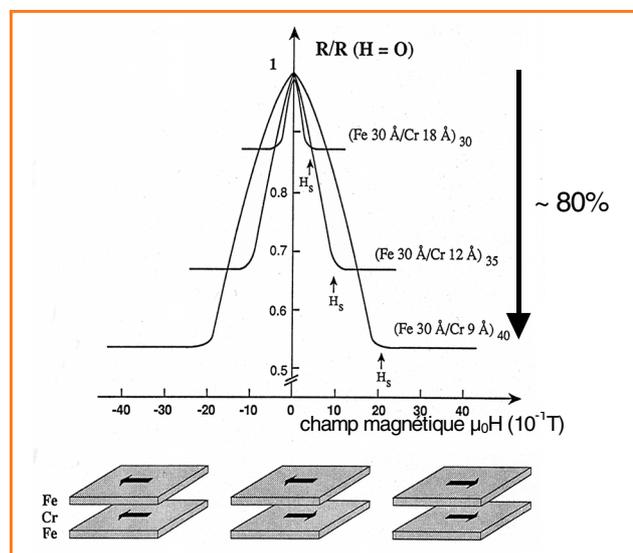


Figure 7 - Magnétorésistance d'un système multicouche fer-chrome mesurée à 4,2 K [4].

La magnétorésistance géante a été mise en évidence à Orsay en 1988 sur des super-réseaux Fe/Cr (voir figure 7). Il a été montré que le couplage entre couches de fer successives étaient de nature antiferromagnétique (moments magnétiques antiparallèles) et que l'application d'un champ dans le plan des couches conduisait à un alignement progressif des moments dans la direction du

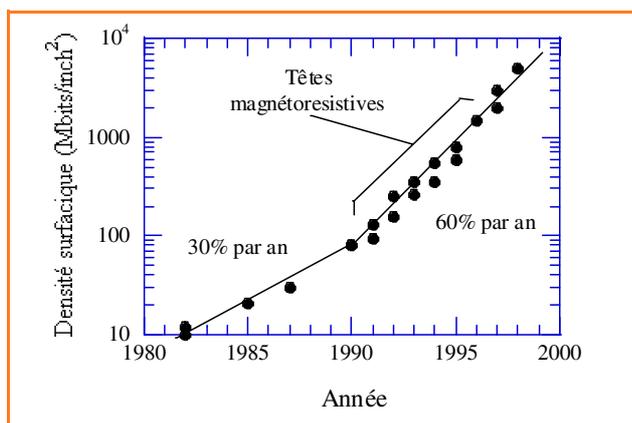


Figure 8 - Évolution des densités d'enregistrement magnétique sur disques durs.

champ appliqué et, dans le même temps, à une diminution importante de la résistance. Ces effets ont été rendus possibles grâce à l'obtention de couches suffisamment minces (épaisseur nanométrique inférieure au libre parcours moyen) donnant ainsi aux électrons la possibilité de traverser les couches non magnétiques de chrome. Le phénomène de magnétorésistance géante résulte en effet de la dépendance en spin de la diffusion des électrons dans la structure. Son amplitude décroît donc très rapidement dès que les épaisseurs individuelles deviennent supérieures au libre parcours moyen.

A l'heure actuelle, le domaine applicatif qui a été le plus largement concerné par cette découverte est celui de l'enregistrement magnétique. Nous pouvons voir sur la figure 8 l'évolution de la densité d'enregistrement magnétique sur disques durs au cours des deux dernières décennies. On constate qu'une rupture est intervenue au début des années 90 lorsque l'on a remplacé les têtes inductives par des têtes magnétoresistives, qui étaient basées à cette époque sur la magnétorésistance anisotrope classique d'un film mince ferromagnétique. A partir de 1998, les disques durs ont été progressivement tous équipés de têtes utilisant la magnétorésistance géante, ce qui a permis de maintenir, voire d'accroître légèrement, la vitesse de progression des performances. Il est ainsi remarquable de constater que des équipements grand public utilisent un effet physique à peine dix ans après sa découverte.

Au-delà de ces applications à l'enregistrement, la découverte de la magnétorésistance géante a aussi contribué à ouvrir un vaste champ de recherche vers ce que l'on appelle l'électronique de spin. Ici les objectifs se situent à beaucoup plus long terme et consistent à définir les bases d'une nouvelle électronique où l'information ne serait plus véhiculée par la charge de l'électron mais par son spin.

Conclusion

Nous avons pu voir à la lumière de quelques exemples que les matériaux magnétiques étaient largement utilisés dans le domaine de l'électronique et sous des formes très variées. Chaque application requiert des propriétés intrinsèques (aimantation, anisotropie, résistivité...) et extrinsèques (champ coercitif, perméabilité, résistance...) spécifiques, ce qui a conduit à un grand nombre de matériaux et de compositions chimiques ainsi qu'à une importante diversité de mises en forme (polycristaux, monocristaux, couches minces, structures composites...). L'intégration et la diminution des volumes des matériels électroniques ont orienté les travaux de recherches actuels vers de nouvelles structures et mises en forme associées à des optimisations fines de compositions chimiques dans les diagrammes existants ; citons par exemple les ferrites à basse température de frittage et à faibles pertes ou encore les modifications des interactions d'échanges dans les matériaux ferromagnétiques nanocristallins qui sont à l'origine de propriétés de douceur magnétique qui n'avaient jamais été observées auparavant.

Références

- [1] Lebourgeois R., *Techniques de l'ingénieur*, 2000, E 1760.
- [2] Sadarnac D., *Les composants inductifs de l'électronique de puissance*, 1997, Supélec.
- [3] *Magnétisme tome II : Matériaux et Applications*, collection Grenoble Sciences, EDP Sciences, Paris, 1999.
- [4] Baibish M.N. et al., *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 61, p. 2472.



R. Lebourgeois

Richard Lebourgeois

est responsable des activités « Ferrite » de Thales Research & Technology*.

Frédéric Nguyen Van Dau

est chef du groupe « Dispositifs magnétiques » de l'unité mixte de physique CNRS/Thales**.



F. Nguyen Van Dau

* Thales Research & Technology, Laboratoire Matériaux et Dispositifs Céramiques, Domaine de Corbeville, 91404 Orsay Cedex.

Tél. : 01 69 33 91 39. Fax : 01 69 33 07 55.

E-mail : richard.lebourgeois@thalesgroup.com

** Unité mixte de physique CNRS/Thales, Domaine de Corbeville, 91404 Orsay Cedex.

Tél. : 01 69 33 90 92. Fax : 01 69 33 07 40.

E-mail : frederic.vandau@thalesgroup.com

Les polyhétérocycles

Propriétés et applications en électronique

Jean-Claude Dubois

Summary

Heterocyclic polymers

This paper describes some aspects of the properties and applications of the heterocyclic polymers specially polyimides, in the field of electronics.

This products are good dielectrics and are used as insulators in the passive or active electronic components. For example in the domain of connectic or of encapsulation of these components. They are used as films or polymers solutions or as oligomers. These applications concern as well the displays or the large area connectic.

Mots-clés

Polymères hétérocycliques, polyimides, polymères pour la connectique, l'encapsulation, la visualisation, photoresits.

Key-words

Heterocyclic polymers, polyimides, photoresists, polymers for connectic, encapsulation, displays.

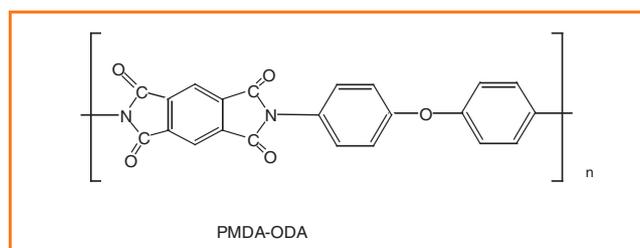


Figure 1 - Un exemple de polymère polyhétérocyclique : le Kapton®.

Cet article décrit certains aspects des propriétés et des applications des polymères hétérocycliques dans l'électronique, plus particulièrement des polyimides. Ces produits sont de bons diélectriques et employés comme isolants dans les composants électroniques passifs ou actifs. Par exemple dans le domaine de la connectique ou de l'encapsulation de ces composants. Ils sont utilisés sous forme de films ou de solutions de polymères ou de prépolymères. Les applications concernent aussi bien la visualisation que la connexion grande surface.

Comparés aux autres polymères de spécialité, les polymères polyhétérocycliques (voir ex. *figure 1*) sont des produits relativement chers dont la synthèse est souvent délicate et la mise en œuvre relativement complexe.

Ces produits sont donc réservés aux applications dans le domaine des technologies avancées comme l'électronique, l'industrie aérospatiale, les membranes de séparation gazeuse ou les membranes pour pile à combustible, etc. Comme beaucoup d'autres polymères, ils peuvent être mis en œuvre sous forme d'adhésifs, de matrices de composites, d'objets moulés, de matériaux cellulaires, de fibres et de films. Dans les paragraphes qui suivent, les polymères utilisés dans ces diverses applications sont souvent représentés par une nomenclature abrégée telle que PMDA-ODA. La correspondance entre le nom chimique des produits et l'écriture abrégée est donnée dans la *figure 2*.

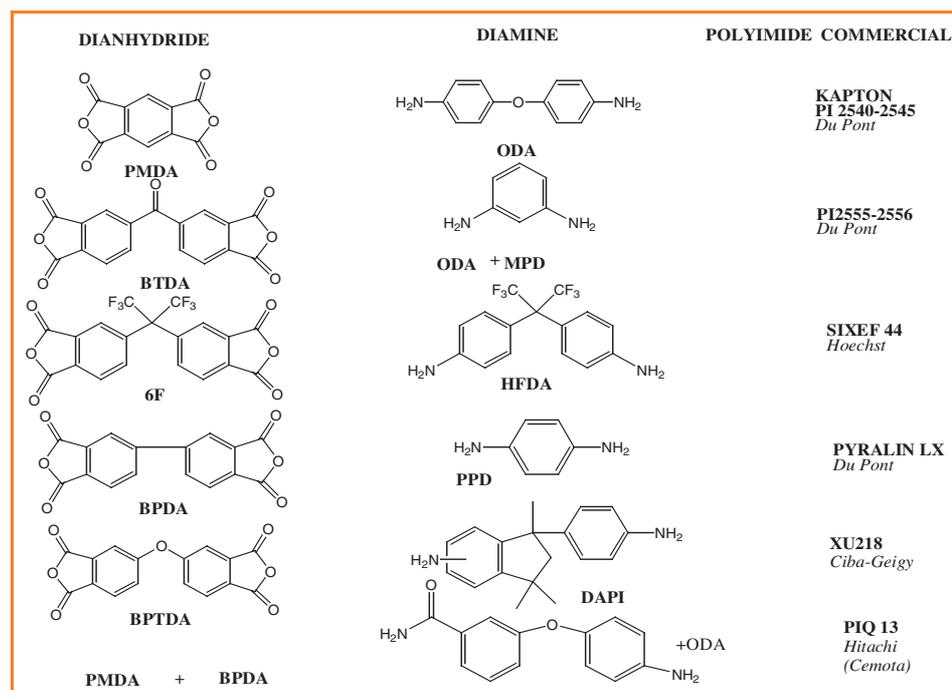


Figure 2 - Correspondance entre le nom chimique des produits et leur écriture abrégée.

Les films de polyimides

En volume de production, les films constituent le débouché le plus important pour les polymères hétérocycliques thermostables comme les polyimides. La méthode classique de fabrication des films de polyimides consiste généralement à déposer une solution d'acide polyamique sur un tapis métallique et à transformer le polymère précurseur en polyimide par chauffage au-dessus de 300 °C. Les propriétés de quelques films de polyimides sont indiquées dans le *tableau I*.

Tableau I - Propriétés de quelques films polyimides.

Propriétés	Kapton	Upilex R	Upilex S	Novex
Module de traction (Gpa)	4,22	3,73	8,83	9,73
Tg (°C)	385	285	500	350
Coefficient d'expansion thermique (10^6 K^{-1})	2,0 (Si : 3,0)	1,5	0,8	1,0
Température maximale d'utilisation (°C)	250	270	290	250
Permittivité diélectrique	3,6	3,5	3,5	3
Tangente δ	0,003	0,0014	0,0013	0,0007
Résistivité $\Omega \cdot \text{m}$	10^{14}	10^{13}	10^{13}	10^{14}
Champ de claquage ($\text{MV} \cdot \text{cm}^{-1}$)	2,7	2,8	2,7	2,0

Les films de polyimides ont connu un développement régulier parce qu'ils conservent leurs propriétés mécaniques pendant très longtemps à une température de 200 à 250°C. En plus de leur résistance à la chaleur, les films de polyimides ont d'excellentes propriétés mécaniques et de très bonnes propriétés électriques qui restent stables dans des conditions de forte humidité relative. Ils sont de plus insensibles aux solvants organiques et offrent une bonne résistance aux rayonnements ionisants.

Le Kapton® a joué un rôle majeur dans divers secteurs de l'industrie aérospatiale, pour la protection des conducteurs électriques, la fabrication des circuits imprimés flexibles et bien d'autres usages. Il est également employé sous forme de laminés avec le cuivre pour faire des nappes de conducteurs flexibles ou des supports de circuits intégrés dans le procédé TAB (tape automated bonding).

Les films diélectriques intermétalliques pour la connectique

Par rapport aux diélectriques inorganiques (oxyde et nitrure de silicium), les polymères offrent de nombreux avantages : mise en œuvre beaucoup plus simple, meilleure couverture des reliefs métalliques due à leurs propriétés de planarisation, bonne définition lors de la gravure humide ou en plasma d'oxygène. Les polyimides rigides (type PMDA-ODA) ont un coefficient d'expansion thermique proche de celui du silicium.

Ceci est une propriété très importante qui permet de les utiliser pour la connectique dans les structures multicouche de grandes dimensions en limitant les contraintes mécaniques (*figure 3*).

En ce qui concerne la reprise d'eau, les polymères à faible reprise d'humidité (polyimides rigides ou fluorés, polyphénylquinoxaline et polyphénylquinoléine) sont les meilleurs diélectriques en atmosphère humide.

D'une façon générale, les polyimides présentent une bonne adhérence sur certains métaux ou oxydes métalliques comme l'alumine et une faible adhérence sur le silicium, la silice et le verre. Dans certains cas, un promoteur d'adhérence est utilisé.

Les adhésifs conducteurs

Les adhésifs conducteurs sont principalement employés en électronique pour le collage des circuits intégrés sur le peigne métallique qui leur sert de support. Les polymères sont par nature de très bons isolants et pour leur conférer des propriétés de conductivité électrique ou thermique, il est nécessaire de les mélanger soit avec des métaux, soit avec des composés minéraux qui ont une excellente conductivité thermique. Ce sont les métaux nobles, argent et or, qui sont généralement employés pour fabriquer les adhésifs conducteurs.

Les colles époxydes chargées à l'argent représentent plus de 90 % du marché des adhésifs conducteurs. Pour les applications qui nécessitent une meilleure tenue thermique à haute température, ce sont les polyimides qui sont utilisés comme base adhésive. Les adhésifs conducteurs sont préparés à partir de polyimides oligomères de condensation (Ablestik Ablebond), de polyimides thermodurcissables (Amicon), de polyimides précyclisés (type Ciba-Geigy, Johnson Matthey, Epotech...). La température de transition vitreuse des produits adhésifs varie de 133 à 350 °C selon la nature du polyimide employé.

Les adhésifs polyimides existent également en isolants électriques conducteurs thermiques, ils présentent ici l'avantage de résister à une température de 300 °C lorsqu'ils sont chargés avec des poudres thermoconductrices (alumine, nitrure de silicium, poudre de diamant...).

Les polyimides photosensibles

Les polyimides qui sont utilisés en microélectronique comme films diélectriques ou comme couche de protection doivent être gravés pour établir les interconnexions électriques entre les différents niveaux de conducteurs électriques ou pour souder les connexions électriques entre le circuit intégré et son support métallique. Cette opération de lithographie peut être réalisée en déposant sur le polyimide une résine photosensible conventionnelle, ce qui représente une dizaine d'étapes successives. Avec un polyimide photosensible, le nombre d'étapes est divisé par deux.

Les « photorésists » à base de polyimides (que l'on peut considérer comme des photopolymères pour microlithographie) sont commercialisés depuis plusieurs années et leurs applications principales sont les couches de protection

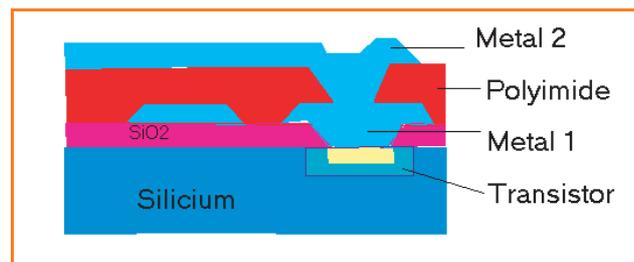


Figure 3 - Coupe d'un composant silicium avec multicouche polyimide de connexion.

(buffer coatings), en particulier pour les circuits de mémoire (DRAM, SRAM, EPROM, etc.), et les films diélectriques de planarisation pour l'interconnexion multi-niveaux des circuits intégrés et des modules multi-puces (MCM).

La plupart des polyimides photosensibles du commerce sont des photorésists négatifs, c'est-à-dire que l'irradiation sous rayonnement ultraviolet rend la partie irradiée insoluble dans le solvant de développement alors que le polyimide de départ est soluble dans celui-ci.

Historiquement, les premiers polymères décrits par Rubner et *al.* de Siemens ont été les esters insaturés de polyamides acides. La plupart des produits appartenant à cette famille sont des esters méthacryliques comme représenté sur la *figure 4*. L'insolation de ce polymère par un rayonnement ultraviolet induit une réticulation des parties acryliques.

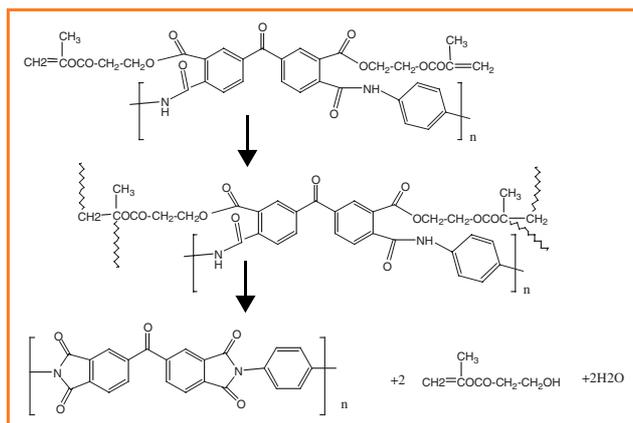


Figure 4 - Modèle des esters méthacryliques.

Après le développement du motif, ce polymère est transformé en polyimide par chauffage progressif jusqu'à 250 °C en éliminant la partie acrylique.

A simple titre d'exemple, quelques caractéristiques des principaux produits commerciaux sont réunies dans le *tableau II*.

Tableau II - Propriétés de photopolyimides commerciaux.

Fabricant	Marque	Dose (mj.cm ⁻²)	Retrait (%)
Asahi (Pimel)	G-7610A	400	48
	TL500A	400	50
	IX-3	300	40
DuPont Electronics (Pyralin)	PI 2722	300	50
	PI 2732	< 500	50
	PI 2741	80 à 200	45
OCG	Probimide : 400	700	10
	7 000	150-220	40
Toray (Photoneece)	UR 3800	250150 à 250	30 à 40
	UR 5100		50 à 62

Des photopolyimides positifs ont aussi été réalisés au laboratoire. Un exemple est donné *figure 5*. L'irradiation transforme la diazocétone (R) en un composé contenant une fonction acide. Le polymère irradié devient alors soluble dans les bases.

Couches d'alignement des afficheurs à cristaux liquides

Dans les afficheurs à cristaux liquides, il est nécessaire d'aligner les cristaux liquides par traitement de surface. Cet

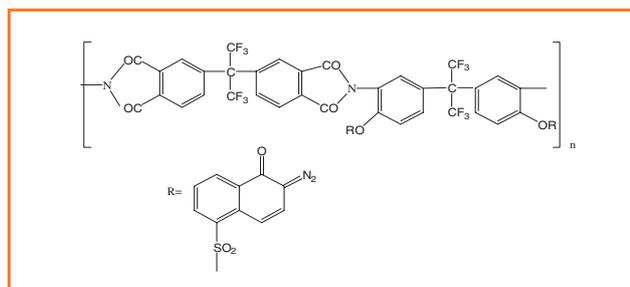


Figure 5 - Exemple de photopolyimide positif réalisé au laboratoire.

alignement doit être parallèle à la surface de l'électrode de commande. L'alignement parallèle aux deux plaques de verre qui constituent les deux faces de l'écran est obtenu en déposant sur ces plaques un film très mince de polyimide (50 à 150 nm d'épaisseur). Après cuisson, ce film est brossé avec un rouleau portant un tissu en velours. Cette opération de brossage crée des microrayures parallèles entre elles sur la surface du film de polyimide et oriente les molécules de polymères dans le sens du brossage.

La *figure 6* représente un cristal liquide nématique en hélice et montre le double rôle de la couche d'orientation en polyimide : orientation zénithale et orientation azimuthale. Les interactions physico-chimiques entre ces deux matériaux organiques font que les molécules de cristal liquide s'orientent dans la direction privilégiée qui a été imposée par le brossage (orientation azimuthale).

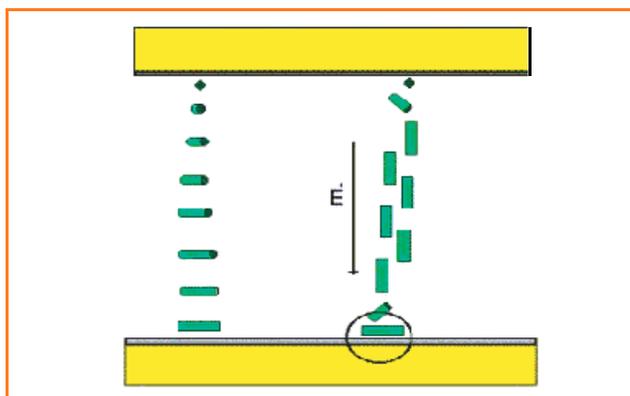


Figure 6 - Principe d'une cellule de visualisation à cristal liquide nématique en hélice. (Avec l'aimable autorisation de la société NEMOPTIC).

Cette orientation induite à la surface est transmise à la masse du cristal liquide. Pour la qualité de l'affichage, on recherche l'induction d'un angle avec la surface de l'électrode (orientation zénithale). Cet angle, dit de pré-tilt (de l'ordre de quelques degrés), permet aux cristaux liquides de basculer dans le même sens lors de l'établissement du champ électrique.

Bien que les phénomènes d'orientation ne soient pas entièrement compris, on sait que les polyimides très rigides sont ceux qui alignent bien les cristaux liquides car les chaînes de ces polymères ont déjà tendance à s'allonger le long d'une direction privilégiée. En faisant varier la rigidité de la chaîne macromoléculaire principale et la nature des substituants latéraux, il est possible de préparer des polyimides adaptés aux différents types d'afficheurs.

Électroluminescence organique et visualisation

Un matériau est dit électroluminescent lorsque, traversé par un courant électrique, il émet de la lumière et ce de manière non thermique. Typiquement, une diode électroluminescente organique est constituée d'un film de matériau semi-conducteur d'environ 100 nm d'épaisseur (petite molécule ou polymère) inséré entre deux électrodes de natures chimiques différentes.

L'une des électrodes est transparente afin de permettre l'émission de lumière : c'est l'anode, en général de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO). Ce matériau est commercialisé sous forme de dépôt de l'ordre de 150 nm d'épaisseur sur des substrats de verre ou de polymère.

La cathode est déposée sous vide sur le matériau organique. Le rendement de la diode dépend de la facilité d'injection des électrons et des trous et de leur recombinaison. Un moyen simple d'équilibrer les courants de trous et d'électrons est d'introduire dans la structure de la diode une ou plusieurs couches additionnelles facilitant l'injection et le transport des charges. Les polymères polyhétérocycliques comme les polyimides ou les polyphénylquinoxalines peuvent être employés dans ce but. Un exemple est donné *figure 7*. Certains de ces produits hétérocycliques polymères ou des petites molécules sont déjà développés dans des écrans ; un exemple récent est donné *figure 8*.

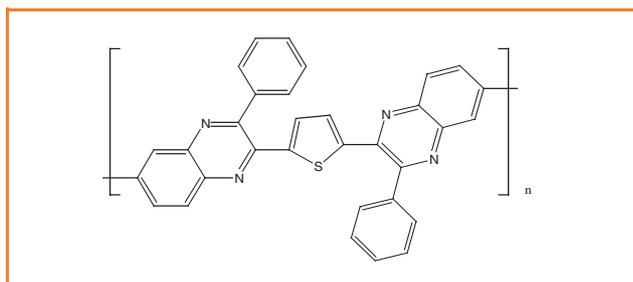


Figure 7 – Polyphénylquinoxaline.

Conclusion

Les propriétés de thermostabilité des polyimides, et plus généralement des polymères polyhétérocycliques, sont essentielles dans les applications de l'électronique et de nombreux composants les utilisent déjà pour la connectique ou l'encapsulation.

D'autres développements apparaissent et nécessitent de nouvelles préparations. Ce sont par exemple :

- les photopolymères pour l'élaboration des VLSI (very large scale integrated device),
- les propriétés diélectriques adaptées (faible constante diélectrique),
- l'alignement des cristaux liquides,
- les polymères conjugués pour la visualisation (électroluminescence), etc.

Ces nouvelles synthèses et la détermination des propriétés physico-chimiques nécessaires, ainsi que les propriétés d'utilisation, doivent se faire avec des coopérations



Figure 8 - Écran couleur électroluminescent Sony 13,5 (SID 2001). (photo de l'auteur).

pluridisciplinaires de la chimie et de la technologie de l'électronique et les industries concernées. Il se pose également le problème de la rentabilité de fabrications industrielles de polymères en faibles quantités.



Jean-Claude Dubois
est consultant*.

* E-mail : jchdubois@aol.com

Pour en savoir plus

- Dubois J.-C., Rabilloud G., *Polymères hétérocycliques thermostables*, Techniques de l'ingénieur, **1995**, E-1855.
- Dubois J.-C., Bureau J.-M., *Polyimides and other high temperature polymers*, éd. M.J. Abadie, B. Sillion, Elsevier science publishers B.V., Amsterdam, **1991**.
- Sillion B., *Aromatic and heterocyclic polymers, what future ?*, *High performance polymers*, **1999**, 11, p. 417.
- Wilson D., Stenzenberger H.D., Hergenrother P.M., *Polyimids*, Blackie, New York, **1990**.
- Dubois J.-C. et coll., *Organic electroluminescence and applications*, *NATO Advanced Research Workshop « Photoactive Organic Materials »*, Avignon, **1995**; *Photoactive Organic Materials*, F. Kajzar, éd. Kluwer Academic Publ. Dordrecht/Boston/London, **1996**.
- Le Barny P., *Électroluminescence organique*, *C.R. Acad. Sc.*, **2000**, t1 série IV, p. 381.
- Dubois J.-C., *Photopolymers and photoresists for microlithography*, *Rappra technology*, à paraître.
- Dubois J.-C., *Chimie et électronique*, *L'Act. Chim.*, **1999**, 11, p. 86.

La couleur dans les solides minéraux

Pierre Macaudière et Alain Demourgues

Summary

The color in mineral solids

The color of an object depends on the nature of the interactions between the incident light and the material itself, according to well known physical phenomena (absorption, scattering...) Furthermore, the color which has mainly a chemical origin depends on various energetic parameters such as ionization energies or crystal field, which lead to know and/or to modify the color of the solids. However, the ability of a finely divided solid, ie a colored pigment, to color a given matrix also depends on its size or morphology, that are directly linked to opacity or tinting strength.

Mots-clés

Couleur, pigment minéral, mécanisme de coloration, opacification, force de teinte, chimie du solide, granulométrie.

Key-words

Color, mineral pigment, coloration mechanism, opacification, tinting strength, solid chemistry, particle size.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les principaux mécanismes responsables de la coloration d'un solide et de donner quelques clés permettant de comprendre les variations de couleur d'un matériau à un autre.

Mais la couleur d'un objet, grandeur mesurable par différents appareils, n'est pas un critère suffisant pour décrire l'aptitude d'un solide finement divisé (encore appelé pigment de coloration) à colorer de façon efficace une matière plastique par exemple. Nous montrerons que des paramètres extrinsèques tels que la taille ou encore la morphologie des particules influent sur les performances pigmentaires que sont l'opacité ou encore la force de teinte du pigment.

Principaux mécanismes de coloration

La couleur d'un solide constitue la réponse à une excitation issue d'une source lumineuse et résulte d'une interaction entre la lumière et la matière. Deux possibilités se présentent :

- *La matière n'absorbe pas d'énergie* : le choc est qualifié d'élastique et les lois de l'optique classique s'appliquent. La couleur résulte de la dispersion du rayonnement provoquée par la réfraction, la diffusion ou la diffraction (si phénomènes d'interférence). On parle alors de couleur physique (pigments à effets de nacre...).
- *Il se produit un échange d'énergie* : le choc est qualifié d'inélastique. Certaines composantes de la lumière sont absorbées, ce qui induit un changement de composition (nombre de photons et longueurs d'onde) de la lumière incidente à l'origine de la couleur de l'objet. Une ré-émission de lumière peut également être observée (cas des luminophores non abordé ici).

Le phénomène d'absorption optique résulte de transitions mettant en jeu des niveaux d'énergie discrets ou des bandes plus larges dans le solide minéral. La nature de l'objet qui transite (électron ou ion, spin, molécule...) dépend du système considéré et de l'énergie du rayonnement incident.

Dans le cas de la lumière visible, les électrons de valence sont responsables des phénomènes d'absorption et quatre mécanismes principaux peuvent être recensés :

Les transitions intra-atomiques « d-d »

Ce mécanisme concerne principalement les ions de transition caractérisés par des orbitales d partiellement remplies. Les ions peuvent transiter du niveau fondamental vers des niveaux d excités. L'énergie nécessaire à ces transitions dépend principalement de la configuration électronique de l'ion (nature chimique, degré d'oxydation), mais également de la symétrie et de l'environnement chimique de l'élément qui caractérisent le champ cristallin auquel il est soumis au sein de la matière. Les énergies de transition sont données par les diagrammes tabulés de Tanabe-Sugano.

Les transitions « d-d » sont responsables de la coloration de nombreuses pierres précieuses telles le rubis (rouge) ou l'émeraude (verte) qui doivent leur couleur à la même impureté, l'ion Cr^{3+} , placé dans une symétrie octaédrique distordue résultant de la substitution de l'ion Al^{3+} dans le corindon ou le béryl respectivement. Les colorations sont cependant peu intenses car elles ne mettent en jeu que des orbitales d de nombre quantique l identique.

Les centres colorés et les chromophores

Les premiers correspondent à des défauts électroniques au sein de cristaux tels que le diamant, la fluorine ou le quartz. L'améthyste par exemple n'est autre qu'un quartz présentant des lacunes d'oxygène piégeant des électrons (centres F).

Les chromophores peuvent être des ions moléculaires (contenant des électrons délocalisés) venant s'installer dans des cavités d'un réseau cristallin. Ainsi, le pigment bleu outremer de la pierre lazurite doit sa coloration à l'espèce S_3^- piégée dans un réseau silicate.

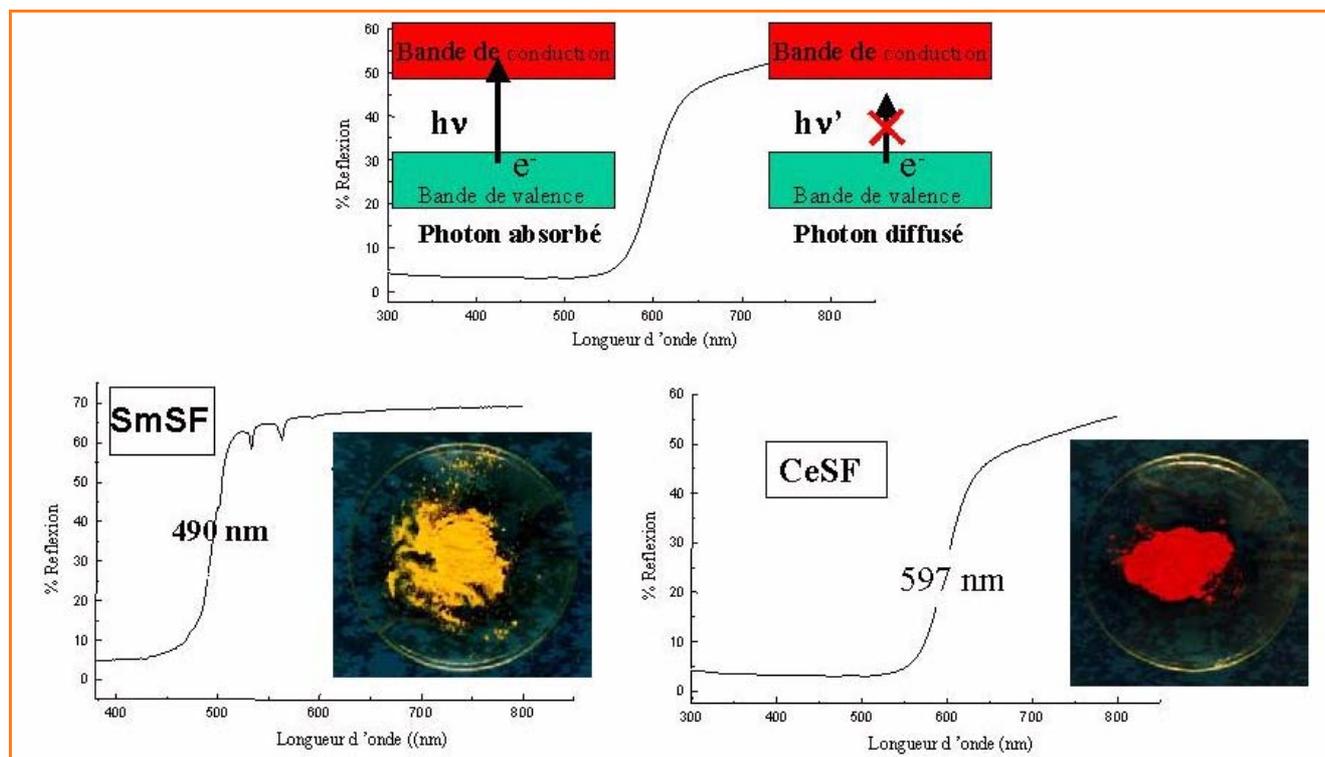


Figure 1 - Spectres de réflexion diffuse des fluorosulfates de terres rares SmSF et CeSF (longueurs d'onde de coupure λ_d et raideur de la transition).

Les mécanismes de transfert de charge

Les liaisons au sein de molécules simples peuvent être décrites par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (OA) formant des orbitales moléculaires (OM). Les OM liantes présentent un caractère fortement anionique alors que les OM anti-liantes sont de caractère cationique. Le transfert d'un électron sous l'effet de la lumière d'un niveau liant vers un niveau anti-liant s'apparente alors à un transfert de charge anion \rightarrow cation. Généralement observé à forte énergie, le transfert de charge est responsable de la coloration des complexes de cations à haut degré d'oxydation comme les ions chromates ou permanganates. Plus l'anion est électropositif ou réducteur (bon donneur d'électron), plus la bande d'absorption se déplace vers le rouge.

Dans le cas des solides semi-conducteurs, le grand nombre de combinaisons d'orbitales atomiques constitue un quasi-continuum appelé bande d'énergie. Les niveaux liants, ou bande de valence, renferment les électrons, alors que les niveaux anti-liants, ou bande de conduction, sont vides. La lumière incidente ne sera absorbée que si elle est d'énergie supérieure à celle du gap (largeur de bande interdite ou différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction). Cette énergie peut être déterminée grâce au spectre de réflexion diffuse du matériau (figure 1).

Lorsque la largeur de la bande interdite est de trop forte énergie, l'absorption a lieu dans l'UV et le matériau apparaît blanc. C'est le cas de la grande majorité des oxydes minéraux (TiO_2 , SiO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 ...).

Lorsque la covalence de la liaison anion-cation augmente (du fluor vers l'oxygène, l'azote puis le soufre), la largeur de la bande interdite diminue et l'absorption se produit alors dans le visible.

Les transferts de charge et les transitions entre bandes d'énergie sont gouvernés par les potentiels d'ionisation des cations, les affinités électroniques des anions et les répulsions électrostatiques au sein du solide. La famille des pigments à base du sulfure et sulfo-séléniure de cadmium en constitue le meilleur exemple. En mélange avec du sulfure de zinc, ils décrivent toute la gamme de couleurs allant du rouge sombre au jaune le plus vif. Tous ces composés possèdent des teintes très soutenues présentant des bords d'absorption très raides et des couleurs de grande pureté car associées à des transitions électroniques permises.

Les mécanismes de transferts d'intervalence

Dans certains cas particuliers, des échanges électroniques entre deux cations se produisent lorsque les sites cristallographiques et la distance inter cationique permettent un recouvrement de leurs orbitales. Cet échange, assimilable à une « oxydoréduction optique réversible », est à l'origine de la couleur bleu du saphir qui est constitué d'une matrice d'alumine dopée simultanément par du fer divalent et du titane tétravalent. La transition $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ induit une large bande d'absorption dans le visible vers 500 nm.

Le transfert peut également avoir lieu sur un même cation. C'est le cas des composés à valence mixte comme le bleu de Prusse ($\text{Fe}^{3+}_4(\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6)_3$) qui en constitue l'exemple le plus souvent cité.

Influence des paramètres extrinsèques

L'expérimentateur accède à la mesure de la couleur d'un solide via des tests normalisés. Cette mesure ne lui permet cependant pas de déterminer son aptitude, une fois dispersé, à colorer une matrice (plastique, peinture, encre,

céramique...). Par exemple, le simple fait de broyer une pierre précieuse (rubis, saphir) pour la faire passer de l'état de monocristal de grande taille à l'état de poudre micronique lui fait perdre presque totalement sa couleur dans l'air.

Les paramètres extrinsèques, tels que la morphologie, la taille des particules ou encore son état de dispersion dans la matrice, présentent donc une importance primordiale. Un « bon » pigment de coloration minéral doit être en mesure :

- de colorer le matériau, c'est-à-dire d'absorber une partie de la lumière incidente,
- d'opacifier le matériau, c'est-à-dire de diffuser les longueurs d'onde non absorbées,
- de conserver sa couleur lorsqu'il est dilué avec d'autres charges ou pigments minéraux (force de teinte, directement liée à la valeur d'usage du pigment).

Il existe pour chaque matériau des caractéristiques extrinsèques qui maximisent les propriétés d'opacité et de force de teinte. Des outils théoriques de modélisation permettent de les déterminer simplement.

Si le matériau est homogène à l'échelle de la longueur d'onde, sa réponse optique dépend de la dispersion en fonction de la longueur d'onde de son indice ou de sa fonction diélectrique intrinsèque moyenne ($n(\lambda) + ik(\lambda)$). La partie réelle (indice de réfraction n) détermine la vitesse de propagation de l'onde incidente dans le milieu alors que la partie imaginaire (coefficient d'extinction k) caractérise l'absorption du rayonnement dans le matériau.

Si le matériau comporte des hétérogénéités dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, il n'est plus possible de caractériser le matériau par un indice complexe moyen. Il faut alors prendre en compte les phénomènes de diffusion de la lumière, issus du contraste entre les indices, pour remonter à la couleur et à l'opacité du milieu hétérogène étudié (figure 2), via une démarche en trois temps qui consiste :

- à mesurer, généralement sur monocristal, les propriétés diélectriques intrinsèques du pigment et de la matrice ($n(\lambda) + ik(\lambda)$),

- à calculer les propriétés d'extinction (efficacités d'absorption et de diffusion) d'une particule isolée qui dépendent de la forme et de la taille de la particule (théorie de Mie),
- à prendre en compte les phénomènes de diffusion multiple incohérente dont l'intensité dépend de la concentration en particules, de leur taille ou encore de la distribution granulométrique (modèle des « quatre flux » ou théorie des « milieux effectifs » en fonction de la concentration).

Besoin en nouveaux pigments minéraux

Les marchés de la coloration (industrie du bâtiment, peinture, encre, plastiques...) sont exigeants en terme de qualité et de durabilité. Par exemple, la transformation à des températures de plus en plus élevées des thermoplastiques à la fois pour des raisons de productivité ou de nature même des polymères (polyamides, polycarbonates...) impose une stabilité des pigments à des températures parfois supérieures à 340 °C. De même, l'emploi de polymères dans les carrosseries de voitures impose une tenue aux agents extérieurs (rayonnement UV, humidité) accrue.

Les pigments inorganiques présentent une meilleure stabilité chimique, thermique et intempéries que leurs homologues organiques dont la force réside dans une qualité de couleur incomparable. Toutefois, ils contiennent souvent des métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le chrome ou le mercure dont l'utilisation est de plus en plus réglementée, compte tenu de leur impact sur l'environnement. Il existe donc un réel besoin en nouveaux pigments de coloration inorganiques.

Récemment, une nouvelle famille de pigments allant du jaune au rouge (gamme Neolor™) a été mise sur le marché de la coloration des plastiques et peintures par la société Rhodia. La couleur rouge intense est due au sulfure de cérium trivalent via une transition intra-atomique $4f \rightarrow 5d$

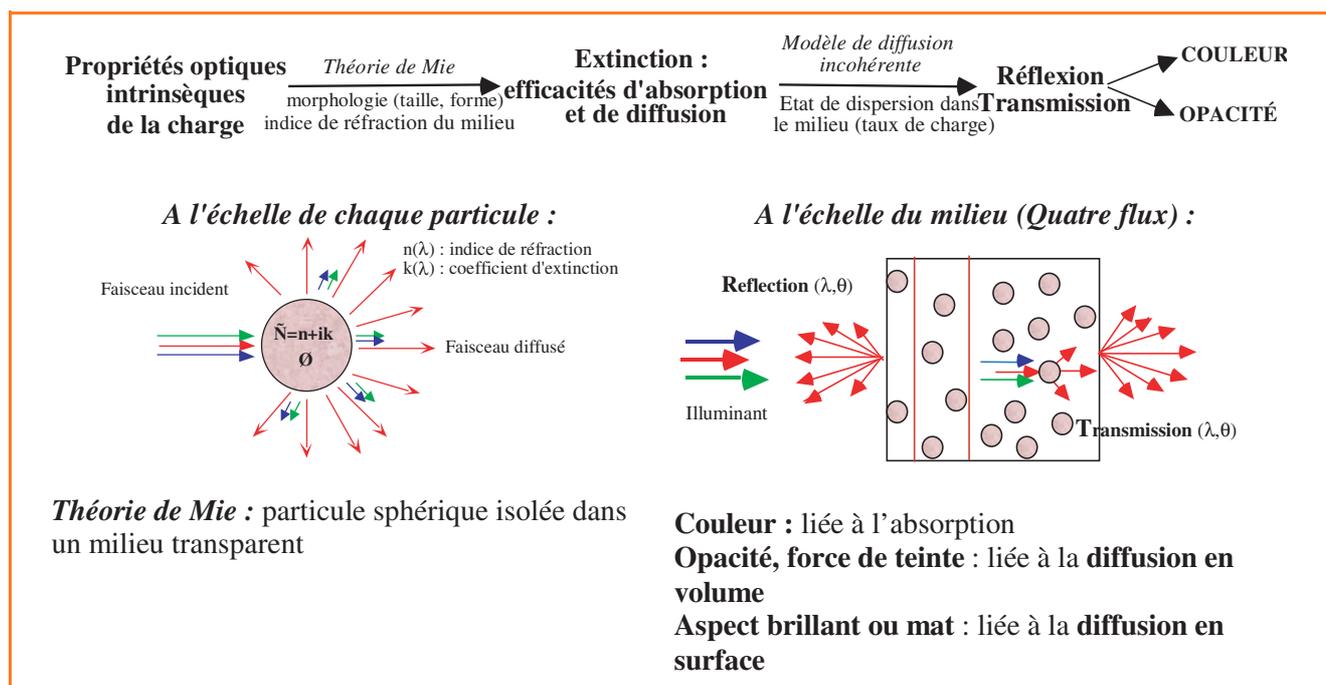


Figure 2 - Propriétés optiques de systèmes hétérogènes à faible taux de charge.

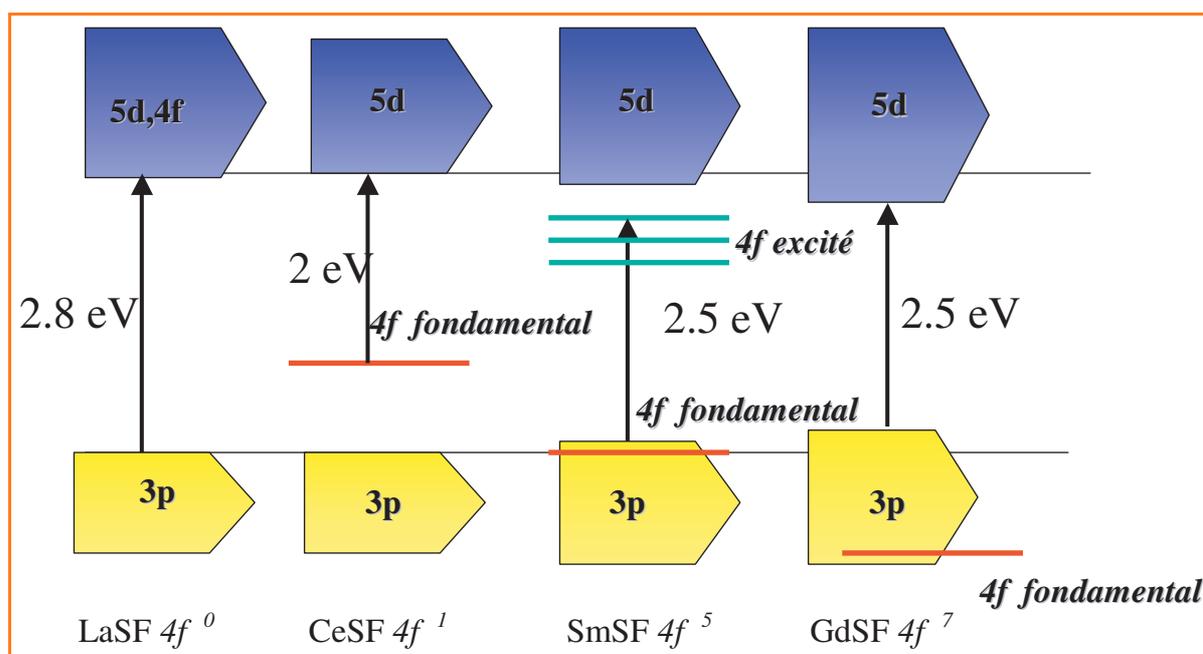


Figure 3 - Principaux mécanismes de coloration dans la famille des fluorosulfures de terres rares.

associé à l'ion terre rare (TR). L'introduction d'ions alcalin (Li, Na) en faible proportion dans les sites cationiques interstitiels du réseau permet de faire varier la couleur du rouge foncé à l'orange.

Suite à une réflexion de type « chimie du solide », il a été proposé de modifier la couleur du sulfure de cérium en introduisant un anion d'électronégativité très différente du soufre : le fluor et une nouvelle famille de composés a vu le jour, les fluoro-sulfures de terres rares.

Ainsi, la présence du fluor autour du cérium contribue par effet antagoniste à renforcer la liaison Ce-S et conduit donc à une déstabilisation des niveaux 4f. La symétrie de l'environnement de l'ion terre rare entouré simultanément de fluor et de soufre va aussi perturber le champ cristallin vu par les niveaux 5d. La couleur peut ainsi varier. L'introduction d'une autre terre rare comme le samarium, de plus faible taille, en substitution partielle du cérium contribue à renforcer la liaison Ce-S et à accentuer la déstabilisation des niveaux 4f sans trop modifier le champ cristallin. On obtient alors des couleurs rouges intenses.

La structure électronique complexe de l'ion terre rare est donc à l'origine de la grande diversité de couleurs des sulfures et fluoro-sulfures de terres rares. Des schémas de bandes d'énergie indiquant les transitions électroniques à l'origine de la couleur dans ces composés sont représentés *figure 3*. A noter que ce sont des transitions de type transfert de charges 3p (S) → 4f (Sm) qui sont mises en jeu dans les fluoro-sulfures de samarium. Ces composés, comme leurs homologues sulfurés, possèdent une couleur jaune intense. Par ailleurs, il convient de souligner que ces fluoro-sulfures présentent des stabilités chimiques (notamment en milieu acide) et thermiques nettement plus importantes que leurs homologues sulfurés. Ceci peut être attribué au caractère « mixte » de la liaison chimique qui présente à la fois des caractéristiques acides (« TR-F ») et basiques (« TR-S »), en raison de la présence simultanée de ces deux anions d'électronégativités radicalement différentes.



P. Macaudière

Pierre Macaudière

est Directeur Recherche et Développement chez Rhodia Electronics & Catalysis*.

Alain Demourgues

est Chargé de recherches CNRS à l'ICMCB**.



A. Demourgues

* Rhodia Electronics & Catalysis, ZI, 26 rue Chef de Baie, 17041 La Rochelle Cedex 1.
Tél. : 05 46 68 34 56. Fax : 05 46 68 33 44.
E-mail : Pierre.macaudiere@eu.rhodia.com
<http://www.rhodia-ec.com>

** Groupe Chimie du fluor et matériaux fluorés, ICMCB-CNRS (UPR 9048), 87 avenue du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.
Tél. : 05 56 84 26 55. Fax : 05 56 84 27 61.
E-mail : demourg@icmcb.u-bordeaux.fr

Pour en savoir plus

- Nassau, K., *The Physics and Chemistry of Colours*, Wiley, 1983.
- Jolivet J.-P., La couleur des solides, *Bulletin des Physiciens*, 1996, 90, p. 999.
- Huguenin D., Maestro P., Propriétés optiques de la matière granulaire, *Analisis*, 1996, 24, M35.
- Colet P., Couleur lumière, couleur matière, interaction lumière matière et synthèse d'image, *Science en Actes*, Diderot Éditeur, Art et Science, 1998.
- La couleur, dossier hors série, *Pour la science*, avril 2000.

Les cristaux liquides

Pierre Le Barny

Summary

Liquid crystals

This article begins with a short review of the basics of liquid crystal including the structure of the nematic and smectic phases and some chemical aspects of liquid crystals. The unique physical properties of the nematic phase are then presented as well as the principle of operation of the twisted nematic displays. Finally, some information concerning the liquid crystal display market and its trends are given.

Mots-clés

Cristaux liquides, propriétés physiques, nématique en hélice, matrice active, état de l'art.

Key-words

Liquid crystals, physical properties, twisted nematic, active matrix, state of the art.

Les cristaux liquides ont été découverts en 1888 par le botaniste autrichien Reinitzer. Au cours de ces trente dernières années, ils sont passés du stade de simple curiosité de laboratoire à celui de matériau clef pour la réalisation d'écrans plats.

Les matériaux mésomorphes thermotropes

Lorsqu'ils sont chauffés, environ 1 % des composés organiques passent par un ou plusieurs états intermédiaires fluides et biréfringents (*figure 1*) avant de donner un liquide isotrope. Ces phases intermédiaires ont reçu en 1900 le nom de cristal liquide, puis en 1922, celui de mésophases (G. Friedel). Les mésophases calamitiques, c'est-à-dire celles pour lesquelles les molécules qui les composent ont une forme de bâtonnet, sont de loin les plus étudiées.

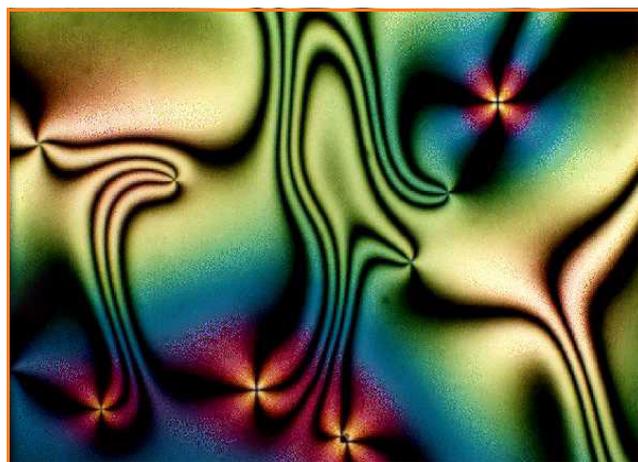


Figure 1 - Observation au microscope optique entre analyseur et polariseur croisés de la phase nématique (texture Schlieren).

Les mésophases calamitiques, à l'exception de la phase smectique D, sont caractérisées par le fait que les molécules sont en moyenne parallèles à une direction donnée n , appelée directeur. Dans la phase nématique notée N, le centre de masse des molécules ne présente pas d'ordre de position. La répartition des centres de masse en couches parallèles conduit aux phases smectiques S (*figure 2*).

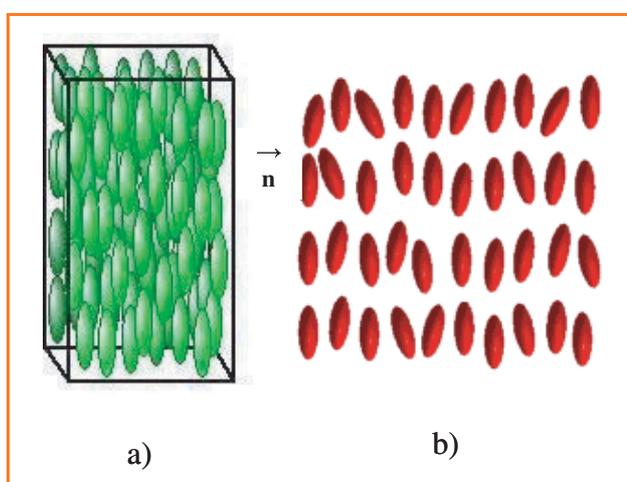


Figure 2 - a) phase nématique N ; b) représentation schématique des phases smectiques S.

Selon l'orientation moyenne du grand axe des molécules par rapport à la normale aux couches, selon la répartition des centres de masse à l'intérieur des couches et enfin selon l'épaisseur des couches, on dénombre un peu plus d'une dizaine de phases smectiques. Elles sont notées par la lettre S avec une lettre majuscule en indice. L'introduction d'un centre asymétrique dans une molécule mésomorphe provoque une torsion de la phase lorsque la symétrie de celle-ci le permet. En particulier, la chiralité confère à la mésophase N une structure hélicoïdale notée N^* , appelée cholestérique. Seule la phase nématique s'est imposée en visualisation.

Structure chimique des calamitiques

Malgré le grand nombre de molécules calamitiques étudiées à ce jour, il reste difficile d'établir et de généraliser des relations entre la structure moléculaire et les propriétés mésomorphes des cristaux liquides. Il apparaît toutefois que le trait commun à ces molécules soit leur forte anisotropie géométrique combinée à une certaine rigidité. Schématiquement, la plupart des mésogènes calamitiques possède un cœur mésogène rigide et deux chaînes latérales dont l'une au moins est souple. La *figure 3* donne deux exemples de structures chimiques de calamitiques.

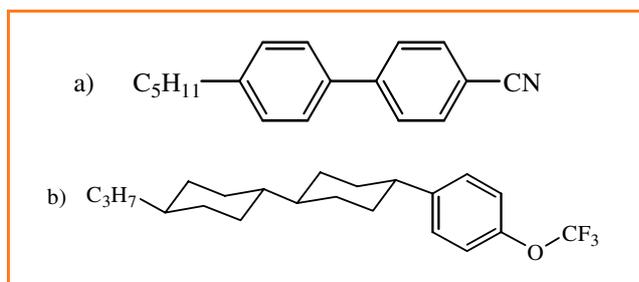


Figure 3 - Structure chimique de quelques molécules calamitiques. a) une des premières molécules stables, ayant une phase N proche de la température ambiante ; b) exemple de molécule utilisée dans la formulation de mélanges N actuellement commercialisés par Merck pour les afficheurs N en hélice à matrice active.

Propriétés physiques des cristaux liquides nématiques

Les cristaux liquides possèdent un ensemble de propriétés uniques qui sont à l'origine de leur utilisation en optique et en visualisation. Dans ce qui suit, nous nous limiterons au rappel des principales propriétés des cristaux liquides nématiques.

Biréfringence et anisotropie diélectrique

La phase nématique est un milieu uniaxe caractérisé par sa biréfringence Δn et son anisotropie diélectrique $\Delta \epsilon$. Selon la structure chimique de la molécule, la biréfringence $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ peut varier de 0,05 à 0,46, et l'anisotropie diélectrique $\Delta \epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ peut être positive ou négative. C'est grâce à l'existence d'une anisotropie diélectrique non nulle que les cristaux liquides peuvent s'orienter sous champ électrique.

Propriétés élastiques

Toute déformation élastique d'une phase nématique peut se décomposer en trois déformations fondamentales :

- la déformation en éventail,
- la déformation en torsion,
- la déformation en flexion.

A chacune de ces déformations est associée une constante élastique K (respectivement K_{11} , K_{22} , K_{33}) qui est remarquablement faible (de l'ordre de quelques 10^{-12} N). Il est donc facile de déformer un cristal liquide.

Action de champs extérieurs

Les cristaux liquides ont la faculté de s'orienter aisément sous l'action d'un champ magnétique ou d'un champ électrique extérieurs. De plus, des interactions complexes entre le cristal liquide et les surfaces solides qui limitent la phase sont capables d'imposer une orientation « à longue distance » des molécules qui la constituent. On distingue deux types principaux d'orientation :

- celui pour lequel les molécules de cristal liquide sont perpendiculaires aux parois (ancrage homéotrope),
- et celui pour lequel les molécules de cristal liquide sont très légèrement inclinées par rapport aux surfaces (ancrage planaire).

Applications des cristaux liquides

Généralités

Grâce à leurs propriétés originales, les matériaux mésomorphes ont trouvé des applications dans des domaines aussi différents que :

- Les capteurs de température basés par exemple sur la forte variation du pas d'hélice de la phase N* avec la température (certains thermomètres bon marché).
- Les arts décoratifs, mettant à profit les propriétés optiques spécifiques des cristaux liquides. La réflexion sélective de la lumière sur des lames de N* en texture de Granjean et l'évolution des propriétés optiques en fonction de l'angle de vue étant les effets les plus exploités dans ce domaine (c'est le cas de certaines peintures pour carrosserie automobile).
- L'optique non linéaire quadratique et cubique.
- Les composants optiques.
- La visualisation, allant des petits afficheurs utilisés dans les montres et les calculettes jusqu'aux écrans de télévision haute définition. C'est bien entendu dans le domaine de la visualisation que les efforts de recherche et de développement sont les plus intenses. Parmi tous les effets électro-optiques proposés depuis un peu plus de trente ans, l'effet nématique en hélice s'est imposé par sa simplicité et sa très faible tension seuil.

L'effet nématique en hélice

Principe

La figure 4 schématise le principe de fonctionnement d'une cellule nématique en hélice.

Un film mince (typiquement 5-6 μm) de cristaux liquides N d'anisotropie diélectrique positive est inséré entre deux lames de verre recouvertes d'un conducteur transparent (oxyde d'indium et d'étain - ITO) et traitées de manière à induire un ancrage planaire non dégénéré. Les deux directions d'alignement D_1 et D_2 sont tournées de 90° . Afin de remplir les conditions aux limites, le directeur de la phase cristal liquide tourne d'un quart d'hélice. En simplifiant, on peut dire qu'une telle structure fait tourner de 90° la direction de polarisation d'une lumière incidente linéairement polarisée. Dans la configuration de la figure 4, la cellule non adressée transmet la lumière. Lorsqu'on applique une tension supérieure à la tension seuil, les molécules de cristal liquide s'orientent parallèlement au champ électrique et la

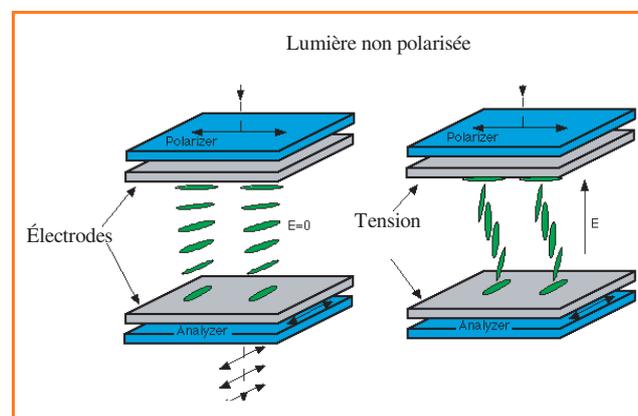


Figure 4 - Principe de fonctionnement d'une cellule nématique en hélice.

lumière ne passe plus. C'est le mode d'affichage dit « blanc » : l'écran est clair lorsqu'il n'est pas activé. Si l'analyseur est disposé parallèlement au polariseur, on obtient le mode d'affichage noir, caractérisé par l'état sombre de l'écran lorsqu'il n'est pas adressé. Les écrans à cristaux liquides (LCD pour liquid crystal display) sont donc des systèmes passifs qui ne font que moduler l'intensité lumineuse. Dans de nombreuses applications, un rétroéclairage est donc nécessaire pour visualiser l'image que l'on désire générer.

L'orientation planaire non dégénérée est obtenue industriellement en frottant de manière unidirectionnelle un film mince de polyimide déposé sur les substrats.

Pour obtenir la couleur, on ajoute des filtres colorés qui sont en général des pigments rouges, verts et bleus incorporés dans un film de polymère (gélatine par exemple).

L'adressage

Quelle que soit la complexité de l'écran considéré, celui-ci est toujours composé de points élémentaires (ou pixels) qu'il faut amener à l'état de transparence désiré en appliquant la tension adéquate afin de restituer l'information à visualiser. Aujourd'hui, deux techniques d'adressage sont couramment utilisées : le multiplexage direct et la matrice active. Dans les deux approches, l'écran est converti en un système matriciel composé de deux réseaux orthogonaux d'électrodes (N lignes et M colonnes) dont les croisements définissent les pixels. L'adressage multiplexé direct consiste à effectuer un balayage séquentiel des lignes tout en appliquant simultanément les tensions appropriées sur les colonnes. Cette technique relativement simple, donc de faible coût, voit le contraste de l'image diminuer lorsque le nombre de ligne augmente. En pratique, on se limite à un taux de multiplexage de 100 pour les afficheurs N en hélice. On peut accroître le taux de multiplexage jusqu'à 400 en augmentant l'angle de torsion de la phase nématique de 90° à environ 210° (afficheurs nématiques super-torsadés STN). Mais les temps de réponse élevés, liés à cet effet, limitent l'application des STN au domaine de la bureautique.

Le seul moyen d'obtenir des écrans à haute densité d'information est de commander chaque pixel par un transistor (matrice active/AM-LCD). La technologie actuellement la plus employée est celle qui consiste à déposer les transistors en couche mince sur un substrat de verre (TFT pour thin film transistor). La majorité des TFT utilise le silicium amorphe (a-Si:H) comme semi-conducteur. Cette technologie reste encore très onéreuse. Certains fabricants coréens d'écrans cristaux liquides commencent à utiliser le silicium polycristallin basse température (p-Si) qui possède une plus grande mobilité que le a-Si:H pour réaliser la matrice active. Le p-Si ouvre la voie à l'intégration des drivers sur le substrat de verre.

Perspectives

Les écrans à cristaux liquides font aujourd'hui partie de notre vie de tous les jours. Le mauvais angle de vue n'est plus

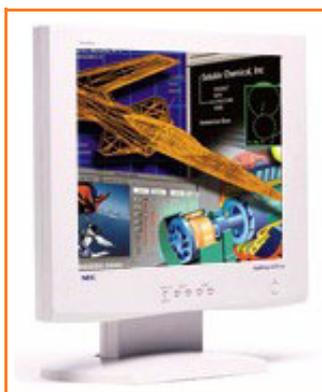


Figure 5 - Moniteur NEC de 18,1" Multisync LCD1800. Résolution 1280x1024, luminance 200cd/m².

réellement un problème, grâce à la mise au point par Fuji de films de compensation biréfringents à base de cristaux liquides discotiques. Deux milliards de LCD ont ainsi été produits en 1999 dans le monde dont la moitié était des petits écrans monochromes pour les montres et les jeux vidéo, ce qui correspond à une production mondiale de cristaux liquides nématiques de 55 tonnes. Le marché des moniteurs LCD pour micro-ordinateurs devrait croître ces prochaines années et remplacer à terme les tubes cathodiques lourds et encombrants. La taille idéale de ces écrans serait entre 15" et 18" de diagonale (figure 5). L'évolution des téléphones cellulaires vers l'intégration de nouvelles fonctions, va requérir l'utilisation de petits afficheurs plats couleurs de haute définition. Ce besoin sera au moins

partiellement comblé par les écrans LCD à matrice active.

Enfin, l'augmentation constante de la taille des écrans LCD permet d'envisager leur utilisation dans les téléviseurs. Ainsi, Samsung a récemment publié un écran de 24" de diagonale avec une résolution de 1 920 x 1 200 pixels.

Les challenges pour les prochaines années se situent dans la réduction des coûts de production des AM-LCD ainsi que dans la réduction de la puissance électrique consommée par le rétroéclairage. Il est probable que de nouveaux effets électro-optiques comme ceux mettant en jeu des nématiques bistables conduiront à des afficheurs peu coûteux à fort taux de multiplexage utilisables dans les livres électroniques, les assistants numériques personnels, les organiseurs...

Pierre Le Barny

est ingénieur au groupe « Composants Optiques, Visualisation et Sécurité » de Thales Research and Technology* et Professeur associé à l'École Normale Supérieure de Cachan**.



* Domaine de Corbeville, 91404 Orsay.
Tél. : 01 69 33 07 69. Fax : 01 69 33 07 55.
E-mail : pierre.lebarny@thalesgroup.com

** 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex.

Pour en savoir plus

- De Gennes P.G., Prost J., *The Physics of Liquid crystals*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, **1993**.
- Demus D., Goodby J., Gray G.W., Spiess H.-W., Vill V. (éd.), *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, **1998**.
- Mitov M., Les cristaux liquides, *Que sais-je ?*, Presses Universitaires de France, **2000**.
- <http://dbers.kent.edu/alcomed/dhtml1.html/>
- <http://www.webcom.com/sr/>

Les luminophores

Claude Fouassier

Summary Phosphors

An overview of the characteristics required for application of luminescent materials in lighting and display is given. In recent years the research on phosphors has been stimulated by the development of flat displays. In lighting a challenge is to find materials appropriate for mercury-free lamps.

Mots-clés

Luminophores, éclairage, visualisation, cathodoluminescence, écrans plats.

Key-words

Phosphors, lighting, display, cathodoluminescence, flat-panel displays.

Les matériaux luminescents inorganiques comportent un ion luminescent généralement substitué à un ion de taille voisine dans un composé transparent appelé réseau-hôte ou matrice. Les principales familles d'ions luminescents sont données dans le *tableau I*. Sont également indiquées dans ce tableau, la nature des transitions électroniques mises en jeu, la variation du nombre quantique orbital l lors de la transition et la durée de vie τ de l'état excité (lorsqu'un ensemble d'ions est porté dans l'état excité, l'intensité de luminescence varie suivant la relation : $I = I_0 \exp(-t/\tau)$, I_0 intensité initiale). Une transition électronique est dite permise si elle a lieu entre des orbitales de parité opposée, c'est-à-dire si Δl est un nombre impair. En outre, le spin S doit rester inchangé. Les transitions satisfaisant à ces conditions donnent des bandes d'absorption intenses et des déclinés de luminescence très rapides (cas de Ce^{3+} par exemple). Des transitions interdites par ces règles peuvent avoir lieu en raison de mélanges avec des états de parité opposée ou de spin différents. Elles sont caractérisées en absorption par une faible intensité et en émission par une longue durée de vie de l'état excité. On désigne sous le nom de luminophores (en anglais « phosphors »), les matériaux luminescents utilisés sous forme de poudres ou de couches minces pour l'éclairage, les écrans de visualisation, la radiologie, le codage optique, etc., et sous le nom de scintillateurs, les

cristaux luminescents utilisés pour la détection de rayonnements. Divers modes d'excitation de la luminescence sont utilisés pour la production de lumière dans les lampes fluorescentes ou les écrans émissifs : irradiation du luminophore par un rayonnement ultraviolet (photoluminescence) ou cathodique (cathodoluminescence), application d'un champ électrique (électroluminescence).

Pour une application à l'éclairage ou à la visualisation, la répartition spectrale de l'émission est un paramètre important. Lors d'une transition électronique entre orbitales de natures différentes, il se produit une modification de la distance d'équilibre entre l'ion luminescent et les anions voisins. La réorganisation de la liaison chimique entraîne une dissipation d'énergie sous forme de phonons (vibrations de réseau). La bande d'émission se situe donc à plus faible énergie (à plus grande longueur d'onde) que la bande d'absorption correspondante. La différence d'énergie porte le nom de décalage de Stokes. Plus grand est le décalage de Stokes, plus large est la bande d'émission. Le décalage de Stokes est négligeable pour les transitions entre orbitales 4f des lanthanides, modéré pour les transitions entre orbitales 3d des ions de transition tels que Mn^{2+} ou $5d \rightarrow 4f$ de Eu^{2+} , généralement fort pour les transitions $2p \rightarrow 2s$ des ions à doublet s^2 tels que Sb^{3+} ou l'émission de transfert de charge des groupements oxygénés d'ions de transition d^0 tels que WO_4^{2-} .

Tableau I - Principales familles d'ions luminescents, nature des transitions électroniques, variation du nombre quantique orbital lors de la transition et durée de vie de l'état excité.

Nature des ions	Transition	Δl	τ (s)
Ti^{3+} , V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	$3d \rightarrow 3d$	0	Mn^{2+} 10^{-2} - 10^{-1} ($\Delta S = 1$)
Cu^+	$4s \rightarrow 3d$	2 ($\Delta S = 1$)	10^{-5} - 10^{-4}
Ag^+	$5s \rightarrow 4d$	2	10^{-6} - 10^{-5}
In^+ , Sn^{2+} , Sb^{3+}	$5p \rightarrow 5s$	1 ($\Delta S = 1$)	
Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+}	$6p \rightarrow 6s$	1 ($\Delta S = 1$)	Bi^{3+} 10^{-6} - 10^{-5}
Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}	$4f \rightarrow 4f$	0	10^{-4} - 10^{-2}
Ce^{3+}	$5d \rightarrow 4f$	1	$2 \cdot 10^{-8}$ - $4 \cdot 10^{-8}$
Eu^{2+}			$5 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-6}
Groupements titanate, zirconate, vanadate, niobate, tantalate, tungstate, uranate	transfert de charge O \rightarrow M	($\Delta S = 1$)	VO_4^{3-} 10^{-3} WO_4^{2-} 10^{-5}

Luminophores pour l'éclairage

Dans les lampes fluorescentes, les luminophores convertissent le rayonnement ultraviolet produit par une décharge électrique dans de la vapeur de mercure. Dans le cas des lampes utilisées pour l'éclairage intérieur, la majeure partie du rayonnement du mercure (75 %) se situe à 254 nm. Les luminophores sont déposés sur la paroi interne du tube de verre. Un luminophore doit combiner des propriétés d'absorption élevées à 254 nm et une probabilité élevée de désexcitation radiative de l'ion luminescent. En négligeant les pertes, le rendement quantique de conversion (rapport du nombre de photons émis au nombre de photons incidents) est :

$$\eta_{\text{conv.}} = A \cdot \eta_{\text{rad.}}$$

A : probabilité d'absorption des photons incidents,

$\eta_{\text{rad.}}$: probabilité pour que l'ion luminescent porté dans l'état excité revienne à l'état fondamental avec émission d'un photon.

Un rendement élevé nécessite donc que la bande d'absorption à la longueur d'onde d'excitation corresponde à une transition permise. Si les propriétés d'absorption de l'ion luminescent sont insuffisantes à 254 nm, il peut être excité par l'intermédiaire d'un ion dit sensibilisateur absorbant fortement à cette longueur d'onde. L'énergie absorbée par cet ion peut être transmise à l'ion luminescent par des processus radiatifs ou non radiatifs. La condition nécessaire est que son émission se situe dans le domaine de longueur d'onde d'absorption de l'ion luminescent.

Des rendements de conversion de 75 à 80 % sont atteints avec les luminophores utilisés en éclairage.

La qualité d'une lampe est donnée par son rendement lumineux, exprimé en lumens/watt, qui tient compte de la sensibilité de l'œil aux longueurs d'onde des photons émis, et par le rendu des couleurs, qui s'apprécie à l'aide d'un paramètre R_c égal à 100 si la couleur d'un objet éclairé par la lampe est identique à celle observée sous irradiation par le rayonnement du corps noir. Une lumière blanche peut être obtenue à l'aide d'un matériau dont le spectre d'émission recouvre le spectre visible. C'est le cas de l'halogénophosphate de calcium activé avec les ions luminescents Sb^{3+} et Mn^{2+} : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}:\text{Sb}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ ($\text{X}=\text{F},\text{Cl}$). L'émission de l'antimoine, maximum à 490 nm, est très large en raison d'un très fort décalage de Stokes et s'étend de 400 à 600 nm. L'émission du manganèse sensibilisée par l'antimoine recouvre les grandes longueurs d'onde, 550 à 750 nm. Ce luminophore ne peut associer un rendement lumineux élevé et un bon rendu des couleurs ($R_c = 60$ pour $\eta_{\text{lum.}} = 80 \text{ lm/W}$).

Des caractéristiques supérieures ($R_c = 85$ et $\eta_{\text{lum.}} = 100 \text{ lm/W}$) peuvent être obtenues avec un mélange de trois luminophores à base de terres rares émettant dans un étroit domaine de longueur d'onde dans le bleu, le vert et le rouge, au voisinage respectivement de 450, 550 et 610 nm.

Le bleu est obtenu avec l'ion Eu^{2+} dans $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ou $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ excité par absorption du rayonnement du mercure par une bande $4f \rightarrow 5d$ de l'euporium. Le vert est donné par le terbium dans $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $(\text{Ce},\text{Gd})\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ou $(\text{La},\text{Ce})\text{PO}_4$. Le cérium joue le rôle de sensibilisateur (absorption également par une transition $4f \rightarrow 5d$). Le rouge est obtenu avec l'ion Eu^{3+} dans Y_2O_3 (absorption par une transition électronique de l'oxygène à l'euporium, dite de transfert de charge).

Le rendement lumineux de ces lampes dont l'utilisation se développe, est très supérieur à celui des lampes à incandescence qui est de l'ordre de 15 lm/W.

L'inconvénient des lampes fluorescentes est la présence de mercure, pouvant entraîner une contamination de l'environnement si les lampes usagées ne sont pas soigneusement récupérées. C'est pourquoi de nombreux travaux visent à permettre d'utiliser le rayonnement produit par une décharge dans des gaz rares comme source d'excitation. Le spectre d'émission du xénon, utilisé dans les panneaux de visualisation à plasma, comporte une raie à 147 nm et une bande centrée à 173 nm (domaine de l'ultraviolet du vide). Si le rendement quantique des luminophores était le même que sous excitation par le rayonnement du mercure, le rendement énergétique serait abaissé car l'écart entre l'énergie du photon d'excitation ($40\,000 \text{ cm}^{-1}$ à 254 nm, $58\,000 \text{ cm}^{-1}$ à 173 nm) et celle du photon de luminescence ($18\,000 \text{ cm}^{-1}$ à 550 nm) est perdu sous forme de chaleur. Des études sont menées pour obtenir des luminophores présentant des rendements quantiques supérieurs à 1.

Un nouveau type de lampe en développement est constitué par ailleurs par des diodes électroluminescentes émettant dans le bleu ou le proche ultraviolet et recouvertes de luminophores. Des matériaux excités efficacement dans ces domaines de longueur d'onde sont donc recherchés.

Luminophores pour écrans de tubes cathodiques

Les écrans de visualisation à couleurs comportent trois luminophores émettant dans le bleu, le vert et le rouge, au voisinage respectivement de 450, 530-540 et 610 nm. L'émission des luminophores bleu et rouge doit se situer dans un étroit domaine de longueurs d'onde car la sensibilité de l'œil devient très faible au-dessous de 450 nm ou au-dessus de 610 nm. Dans les téléviseurs à tube cathodique, le processus de cathodoluminescence comprend les étapes suivantes (figure 1a) :

- le faisceau d'électrons cède son énergie aux luminophores en transférant des électrons de la bande de valence à la bande de conduction du réseau-hôte et en générant des phonons ;
- l'énergie de recombinaison des électrons de la bande de conduction avec les trous formés dans la bande de

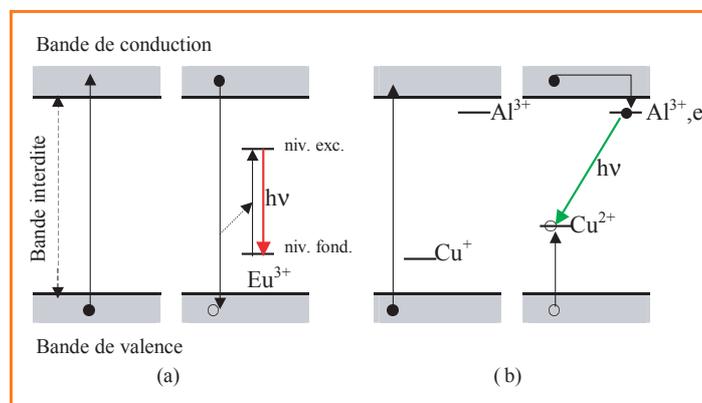


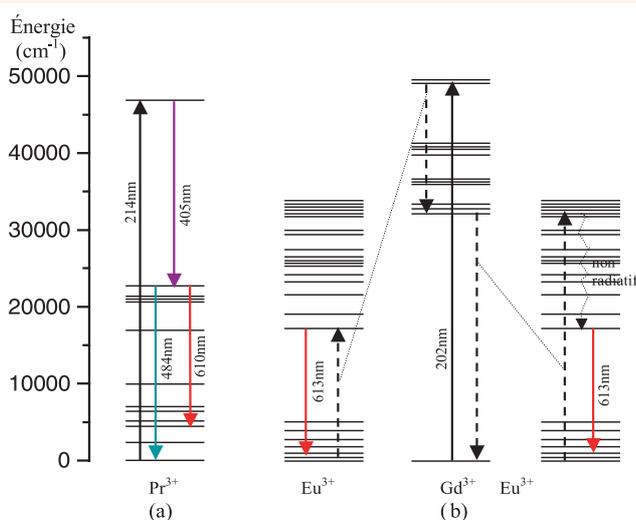
Figure 1 - Représentation schématique du mécanisme d'excitation des ions luminescents par l'intermédiaire de la bande de conduction dans le cas d'une transition intra-atomique : cas du luminophore rouge $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (a), et d'une transition de type donneur-accepteur : cas du luminophore vert $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$ (b).

valence est cédée aux ions luminescents qui sont portés dans l'état excité ;

- les ions luminescents reviennent au niveau fondamental avec émission de photons.

Les rendements des deux dernières étapes peuvent atteindre près de 100 %. Le rendement de cathodoluminescence dépend alors essentiellement du nombre d'électrons transférés dans la bande de conduction. Celui-ci est d'autant plus grand que la largeur de la bande interdite est plus étroite. Une valeur légèrement supérieure à l'énergie des

Rendements quantiques de photoluminescence supérieurs à 1 dans le visible



Les ions lanthanides trivalents possèdent de nombreux niveaux d'énergie correspondant à diverses répartitions des électrons sur les orbitales de la sous-couche 4f partiellement remplie. La condition nécessaire pour que la probabilité de désexcitation radiative d'un niveau l'emporte sur la probabilité de désexcitation non radiative est que ce niveau soit séparé du niveau immédiatement inférieur par un large intervalle. Lorsqu'un ion est porté dans un niveau situé à haute énergie, il peut passer sur un niveau intermédiaire en émettant un premier photon, puis sur le niveau fondamental ou un niveau de basse énergie en émettant un second photon (*figure a*). Avec l'ion praséodyme dans YF_3 , le rendement du nombre de photons visibles émis par photon ultraviolet absorbé atteint 140 % mais le premier photon se situe à 405 nm, longueur d'onde non appropriée pour l'éclairage. Récemment, il a été montré qu'un rendement de 190 % pouvait être obtenu par transfert de l'énergie absorbée par un ion gadolinium à deux ions europium émettant essentiellement dans le rouge (*figure b*). La possibilité de désexcitation de l'ion luminescent avec un rendement supérieur à 1 ayant été démontrée, il est nécessaire de trouver des matériaux associant à cette caractéristique des propriétés d'absorption intenses dans l'ultraviolet du vide.

Pour en savoir plus

- Wegh R.T., Donker H., Oskam K.D., Meijerink A., Visible quantum cutting in Eu^{3+} - doped gadolinium fluorides via down-conversion, *Lumin J.*, **1999**, 82, p. 93.

rayonnements visibles est donc souhaitable. Par ailleurs, les fréquences de vibration de la matrice doivent être faibles afin de limiter les pertes résultant de la création de phonons. Les meilleurs rendements de cathodoluminescence sont obtenus avec comme matrices des sulfures tels que ZnS et CaS. La largeur de leur bande interdite correspond au proche UV et les énergies des phonons qui les caractérisent sont beaucoup plus faibles que dans les oxydes. Ils permettent d'obtenir des rendements énergétiques de l'ordre de 20 %. Les oxydes conduisent au maximum à des rendements de 8 %; les oxysulfures donnent des valeurs intermédiaires.

Les matériaux cathodoluminescents utilisés en télévision sont ZnS:Ag,Cl pour le bleu, ZnS:Cu,Al pour le vert et $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$ pour le rouge. La luminescence des sulfures ZnS:Ag,Cl et ZnS:Cu,Al n'est pas due à des transitions internes à un ion comme dans le cas des autres familles de luminophores, mais est de type donneur-accepteur (*figure 1b*). Un électron transféré dans la bande de conduction est capturé par l'ion donneur, Cl^- substitué à S^{2-} , Al^{3+} substitué à Zn^{2+} ; le trou formé dans la bande de valence est capturé par l'ion Ag^+ ou Cu^+ qui passe à l'état divalent. L'énergie de la transition du donneur à l'accepteur est dissipée par émission d'un photon.

L'utilisation de téléviseurs de grande taille (1 à 1,5 m de diagonale) basés sur la technique de la projection d'écrans de tubes cathodiques ou de cristaux liquides se développe, en particulier aux États-Unis. La luminosité des tubes cathodiques devant être très grande, les matériaux luminescents sont soumis à un bombardement électronique intense. Les luminophores précédents sont peu appropriés car leur rendement diminue aux fortes irradiations. Les causes de ce phénomène (appelé saturation de la luminescence) sont diverses : nombre insuffisant d'ions luminescents, diminution de la probabilité de désexcitation radiative en raison de l'échauffement de l'écran... Les composés oxygénés activés aux terres rares tels que $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ ou $\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}\text{:Tb}^{3+}$ pour le vert ou $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ pour le rouge présentent en revanche une variation linéaire de la luminance en fonction du nombre d'électrons incidents.

Luminophores pour écrans plats

Au cours de la dernière décennie, de nombreux travaux ont porté sur les écrans plats émissifs. La taille des écrans à cristaux liquides est en effet limitée. Par ailleurs, certaines applications professionnelles requièrent des caractéristiques spécifiques telles que grand angle de vue, robustesse... Plusieurs techniques ont été développées : les panneaux à plasma, les écrans à effet de champ, encore appelés à micro-pointes, les écrans électroluminescents... Chaque technique nécessite des matériaux luminescents présentant des caractéristiques adaptées au mode d'excitation.

Écrans à plasma

Les panneaux à plasma sont principalement destinés à la télévision grand public. Des écrans de 50 à 130 cm de diagonale ont été récemment commercialisés. Les luminophores sont excités par le rayonnement produit par une décharge électrique dans le mélange néon-xénon. Son domaine de longueur d'onde s'étend de 147 à 190 nm. Une large bande interdite de la matrice est favorable pour qu'un

luminophore présente un rendement de luminescence élevé dans ces conditions d'excitation :

- L'ion luminescent peut être excité directement dans le domaine de transparence de la matrice (c'est-à-dire aux longueurs d'onde correspondant à des énergies inférieures à la bande interdite). Ainsi, le borate YBO_3 est transparent au-dessus de 175 nm. Dans le cas du luminophore rouge $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$, la fraction du rayonnement plasma située au-dessus de cette longueur d'onde peut être absorbée par la bande de transfert de charge de l'ion Eu^{3+} .
- Pour une excitation dans le domaine d'absorption de la matrice, la probabilité la plus grande de transfert à l'ion luminescent de l'énergie de recombinaison de l'électron transféré dans la bande de conduction avec le trou formé dans la bande de valence est généralement maximale au voisinage de la limite d'absorption. La diminution du rendement lorsque l'énergie des photons incidents est nettement supérieure à la bande interdite a deux origines : d'une part la dissociation des paires électron-trou, l'électron restant lié au trou par interaction coulombienne lorsqu'il est transféré au bas de la bande de conduction (transition excitonique), d'autre part une diminution de la profondeur de pénétration des photons incidents en raison de l'augmentation de l'absorption, ce qui entraîne une augmentation des pertes de surface. La largeur de la bande interdite de YBO_3 est bien adaptée puisqu'elle permet un maximum d'excitation par l'intermédiaire du réseau au voisinage de 170 nm, dans le domaine de longueur d'onde de plus forte intensité du rayonnement plasma.

Les luminophores actuellement utilisés sont $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ pour le bleu, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ pour le vert et $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ et $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ pour le rouge (le borate est plus efficace que l'oxyde mais donne une couleur plus orangée, ce qui limite la restitution des couleurs). La répartition spectrale de l'émission des trois premiers est donnée à la figure 2.

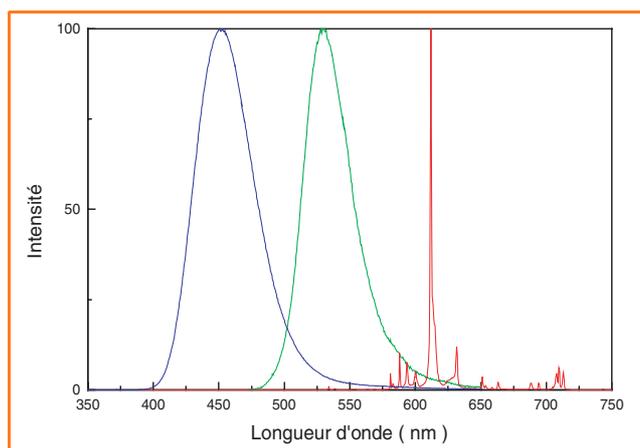


Figure 2 - Répartition spectrale de l'émission des luminophores pour panneaux à plasma.

bleu : $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, vert : $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, rouge : $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

Écrans à micro-pointes

Les écrans à micro-pointes sont des écrans cathodiques fonctionnant, suivant les technologies adoptées, à des tensions d'accélération variant de quelques centaines à

quelques milliers de volts. Les électrons sont produits par effet de champ par une multitude de pointes (plus d'un millier par pixel) disposées à très faible distance des poudres luminescentes (par exemple 0,2 mm pour une tension de 400 V). Les écrans à micro-pointes présentent notamment l'intérêt d'une faible consommation électrique, d'un grand angle de vue (160°) et d'une possibilité d'utilisation dans un très large domaine de température (-50 à $+85^\circ\text{C}$).

La faible tension d'accélération des électrons incidents doit être compensée par un nombre d'électrons élevé. Tandis que dans un tube cathodique un point du luminophore est irradié pendant une durée de l'ordre de 10 nanosecondes lors du balayage de l'écran par le faisceau, le luminophore est ici irradié pendant environ 30 microsecondes. En raison de la faible tension d'accélération, la profondeur de pénétration des électrons dans le luminophore est faible, d'autant plus faible que le numéro atomique de ses constituants est élevé. Pour limiter la chute du rendement lumineux causé par le nombre insuffisant d'ions luminescents à l'état fondamental dans la zone irradiée, deux caractéristiques favorables sont une forte concentration en ions luminescents et une faible durée de vie de l'état excité. Un déclin rapide permettra à un ion luminescent donné d'être porté plusieurs fois à l'état excité durant le temps d'irradiation et donc d'émettre plusieurs photons. Ainsi, le rendement lumineux du luminophore vert $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\tau = 0,49 \mu\text{s}$, concentration en ions Eu^{2+} (taux de substitution aux ions Sr^{2+}) : $c = 4 \%$) commence à chuter pour une valeur de la densité de courant du faisceau d'électrons 10 fois plus élevée que pour le sulfure $\text{ZnS}:\text{Cu},\text{Al}$ ($\tau = 20 \mu\text{s}$, $c = 0,01 \%$) ou l'oxysulfure $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ ($\tau = 500 \mu\text{s}$, $c = 0,65 \%$).

L'oxyde ZnO est utilisé dans les écrans monochromes. Parmi les luminophores pour écrans couleur, on peut citer $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ ou $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ pour le bleu, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ pour le vert, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ou $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ pour le rouge.

Ainsi donc, les luminophores jouent un rôle important dans notre vie quotidienne. De nouveaux matériaux sont souhaités dans le domaine de l'éclairage, afin de rendre les lampes fluorescentes sans danger pour l'environnement, et dans celui de la visualisation afin d'améliorer les caractéristiques des nouveaux dispositifs à écran plat.

Claude Fouassier

est directeur de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux*.



* ICMCB, CNRS UPR 9048, Université Bordeaux I, 87 avenue du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.
Tél. : 05 56 84 83 39. Fax : 05 56 84 27 61.
fouass@chimsol.icmcb.u-bordeaux.fr

Pour en savoir plus

- Blasse G., Grabmaier B.C., *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, 1994.
- Fouassier C., Luminescence, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, 1994, p. 1984.
- Ronda C.R., Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays, *Lumin. J.*, 1997, 72-74, p. 49.

L'électroluminescence

Pierre Le Barny

Summary

The electroluminescence

We report on the basic principles of inorganic and organic electroluminescence. Then, the corresponding families of materials are introduced and discussed in term of performance and capacity. Colours patterning and addressing issues are subsequently discussed. Finally, the commercially available electroluminescent displays are described and the market trends in inorganic and organic electroluminescent display devices are compared and analysed.

Mots-clés

Électroluminescence inorganique, électroluminescence organique, obtention de la couleur, matériaux, adressage.

Key-words

Inorganic electroluminescence, OLED, colour issue, materials, addressing.

L'électroluminescence est l'émission de lumière non thermique par un solide traversé par un courant électrique. On peut distinguer deux familles de dispositifs électroluminescents qui correspondent à deux processus physiques différents et qui mettent en jeu des matériaux de nature différente. On peut en effet générer de la lumière soit par impact de centres luminogènes (comme l'ion Mn^{2+}) par des électrons de haute énergie (électroluminescence à haut champ), soit par recombinaison de paires électron-trou créées dans des semi-conducteurs inorganiques ou organiques. Dans cet article, nous ne considérerons pas les diodes électroluminescentes à base de semi-conducteurs inorganiques (comme GaAs). Un récent article de revue fait le point sur ce sujet (voir *Pour en savoir plus*).

Électroluminescence à haut champ

Principe

Un film mince de matériau électroluminescent (EL) est inséré entre deux couches isolantes (*figure 1*).

Un double réseau d'électrodes lignes et colonnes complète la structure capacitive de l'écran. Au moins un réseau d'électrodes doit être transparent afin de laisser passer la lumière émise.

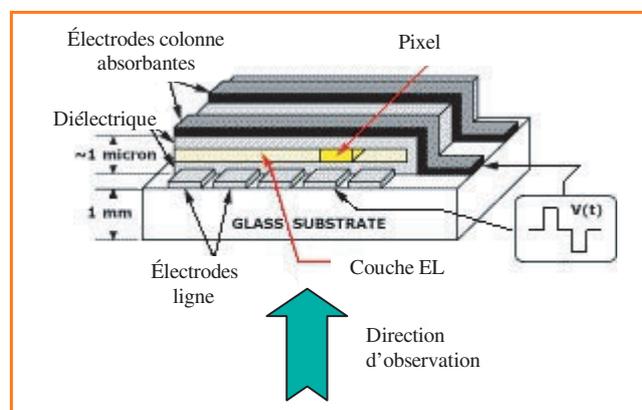


Figure 1 - Structure d'un écran électroluminescent film mince (TFEL).

Sous l'action d'un champ électrique intense (typiquement de l'ordre de 1,5 MV/cm), des électrons piégés principalement aux interfaces isolant/matériau EL sont libérés et accélérés. Ces électrons énergétiques ou « chauds » transfèrent leur énergie par impact aux entités émettrices de lumière qui peuvent ensuite se désactiver radiativement. Pour empêcher la destruction de la couche émettrice, on limite le courant en insérant la couche EL entre deux couches isolantes.

Les caractéristiques luminance – tension et efficacité lumineuse – tension des dispositifs EL inorganiques ont l'allure de celles présentées *figure 2*. On remarque un comportement fortement non linéaire et la présence d'une tension seuil qui autorisent le multiplexage des afficheurs fabriqués à partir de ces matériaux.

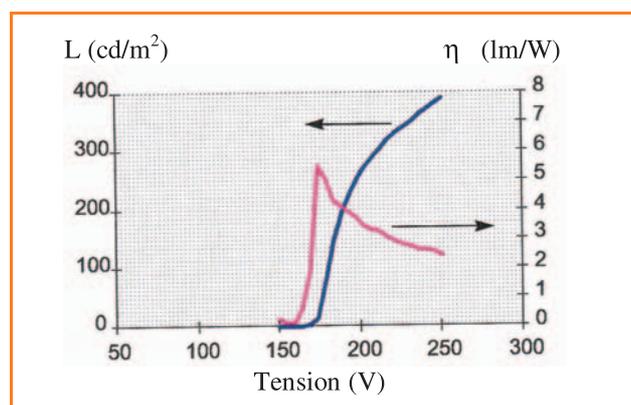


Figure 2 - Caractéristiques luminance (L) – tension et efficacité lumineuse (η) – tension d'un dispositif à base de sulfure de zinc dopé manganèse (ZnS:Mn).

L'efficacité lumineuse passe par un maximum correspondant à la tension où la courbe $L(V)$ est la plus raide, puis elle diminue graduellement à cause de la saturation de l'émission à partir des centres luminogènes.

La tension seuil, toujours élevée (typiquement supérieure à 100 V), est une limitation à l'utilisation de ces afficheurs dans les systèmes portables.

Matériaux

Les matériaux (luminophores) se composent d'une matrice hôte dopée par des centres luminescents.

Matrice hôte

La matrice hôte doit être transparente dans le visible, ce qui limite son choix aux semi-conducteurs à large gap ($E_g > 3,0$ eV) et aux isolants. De plus, elle doit être capable de transporter des électrons de haute énergie (> 2 eV). Aujourd'hui, seuls les matériaux II-VI sont utilisés dans les systèmes commercialisés (ZnS, SrS).

Centres luminescents

Les centres luminescents doivent présenter une section efficace d'excitation par impact importante et être stables en présence d'un champ électrique intense (quelques MV/cm). En pratique, ce sont les émissions qui correspondent à des transitions internes dans certains cations qui sont exploitées. Les ions les plus étudiés sont Mn^{2+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} , Cu^+ et Pb^{2+} . Le spectre d'émission de ces ions est large comme le montre la figure 3. L'obtention des couleurs primaires rouge, vert et bleu avec les bonnes coordonnées chromatiques reste aujourd'hui encore un problème délicat.

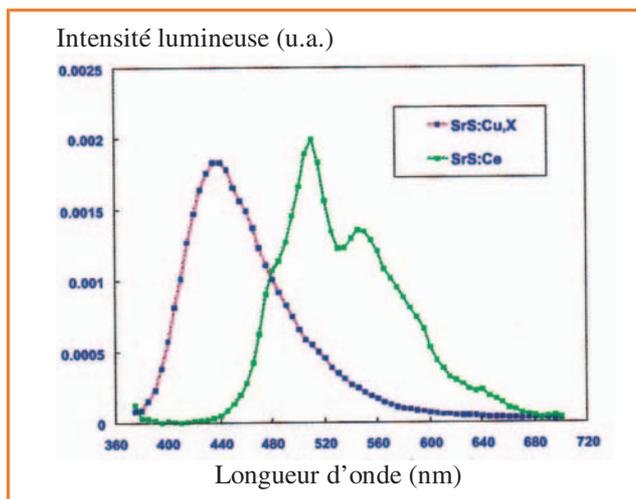


Figure 3 - Spectre d'électroluminescence de SrS :Cu et de SrS :Ce.

Deux voies sont aujourd'hui explorées pour restituer toutes les couleurs du spectre visible (full colour) :

- la mise au point d'un émetteur blanc qui est filtré pour donner un écran pleine couleur,
- la mise au point de matériaux efficaces, émettant dans le bleu (B), le vert (V) et le rouge (R).

L'émission blanche est obtenue en superposant un matériau émettant dans le jaune et un matériau émettant dans le bleu. Les tableaux I et II donnent respectivement les caractéristiques des deux couples de matériaux utilisés pour réaliser la

Tableau I - Coordonnées chromatiques et luminance à 60 Hz des matériaux émettant la couleur blanche.

Matériaux	x CIE	y CIE	Luminance (cd/m ²)
SrS :Ce/ZnS :Mn	0,46	0,50	470
SrS :Cu/ZnS :Mn	0,45	0,43	240

Tableau II - Coordonnées chromatiques et luminance à 60 Hz des matériaux émettant dans le rouge, le vert et le bleu.

Couleur	Matériaux	x CIE	y CIE	Luminance (cd/m ²)
Rouge	ZnS :Mn + filtre	0,65	0,35	70
Vert	ZnS :Mn + filtre	0,47	0,53	160
	SrS :Ce	0,28	0,53	110
Bleu	BaAl ₂ S ₄ :Eu	0,12	0,10	65 ¹
	SrS :Cu,Ag	0,17	0,13	20

lumière « blanche » et les caractéristiques des luminophores RVB émergents.

La technologie qui semble la plus utilisée aujourd'hui, est celle basée sur l'emploi d'un « luminophore blanc ». Peu d'informations sont publiées sur les techniques mises en œuvre industriellement pour déposer sélectivement sur le substrat les trois luminophores RVB.

Réalisations industrielles

Les écrans EL basés sur le principe exposé précédemment sont extra plats et robustes. Ils sont capables de fonctionner entre - 40 °C et + 85 °C. De plus, ils ont un très grand angle de vue (160°) et peuvent être transparents. Enfin, ils permettent une très grande résolution (1 µm). Néanmoins, le marché de ces écrans est encore très limité. En effet, le chiffre d'affaires des écrans monochromes (600 MF) représente moins de 1 % de celui des écrans plats, toute technologie confondue. Cette limitation est due d'une part au mode de fonctionnement qui requiert la haute tension et l'emploi de circuits de commande (drivers) spécifiques coûteux et, d'autre part, à la luminance encore modérée de ces écrans. Le marché des écrans EL inorganiques est aujourd'hui essentiellement professionnel (domaines médical et militaire, instrumentation, systèmes de contrôle, aviation...). Il existe néanmoins un petit marché pour l'automobile, principalement au Japon (Denso Corp.).

Sont commercialisés actuellement des écrans monochromes de 18" de diagonale 1024x864 pixels (Planar), des écrans VGA 10" (640x480 pixels), ainsi que de très petits écrans monochromes SXGA, 0,75" (1280x1024 pixels). Récemment, iFire a montré la faisabilité d'un prototype pleine couleur de 17" de diagonale, ayant une luminance de 100 cd/m². Cette première mondiale est basée sur l'utilisation d'une technologie plus bas coût que celle développée par Planar et met en œuvre des techniques d'impression qui, si elles se confirment, pourraient modifier le futur de l'EL inorganique (figure 4).

Électroluminescence organique

L'électroluminescence organique est certainement un des domaines où l'effervescence, tant dans les laboratoires universitaires qu'industriels, est à son plus haut niveau. Ceci est dû à l'enjeu considérable lié à la possibilité d'obtenir des écrans émissifs en couleur, extra plats, potentiellement sur substrat souple et fonctionnant sous basse tension.



Figure 4 - Écran Planar 552 256-Q2 ICEBrite (552x256 pixels, diagonale 6,3"). Luminance 38 cd/m². Contraste : 14 :1 sous 500 lux à 120 Hz.

Principe

L'électroluminescence organique met en jeu les quatre étapes successives suivantes :

- injection d'électrons et de trous respectivement par la cathode et par l'anode,
- transport des charges dans le matériau sous forme d'espèces chargées appelées polarons (p⁺ et p⁻),
- recombinaison des porteurs de charge opposée en une entité excitée neutre appelée exciton,
- désactivation de l'exciton.

25 % des excitons formés sont dans un état singulet S, les 75 % restant étant dans un état triplet T. Seuls les excitons dans l'état singulet peuvent se désactiver de façon radiative en créant un photon $h\nu$, ce qui limite à $0,25\eta_{PL}$ le rendement d'électroluminescence η_{EL} (η_{PL} étant le rendement de photoluminescence à l'état solide du matériau).

Structure simplifiée d'une diode EL

Une diode EL organique est constituée d'un film de matériau organique semi-conducteur (petite molécule ou polymère) d'environ 100 nm d'épaisseur inséré entre deux électrodes de nature différente. La principale contrainte qui dicte le choix des électrodes est la facilité d'injection des charges dans le matériau considéré. Cela signifie que le niveau de Fermi de la cathode doit être proche de l'orbitale moléculaire vide de plus basse énergie (LUMO) du matériau et de manière symétrique, le niveau de Fermi de l'anode doit être voisin de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) du matériau. De plus, lorsqu'on veut faire un afficheur, il faut qu'au moins une des électrodes soit transparente. Il apparaît que pour injecter correctement des électrons dans un composé organique EL, il faut utiliser des cathodes ayant un faible travail d'extraction. Les alliages Mg:Ag ont été largement utilisés dans le cas des molécules EL de faible masse moléculaire. De même, le calcium a permis de conduire à des diodes ayant un bon rendement lumineux dans le cas des polymères. Aujourd'hui, on préfère les cathodes moins réactives vis-à-vis de l'oxygène et de l'humidité, comme celles formées d'une fine couche (quelques angströms) d'un diélectrique tels LiF ou CsF sur laquelle on dépose de l'aluminium. L'anode la plus couramment utilisée est l'oxyde transparent d'indium et d'étain (ITO). L'ITO est un matériau fluctuant, dont les propriétés sont stabilisées par un traitement plasma O₂ (ou

un traitement UV/O₃). L'injection de trous est améliorée en interposant un film conducteur (HIL) de quelques nm d'épaisseur entre l'ITO et les matériaux organiques. Ce film permet en plus de planariser l'anode (ce qui élimine les court circuits) et de créer une barrière à la diffusion de l'oxygène et de l'indium, de l'ITO vers la couche organique. Typiquement, la phthalocyanine de cuivre et le complexe à transfert de charge PEDOT/PSS (figure 5) sont utilisés dans les dispositifs EL respectivement à base de petites molécules et de polymères.

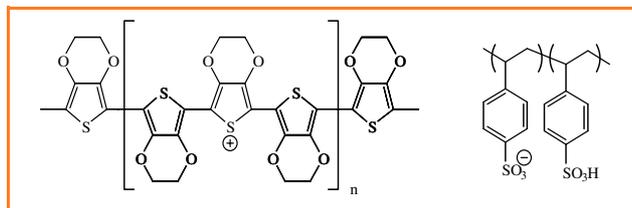


Figure 5 - Structure chimique du PEDOT/PSS commercialisé par Bayer.

L'utilisation de cathodes bicouches, les traitements de l'ITO et l'addition d'un film HIL ont permis ces dernières années d'augmenter l'efficacité des diodes et donc leurs durées de vie.

Les caractéristiques des diodes EL organiques sont qualitativement semblables à celles des diodes inorganiques (figure 2), mais les tensions de seuil sont nettement plus faibles (de l'ordre de 3 V) et les luminances crêtes sont beaucoup plus élevées (quelques dizaines de milliers de cd/m²).

Matériaux

Deux familles de matériaux sont aujourd'hui en compétition, les molécules de faible masse moléculaire (étudiées depuis le début des années 60) et les polymères Π conjugués découverts en 1990. Dans tous les cas, on cherche à obtenir un composé qui allie :

- un bon rendement de photoluminescence à l'état solide,
- et de bonnes propriétés de transport des charges (mobilité des porteurs élevée).

Ces deux familles se distinguent essentiellement par les techniques de dépôt en couche mince qui leur sont associées. Ainsi, les molécules de faible masse moléculaire sont déposées par évaporation sous vide ($< 10^{-6}$ mmHg), alors que les films de polymères sont obtenus par centrifugation (« spin-coating »). Les diodes formées à partir de molécules EL évaporées renferment en plus des couches qui transportent les trous (HTL) et les électrons (ETL).

Molécules évaporées

Les molécules EL de faible masse moléculaire peuvent se diviser en deux grandes familles (figure 6) :

- les complexes organométalliques,
- les molécules fluorescentes neutres.

Les molécules HTL sont essentiellement des amines aromatiques tertiaires et les molécules ETL peuvent être Alq₃ ou des dérivés d'oxadiazole (figure 7).

Les polymères EL

Ce sont les polymères Π conjugués qui sont de loin les plus étudiés et les plus performants (figure 8). A l'échelle

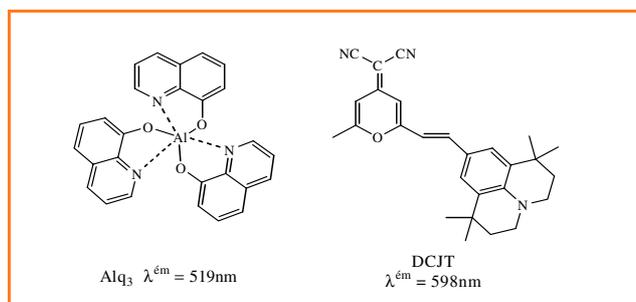


Figure 6 - Structure chimique d'un complexe organométallique (Alq₃) émettant dans le vert et d'une molécule EL neutre émettant dans le rouge orange.

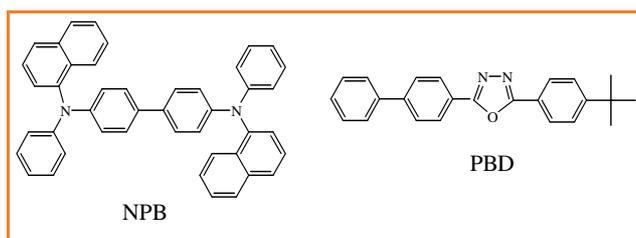


Figure 7 - Structures chimiques d'une molécule HTL (NPB) et d'une molécule ETL (PBD).

industrielle, ils sont synthétisés par Covion, Dow Chemicals et Cambridge Display Technology (CDT).

Les deux grandes familles de matériaux ont aujourd'hui des performances semblables. Des rendements lumineux aussi élevés que 22 lm/W sont possibles dans le vert. Les durées de vie, qui atteignent maintenant plus de 10 000 heures dans le vert, pour une luminance initiale de 100 cd/m² sont tout à fait compatibles avec la plupart des applications.

Vers les applications en visualisation

Outre un effort matériau visant à améliorer l'émission dans le rouge, un certain nombre de verrous technologiques reste encore à lever, en particulier l'adressage et la possibilité d'obtenir des images restituant toutes les couleurs du spectre visible (pleine couleur).

Le problème de la « pleine couleur »

L'obtention d'écrans « pleine couleur » est encore problématique car en simplifiant, elle nécessite de juxtaposer des pixels émettant dans le bleu, le vert et le rouge. Actuellement, les prototypes réalisés à partir de molécules de faible masse moléculaire sont obtenus en évaporant successivement à travers un masque que l'on déplace les composés émettant dans le bleu, le vert et le rouge. Cette technique n'est pas satisfaisante à terme car elle interdit entre autre la fabrication de grands afficheurs.

La situation des polymères EL est plus délicate encore dans la mesure où le dépôt d'un polymère donné se fait sur toute la surface du substrat et qu'il est impossible de graver industriellement le film de polymère ainsi obtenu. La seule voie prometteuse aujourd'hui est la technique jet d'encre développée par CDT-Epson.

L'adressage

Les caractéristiques des diodes EL organiques sont fortement non linéaires et présentent un seuil. Le

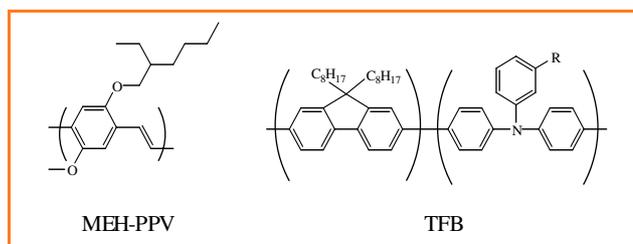


Figure 8 - Exemples de polymères EL. Le MEH-PPV émet dans le rouge orange et le TFB émet dans le bleu.

multiplexage direct des écrans est donc possible (cf. article sur les cristaux liquides). Néanmoins, puisque l'émission par les organiques EL ne s'accompagne pas du phénomène de rémanence, il est nécessaire pour obtenir la luminance moyenne L_m d'exciter chaque ligne de manière à obtenir une luminance $N \times L_m$ où N est le nombre de lignes. La durée de vie d'une diode étant inversement proportionnelle à sa luminance, il apparaît que cette technique d'adressage peu coûteuse est limitée aux afficheurs de faible résolution. L'utilisation d'une matrice active permet de s'affranchir de ce problème et d'accéder à des écrans de haute définition. L'adressage dans le cas de l'EL se faisant en courant, deux transistors au moins sont donc nécessaires par pixel. Par ailleurs, il semble que l'utilisation du silicium polycristallin, dans lequel la mobilité des porteurs est beaucoup plus élevée que pour le silicium amorphe, soit indispensable pour réaliser les transistors.

Premières réalisations industrielles

Les premiers afficheurs EL organiques, à base de molécules évaporées, ont été commercialisés par Pioneer au Japon en septembre 1997. Ces écrans pour autoradio sont aujourd'hui disponibles en France dans les grandes surfaces. Ils sont bichromes (bleu et vert) et ont une durée de vie annoncée de 10 000 heures (figure 9).



Figure 9 - Écran Pioneer pour autoradio (256x64 pixels).

Plus récemment, la société e-Magin a d'abord introduit sur le marché un écran SVGA (1280x1024 pixels), monochrome (vert) à matrice active (silicium monocristallin) de 19,66 mm de diagonale, puis une version couleur de 15,5 mm de diagonale (852 x 600 pixels).

Enfin, un grand nombre de prototypes « pleines couleurs », avec un adressage à matrice active, ont été mis au point par de nombreuses sociétés incluant Sanyo-Kodak et CDT-Seiko-Epson.

Conclusion

L'électroluminescence inorganique est aujourd'hui essentiellement réservée à des applications industrielles à cause principalement des tensions d'adressage élevées et des luminances limitées qui la caractérisent. L'électroluminescence organique, quant à elle, présente des avantages

décisifs et pourrait dans un futur proche prendre une part importante du marché des applications nomades. Philips et Siemens annoncent l'introduction en 2002 des polymères EL pour la téléphonie mobile.



Pierre Le Barny

est ingénieur au groupe « Composants Optiques, Visualisation et Sécurité » de Thales Research and Technology* et Professeur associé à l'École Normale Supérieure de Cachan**.

* Domaine de Corbeville, 91404 Orsay.
Tél. : 01 69 33 07 69. Fax : 01 69 33 07 55.
E-mail : pierre.lebarny@thalesgroup.com

** 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex.

Pour en savoir plus

- Craford M.G., Visible light-emitting diodes: past, present, and very bright future, *MRS Bulletin*, octobre **2000**, 27.
- Dossier : Électroluminescence organique, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, mai-juin **2000**, série IV, tome 1(4), p. 378-508.
- Écrans électroluminescents, matériaux, applications et promesses des écrans électroluminescents organiques, *Visu 2000*, journée d'études du 15 mars **2000** (Paris), éditeur le Club Visu SID-France (BP 195, 19105 Brive La Gaillarde Cedex).
- Kitai A.H., *Solid-state luminescence, theory, materials and devices*, Chapman and Hall, **1993**.
- <http://www.cdtttd.co.uk>
- <http://www.research.philips.com>
- <http://www.uniax.com>



Matériaux scintillateurs pour rayons X et γ

Bruno Viana

Summary

Scintillator materials for X and γ rays

Scintillators are used to convert high energy radiations (X, gamma, neutrons) into ultraviolet or visible light which can be easily detected. Some applications, such as medical imaging and high energy physics are presented. The scintillator materials are described with their applications ranges and main properties. Finally, storage phosphors are shortly discussed.

Mots-clés

Scintillateurs inorganiques, matériaux luminescents.

Key-words

Inorganic scintillators, luminescent materials.

En 1895, Röntgen découvre les rayons X grâce à la fluorescence visible de $K_2Pt(CN)_4$ déposé sur une plaque de verre. C'est le début de l'utilisation, toujours en expansion, des matériaux dits scintillateurs (du latin *scintilla* : étincelle). Un matériau scintillateur est capable de convertir l'énergie des radiations ionisantes en lumière visible ou proche UV. Dans la plupart des cas, ces radiations sont des rayons X ou γ dont les énergies vont de quelques keV à plusieurs MeV, ou encore des particules α ou β . La lumière émise par le matériau scintillateur est mesurée grâce à un photomultiplicateur ou des photodiodes à avalanche qui convertissent l'émission visible en signal électrique.

Les matériaux scintillateurs utilisés pour la détection de neutrons ou de particules faiblement pénétrantes (particules α et particules β – électron de faible énergie) ne seront pas présentés dans cet article. Indiquons cependant que les

neutrons sont détectés par leur interaction avec le noyau de certains éléments. Dans 6Li (Eu) par exemple, les neutrons interagissent avec le noyau de 6Li pour produire un atome de tritium et une particule α . Celle-ci peut être détectée à l'aide d'écrans revêtus d'un luminophore pulvérulent (ZnS(Ag), ZnCdS(Ag) ou $Gd_2O_2S(Tb)$). Pour les particules β , il est possible d'utiliser des polymères scintillateurs ou encore des matériaux ayant un faible pouvoir d'arrêt (par exemple $CaF_2(Eu)$).

Cet article est consacré aux scintillateurs pour la détection des rayonnements de moyenne énergie. La première partie donne une idée de la très grande variété d'applications des matériaux scintillateurs (*tableau I*) tandis que les phénomènes mis en jeu sont très succinctement présentés dans la deuxième partie (*tableau II*). Les luminophores d'acquisition sont présentés en *encadré*.

Tableau I - Spécificités de quelques applications nécessitant l'utilisation de matériaux scintillateurs : énergie (E), densité (ρ), numéro atomique effectif (moyen) (Z_{eff}) tenant compte de la stœchiométrie du composé, longueur d'onde d'émission (λ) et temps de vie (τ) souhaité.

Applications	E (MeV)	ρ (g/cm ³)	Z_{eff}	Rendement lumineux (photons/Mev)	λ (nm)	τ (ns)
Calorimètres						
Physique hautes énergies	$\cong 10^5$	>7	>70	>200	>450	<20
Énergies intermédiaires	10-10 ³	>3,5		>2000	>300	<100
Astrophysique	variable	>4	>50	>20000	>450	<30
Tomographie à émission de positrons (TEP)	0,511	>6,5	>50	>8000 (photomult.) >20000 (photodiodes)	>300 >450	<500 <<500
Caméra- γ	0,1-0,2	>4	>50	>20000	>300	<200
Temps de vie de positrons	$\geq 0,511$	>5	>55	$\cong 10000$	>180	<1
Synchrotron	0,01-0,1	>4	>50	>20000	>450	variable
Industriels	$\cong 0,1$ $\cong 10$	>4 >7	>50 >60	>20000 >8000	>300 >300	<250
Tomographie rayons X	<0,15	>4	>50	>15000	>450	<100000

Tableau II - Principaux matériaux scintillateurs utilisés pour la détection de rayonnements γ .

Matériau scintillateur	Mécanisme de luminescence	Densité (g/cm ³)	Z _{eff}	Rendement lumineux (ph/MeV)	λ (nm)	τ (ns)	Avantages	Inconvénients
CsF BaF ₂	« cross-luminescence »	4,64 4,88	53,2 52,7	1900 1430 (9500)	390 200 (300)	2-4 0,8 (630)	temps de réponse court temps de réponse court	hygroscopique faible densité (temps réponse long, exciton autopiégé = afterglow)
CeF ₃ LuAlO ₃ :Ce Lu ₂ SiO ₅ :Ce Gd ₂ SiO ₅ :Ce	transition 4f-5d	6,16 8,34 7,40 6,71	53,3 59,4 66,4 59,4	4500 11400 27000 10000	330 365 420 430	30 17 40 56 (600)	résistance à l'irradiation bonne réponse initiale fort rend ^t lum. + τ court résistance à l'irradiation	faible rend ^t lumineux problème d'élaboration problème d'élaboration matériau cassant
Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ NaI:TI CsI:TI	s ²	7,13 3,67 4,51	75,2 50,8 54	8200 43000 65900	505 415 560	300 230 1000	Z _{eff} fort rend ^t lum. fort rend ^t lum.	faible rend ^t lumineux hygros. + rép. non linéaire temps de réponse long
CsI:Na PbWO ₄ CdWO ₄	exciton lié à Na ⁺ transfert de charge (d ⁰)	4,51 8,28 7,9	54 75,6 64,2	43000 100 19700	420 475 495	630 10 2-10x10 ³	fort rend ^t lum. forte densité + Z _{eff} fort rend ^t lum + Z _{eff}	temps de réponse long faible rendement lumineux temps de réponse long

Applications des matériaux scintillateurs

Les utilisations des matériaux scintillateurs sont très variées. Citons par exemple, par ordre d'énergie décroissante, les expériences de physique des hautes énergies, les diagnostics médicaux, la sécurité dans les aéroports... Nous présentons ci-dessous deux applications :

- La tomographie à émission de positrons (TEP) est une technique d'imagerie médicale nucléaire dont l'intérêt est unanimement reconnu dans le monde médical. Un certain nombre de pays comme les États-Unis et le Japon ont intégré le remboursement de cet examen dans leur système de santé. Ceci a fortement dynamisé le marché des TEP, qui devrait connaître une croissance annuelle moyenne de 35 % jusqu'en 2005. En France, seulement cinq TEP sont disponibles à ce jour contre 80 en Allemagne. Dans chaque instrument, le nombre de cristaux scintillateurs est considérable et avoisine les 10 000 cm³. Dans cette technique, un composé chimique contenant le traceur radioactif émetteur de positrons est injecté au patient. Chaque positron se recombinant avec un électron conduit à l'émission colinéaire et de sens opposé de deux photons de 511 keV qui permettent de localiser le point de recombinaison. L'image d'un organe spécifique peut ainsi être réalisée. Pour minimiser les doses radioactives, il faut disposer d'un détecteur scintillateur ayant une émission intense sous rayonnement γ de 511 keV et un temps de réponse court.
- Le deuxième exemple concerne les matériaux scintillateurs utilisés pour le « large hadron collider » (LHC) du CERN. Ce grand instrument devrait permettre, à l'horizon de 2005, d'étudier les mécanismes de brisure de symétries, qui sont supposés être à l'origine de la masse des particules (détection du boson de Higgs). Dans cette application, les énergies des électrons créés lors de collisions de protons peuvent atteindre 100 GeV. Pour détecter de telles énergies, les quantités de matériaux scintillateurs nécessaires sont considérables (citons les 11 tonnes de Bi₄Ge₃O₁₂ précédemment utilisées pour la réalisation du détecteur L3 du CERN). Ces matériaux scintillateurs doivent posséder un très fort pouvoir absorbant et une très grande résistance aux radiations.

Quelques informations concernant les caractéristiques requises selon les différentes applications des scintillateurs (par ordre d'énergie décroissante) sont rassemblées dans le *tableau I*. La plupart se situent dans la gamme 100 keV-1 MeV mais, bien que cette gamme d'énergie soit assez étroite, les besoins diffèrent. Ainsi, par exemple pour la tomographie de rayons X, le temps d'acquisition peut-il être relativement long (la fluorescence retardée doit cependant être inférieure à 10⁻⁴ après quelques ms), tandis que pour d'autres applications (temps de vie des positrons par exemple), celui-ci ne doit pas excéder 1 ns. Par ailleurs, les possibilités actuelles des scintillateurs sont insuffisantes pour certaines expériences. Citons la « traque » des neutrinos utilisant des scintillateurs à base d'ytterbium ($\nu_e + {}^{176}\text{Yb} \rightarrow {}^{176}\text{Lu}^* + e^- \rightarrow {}^{176}\text{Lu} + \gamma$, avec $E_\gamma = 72$ keV), non réalisée à ce jour par manque de matériau scintillateur adéquat.

Caractéristiques générales des matériaux scintillateurs

Le *tableau II* présente les principaux matériaux scintillateurs utilisés. Chaque scintillateur a un domaine d'application spécifique, mais l'ensemble peut se classer en deux grandes familles :

- ceux qui possèdent un temps de vie très court (entre 1 et 30 ns) mais des rendements lumineux relativement faibles, de l'ordre de 2 000 photons/MeV : BaF₂, CsF, CeF₃ et CsI ;
- ceux présentant des rendements lumineux forts (> 4.10⁴ photons/MeV) et des temps de déclin relativement longs (> 200 ns) : NaI(Tl), CsI(Tl), CsI(Na).

Entre ces deux familles, les matériaux dopés Ce³⁺, comme Gd₂SiO₅:Ce³⁺ et Lu₂SiO₅:Ce³⁺ par exemple, représentent un compromis avec des temps de vie de l'ordre de 40 ns et des rendements lumineux compris entre 10 000 et 25 000 photons/MeV.

Les mécanismes d'émission sont très divers et induisent de très fortes disparités sur les valeurs des temps de vie, du rendement lumineux et de son évolution en fonction de la température. Les principaux processus sont les suivants (*tableau II*) :

- La **luminescence croisée** (« cross luminescence ») – pour BaF₂ par exemple – qui présente un temps de vie très faible

(< ns), mais qui s'accompagne souvent d'une composante longue liée à la présence d'excitons piégés.

- Les ions à configuration ns^2 – par exemple $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{NaI}:\text{TI}^+$ et $\text{CsI}:\text{TI}^+$ – qui possèdent des temps de vie relativement longs.

- Les mécanismes de **transfert de charge** entre les niveaux d'énergie d'un complexe tel que WO_4^{2-} dans PbWO_4 . Le transfert de charge est observé généralement pour les complexes d'ions de transition à couche d vide (d^0). Notons le développement exceptionnel de PbWO_4 , puisque moins de 10 ans séparent les premiers travaux sur ses propriétés scintillantes et son utilisation en très grande quantité (> tonne) au CERN, comme calorimètre sur les expériences ALICE et CMS du LHC.

- Les **transitions permises 5d-4f** dans les ions lanthanides. En particulier Ce^{3+} (dans une matrice telle que Lu_2SiO_5) représente un bon compromis entre réponse rapide et fort rendement lumineux.

Mécanismes de scintillation

On peut distinguer quatre étapes successives dans les mécanismes de scintillation :

- **L'absorption du rayonnement électromagnétique,**

entraînant la création de paires électron-trou (e-t) primaires. Le processus d'absorption le plus important dans le domaine allant du keV à quelques MeV est l'effet photoélectrique. Afin de favoriser cet effet, le produit ρZ_{eff}^4 de la densité ρ du matériau par son numéro atomique, pondéré par la masse de chaque élément, à la puissance 4, doit être élevé. C'est le cas pour $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), CdWO_4 et PbWO_4 . L'effet Compton, correspondant à une absorption partielle de l'énergie, est en compétition avec l'effet photoélectrique. Il est à éviter car il limite le rendement lumineux.

- **La multiplication et la thermalisation de ces paires** (e-t) qui se poursuit jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'ionisation possible. L'échelle de temps pour ce processus est la picoseconde. Différentes théories ont été développées pour déterminer le nombre de paires (e-t) créées par unité d'énergie absorbée pour un matériau donné.

- **Le transfert d'énergie aux centres luminescents** : cette étape fondamentale également appelée « migration d'énergie » peut être soit favorable à la scintillation, soit entraîner une extinction de la luminescence, soit modifier considérablement la cinétique du processus. Ainsi, les électrons et les trous peuvent former des excitons puis transférer leur énergie aux centres luminescents, ou bien

Les luminophores d'acquisition

Comme les matériaux scintillateurs, les luminophores d'acquisition convertissent les radiations ionisantes en lumière visible. Cependant, au lieu de « répondre » instantanément, ils stockent l'information. Les paires électron-trou créées lors de l'irradiation ne se recombinent pas instantanément mais sont piégées séparément par des défauts et des impuretés du matériau. Sous l'effet d'une stimulation optique (ou thermique), les charges sont libérées et la réponse lumineuse est alors récupérée. Les luminophores d'acquisition permettent la fabrication de nouveaux détecteurs de rayons X bidimensionnels pour l'imagerie médicale. La sensibilité d'un photomultiplicateur est très supérieure à celle des films conventionnels, d'où une réduction des doses de rayonnement. Quant au médecin, il bénéficie des possibilités que procurent les radiographies numérisées en matière de traitement d'images.

Actuellement, le marché des luminophores d'acquisition photostimulables est dominé par $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ matériau développé et protégé par Fuji au Japon. Le principe de l'imagerie et de l'analyse est présenté sur la *figure* (d'après Blasse *et al.*).

Sous irradiation X, les trous formés dans la bande de valence de $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ sont capturés par Eu^{2+} donnant Eu^{3+} , tandis que les électrons sont piégés dans des lacunes de brome pour donner des centres F. L'illumination dans la bande d'absorption optique de ces centres F (qui doit se situer dans le proche IR ou le rouge, domaines d'émission des diodes laser) « dépiège » les électrons qui se recombinent avec les trous précédemment capturés par Eu^{2+} , formant ainsi des ions Eu^{2+} excités dans un niveau $4f^65d^1$. Les ions Eu^{2+} reviennent à l'état fondamental en émettant une fluorescence vers 390 nm.

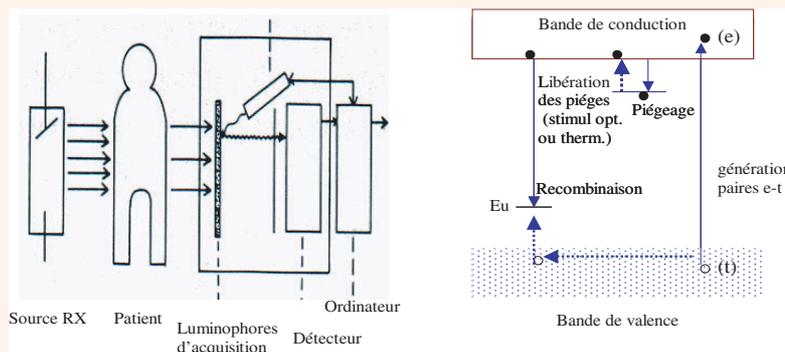
De nouveaux matériaux pour l'acquisition des rayons X tels que $\text{RbBr}(\text{Ga}^+)$ et $\text{CsBr}(\text{Ga}^+)$ visant à améliorer la résolution spatiale émergent actuellement. Signalons également les recherches sur les matériaux déposés en

couches minces afin de réaliser une image de meilleure qualité. La densité des composés doit alors être supérieure à celle de $\text{BaFBr}:\text{Eu}$ afin d'absorber convenablement les rayons X. Les recherches actuelles visent aussi à améliorer l'efficacité de conversion entre les rayons X absorbés et les centres pièges (qui sont ensuite photostimulables) et à diminuer le temps de réponse pour les applications en imagerie.

La technique a également été développée pour la détection des neutrons thermiques. Une bonne précision dans les mesures de dosimétrie est en effet primordiale. Les composés contenant du lithium ou du bore sont tout indiqués pour capter les neutrons, mais ils doivent également avoir une réponse spécifique, c'est-à-dire être capables de bien séparer les neutrons du rayonnement γ . LiBaF_3 semble un matériau prometteur dans ce domaine qui fait actuellement l'objet de recherches très actives.

Pour en savoir plus

- Blasse G., Grabmaier B.C., *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, **1994**, chapitres 8 et 9.
- Takahashi K. *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.*, **1994**, 33, p. 178.
- Schweizer S. *et al.*, *SCINT 1999*, éd. V. Mikhailin, **2000**, p. 70.



encore perdre leur énergie de façon non radiative ou par transfert à un piège. La complexité de cette étape fait qu'il est très difficile de prédire l'efficacité et les voies de cette étape de migration dont le temps caractéristique peut varier entre 10^{-12} et 10^{-3} secondes. Pour les processus les plus longs, on parle alors de fluorescence retardée ou d'« afterglow ».

• La dernière étape est **la luminescence** selon les processus évoqués ci-dessus.

L'efficacité du processus de scintillation varie comme le produit de l'efficacité du transfert d'énergie par le rendement de luminescence. Elle est, en outre, inversement proportionnelle à la largeur de bande interdite E_g du matériau, qui conditionne le nombre de paires (e-t) créées. C'est pourquoi les matériaux scintillateurs à faible bande interdite comme les chlorures ($E_g = 5-7$ eV), les bromures ($E_g = 4-6$ eV), les iodures ($E_g = 3-5$ eV) présentent de très forts rendements lumineux. Citons notamment les très bons rendements observés pour CsI(Tl) (65 900 photons/MeV) et plus récemment pour $\text{LaCl}_3:\text{Ce}$. Malheureusement, la difficulté d'élaboration de ces monocristaux et leur caractère hygroscopique en limitent bien souvent les applications.

La cinétique de la scintillation est gérée par les étapes de migration et de luminescence. La situation idéale est celle où le temps de scintillation n'est régi que par le processus de luminescence. Dans ce cas, le temps de vie est par exemple plus court pour les transitions inter-configurationnelles permises de symétrie $5d \rightarrow 4f$ de l'ion Ce^{3+} que pour la transition $^3P_J \rightarrow ^1S_0$ interdite de spin dans les ions s^2 (voir tableau II).

Conclusion

Cet article montre tout l'intérêt des matériaux scintillateurs pour une foule d'applications. Un important effort de recherche reste toutefois nécessaire afin de mieux comprendre les différentes étapes des processus mis en jeu. Signalons ici l'intérêt des spectroscopies de résonance paramagnétique électronique (RPE) et de thermoluminescence qui sont bien adaptées à l'étude des défauts créés par irradiation (et de leurs mécanismes de formation) dans les solides inorganiques.

Il sera alors possible de mettre au point de nouveaux scintillateurs plus performants ou adaptés à de nouvelles

applications. Il faut mentionner l'intérêt d'étudier des céramiques (ou vitrocéramiques) scintillantes susceptibles de remplacer les monocristaux évoqués dans cet article. Si cette voie de recherche s'avère fructueuse, cela pourra réduire considérablement les coûts des dispositifs, car à l'heure actuelle, le matériau scintillateur monocristallin représente une part significative du prix d'un détecteur.



Bruno Viana

est chargé de Recherche CNRS au sein du LCAES-ENSCP*.

* LCAES-ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 67 08. Fax : 01 46 34 74 89.
E-mail : viana@ext.jussieu.fr

Pour en savoir plus

- Weber M.J., *Selected papers on phosphors, light emitting diodes and scintillators*, Éd B.J. Thompson SPIE, **1998**, vol. MS 151, p. 471.
- Moses W.W., Scintillator requirements for medical imaging, *Vth Intern. Conf. on Inorganic scint. and their applications*, SCINT 1999, Éd. V.V. Mikhailin, Moscou, **2000**, p. 11.
- Lecoq P., How high energy physics is driving the development of new scintillators, *Vth Intern. Conf. on inorganic scint. and their applications*, SCINT 1999, Éd. V.V. Mikhailin, Moscou, **2000**, p. 3.
- Blasse G., Grabmaier B.C., *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, **1994**, p. 146.
- Rodnyi P.A., Dorenbos P., van Eijk C., Energy loss in inorganic scintillators, *Phys. Status Sol.*, **1995**, B 187, p. 15.
- Knoll G.F., *Radiation detection and measurement*, J. Wiley and Sons, **1999**.

Verres et polymères pour l'optique guidée

Jean-Luc Adam

Summary

Glasses and polymers for guided optic

This chapter deals with silica optical fibers, non-conventional fibers (fluorides, chalcogenides, polymers) and glass waveguides for integrated optics. The article is presented in the view points of the materials (chemical compositions, physical properties), of their shaping (fibers, planar waveguides) and their applications.

Mots-clés

Silice, fluorures, chalcogénures, fibres, guides d'ondes.

Key-words

Silica, fluorides, chalcogenides, fibres, waveguides.

Les matériaux pour l'optique guidée représentent une vaste famille qui inclut les verres de silice, les verres non oxydes, les polymères, ainsi que des phases cristallisées tels le niobate de lithium et les halogénures d'argent. Dans un souci d'unité, cet article va se focaliser sur les systèmes amorphes, verres et polymères, les structures guidantes réalisées à partir de ces matériaux étant des fibres à structure cœur-gaine ou des guides d'onde planaires. Les caractéristiques des matériaux, les techniques mises en œuvre dans l'élaboration des guides ainsi que les applications spécifiques de chacun sont présentées.

Fibres de silice

Lorsque l'on parle de fibres optiques, les fibres de silice viennent immédiatement et à juste titre à l'esprit. Ce sont en effet les plus connues, en raison du développement sans précédent des réseaux de télécommunication par voie optique.

La silice, SiO_2 , se caractérise par une température de transition vitreuse élevée, voisine de $1\,200\text{ °C}$ et un coefficient de dilatation, α , très faible ($5 \cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$), ce qui lui confère une très bonne résistance aux chocs thermiques. Les applications télécom imposent l'emploi de silice ultrapure pour la réalisation de fibres à très faibles pertes optiques. Celle-ci est obtenue par oxydation en phase vapeur de tétrachlorure de silicium, lui-même ultrapur, suivant la réaction $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2$. La fibre est tirée à partir d'une préforme constituée de silice seule pour la gaine et de silice dopée GeO_2 , par exemple, pour le cœur. La fonction du germanium est d'augmenter l'indice de réfraction du verre de cœur et assurer ainsi le guidage de la lumière dans la fibre. Dans la phase de tirage, la préforme est maintenue verticalement dans la tour de fibrage et chauffée à son extrémité inférieure à une température $T > 2\,000\text{ °C}$. Lors de cette opération, par laquelle une préforme de quelques centimètres de diamètre est transformée en une fibre de $125\text{ }\mu\text{m}$, le rapport entre les diamètres de cœur et de gaine est conservé. La *figure 1* donne la courbe d'atténuation d'une fibre de silice commerciale. Les pertes optiques atteignent un minimum de $0,2\text{ dB/km}$ à la longueur d'onde de $1,55\text{ }\mu\text{m}$, ce qui correspond au minimum

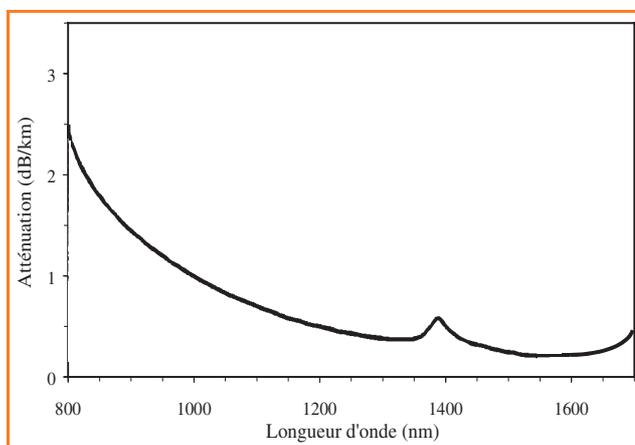


Figure 1 - Courbe d'atténuation d'une fibre de silice commerciale monomode.

théorique d'atténuation de la silice. D'origine intrinsèque, ces pertes minimales sont dues à la diffusion Rayleigh combinée à l'absorption multiphonon. En revanche, le pic d'absorption situé vers $1\,400\text{ nm}$ est lié à la présence de groupements OH résiduels dans la silice.

Les fibres de silice sont employées essentiellement en tant que fibres de ligne pour le transport des signaux à haut débit. Cependant, même faiblement atténués, les signaux à $1,55\text{ }\mu\text{m}$ doivent être régénérés tous les 80 km environ. Cette fonction est idéalement remplie par les amplificateurs optiques à fibre dopée par des ions de terre rare dont le principe est donné *figure 2*. Le signal qui se trouve atténué en fin de fibre de ligne est injecté dans la fibre amplificatrice, dopée Er^{3+} pour l'amplification à $1,55\text{ }\mu\text{m}$. Celle-ci est pompée par un laser de manière à atteindre les conditions d'émission stimulée et provoquer ainsi l'amplification du signal, lequel est ensuite réinjecté dans un nouveau tronçon de fibre de ligne. Des gains supérieurs à 50 dB dans la bande à $1,55\text{ }\mu\text{m}$ ont été mis en évidence, avec des facteurs de bruits de seulement 3 dB . Le multiplexage en longueur d'onde requiert par ailleurs une égalisation du gain, typiquement entre $1\,530$ et $1\,565\text{ nm}$, réalisée par filtrage à l'aide de réseaux de Bragg inscrits dans la fibre.

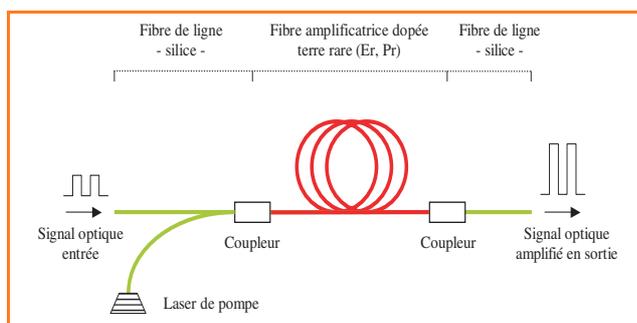


Figure 2 - Principe d'un amplificateur optique à fibre dopée terre rare.

Fibres non conventionnelles

Verres de fluorures

Les verres de fluorures se distinguent fondamentalement des oxydes par leurs compositions chimiques totalisant 100 % de fluorures de métaux lourds. Le verre de prédilection pour la réalisation de fibres optiques est incontestablement le verre ZBLAN dont les caractéristiques physico-chimiques sont données dans le *tableau I*. Moins fortes que les liaisons métal-oxygène, les liaisons métal-fluor confèrent aux verres de fluorures des températures caractéristiques plus basses que celles des verres d'oxydes. Ainsi, la température de transition vitreuse, T_g , de ZBLAN se situe aux environs de 260 °C et les températures de cristallisation, T_x , et de fusion, T_f , sont respectivement de 352 et 455 °C. ZBLAN est cependant un verre stable avec une faible tendance à la recristallisation. La plupart des verres de fluorures présentent des indices de réfraction, n_D , de l'ordre de 1,5. L'augmentation de l'indice dans le cœur des fibres est obtenue par l'addition d'éléments lourds et polarisables comme Pb^{2+} .

La transparence infrarouge est une propriété bien spécifique des verres de fluorures. Les courbes de transmission représentées à la *figure 3* montrent qu'ils transmettent la lumière jusque 6-8 μm dans l'infrarouge moyen, suivant la nature des cations constituant le verre. On peut noter que cela représente un décalage vers les grandes longueurs d'onde de près de 3 μm par rapport à la silice. La limite de transmission IR est le résultat de processus d'absorptions multiphonons liés aux fréquences fondamentales de vibrations des matériaux. Pour un verre de fluorures tel que ZBLAN, l'absorption multiphonon est essentiellement le fait des vibrations Zr-F à 580 cm^{-1} . Dans le cas de la silice, les vibrations Si-O, de plus haute énergie (1 100 cm^{-1}), sont

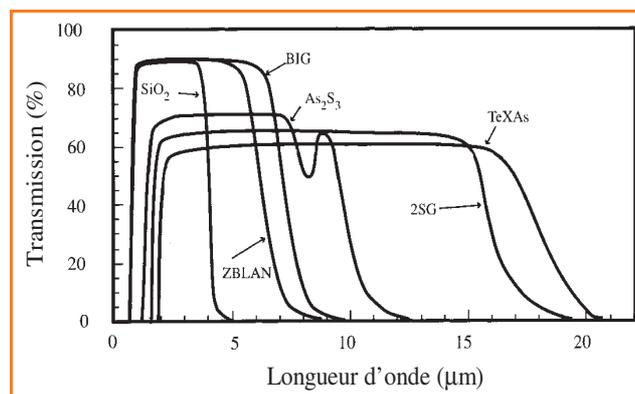


Figure 3 - Spectres de transmission des verres de silice, fluorures et chalcogénures.

responsables de la position de la limite IR à environ 3 μm . Les verres de fluoroindates tels que BIG ($BaF_2-InF_3-GaF_3$) présentent quant à eux un décalage de plus de 1,5 μm par rapport à ZBLAN. Ceci s'explique par la présence de vibreurs de plus faible énergie comme In-F à $\approx 510 cm^{-1}$. Les fibres de verre ZBLAN sont habituellement tirées à partir d'une préforme, laquelle est obtenue par coulée successive des verres de gaine et de cœur. La plus faible atténuation mesurée sur une fibre ZBLAN est de 0,45 $dB.km^{-1}$ à la longueur d'onde de 2,35 μm . Ce résultat a cependant été obtenu avec un tronçon de 60 mètres seulement, les performances se dégradant avec la longueur de la fibre. L'emploi des fibres de fluorures se limitera donc aux applications courtes et moyennes distances, c'est-à-dire aux fibres sources laser et fibres pour amplificateurs optiques.

Du point de vue des applications télécom, les besoins toujours croissants en termes de débits requièrent la mise au point de systèmes amplificateurs sur l'ensemble de la bande à faible atténuation de la silice, c'est-à-dire entre 1,2 et 1,7 μm . Les fibres de verre ZBLAN dopées praséodyme (Pr^{3+}) permettent notamment l'amplification au voisinage de 1,3 μm . Des gains de l'ordre de 30 dB associés à des rendements de 0,1 à 0,2 dB/mW ont été démontrés. Des amplificateurs ZBLAN: Pr^{3+} ont été employés avec succès dans des systèmes prototypes de distribution locale à partir d'une antenne de réception centrale (CATV).

Le rendement quantique du niveau 1G_4 , dont est issue la transition à 1,3 μm du praséodyme, est très dépendant de la nature de la matrice, à tel point qu'il est nul dans les matrices à énergie de phonon élevée telles que la silice et voisin de 3 % seulement dans ZBLAN. Par ce même principe,

Tableau I - Composition chimique et propriétés physiques des verres non oxydes pour l'optique guidée. Les indices de réfraction, n , sont : (a) mesurés à la raie D du sodium, (b) mesurés à 10 μm , (c) estimés à partir du spectre de transmission. d : densité ; α : coefficient de dilatation thermique.

Verre	Composition (% mol)	T_g (± 2 °C)	T_x (± 2 °C)	T_f (± 3 °C)	d ($\pm 0,02$) ($g.cm^{-3}$)	n	α ($\pm 6.10^{-7} K^{-1}$)
ZBLAN	53 ZrF ₄ - 20 BaF ₂ - 4 LaF ₃ - 3 AlF ₃ - 20 NaF	262	352	455	4,34	1,498 ^(a)	200
PZG	35,3 PbF ₂ - 23,5 ZnF ₂ - 34,3 GaF ₃ - 4,9 YF ₃ - 2 AlF ₃	270	325	547	$\approx 5,5$	1,59 ^(a)	170
TeXAs	Te ₂ Se ₃ As ₄	118	-	-	-	2,8741 ^(b)	270
TAS	Te ₂ As ₃ Se ₅	137	-	-	-	$\approx 2,8$ ^(c)	230

l'amplification de signaux optiques autour de $1,47 \mu\text{m}$ à l'aide de la transition ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ de l'ion Tm^{3+} devient possible avec une fibre ZBLAN. Un prototype combinant des amplificateurs de nature différente (ZBLAN: Tm^{3+} , silice: Er^{3+} et Raman) a permis récemment l'amplification de signaux sur une bande large, mais discontinue, entre 1 297 et 1 604 nm.

Verres de chalcogénures

Suivant leur composition chimique, les verres de chalcogénures appartiennent à deux familles distinctes. D'une part, les verres qui acceptent d'être dopés par les ions de terres rares ; ce sont essentiellement des verres à base de sulfures ou séléniures de germanium ou de gallium. D'autre part, les verres non dopables qui présentent en revanche un très large domaine de transmission dans l'infrarouge, jusque $15\text{-}18 \mu\text{m}$ suivant la composition chimique. Ils contiennent en général des proportions importantes de tellure ou de sélénium associés à l'arsenic ou à l'antimoine. Les verres de la première catégorie trouveront des applications en optique active, alors que les seconds seront utilisés en optique passive, en particulier dans le domaine des grandes longueurs d'onde. Nous nous limiterons ici à cette seconde famille représentée par les verres TeXAs et TAS dans le *tableau 1*. Ces compositions se caractérisent par une température de transition vitreuse relativement basse, avec $T_g = 118 \text{ }^\circ\text{C}$ pour TeXAs et $137 \text{ }^\circ\text{C}$ pour TAS. Il convient de remarquer que ces deux verres ne cristallisent pas dans les conditions standards.

Obtenir des fibres de chalcogénures à partir d'une préforme nécessite la préparation préalable d'un barreau pour le verre de cœur et d'un tube pour le verre de gaine. Les deux pièces sont synthétisées en ampoule scellée, le tube étant formé par centrifugation pendant la phase de refroidissement du verre. Après recuit, le barreau est introduit dans le tube – on parle de méthode « barreau-tube » – et la préforme ainsi constituée est fibrée de façon classique. La technique du double creuset est une autre méthode applicable aux verres de chalcogénures. Le principe consiste à tirer la fibre directement à partir des verres de gaine et de cœur portés à la fusion dans deux creusets concentriques. Les bains sont maintenus sous atmosphère contrôlée, typiquement de l'argon. La procédure de tirage peut éventuellement être assistée par la pression relative au-dessus de chaque bain. Des pertes optiques de l'ordre de $0,5 \text{ dB/m}$ ont été mesurées sur une fibre cœur-gaine de verre TeXAs. Ce niveau de perte relativement élevé est caractéristique des fibres de chalcogénures et n'autorise que des applications à courte distance.

Avec un domaine de transparence qui s'étend vers les grandes longueurs d'onde (*figure 3*), les verres de chalcogénures lourds sont bien adaptés aux applications d'imagerie thermique, de vision de nuit par caméra infrarouge, de radiométrie et aussi de capteurs chimiques pour l'analyse déportée par fibre optique. Le domaine des capteurs, dont le principe est basé sur l'absorption des ondes évanescentes, constitue un champ d'applications majeur pour les fibres optiques infrarouges. Un grand nombre d'espèces de la chimie organique ou biologique absorbent en effet entre 3 et $13 \mu\text{m}$, domaine de travail des fibres de verre TeX. La signature des liaisons C-H par exemple se situe entre $3,3$ et $3,5 \mu\text{m}$, celle de C-OH vers $9,5 \mu\text{m}$, et C-Cl aux alentours de $12,5 \mu\text{m}$.

Un spectromètre spécialement adapté pour la détection de ces entités est décrit à la *figure 4*. Le capteur est constitué

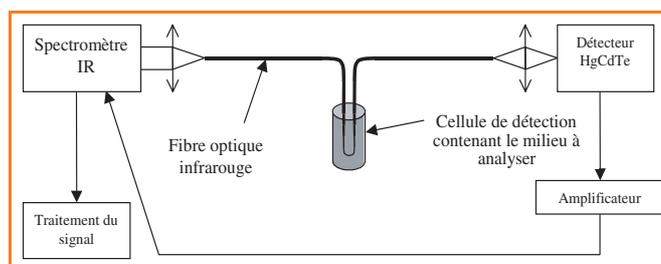


Figure 4 - Spectromètre IR à fibre de chalcogénures ; application à l'analyse déportée par absorption d'ondes évanescentes.

d'une fibre mono-indice, amenée en contact linéaire avec le milieu à analyser. Celui-ci peut être un liquide, un gel ou un tissu biologique. Le rayonnement issu d'une source infrarouge est injecté à une extrémité de la fibre. À l'interface entre la fibre et le milieu environnant, les ondes évanescentes sont absorbées sélectivement en fonction des modes de vibration du milieu. Un détecteur HgCdTe refroidi permet de collecter le spectre en sortie de fibre, lequel est ensuite analysé par un spectromètre à transformée de Fourier. Grâce à un étalonnage préalable, le système autorise non seulement la détection de groupements chimiques mais également leur analyse quantitative. Le suivi de réactions biochimiques comme la fermentation lactique ou la vinification a été démontré, ouvrant la voie à des applications dans le domaine agroalimentaire. La chimie industrielle peut également tirer profit de cette technologie. Étant une méthode non destructive, la spectroscopie déportée par ondes évanescentes est par ailleurs une technique prometteuse pour l'analyse de tissus vivants, avec la perspective d'établir un diagnostic précoce dans le cas de pathologies cancéreuses notamment.

Polymères

L'intérêt des fibres optiques polymères (FOP) réside dans leur faible coût par rapport aux fibres de silice et dans leur facilité de mise en œuvre, à savoir robustesse, flexibilité, faible poids et connectique plus aisée.

Les fibres polymères de première génération sont de type saut d'indice et sont composées de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) pour le cœur et d'un polymère fluoré pour la gaine. Les indices de réfraction respectifs sont typiquement de $1,49$ et $1,40$, ce qui se traduit par des ouvertures numériques élevées de l'ordre de $0,50$. Les FOP sont obtenues soit par coextrusion des polymères de gaine et de cœur, soit par tirage d'une préforme élaborée au préalable par la technique « barreau-tube » citée précédemment. Au final, ce type de fibre présente un diamètre de cœur de l'ordre de 1 mm , la gaine optique ayant une épaisseur de quelques $10 \mu\text{m}$ seulement. Une courbe d'atténuation caractéristique d'une fibre PMMA est donnée *figure 5*. Les pertes optiques au minimum d'atténuation sont de l'ordre de 70 dB/km dans le domaine visible, à 520 et 570 nm . Un minimum relatif est observé par ailleurs à 650 nm .

Compte tenu du niveau relativement élevé des pertes, l'utilisation des FOP est limitée à des applications courtes et moyennes distances telles qu'éclairage déporté, transport d'images par faisceau de fibres, capteurs, et aussi transmission de données par voie optique à l'échelle des réseaux locaux. Récemment, la transmission d'un signal à 520 nm , à un débit de 30 Mbits/s , via un tronçon de 100 m de fibre PMMA a été démontrée.

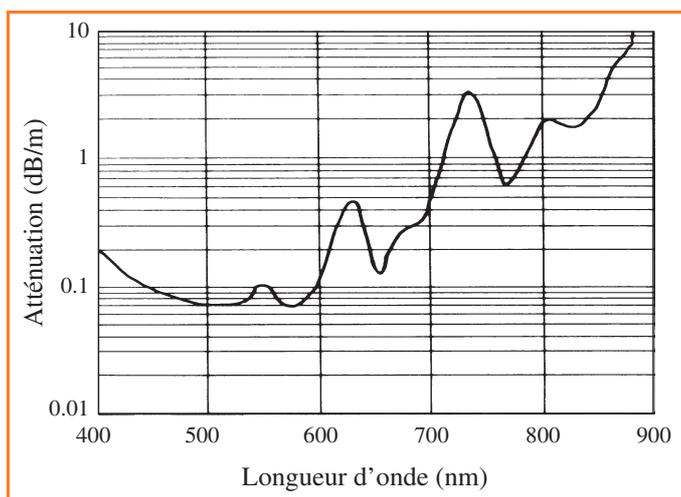


Figure 5 - Courbe d'atténuation d'une fibre optique polymère en PMMA, $\varnothing_{\text{cœur}} = 1 \text{ mm}$ (d'après documentation Toray).

L'atténuation importante des fibres de PMMA dans le rouge et le proche IR est due aux harmoniques des différents modes de vibration des liaisons C-H. L'amélioration de ce paramètre impose un décalage de la transmission du polymère vers les grandes longueurs d'onde. Comme dans le cas des verres inorganiques, cela passe par la mise au point de matériaux à faible fréquence fondamentale de vibration, tels que les polymères perfluorés, où tous les hydrogènes ont été substitués par des fluorures, éléments plus lourds. Les fibres correspondantes présentent une atténuation de 40 dB/km environ à 1,3 μm , c'est-à-dire dans un domaine spectral directement compatible avec les réseaux de télécommunication par fibres de silice. La mise au point de structures à gradient d'indice permet de plus de limiter la dispersion modale inhérente au caractère multimode des FOP. Les démonstrations les plus probantes en termes de débit et distance de transmission par FOP à gradient d'indice sont ainsi de 2,5 Gbit/s sur 450 m et de 11 Gbit/s sur 100 m. Ces deux résultats ont été obtenus à 1,3 μm .

Guides optiques intégrés

L'optique intégrée se positionne comme un complément indispensable des fibres dans les systèmes de communication optique, avec pour objectif de rassembler sur un même support des composants tels que diviseurs de faisceaux, coupleurs, multiplexeurs de longueurs d'onde, amplificateurs, etc.

Verres d'oxydes

L'optique intégrée sur verre d'oxydes est une technologie mature dont sont issus bon nombre de composants optoélectroniques disponibles sur le marché. La silice s'avère être ici encore un matériau particulièrement bien adapté, puisqu'elle peut être déposée directement sur un substrat silicium, tout en conservant ses qualités optiques et thermomécaniques exceptionnelles. Cependant, l'indice de réfraction élevée du silicium ($> 3,5$), fait que la couche guidante ne peut se trouver en contact optique avec celui-ci. Une structure intégrée type sera donc constituée d'une couche SiO_2 sur Si que l'on peut qualifier de couche tampon, du guide proprement dit en silice dopée TiO_2 ou GeO_2 pour

l'augmentation d'indice, et d'une couche supérieure en silice non dopée. Le dépôt des différentes couches est réalisé par une méthode qui s'apparente à celle employée pour la réalisation de préformes, à savoir l'oxydation préalable de gaz précurseurs chlorés (SiCl_4 , GeCl_4 , TiCl_4), suivie d'une densification à haute température des particules de silice ainsi formées. Le débit relatif du gaz « dopant » permet de contrôler l'indice de réfraction du cœur. Le guide est par ailleurs délimité en largeur par photolithographie et gravure chimique. Des pertes $< 0,02 \text{ dB/cm}$ sur des circuits optiques longs de 10 mètres et présentant une variation d'indice de 0,45 % ont été démontrées.

Les verres de silicates, ainsi que les verres de phosphates, sont d'autres matériaux à partir desquels il est possible de réaliser des guides d'ondes planaires de grande qualité. L'augmentation de l'indice de réfraction est ici le résultat d'un traitement par échange ionique à la surface du verre, un cation du verre, Na^+ dans la plupart des cas, étant remplacé par un ion plus polarisable $\text{M}^+ = \text{K}^+$, Ag^+ ou Tl^+ par exemple. Celui-ci est apporté sous la forme du nitrate correspondant (MNO_3) en bain fondu, et l'interdiffusion $\text{M}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ au travers d'un masque métallique (Al) aboutit à la formation d'un guide d'ondes à gradient d'indice. Les pertes par propagation à 1,55 μm d'un guide silicate échangé sont typiquement $< 0,1 \text{ dB/cm}$.

En matière de guides d'ondes actifs, plusieurs systèmes lasers ont été mis en évidence, en particulier avec Nd^{3+} à 1,05 et 1,33 μm , avec Er^{3+} à 1,55 μm , aussi bien dans des guides silice sur silicium que des guides silicates par échange ionique. Concernant les phosphates, pour lesquels la solubilité en ions terres rares est supérieure à celle des silicates, des puissances laser de 160 mW à 1,54 μm ont été extraites de guides de 20 mm de long seulement, co-dopés $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Les amplificateurs optiques intégrés opérant dans la bande télécom à 1,55 μm avec des gains de 10-15 dB sont, quant à eux, des produits commerciaux.

Verres de fluorures

Des guides d'ondes en verres de fluorures ont été réalisés par le biais de deux techniques bien distinctes : le dépôt en phase vapeur et l'échange ionique.

Les techniques de dépôt en phase vapeur (DPV) se sont révélées bien adaptées au cas du verre PZG, décrit dans le *tableau 1*, dont les composants principaux – PbF_2 , ZnF_2 et GaF_3 – présentent des courbes de pression de vapeur voisines. Un bain de verre PZG peut donc être évaporé de façon congruente et des couches minces sont obtenues par dépôt de la phase vapeur sur un substrat approprié, par exemple ZBLAN ou CaF_2 . Des guides PZG monomodes à 632,8 nm, de section (5×1) μm^2 ont ainsi été élaborés. Le cas échéant, ceux-ci sont rendus actifs par l'évaporation simultanée d'un fluorure ou chlorure de terre rare avec le verre de cœur.

Les techniques d'échange ionique ont permis également la mise en œuvre de structures guidantes planaires sur verre de fluorures. Les meilleurs résultats ont été obtenus par échange anionique sur verre ZBLA (i.e. ZBLAN sans fluorure de sodium) entre les ions F^- du verre et des ions Cl^- apportés par un balayage gazeux Argon-HCl. L'introduction d'ions chlorures, plus polarisables que les ions fluorures, provoque une augmentation de l'indice de réfraction dans la zone échangée. Le processus d'échange se produit à une température voisine de la température de transition vitreuse. Le confinement du guide est obtenu par des techniques de

photolithographie classique subordonnées toutefois au dépôt préalable d'un masque de silice sur la surface de l'échantillon à échanger. La méthode a permis de réaliser des guides monomodes à 830 nm.

Des gains internes de 1 à 1,5 dB/cm à 1,54 μm ont été mesurés sur des guides canaux de verre de fluorures ZBLA et PZG dopé Er^{3+} .

Polymères

L'avantage des polymères pour la technologie planaire se situe au niveau de leur bonne transparence sur les courtes distances, associée à une mise en forme plus aisée *a priori* que celle des verres inorganiques. La motivation principale est de mettre au point des circuits intégrés bas-coût pour les télécommunications à 1,3 et 1,55 μm et le transport de données dans les systèmes informatiques.

Les matériaux utilisés sont le PMMA, les polymères fluorés, perfluorés, voire chlorés. Les techniques employées pour l'inscription de guides relèvent de la photolithographie traditionnelle (dépôt, masquage et gravure), ou de méthodes basées sur les capacités de micro-moulage des matériaux plastiques. Une de ces techniques consiste à former dans un premier temps des canaux dans le polymère de gaine, du PMMA par exemple, par réplique inverse d'un moule maître. Puis, les canaux sont remplis du matériau monomère de cœur, lequel est ensuite polymérisé par rayonnement UV. Cette méthode autorise une production de masse des guides polymères et permet de plus d'imprimer simultanément dans le polymère de gaine des canaux d'alignement pour la connexion de fibres. Parmi les structures réalisées, on peut citer des diviseurs monomodes 1 x 8 de section (6 x 6) μm^2 opérant à 1,31 μm et des coupleurs multimodes 4 x 4 de section (50 x 50) μm^2 . Cependant, dans la perspective de couplage à des fibres télécom monomodes, le contrôle rigoureux de l'ouverture numérique des guides polymères devient un paramètre crucial. La copolymérisation de monomères à teneur différente en fluor permet d'ajuster l'indice de réfraction, celui-ci diminuant lorsque la concentration en fluor augmente. Des guides de polyimides fluorés ont été préparés par cette méthode. Thermiquement stables ($T_g \approx 300^\circ\text{C}$), ils présentent des pertes optiques de 0,5 dB/cm à 1,55 μm .

La variation significative de l'indice de réfraction des polymères avec la température autorise par ailleurs la réalisation de commutateurs thermo-optiques. D'autres développements des guides polymères concernent la réalisation de réseaux de diffraction de Bragg, de sources laser et d'amplificateurs. Un résultat récent fait état d'un gain

de 8 dB mesuré à la longueur d'onde de 1,06 μm dans un guide multimode de polyimide dopé Nd^{3+} .

Jean-Luc Adam

est directeur de recherche au CNRS*.



* Laboratoire des Verres & Céramiques, UMR CNRS 6512, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex.
Tél. : 02 23 23 62 62. Fax : 02 23 23 56 11.
jean-luc.adam@univ-rennes1.fr
<http://www.verceram.univ-rennes1.fr/>

Pour en savoir plus

- Hewak D., *Properties, processing and applications of glass and rare-earth doped glasses for optical fibres*, INSPEC, Londres, **1998**, vol. 22.
- Adam J.-L., Optical properties and applications of fluoride glasses, *Advanced Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Applications*, éd. T. Nakajima, B. Zemva, A. Tressaud, Elsevier, Amsterdam, **2000**, p. 235.
- Sanghera J.S., Shaw L.B., Busse L.E. et coll., Development and infrared applications of chalcogenide glass optical fibers, *Fiber and Integrated Optics*, **2000**, 19, p. 251.
- Marcou J., Les fibres optiques plastiques perfluorées et à gradient d'indice, *Rev. Électric. Électron.*, **1998**, 3, p. 84.
- Righini G.C., Passive and active glasses for integrated optics, *From Galileo's occhialino to optoelectronics*, éd. P. Mazzoldi, World Scientific, Singapour, **1993**, p. 272.
- Eldada L., Shacklette L.W., Advances in polymer integrated optics, *IEEE J. Select. Topics Quant. Electron.*, **2000**, 6, p. 54.
- Glass A.M., DiGiovanni D.J., Stasser T.A. et coll., Advances in fiber optics, *Bell Labs Techn. Journal*, janv.-mars **2000**, p. 168.
- Hocdé S., Boussard-Plédel C., Le Coq D., Fonteneau G., Lucas J., Remote analysis using IR glass fibers, *S.P.I.E.*, **1999**, 3849, p. 50.
- Bayart D., Baniel P., Bergonzo A. et coll., Broadband optical fibre amplification over 17.7 THz range, *Electron. Lett.*, **2000**, 36, p. 1569.

Les matériaux laser et pour l'optique non linéaire

Jean-Paul Pocholle et Daniel Vivien

Summary

Solid state laser for non-linear optics

At first this paper describes semiconductor lasers which are the breakthrough of the last ten years in the field of solid-state lasers. Laser diodes allow optical pumping of laser crystals which are discussed in the second part of this paper. Solid-state crystalline lasers produce fixed or tunable laser beams with wavelengths ranging from UV to infrared. The last sections of this paper deal with non-linear optics which allows to modify the wavelength of an incident laser beam. Several inserts deal with the scientific bases of laser and non-linear-optics (laser operating principles, non-linear polarization, frequency conversion efficiency and phase matching), recent developments (quantum-well lasers, up-conversion lasers) and order of magnitude of the parameters involved.

Mots-clés

Matériau laser, optique non linéaire, laser à semi-conducteur, puits quantiques, pompage des laser par diode.

Key-words

Solid state laser, non-linear optics, semiconductor laser, quantum wells, laser diode pumping.

Au cours des dernières années, la percée la plus remarquable dans le domaine des lasers à l'état solide a incontestablement été celle des lasers à semi-conducteurs. Les diodes laser, qui seront présentées en première partie de cet article, ont permis de gagner au moins un ordre de grandeur sur le rendement électrique-optique des systèmes, sur leur durée de fonctionnement sans maintenance, ainsi que sur leur miniaturisation.

L'une des utilisations des lasers à semi-conducteurs est le pompage des lasers ioniques (monocristallins notamment) activés aux ions de transition ou des lanthanides, qui ont ainsi trouvé une seconde jeunesse. Dans ces systèmes, le cristal laser se comporte comme un convertisseur de faisceau, délivrant un rayonnement laser de haute qualité (proche de la limite imposée par la diffraction), avec un rendement de l'ordre de 50 %. Nous verrons dans la deuxième partie de ce document quelles sont les tendances actuelles dans le domaine des lasers à l'état solide massif, le lecteur étant renvoyé à l'article de J.-L. Adam pour les lasers en guide d'onde.

Nous concluons cet exposé en montrant le parti que l'on peut tirer de l'exploitation des phénomènes d'optique non linéaire – là encore une révolution de ces dix dernières années en matière d'optique cohérente – pour changer la fréquence d'un faisceau laser incident. Nous verrons ainsi, par exemple, comment on peut transformer un rayonnement

infrarouge en un rayonnement visible ou un faisceau laser UV en deux faisceaux cohérents (d'énergie complémentaire) accordables sur de très larges plages spectrales.

Les lasers à semi-conducteurs

Bien que la physique de ces sources de lumière cohérente entre dans le champ de la physique du solide, on doit les remarquables avancées observées à l'étroite collaboration menée avec les spécialistes de la chimie du solide et de l'optique physique. Ces développements ont donné naissance à l'optoélectronique. Les composants réalisés sont de loin ceux qui couvrent les plus larges domaines d'applications et à grande diffusion (stockage optique de l'information, imprimante laser, lecteurs de code-barre, télécommunications, micro-usinage, médical, pompage optique des lasers à l'état solide...). Cette spécificité est liée au haut rendement de conversion optique/électrique qui est voisin de 50 %. L'aspect miniature et la grande diversité des alliages de composés semi-conducteurs permettant de couvrir un large domaine spectral à l'émission (de l'UV à l'IR) expliquent ces développements. Le *tableau I* illustre ces propriétés.

On doit noter que ces évolutions sont à mettre au crédit des avancées technologiques menées dans le domaine de la croissance par épitaxie de couches de matériaux semi-

Tableau I - Principaux alliages utilisés dans les lasers à semi-conducteurs, domaines de longueurs d'onde d'émission et principaux ions activateurs susceptibles d'être pompés par ces diodes lasers.

Composition de l'alliage	GaN/AlN	AlGaInP/GaAs	GaAlAs/GaAs	InGaAs/GaAs	InGaAsP/InP	GaAsSb
Domaine spectral d'émission (nm)	300-450	630-680	780-840	960-1 000	1 300-1 600	2 000-2 200
Ions activateurs pompés		Cr ³⁺	Nd ³⁺ , Ho ³⁺ , Tm ³⁺	Yb ³⁺ , Er ³⁺	Er ³⁺	

Encadré 1 : Principe de fonctionnement d'un laser à l'état solide

L'effet laser (acronyme de « light amplification by stimulated emission of radiation ») utilise l'émission stimulée pour réaliser l'amplification de photons. Dans ce processus (*figure I*), un photon incident d'énergie égale à $E_2 - E_1$ déclenche l'émission d'un deuxième photon qui lui est identique en tout point (énergie, phase, direction de propagation). Le phénomène peut se répéter un grand nombre de fois dans le milieu à gain, produisant ainsi un flux très intense de photons tous identiques. Cependant, lorsque les espèces actives du milieu amplificateur sont dans l'état E_2 , le système peut également revenir à l'état E_1 par émission spontanée (*figure I*). Les photons sont alors émis dans n'importe quelle direction (émission incohérente).

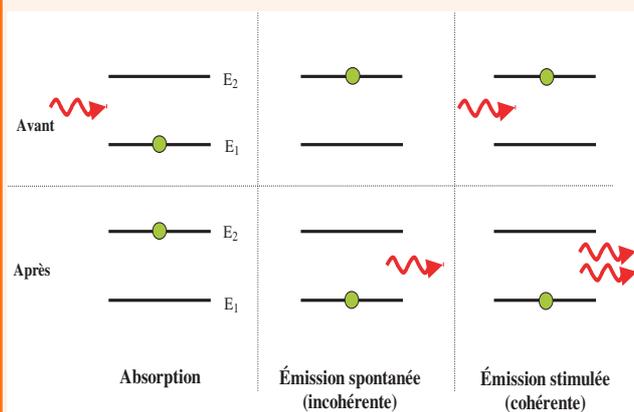


Figure I.

Pour s'affranchir de cette émission spontanée, on confine les photons dans une cavité laser constituée (dans son principe) de deux miroirs plans perpendiculaires à l'axe de propagation de la lumière (*figure II*). Dans ces conditions, seule l'émission stimulée, dont la probabilité croît avec la densité de photons dans la cavité, est favorisée. Une partie de l'énergie lumineuse stockée dans la cavité laser est extraite à travers le miroir de sortie M_s (*figure II*) dont la transmission est de quelques %. C'est cette fraction de photons qui constitue le faisceau laser.

A l'équilibre thermodynamique, la quasi-totalité des espèces actives du milieu sont dans l'état E_1 et le processus dominant est l'absorption optique (*figure I*). Il faut donc réaliser une inversion de populations pour les porter dans l'état E_2 , ce que l'on effectue grâce au pompage optique. Dans $Y_3Al_5O_{12}$ dopé néodyme

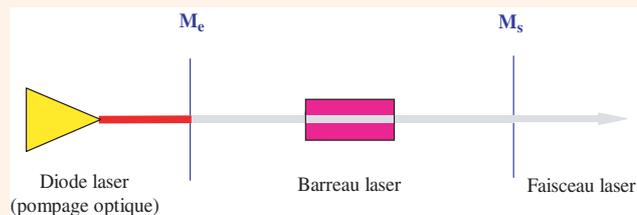


Figure II.

(YAG:Nd), matériau laser le plus utilisé actuellement, le pompage optique s'effectue selon un schéma d'énergie dit à quatre niveaux (*figure III*).

Par absorption d'un rayonnement convenable issu d'une lampe à décharge, ou mieux d'une diode laser (*figure II*), un grand nombre d'ions Nd^{3+} sont portés de l'état fondamental E_0 dans des états excités tels que E_3 , d'où ils subissent une désexcitation non radiative (multiphonons) qui les amènent à l'état E_2 . L'émission laser a lieu entre l'état E_2 , sur lequel s'effectue l'inversion de populations et l'état E_1 , puis les ions néodyme reviennent à l'état fondamental par désexcitation non radiative rapide. Avec Nd^{3+} , il est aisé d'obtenir une population d'ions dans l'état E_2 très supérieure à celle dans l'état E_1 et de produire un faisceau laser de puissance élevée.

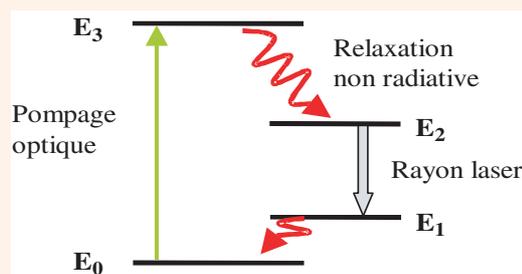


Figure III.

Les systèmes dans lesquels les niveaux E_0 et E_1 sont proches ou confondus sont dits respectivement de type pseudo-quatre niveaux ou trois niveaux. Dans ce dernier cas, il faut porter plus de la moitié des espèces actives dans l'état E_3 pour obtenir l'effet laser. Le rubis ($Al_2O_3:Cr^{3+}$), laser à 3 niveaux, donne des impulsions laser dont la puissance est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle du laser YAG:Nd.

conducteurs ainsi qu'à l'ingénierie des structures réalisées. Ainsi, la technique d'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE : molecular beam epitaxy) a permis de réaliser des structures à puits quantiques, et ce sont ces avancées qui ont largement contribué aux développements spectaculaires des diodes lasers avec des puissances optiques à l'émission qui vont du mW à quelques 100 kW par assemblage de barrettes.

Les mécanismes qui gouvernent l'émission de photons dans les semi-conducteurs diffèrent de ceux mis en œuvre dans les milieux gazeux, liquides (colorants) ou solides ioniques. En effet, dans ces matériaux, les transitions rayonnantes (radiatives), sources d'une émission optique, ont lieu entre deux niveaux discrets (voir *encadré 1*). En revanche, dans les matériaux semi-conducteurs, la transition se développe

entre un ensemble de niveaux de la bande de conduction et un ensemble de niveaux de la bande de valence. La différence d'énergie entre ces bandes est appelée énergie de bande interdite (« band gap energy »).

Dans les matériaux semi-conducteurs, le processus d'émission lumineuse résulte d'une recombinaison entre une paire électron-trou. Le mécanisme d'excitation s'effectue au travers du passage d'un courant dans une jonction PN polarisée en direct. Cette jonction est obtenue en dopant les matériaux semi-conducteurs par des composés donneurs ou accepteurs d'électrons. C'est donc le processus de recombinaison qui génère des photons, lesquels sous certaines conditions vont exploiter le mécanisme d'émission stimulée, ouvrant la voie à l'émission laser (voir *encadré 1*).

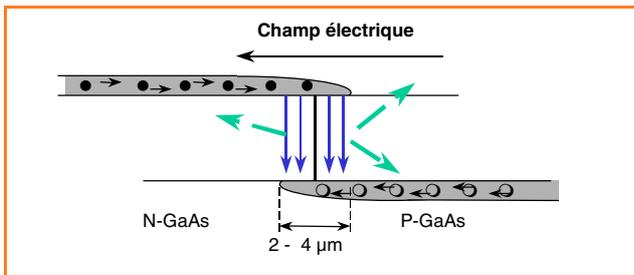


Figure 1 - Homojonction PN. Par application d'une tension en sens direct, les électrons sont injectés dans la région P et les trous dans la région N. Le processus de recombinaison radiative s'accompagne d'une émission de photons dont l'énergie correspond à l'énergie de bande interdite du matériau.

Les premières diodes laser étaient réalisées à partir d'une **homojonction** P-N (jonction entre deux matériaux de même nature au niveau des alliages, mais avec des dopages N et P). La *figure 1* illustre le mécanisme d'émission à partir d'une homojonction P-N polarisée en direct. Le courant injecté se traduit par un déplacement de charges (électrons et trous) qui se recombinent de manière « radiative » dans la zone active, définie par la longueur de diffusion (~ 100 μm). A la fin des années 60 et au début des années 70, Alferov et Hayashi ont démontré l'intérêt que présentait la **double hétérostructure**. Elle consiste à insérer entre les matériaux dopés P et N une fine couche de matériau semi-conducteur qui présente une énergie de bande interdite plus faible (*figure 2a*). Cette configuration permet de confiner spatialement les porteurs dans la zone de recombinaison. C'est cette idée qui fut le prélude au développement des diodes laser et à leur large diffusion, ainsi qu'à l'attribution du Prix Nobel de physique à Alferov en 2000.

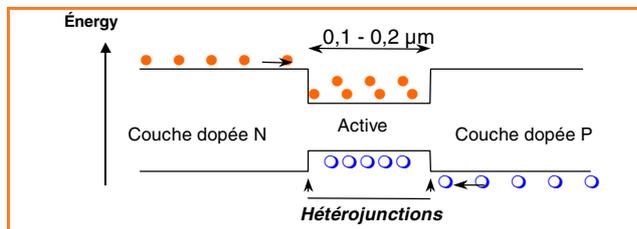


Figure 2a - Représentation schématique d'une double hétérostructure. Les porteurs électrons et trous sont confinés dans la zone active qui est le siège du processus de recombinaison.

Elle présente également l'avantage de pouvoir confiner l'onde optique en réalisant un guide d'onde, sachant que l'indice de réfraction de la zone de confinement (faible énergie de bande interdite) est supérieur à celui des zones dopées à énergie de bande interdite plus élevée (*figure 2b*).

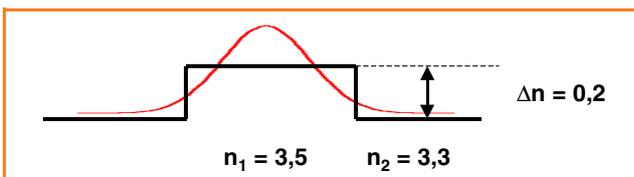


Figure 2b - Illustration de l'effet de guidage lié à la réalisation d'une double hétérostructure. On bénéficie ainsi d'un recouvrement spatial entre la zone à gain (recombinaison des porteurs) et la distribution du champ optique (mode transverse) représentée en rouge.

Par la suite, on a inséré dans la couche de confinement des structures à puits quantiques (voir *encadré 2*) qui ont permis d'ajuster spectralement la longueur d'onde d'émission tout en bénéficiant de rendements électro-optiques élevés et d'un coefficient de gain important.

Finalement, une diode laser peut être représentée par une structure où une zone sert à ce que le processus de recombinaison puisse s'effectuer de manière efficace, celle-ci étant prise en sandwich entre deux couches dopées respectivement P et N qui permettent l'injection de trous et d'électrons (*figure 3*).

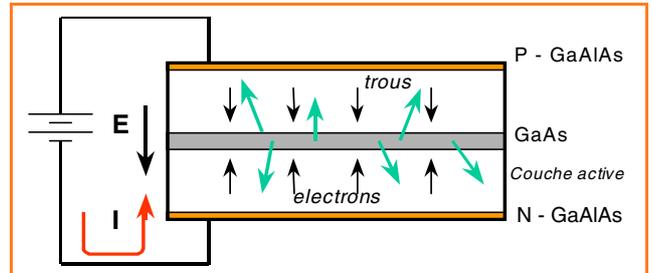


Figure 3 - Schéma d'injection et de polarisation d'une diode laser. Le champ E appliqué à la jonction est typiquement V/d, où V correspond à l'énergie de bande interdite de la couche active.

L'observation d'une émission cohérente de lumière (oscillateur optique) nécessite de disposer d'un milieu à gain optique (amplificateur) et d'une cavité résonnante (faisant office de boucle de contre-réaction). Généralement, dans les sources laser conventionnelles, la cavité est constituée de deux miroirs à fort pouvoir réflecteur (voir *encadré 1*). La forte valeur de l'indice de réfraction optique ($n > 3$) qui caractérise les composés semi-conducteurs fait que la réflectivité d'interface matériau-air est suffisante pour réaliser la fonction miroir ($R \sim 30\%$ par face). Par ailleurs, la valeur élevée du coefficient de gain rend suffisante ce coefficient de réflexion naturel pour obtenir une émission laser.

Afin d'obtenir un confinement bidimensionnel sur l'injection de courant, il est nécessaire d'accroître la résistivité autour de la zone où l'on souhaite que le processus de recombinaison puisse se développer. Pour cela, on peut utiliser la méthode d'implantation (*figure 4*) qui rend isolant latéralement une partie de la structure. Cette opération canalise le courant d'injection réalisant ainsi une émission laser localisée. La *figure 4* définit les grandeurs caractéristiques d'une section droite de diode laser GaAs.

La longueur de cavité est de quelques centaines de μm à quelques mm. *In fine*, une diode laser est géométriquement

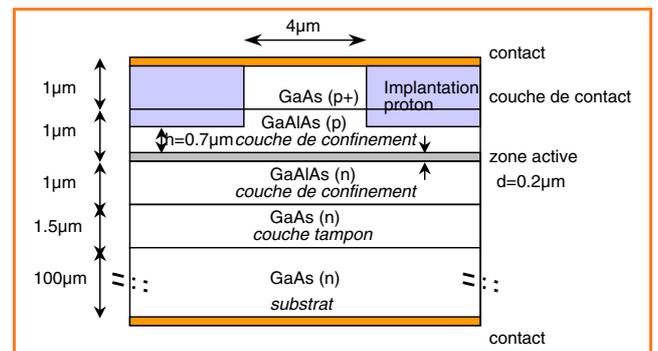


Figure 4 - Structure type d'une diode laser GaAs à puits quantique.

équivalente à un guide optique bidimensionnel d'une épaisseur de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$, d'une largeur de quelques μm et d'une longueur de quelques centaines de μm .

Encadré 2 : Structure à puits quantique

Sans qu'on le sache généralement, l'application la plus diffusée des principes élémentaires de la mécanique quantique est représentée par les diodes laser que l'on utilise quotidiennement dans la lecture de disques laser (CD, CD-Rom ou DVD) et de codes barres.

Une structure à puits quantique (*figure 1*) est obtenue par insertion entre deux couches épaisses d'un matériau B à large bande d'énergie interdite (matériaux de barrière) d'une couche plus mince d'un matériau A à plus faible bande d'énergie interdite (puits quantique). En jouant sur les alliages (i.e. sur la différence entre ces bandes interdites) et sur l'épaisseur L_z du matériau de puits A, on impose aux porteurs (électrons et trous) d'avoir des niveaux d'énergie discrets. Ces effets de quantification se manifestent dès que la largeur du matériau A est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de de Broglie ($\lambda_B = h/m^*v$), avec h constante de Planck, m^* et v respectivement masse effective et vitesse de l'électron dans le semi-conducteur considéré. Pour l'arséniure de gallium (GaAs), λ_B est de l'ordre de $300\ \text{\AA}$. Il faut donc réaliser des épaisseurs de couches L_z égales ou inférieures à cette valeur pour que des effets de quantification puissent se manifester.

Les techniques de dépôt de monocouches atomiques de composés semi-conducteurs représentées par l'épitaxie par jet moléculaire (EJM ou MBE pour molecular beam epitaxy), ou par l'épitaxie en phase vapeur MOCVD (metal organic chemical vapour deposition), permettent de réaliser des structures à multiples puits quantiques (MPQ) telles que celle présentée sur la *figure 1*.

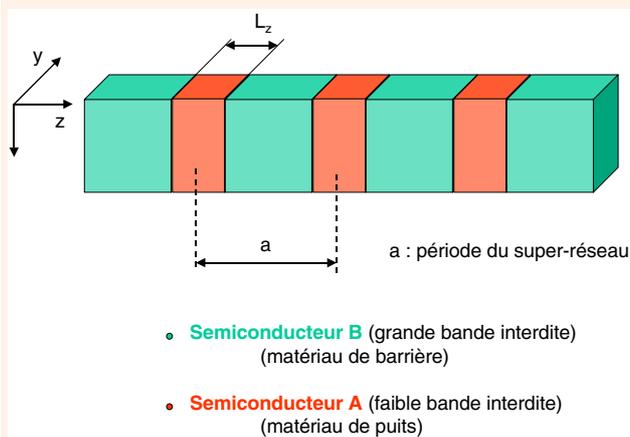


Figure 1 - Structure à multi-puits quantiques (MPQ ou MQW, multiple quantum wells).

La règle de quantification affecte le mouvement des porteurs sur l'axe perpendiculaire au plan des couches. Dans les deux autres directions, le mouvement des porteurs est libre, ce qui correspond à un gaz d'électrons (ou de trous) bidimensionnel (2D). On réalise ainsi un confinement des porteurs dans la zone de matériau A, ce qui revient à modifier sa structure de bandes. Avec cette dénomination, les porteurs dans un matériau massif sont décrits comme un gaz 3D.

Le matériau « artificiel » ainsi synthétisé possède des propriétés électronique et optique remarquables en termes

de mobilité des porteurs ou de définition spectrale du domaine de transparence. Ainsi, la bande interdite qui initialement correspondait à celle du matériau de puits massif, correspond désormais à la transition inter-bande entre deux niveaux d'énergie.

On est alors à même de contrôler spectralement le domaine de transparence (ou d'émission optique) en jouant sur l'épaisseur du matériau de puits, ou sur la différence d'énergie de bande interdite (gap) entre les alliages des matériaux semi-conducteurs A et B ; ce qui a pour conséquence de modifier la position de ces états quantiques.

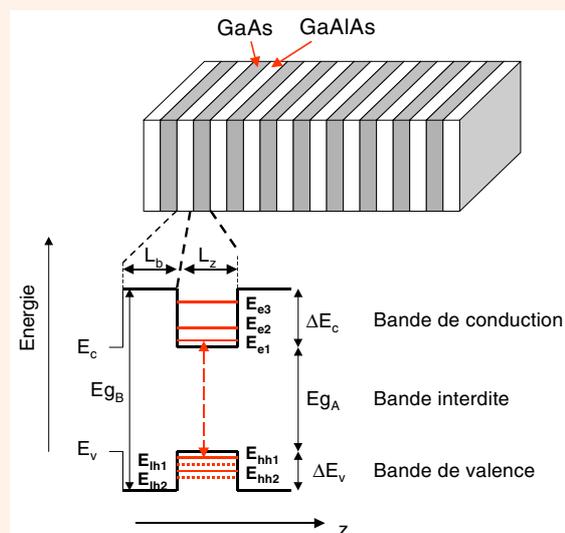


Figure 2 - Structure de bande et niveaux d'énergie occupés par les électrons (bande de conduction) et les trous (bande de valence) dans une structure à puits quantique. On notera l'existence de deux types de trous (lourd (hh) et léger (lh)).

La *figure 2* illustre les puits de potentiel associés à l'empilement de multicouches qui satisfont aux critères de puits quantiques.

Les propriétés optiques et électroniques initialement validées sur GaAs/GaAlAs ont contribué à ce que ces structures soient réalisées dans d'autres composés semi-conducteurs (III-V et II-VI) qui entrent dans la conception de diodes laser émettant sur divers domaines spectraux.

Des fils quantiques sont obtenus en fabriquant des motifs nanométriques dans deux directions. Dans ce cas, le gaz d'électrons présente un seul degré de liberté dans son mouvement et est de type unidimensionnel (1D). Enfin, les techniques d'usinage par faisceaux d'ions, d'attaque chimique ou de croissance sélectives permettent de réaliser des boîtes quantiques dans lesquelles les porteurs sont traités comme des systèmes à basse dimensionnalité de type 0D. Ces matériaux artificiels présentent des propriétés spécifiques de gain (plus d'un ordre de grandeur supérieur à celui obtenu avec des structures à MPQ) et des non-linéarités optiques géantes. Avec les avancées technologiques qui ne manqueront pas d'être au rendez-vous au cours du nouveau siècle, de telles structures contribueront certainement au développement des composants optoélectroniques du futur.

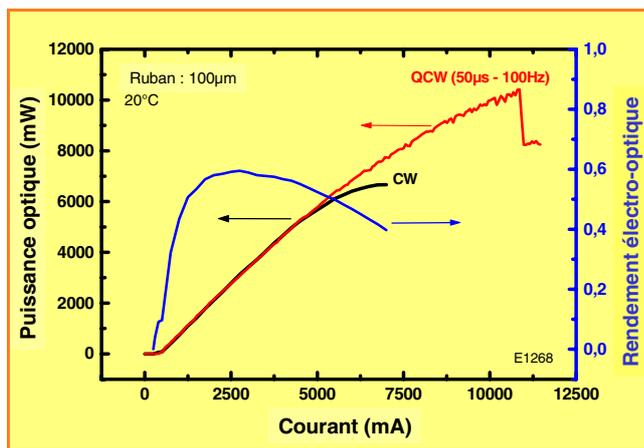


Figure 5 - Caractéristique électro-optique d'une diode laser GaAs mono-ruban de largeur 100 µm. (Thales Research & Technology).

qui sont employées dans les systèmes de transmission par fibres optiques.

Les améliorations observées au niveau de la qualité des matériaux épitaxiés ont également permis de développer des diodes laser de puissance. Ces composants ont largement contribué à donner une seconde jeunesse aux sources laser état-solide et à dynamiser les travaux de recherche et de cristallogénèse de nouveaux matériaux dopés par des terres rares ou par des ions métalliques de transitions adaptés à ce mode de pompage.

Ces diodes peuvent opérer en mode continu ou en mode quasi-continu avec des niveaux de puissance spécifiques. A titre indicatif, nous présentons sur la *figure 5* les caractéristiques d'émission d'une diode laser mono-ruban de largeur 100 µm. La puissance optique délivrée est de 6 W en continu et supérieure à 10 W en régime quasi-continu (durée 50 µs à la cadence de 100 Hz). Le rendement de conversion optique/électrique présente une valeur maximale proche de 60 %.

La réalisation d'une structure multi-rubans, qui consiste à multiplier le nombre de rubans élémentaires sur un même substrat, permet d'accroître la puissance émise en régime continu sur une barrette unique. La puissance optique délivrée par une barrette de 1 cm de large en régime continu est de l'ordre de 50 W. C'est ce type de composant qui peut être couplé à des milieux laser solide pour faire office de source d'excitation (pompage optique) et qui se substitue efficacement aux sources de pompage conventionnelles (flash, lampe).

La *figure 6* représente ce type de composant inséré dans son embase qui a pour fonction, outre celle d'alimenter la diode, de gérer la thermique. En effet, si la diode émet une puissance de 50 W en continu avec un rendement de 50 %, la puissance thermique à dissiper est du même ordre de grandeur que celle qui est émise. La forte dérive de l'énergie de bande interdite des matériaux semi-conducteurs avec la température et donc de la longueur d'onde émise impose de savoir gérer efficacement les effets thermiques. Par ailleurs, pour son utilisation en qualité de pompe optique, il est nécessaire d'ajuster et de contrôler la longueur d'onde sur une bande d'absorption de l'espèce (ions) que l'on cherche à exciter.

Il est également possible d'accroître la puissance délivrée en disposant côte à côte des émetteurs unitaires et en les associant à un système de refroidissement actif. De tels assemblages permettent d'obtenir des puissances optiques de plusieurs centaines de watts en continu.



Figure 6 - Barrette de diode laser émettant en continu. (Thales Laser Diodes).

Enfin, en régime quasi-continu, les niveaux de puissance crête délivrés peuvent être plus importants. Typiquement, la puissance délivrée par une barrette de 1 cm de large est de l'ordre de 120 W et l'assemblage sous forme d'empilement de barrettes permet de réaliser des sources de pompage de la classe de plusieurs kW crête. La *figure 7* illustre un tel montage incluant son système de refroidissement.



Figure 7 - Structure de diodes laser de puissance à empilement de barrettes opérant en régime quasi-continu (200 µs, 100 Hz). (Thales Laser Diodes).

Pour en savoir plus

- Yariv A., *Optical Electronics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, **1985**.
- Botez D., Scifres D.R., *Diode laser arrays*, Cambridge studies in modern optics, Cambridge University Press, **1994**, 14.
- Rosencher E., Vinter B., *Optoélectronique*, Masson, **1998**.
- Casey Jr H.C., Panish M.B., *Heterostructure Lasers. Part A: Fundamental principles ; part B: Materials and operating characteristics*, Academic Press, **1978**.

Les matériaux pour laser à l'état solide

Depuis la première mise en évidence expérimentale de l'effet laser par Théodore Maiman en 1960, dans le rubis (monocristal d'alumine dopée chrome, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), les matériaux pour laser n'ont cessé de se diversifier. L'évolution

la plus marquante de ces dernières années est le remplacement des lampes utilisées pour le pompage optique des lasers à l'état solide par des diodes laser. Ces dernières permettent d'accroître la fiabilité, la stabilité, la miniaturisation des systèmes. En outre, les opérations de maintenance régulières (changement des lampes) sont supprimées. Quant au rendement électrique-optique de tels lasers pompés par diodes, il est multiplié par un facteur 5 à 10.

Dans ces systèmes, le matériau laser peut être considéré comme un convertisseur de faisceau. En effet, celui des

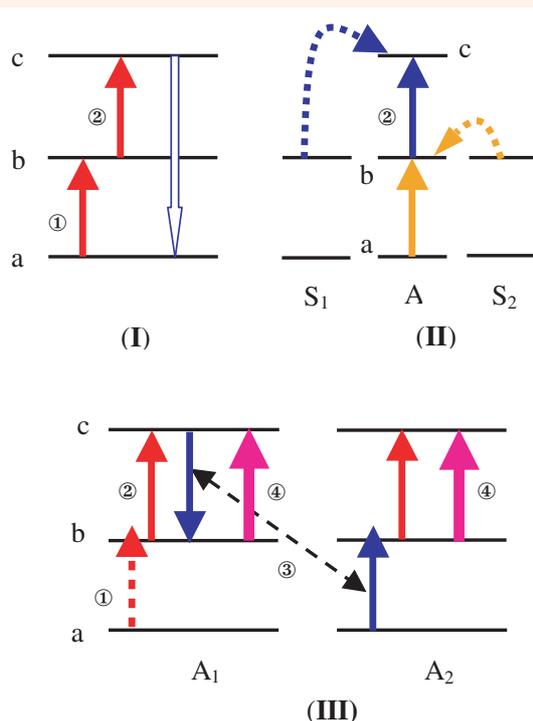
diodes est divergent alors que les matériaux laser peuvent produire des faisceaux à faible divergence (limités par la diffraction). De plus, la longueur d'onde du laser solide peut être différente de celle des diodes de pompage et adaptée à l'application considérée. Elle est en général plus grande, mais on sait depuis une dizaine d'années qu'il existe aussi des lasers dits à « up conversion » (voir encadré 3) qui émettent à une longueur d'onde plus courte que celle d'excitation.

Les lasers solides peuvent fonctionner selon divers modes : continu, relaxé (trains d'impulsion de quelques dizaines de

Encadré 3 : Les phénomènes d'addition de photons (« up conversion »)

En général, la fluorescence d'un composé s'effectue à une longueur d'onde plus grande (une énergie plus faible) ou à la limite identique à celle de l'absorption qui l'excite.

Il existe cependant des cas où c'est l'inverse. Une excitation dans l'infrarouge engendre une fluorescence visible par exemple. On parle alors de fluorescence anti-Stokes, de phénomène de « up conversion », d'addition de n photons. Ces phénomènes s'observent principalement sous excitation laser. L'intensité de l'émission qu'ils engendrent croît approximativement comme la puissance $n^{\text{ième}}$ du rayonnement exciteur. Il existe plusieurs mécanismes de « up conversion » qui sont présentés schématiquement sur la figure.



(I) Absorption successive de deux photons

Ce mécanisme est observé par exemple dans le verre fluorozirconate ZBLAN dopé Ho^{3+} . Dans un premier temps, l'absorption de photons fait passer des ions Ho^{3+} de l'état a à l'état b. Comme b a une durée de vie longue (d'autant plus que dans une matrice fluorée, les fréquences de phonons sont faibles de sorte que les processus de désexcitation non radiative des niveaux d'énergie sont peu

probables), la population d'ions holmium dans cet état devient significative. Si la séparation entre les états c et b est identique à celle des états b et a (en pratique, c'est aisément réalisé car les niveaux d'énergie ont une certaine « largeur » par suite de leur éclatement en plusieurs sous-niveaux sous l'action du champ cristallin), une absorption de photons à partir de l'état excité b peut se produire. Une fraction des ions Ho^{3+} passe alors dans l'état c.

La lumière émise par les ions qui transitent de c vers a a une énergie double (une longueur d'onde moitié) de celle utilisée pour l'excitation.

(II) Addition de photons par transfert d'énergie (APTE)

C'est le phénomène responsable de l'émission verte de l'erbium sensibilisée par l'ytterbium dans une grande variété de matrices cristallines ou vitreuses. Les ions Yb^{3+} sensibilisateurs absorbent le rayonnement d'excitation à ~ 960 nm. Deux ions Yb excités dans leur niveau $^2F_{5/2}$ transfèrent leur énergie à un ion Er^{3+} qui se trouve ainsi porté dans l'état c (ici $^4S_{3/2}$) à partir duquel se produit la fluorescence vers 550 nm.

(III) Avalanche de photons

Ce phénomène, surtout étudié depuis une dizaine d'années, est observé par exemple dans LiYF_4 dopé Tm^{3+} . Sous excitation dans le rouge à 630 nm, on observe une émission du thulium dans le bleu à 483 nm. L'excitation lumineuse est effectuée au moyen d'un faisceau laser d'énergie correspondant à la transition $b \rightarrow c$. Dans un premier temps, celle-ci n'a pas lieu puisque l'état excité b n'est pas peuplé. Toutefois, il suffit que l'un des ions activateurs, dénommé A_1 ici, absorbe le rayonnement incident pour passer de son état fondamental a à b, dans un processus non résonnant assisté par phonons par exemple, pour enclencher le mécanisme. A_1 passe à l'état c par absorption du rayonnement exciteur, puis interagit avec un voisin A_2 initialement dans l'état fondamental. Après relaxation croisée entre A_1 et A_2 , ces deux ions se retrouvent dans l'état b à partir duquel ils peuvent réabsorber l'excitation pour passer en c puis interagir chacun avec un ion voisin donnant alors 4 ions dans l'état b et ainsi de suite. Au-delà d'un certain seuil de puissance d'excitation, on observe une fluorescence correspondant au retour des ions A à l'état fondamental à partir de leur état d'énergie excité c.

Le premier effet laser à « up conversion » à température ambiante a été obtenu en 1990 dans $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$. Depuis, de nombreux systèmes laser, utilisant les trois processus décrits précédemment, ont été observés notamment dans des fibres optiques dopées dans lesquelles on tire parti du confinement des photons d'excitation et de la grande longueur d'interaction photons-matière.

Encadré 4 : Femtosecondes, giga-volts et peta-watts

Rappelons que l'éclairement optique (W/m^2) est relié à l'amplitude du champ électrique E (V/m) associé à l'onde optique par la relation :

$$I = \frac{c\epsilon_0 n}{2} |E|^2$$

où n est l'indice de réfraction du milieu dans lequel se propage le faisceau laser, c la célérité de la lumière et ϵ_0 la constante diélectrique du vide.

Ainsi, à un éclairement de $1 \text{ GW}/m^2$ correspond une amplitude du champ électrique de $\sim 8,6 \text{ MV}/m$. On conçoit dès lors que cette forte valeur du champ puisse interagir avec les électrons de valence du milieu de propagation. C'est l'origine des phénomènes d'optique non linéaire.

On peut relier une durée temporelle $\Delta\tau$ à une grandeur spatiale via la relation :

$$\Delta z = c \times \Delta\tau$$

Ainsi, la propagation d'une impulsion de durée 10 fs ($10 \cdot 10^{-15} \text{ s}$) dans l'atmosphère revient à représenter l'impulsion par une feuille de $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur qui se déplacerait à la vitesse de la lumière.

La relation entre la durée $\Delta\tau$ et la plage spectrale $\Delta\nu$ d'une impulsion s'exprime au travers de la condition (relation d'Heisenberg) :

$$\Delta\nu\Delta\tau = 1$$

ce qui peut encore s'exprimer en fonction de la longueur d'onde λ et de sa largeur spectrale $\Delta\lambda$ par la relation :

$$\Delta\lambda = \left| \frac{\lambda^2}{c\Delta\tau} \right|$$

Ainsi, si l'on cherche à réaliser une source laser qui délivre des impulsions de durée 10 fs , il faudra disposer d'un milieu à gain qui devra présenter une largeur spectrale d'émission de 333 nm au voisinage de $1 \mu\text{m}$.

Si cette source délivre une énergie W par impulsion de 10 mJ , la puissance crête P_c peut être estimée au travers

de la relation simplifiée :

$$P_c \sim \frac{W}{\Delta\tau}$$

On obtient donc une puissance crête instantanée de 1 PW (peta-watt : 10^{15} W). Cette impulsion focalisée sur une surface de 1 mm^2 donnera un éclairement pour lequel la composante champ électrique sera de $27 \text{ GV}/m$.

On doit cependant rappeler qu'à cette énorme puissance crête n'est associée qu'une faible puissance moyenne :

$$P_{\text{moy}} = W \times F = P_c \frac{\Delta\tau}{T}$$

où F est la fréquence de récurrence des impulsions, T la période. Le rapport $\Delta\tau/T$ est encore dénommé taux de remplissage. Dans l'exemple pris, à une cadence de 100 Hz , la puissance moyenne est de 1 W .

Compte tenu de ces caractéristiques extrêmes, on conçoit qu'une nouvelle physique de l'interaction lumière-matière puisse voir le jour (ionisation multi-photonique, création de particules et d'antiparticules, accélération de particules par faisceau laser...).

Par ailleurs, à cette échelle temporelle (sub-ps), les phénomènes de diffusion de la chaleur ne peuvent affecter l'interaction lumière-matière et une ablation de type athermique se développe. Ce mode de couplage permet de réaliser la gravure de micromotifs ou de réaliser le micro-usinage de matériaux ou de composants électroniques avec des motifs de grande précision et des flancs abrupts. Ceci explique pourquoi les sources femtosecondes font l'objet d'intenses travaux de recherche au niveau international.

Pour en savoir plus

- Gauduel Y., coordinateur, Les femtosecondes, *L'Act. Chim.*, numéro spécial, février 2001.

microsecondes, à une fréquence de 10 Hz) ou déclenché (impulsions de quelques nanosecondes à une fréquence pouvant atteindre le kHz). De plus, lorsque l'espèce active du matériau laser donne une bande d'émission large (cas de certains ions de transition comme Ti^{3+} par exemple), le matériau se prête à la production d'impulsions laser ultracourtes (voir encadré 4) dont la durée peut descendre à quelques femtosecondes (10^{-15} s).

Les matériaux à large bande d'émission permettent la réalisation de sources laser accordables, tandis que les ions émetteurs à raies fines (ions lanthanides, tels que Nd^{3+} ou Yb^{3+} ...) produisent des faisceaux laser à longueur d'onde fixe, mais qui peuvent atteindre des puissances de plusieurs kW.

Un domaine d'application de haute technologie pour les terres rares

L'ion activateur Nd^{3+} , dans des matrices telles que le grenat d'yttrium aluminium $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) où il se substitue à l'ion yttrium à une teneur de 1% environ, est de très loin le plus utilisé pour la réalisation de lasers à l'état solide à longueur d'onde fixe. Il peut être pompé par diodes laser à 808 nm et émet dans l'infrarouge à 1064 nm (figure 8).

Les lasers YAG:Nd ont un grand nombre d'applications, notamment dans l'industrie : découpe et perçage des matériaux les plus divers, soudure et traitements de surface des métaux..., mais aussi en thérapie médicale et microchirurgie, pour la recherche scientifique etc.

Pour les très fortes puissances (chaîne laser mégajoules pour l'étude de la fusion thermonucléaire contrôlée par exemple), la taille des cristaux laser disponible n'est plus suffisante. On est alors conduit à utiliser des verres phosphates ou fluorophosphates dopés néodyme pour les étages d'amplification de ces lasers. Le problème vient alors des mauvaises caractéristiques thermomécaniques des verres, d'où une cadence d'impulsions réduite (une toute les 10 minutes au minimum). C'est ce qui empêche actuellement l'obtention de la fusion thermonucléaire contrôlée par la méthode du confinement inertiel. L'énergie requise par impulsion laser pour ce faire serait réalisable avec les technologies disponibles, mais c'est le taux de répétition des tirs (il faudrait atteindre 10 Hz) qui est inaccessible à l'heure actuelle.

Dans la pratique, les matériaux lasers sont le plus souvent des monocristaux qui ont été découpés et usinés sous forme de barreaux, disques ou plaques. La figure 9 montre quelques cristaux lasers bruts d'élaboration ainsi qu'un barreau laser.

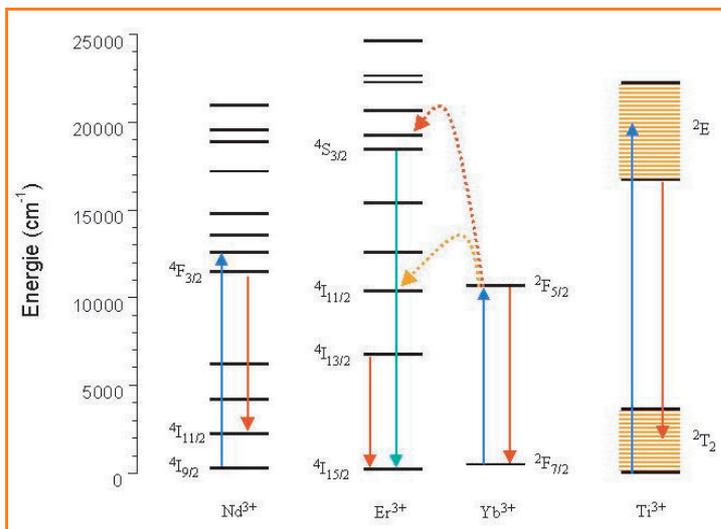


Figure 8 - Diagramme des niveaux d'énergie et transitions optiques (absorption ou émission) pour quelques ions lanthanides dans $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) et pour Ti^{3+} dans Al_2O_3 (« saphir-titane »). Pour Nd^{3+} et Yb^{3+} , le pompage optique s'effectue directement au moyen d'une diode laser. Le système $Al_2O_3:Ti^{3+}$ est en général pompé par un laser YAG :Nd doublé en fréquence (532 nm). Comme les deux niveaux d'énergie de Ti^{3+} sont larges, par suite d'un fort couplage électron-phonon, l'émission laser peut être accordée entre 700 et 1 050 nm environ.

Er^{3+} est le plus souvent excité par transfert d'énergie à partir de Yb^{3+} introduit comme co-dopant. Un premier transfert porte Er^{3+} dans l'état $4I_{11/2}$ qui se désexcite par un processus non radiatif sur l'état $4I_{13/2}$ d'où s'effectue l'émission laser vers 1,55 μm , longueur d'onde dite « à sécurité oculaire ». Er^{3+} peut aussi subir un deuxième transfert d'énergie à partir d'un autre ion Yb^{3+} excité. Il est alors porté dans un état de plus haute énergie (« up conversion » par processus APTE, voir encadré 3) d'où il émet un rayonnement vert à 540 nm.

Les lasers puces

Dans le domaine des faibles puissances, des microlasers (encore dénommés lasers puces ou « micro-chips ») au néodyme (tel que NdP_5O_{14}) ont été démontrés dès 1976, en vue de réaliser des sources pour télécommunications optiques. La technique a connu récemment un regain d'intérêt avec l'avènement des diodes laser fibrées pour les pomper.

Ces lasers, dont la taille est de l'ordre de 1 mm^3 , sont fabriqués par des techniques collectives, comme en micro-électronique, ce qui permet d'atteindre des coûts abordables et d'envisager des applications de masse : marquage des objets sur les chaînes de fabrication (par exemple les bouteilles d'eau minérale, les emballages alimentaires ou pour cosmétiques), réalisation de dispositifs anticollision pour automobile, etc.

Le processus de fabrication des lasers puces part d'une tranche de cristal du matériau actif de 1 mm d'épaisseur. On utilise principalement le YAG :Nd ou $YVO_4:Nd$, ce dernier présentant des sections efficaces d'absorption et d'émission plus élevées, ce qui est un avantage vu la faible épaisseur. On dépose sur une des faces du disque (par exemple au moyen de la technique d'épitaxie en phase liquide) une couche d'absorbant saturable (YAG : $Cr^{4+}:Ca^{2+}$) de quelques microns qui joue le rôle d'un « interrupteur de photons » lors du fonctionnement pulsé, puis les miroirs formant la cavité laser. Il n'y a plus qu'à découper l'ensemble qui fournira environ 200 microlasers pour un disque de 50 mm de diamètre. Ces microlasers, incorporés dans une



Figure 9 - Exemples de cristaux pour laser élaborés à partir de l'état fondu par la méthode Czochralski. Cristaux verts : $Ca_2Al_2SiO_7$ dopés Pr^{3+} ; cristal rose-violet : $Ca_4GdB_3O_{10}$ dopé Nd^{3+} . Au centre de la photo, barreau laser de $LaMgAl_{11}O_{19}$ dopé Nd^{3+} , usiné à partir d'un cristal tel que ceux présentés ici. (Document LCAES-ENSCP).

monture et reliés à la fibre optique qui transporte le faisceau de pompage émis par une diode laser de 1 à 2 W, sont alors prêts à émettre un faisceau laser infrarouge de 10 à 100 mW de puissance moyenne et d'excellente qualité optique (monomode longitudinal et monofréquence).

D'autres ions activateurs que le néodyme peuvent être utilisés dans les lasers. Yb^{3+} , dont l'émission se situe comme Nd^{3+} vers 1 μm , apparaît comme un challenger possible de ce dernier. La structure électronique très simple, à deux niveaux (figure 8), confère à Yb^{3+} un rendement quantique élevé et évite certains phénomènes parasites (auto-extinction de la fluorescence...) limitant dans le cas du Nd^{3+} . Cependant, ce n'est que récemment que l'on a pu s'intéresser à l'ytterbium, avec l'avènement des diodes laser InGaAs qui permettent d'effectuer son pompage optique entre 900 et 1 000 nm. Ces lasers sont activement étudiés actuellement.

De l'infrarouge à l'ultraviolet

Néodyme et ytterbium donnent des émissions laser à $\sim 1\mu m$. Mais certaines applications demandent des longueurs d'onde laser différentes. On s'adresse alors à d'autres ions activateurs. Notons cependant que le YAG:Nd lui-même peut également donner des émissions à 946 et 1 332 nm si l'on utilise des jeux de miroir de cavité laser propice à l'amplification de ces longueurs d'onde, et présentant des pertes à 1 064 nm. Toutefois, les rendements à 946 et 1 320 nm sont sensiblement moins bons qu'à 1 064 nm, transition de gain laser le plus élevé du néodyme. L'erbium, dans le YAG (figure 8) ou d'autres matrices, sera utilisé pour produire une émission laser voisine de 1,55 μm . Cette longueur d'onde est fortement absorbée par la cornée, ce qui évite l'endommagement irréversible de la rétine. Elle est dite « à sécurité oculaire » et est utilisée notamment dans les applications militaires (téléométrie, guidage d'engins...). C'est également la longueur d'onde du maximum de transparence des fibres optiques de silice. On utilise donc des faisceaux laser à $\sim 1,5\mu m$ pour le transport de l'information dans les fibres optiques, et des lasers constitués d'une fibre de silice dopée Er^{3+} pour l'amplification des signaux optiques dans les réseaux de télécommunications.

Une autre transition de l'erbium est mise à profit pour la réalisation de lasers à $\sim 3 \mu\text{m}$. Cette longueur d'onde est utilisée en microchirurgie car elle est très fortement absorbée par l'eau qui contiennent les tissus. L'holmium et le thulium (seuls, ou mieux, associés l'un à l'autre) dans des matrices cristallines telles que le YAG sont le siège d'une émission laser vers $2 \mu\text{m}$. On utilise de tels lasers pour la réalisation de LIDAR (light detection and ranging) ou « radar optique » pour sonder l'atmosphère et détecter ainsi l'éventuelle présence de polluants, mesurer le degré d'hygrométrie de l'air et la pression atmosphérique à distance, etc.

Les lasers accordables

Dans le domaine des longueurs d'ondes voisines de la frontière infrarouge-visible, on dispose de plusieurs matériaux donnant des émissions laser accordables. On peut citer notamment l'alexandrite ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) pour son intérêt historique et plus récemment $\text{LiSrAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ (LiSAF : Cr^{3+}) et $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ (saphir-titane). Les ions activateurs de ces matrices, fortement couplés aux phonons du réseau cristallin, donnent des raies d'émission larges. Au moyen d'éléments sélectifs en longueur d'onde (prisme par exemple) insérés dans la cavité laser, on peut choisir la longueur d'onde à amplifier parmi celles qui sont présentes dans la bande d'émission et obtenir un faisceau laser accordable par simple rotation du prisme. Le laser saphir-titane permet ainsi de couvrir de manière continue la plage de longueurs d'onde s'étendant de 700 à 1 000 nm. Il est de ce fait très utilisé aussi bien en recherche scientifique (spectroscopie) que par exemple pour des applications médicales : accès aux longueurs d'ondes particulières nécessaires au photodiagnostic ou à la photothérapie des tumeurs. En outre, comme nous l'avons indiqué plus haut, le laser saphir-titane est utilisé pour la production d'impulsions ultracourtes (quelques dizaines de femtosecondes). En effet, plus la plage de fréquences couverte par l'émission est large, plus les impulsions laser peuvent être brèves. Les lasers « femtosecondes » dont la puissance crête est considérable (dizaines de gigawatts) sont utilisés pour sonder la structure de la matière et en photochimie, mais ils trouvent également des applications industrielles, en micro-électronique (microlithographie) notamment (voir encadré 4).

Le domaine du visible

Entre 550 et 450 nm (du vert au bleu), on est plus démuné dans la mesure où il y a très peu d'ions activateurs présentant des transitions optiques dans ce domaine spectral. Pourtant, de nombreuses applications demandent de tels faisceaux laser (stockage optique de l'information à haute densité, projection laser, instrumentations scientifique et médicale...). Dans les dix dernières années, de nombreux systèmes fonctionnant selon le principe de « up conversion » (addition de photons) ont été proposés (voir encadré 3). Toutefois, à l'heure actuelle, on utilise plutôt des phénomènes d'optique non linéaire (doublement ou somme de fréquences) pour convertir un faisceau laser infrarouge en visible. Ainsi, par exemple, le doublement de fréquence du laser YAG :Nd à 1 064 nm conduit à un faisceau laser vert à 532 nm, tandis que le doublement de fréquence de l'émission laser de ce même matériau à 946 nm permet d'atteindre le bleu (474 nm).

Très récemment, sont apparus des matériaux laser auto-doubleurs de fréquence performants tels que le GdCOB :Nd

($\text{Ca}_4\text{GdB}_3\text{O}_{10}:\text{Nd}^{3+}$) qui combinent, au sein d'un même cristal, l'émission laser infrarouge (due au néodyme) et le doublement de fréquence grâce aux propriétés d'optique non linéaire de la matrice GdCOB. De tels matériaux fournissent directement un rayonnement laser vert, alors que le procédé habituel nécessite deux cristaux différents (qu'il faut orienter, tailler, polir et traiter anti-reflets) : l'un pour produire le rayonnement laser infrarouge et l'autre pour en doubler la fréquence.

Les lasers émettant dans l'ultraviolet

Les phénomènes d'optique non linéaire permettent d'obtenir des faisceaux laser à des longueurs d'onde encore plus courtes, et donc situées dans l'ultraviolet. Ainsi, en doublant la fréquence d'un rayonnement laser à 532 nm (second harmonique du laser YAG :Nd), on obtient un faisceau laser à 266 nm. Celui-ci peut être utilisé à son tour comme source de pompage pour des cristaux laser tels que $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ ou $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$. Ces matériaux fluorés présentent une largeur de bande interdite de l'ordre de 10 eV (contre 6 à 7 seulement pour les oxydes) ; ils sont donc transparents dans l'ultraviolet. Quant au cérium, il absorbe fortement le rayonnement de pompage à 266 nm grâce à sa transition interconfigurationnelle permise $4f^1 \rightarrow 5d^1$ et donne une fluorescence de bande large propice à l'accordabilité de l'émission laser entre 300 et 330 nm environ. Ces lasers UV ont d'importantes applications environnementales (détection de l'ozone et d'autres molécules dans l'atmosphère). Ils sont également utilisés en ophtalmologie, notamment pour corriger la myopie et en microphotolithographie, compte tenu que la limite inférieure de la largeur des traits de gravure est proportionnelle à la longueur d'onde utilisée. Outre les travaux de mise au point de ces lasers à cérium, encore au stade de prototype, divers travaux récents visent à utiliser des sources de plus grandes longueurs d'onde pour leur pompage optique (grâce aux phénomènes de « up conversion » (voir encadré 3)). On cherche également à étendre le domaine spectral couvert par ces lasers grâce à l'utilisation d'autres ions activateurs (Pr^{3+} , Nd^{3+}). C'est d'ailleurs à un matériau dopé Nd^{3+} ($\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$) que l'on doit l'émission laser de plus courte longueur connue pour un laser à l'état solide : 157 nm.

Ainsi donc, les lasers à l'état solide pompés optiquement par des diodes laser et utilisés conjointement avec des matériaux à propriétés d'optique non linéaire ont un brillant avenir.

Pour en savoir plus

- Vivien D., Les matériaux laser solides : des principes de base aux développements les plus récents, *Annales de chimie*, **1995**, 20, p. 211. Voir aussi les articles plus spécialisés sur certains aspects des lasers à l'état solide dans le même numéro de cette revue p. 227 à 279.
- Boulon G., Les solides luminescents inorganiques : un dopage réussi, *L'Act. Chim.*, novembre **1999**, p. 96.
- Boulon G., Luminescence des ions activateurs dans les matériaux inorganiques et applications, *Revue de Physique Appliquée*, **1986**, 21, p. 689.
- Vivien D., Les matériaux pour lasers, *Revue de Physique Appliquée*, **1986**, 21, p. 709.
- Kaminskii A.A., *Laser crystals* (traduction américaine), Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York, **1981**.
- La revue professionnelle *Laser Focus World*, 98 Spit Brook Road, Nashua, NH 03062, États-Unis (en anglais).

Il est très vraisemblable que dans un proche avenir, ils auront remplacé les lasers pompés par lampes et les lasers à gaz (à argon ionisé par exemple), dont les rendements énergétiques sont incontestablement plus faibles tout en étant plus encombrants et plus coûteux à l'entretien.

L'optique non linéaire

Les phénomènes d'optique non linéaire (ONL) résultent d'une interaction entre la composante champ électrique associé à une onde lumineuse et le milieu de propagation (voir encadré 5). La mise en œuvre de ces interactions a grandement bénéficié des propriétés d'émission des sources laser solides pompés par diodes. En effet, l'efficacité de la conversion de fréquence que permet l'ONL dépend de la qualité du faisceau incident, de la stabilité de l'intensité optique ou de la reproductibilité à l'émission de la source primaire qui va engendrer l'effet non linéaire (voir encadré 6). Le pompage par diodes a permis de réaliser des sources qui satisfont à ces critères, ce qui a contribué à mobiliser les spécialistes de la science des matériaux pour trouver et valider de nouveaux cristaux plus performants et adaptés aux applications identifiées.

L'exploitation des phénomènes d'optique non linéaire est en constant développement.

Nous avons représenté de manière schématique sur la figure 10 les différentes interactions qui peuvent prendre naissance dans des matériaux non centro-symétriques.

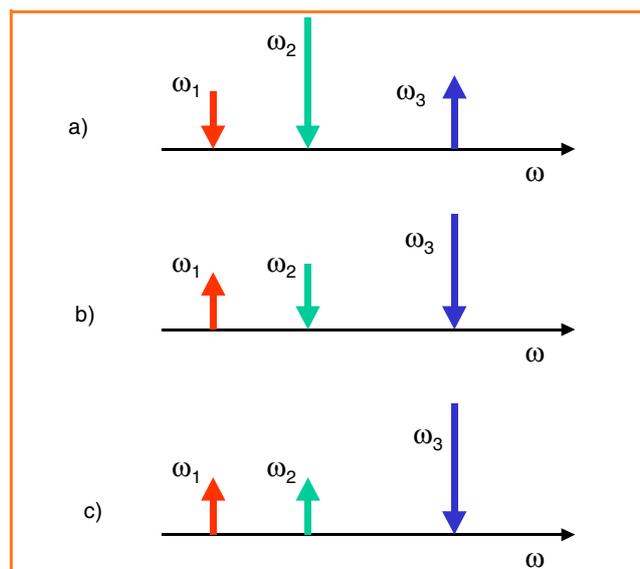


Figure 10 - Interactions non linéaires quadratiques pouvant se développer dans des cristaux.

Le schéma a correspond à une opération sommation de fréquences où deux ondes de pulsations ω_1 et ω_2 donnent naissance à une onde ω_3 . L'opération doublement de fréquences correspond au cas particulier où $\omega_1 = \omega_2$. Le processus b traduit une opération différence de fréquences entre les ondes ω_3 et ω_2 qui engendre une onde ω_1 . Enfin, le dernier schéma correspond à une interaction paramétrique où une onde de pulsation ω_3 se transforme en deux autres ondes ω_1 et ω_2 qui satisfont à la règle de conservation de l'énergie :

$$\hbar\omega_3 = \hbar\omega_2 + \hbar\omega_1$$

avec $\hbar = h/2\pi$, h étant la constante de Plank.

Une des ondes ainsi engendrée est dénommée signal (onde de longueur d'onde la plus proche de celle de pompe) et l'autre complémentaire (« idler » en anglais).

Les paramètres qui gouvernent le choix des matériaux pour l'optique non linéaire sont :

- la transparence sur le domaine spectral devant être couvert (au niveau de l'onde complémentaire notamment dans des interactions paramétriques),
- l'obtention d'un accord de phase en exploitant la dispersion de biréfringence, tout en conservant un coefficient non linéaire effectif important (voir encadré 6).
- un seuil de dommage optique élevé,
- la qualité optique (absence de défauts ou d'inclusions localisés),
- une possibilité de croissance cristalline en grand volume (dizaine de cm^3 au moins).

Ceci réduit singulièrement le nombre de cristaux pouvant satisfaire à tous ces critères. Si le niobate de lithium a été le matériau le plus employé dans les démonstrations en laboratoire de ces différentes interactions non linéaires, la dernière décennie a vu l'émergence de nouveaux cristaux aux propriétés requises pour leur insertion dans des sources commercialisées. Citons le KTP (KTiOPO_4) et ses dérivés, les borates (BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$), LBO (LiB_3O_5) et GdCOB ($\text{Ca}_4\text{GdB}_3\text{O}_{10}$) pour l'UV et le visible, ainsi que les chalcopyrites AgGaSe_2 et ZnGeP_2 pour l'IR.

L'interaction paramétrique (figure 10c) est particulièrement adaptée pour réaliser des sources accordables sur de larges fenêtres spectrales. Pour que l'interaction soit efficace, il convient de réaliser la condition d'accord de phase (voir encadré 6) qui, dans le cas précis, s'écrit :

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_2 + \vec{k}_1$$

avec $|k_j| = \frac{2\pi n_j}{\lambda_j}$, où k_j est le vecteur d'onde, n_j est l'indice

de réfraction effectif vu par l'onde de longueur d'onde λ_j (pulsation ω_j).

Un oscillateur paramétrique optique (OPO) se compose d'un cristal non linéaire inséré dans une cavité résonnante pompé optiquement par l'intermédiaire d'une source cohérente (laser). La cavité peut être à simple résonance. C'est-à-dire que l'un des champs acquiert une amplification par recyclage dans la cavité, l'autre étant libre. La structure élémentaire d'un tel montage est représentée sur la figure 11.

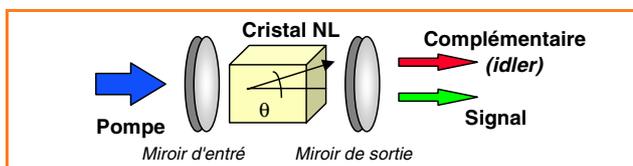


Figure 11 - Représentation schématique d'un oscillateur paramétrique optique (OPO).

En fonction de la longueur d'onde de pompe et/ou de l'angle que fait le faisceau de pompe par rapport à l'axe optique du cristal, on peut modifier le couple des longueurs d'onde signal et complémentaire émis. Sur la figure 12, nous avons tracé l'évolution des longueurs d'onde émises en fonction de l'angle d'excitation d'un cristal de LiNbO_3 , pour différentes longueurs d'onde de pompe.

Pour une onde de pompe $\lambda = 1,064 \text{ nm}$ (laser YAG:Nd), et $\theta = 45,7^\circ$, les longueurs d'onde des faisceaux signal et complémentaires sont respectivement de 1,74 et 2,738 μm .

Encadré 5 : Polarisation non linéaire

Un matériau soumis à un champ (électrique, optique...) voit les centres de gravité de ses charges positives et négatives se déplacer l'un par rapport à l'autre. Dans le cas d'un système non polaire tel qu'un atome, la réponse est représentée par le déplacement du nuage électronique par rapport au noyau (polarisation électronique).

En régime de faible intensité optique, le milieu répond de manière linéaire. C'est-à-dire que le mouvement des électrons de valence suit instantanément l'amplitude du champ électrique E^ω associé à l'onde optique de pulsation ω . Cette polarisation induite dans le milieu rayonne à son tour un champ en phase avec le champ exciteur (onde incidente) et de même fréquence (pulsation).

En régime de forte intensité, le mouvement des charges peut présenter un caractère non linéaire lié à l'amplitude du déplacement et à l'interaction avec les atomes voisins (potentiel de répulsion). En conséquence, on doit développer la polarisation macroscopique selon une loi :

$$P^\omega = \epsilon_0(\chi^{(1)}E^\omega + \chi^{(2)}E^\omega.E^\omega + \chi^{(3)}E^\omega.E^\omega + \dots)$$

où $\chi^{(1)}$ correspond à la susceptibilité linéaire du milieu. Cette grandeur est complexe et elle rend compte des propriétés dispersives du matériau (absorption, gain et indice de réfraction). On peut observer à partir de cette relation qu'en présence d'une faible intensité, la polarisation est directement proportionnelle à $\chi^{(1)}E^\omega$. En revanche, lorsque l'intensité augmente, les termes en $(E^\omega)^2$ et en $(E^\omega)^3$ peuvent devenir importants. Le matériau non linéaire est alors caractérisé par les paramètres $\chi^{(n)}$ (avec $n > 1$) qui sont appelés susceptibilités non linéaire du $n^{\text{ème}}$ ordre avec $\chi^{(1)} \gg \chi^{(2)} \gg \chi^{(3)}$.

Ainsi, en présence d'une forte intensité optique (obtenue par la focalisation d'un faisceau laser dans un matériau ou en couplant une onde optique de moyenne puissance dans un guide d'onde), la polarisation du milieu peut rayonner un champ à la pulsation double ou à la pulsation triple du champ incident (voir encadré 6). Si l'onde incidente présente plusieurs composantes spectrales, des rayonnements correspondant à des sommes ou à des différences de fréquences peuvent également être émis.

Ces rayonnements sont cependant étroitement dépendants de la structure du matériau. En particulier, les solides centro-symétriques présentent un coefficient $\chi^{(2)} = 0$. Cela veut dire qu'un matériau de cette classe ne pourra pas être le siège d'un rayonnement à la fréquence double. Il en va de même pour les matériaux qui microscopiquement peuvent être non centrosymétriques mais qui macroscopiquement ne le sont pas. Cette dernière classe de matériaux est représentée par les amorphes en général (verres, polymères). Ainsi, la dispersion dans un polymère de molécules qui présentent une polarisabilité non linéaire du second ordre maintient ce matériau macroscopiquement centro-symétrique. Cela traduit l'orientation aléatoire des moments dipolaires des molécules actives dans la matrice, ce qui revient à inhiber leurs propriétés intrinsèques. En revanche, l'application d'un champ électrique à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère permet d'orienter leurs dipôles. En revenant à une température inférieure à cette température de transition, on gèle cette orientation rendant par là-même la matrice non linéaire. En revanche, tous les matériaux, quelle que soit leur nature (dont les amorphes), présentent une non linéarité du troisième ordre.

Un schéma simple permet de rendre compte de ces mécanismes. Il revient à considérer un électron lié comme un

système ressort. En régime dit « faible champ », l'électron sollicité par le champ électrique est animé d'un faible déplacement. Il rayonne par conséquent une onde de fréquence identique à l'onde incidente.

Considérons maintenant un atome dont l'électron lié subit un potentiel répulsif symétrique de part et d'autre de son déplacement (milieu centro-symétrique). En présence d'une forte amplitude du champ incident, son mouvement va subir un déplacement non linéaire et symétrique (figure I) qui entraîne l'apparition de composantes aux pulsations ω , 3ω , 5ω (décomposition du mouvement en série de Fourier).

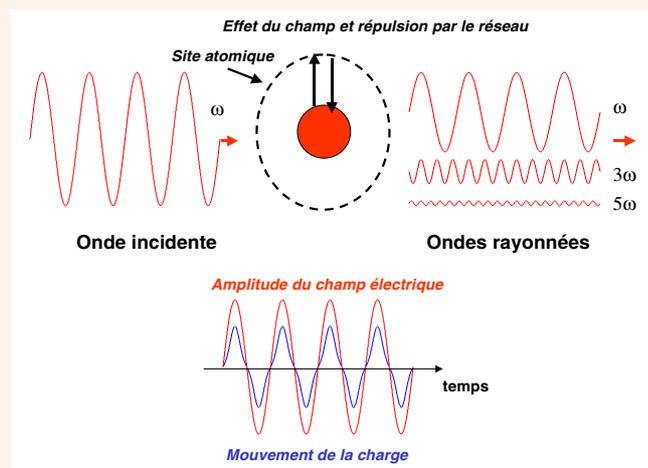


Figure I - Interaction entre un champ électromagnétique de forte amplitude et un système atomique à potentiel répulsif symétrique.

En présence d'un potentiel répulsif asymétrique (milieu non centro-symétrique), le déplacement des charges ne sera pas le même selon la direction de l'amplitude du champ. Dans ce cas, les composantes paires et impaires de la pulsation contribuent au rayonnement de la polarisation induite (figure II).

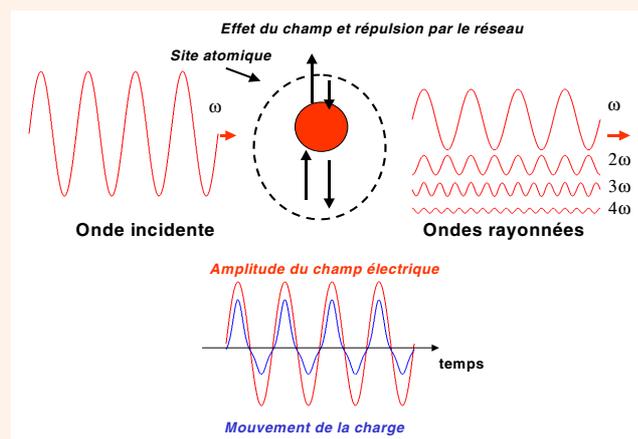


Figure II - Interaction entre un champ électromagnétique de forte amplitude et un système atomique à potentiel répulsif asymétrique.

C'est cette propriété qui est mise à profit dans les matériaux pour l'optique non linéaire quadratique.

Pour en savoir plus

- Yariv A., *Quantum Electronics*, 3rd ed., John Wiley & sons, 1988.

Encadré 6 : Efficacité de conversion de fréquences et accord de phase

Un matériau non centro-symétrique présente la particularité de pouvoir rayonner une onde harmonique lorsqu'il est soumis à un fort éclairage optique. En effet, l'onde incidente de pulsation ω peut être représentée par une fonction sinusoidale (1) :

$$E^\omega(z, t) = \Re[E_0 \exp(i(\omega t - k^\omega z))] = E_0 \cos(\omega t - k^\omega z)$$

où $k^\omega = \frac{2\pi n^\omega}{\lambda^\omega}$ représente le vecteur d'onde attaché à la propagation du champ dans le milieu d'indice de réfraction n^ω . \Re signifie partie réelle de l'argument. La polarisation induite (voir encadré 5) à la pulsation double devient (2) :

$$P^{2\omega}(z, t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^\omega(z, t) E^\omega(z, t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \exp(2i(\omega t - k^\omega z)) \\ = \frac{\epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2}{2} (1 + \cos(2\omega t - 2k^\omega z))$$

Cette polarisation rayonne une onde de pulsation 2ω qui s'écrit (3) :

$$E^{2\omega}(z, t) \propto \Re[\epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \exp(i(2\omega t - k^{2\omega} z))] = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t - k^{2\omega} z)$$

dont le vecteur d'onde $k^{2\omega}$ est déterminé par l'indice de réfraction à cette pulsation. La résolution des équations couplées entre les champs incidents et le champ harmonique conduit à définir l'efficacité (ou rendement) de conversion de fréquence sur les intensités optiques :

$$\eta = \frac{I^{2\omega}}{I^\omega} = \text{Coef} \times (\chi_{\text{eff}}^{(2)})^2 L^2 I^\omega \text{sinc}^2(\Delta k L / 2)$$

où $\text{sinc}(x) = \sin(x)/x$ (fonction sinus cardinal) vaut 1 pour $x = 0$ et est nulle pour x élevé. L est la longueur d'interaction, $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ est la susceptibilité non linéaire quadratique effective (voir encadré 5), Δk représente le désaccord de phase entre la polarisation non linéaire induite par l'onde incidente et l'onde harmonique. On observe que l'intensité à 2ω varie de manière quadratique avec la distance d'interaction et l'intensité incidente. Ce dernier point explique l'importance que présente le pompage par diodes des lasers à l'état solide pour la mise en œuvre des phénomènes d'optique non linéaire. En effet, les faisceaux de ces lasers sont d'une haute qualité spatiale (proche de la limite de diffraction) et l'émission est reproductible d'une impulsion à l'autre et stable en régime continu.

Une condition sur la phase, représentée par l'argument de la fonction sinc , doit cependant être respectée pour conserver à l'interaction son caractère d'interférence constructive. Ceci peut être observé en comparant l'évolution de la source de rayonnement (polarisation à 2ω) liée au champ incident (expression (2)), avec le champ harmonique se propageant (expression (3)).

On observe que l'accord de phase est réalisé si la condition $n^\omega = n^{2\omega}$ (soit $2k^\omega = k^{2\omega}$) est respectée (polarisation induite en phase avec le champ rayonné). Il s'avère qu'aucun matériau ou milieu solide isotrope ne satisfait à cette condition. En effet, les propriétés dispersives des milieux optiques, qui ne sont que le reflet de l'existence de bandes d'absorption (UV, IR, phonons...), font que cette égalité ne peut être naturellement remplie. Puisque les matériaux présentant un coefficient $\chi^{(2)} \neq 0$ doivent être non centro-symétriques, ils sont biréfringents, c'est-à-dire que l'on a deux indices optiques (ordinaire et extraordinaire pour un cristal uniaxe), liés à des orientations cristallographiques particulières.

En jouant sur les conditions d'excitation par rapport aux axes de symétrie du milieu et sur l'état de polarisation de l'onde incidente par rapport à l'axe optique du matériau, il est alors possible d'exploiter les propriétés de dispersion spectrale de ces deux indices de réfraction pour réaliser la condition d'accord de phase. Ce type d'interaction est appelé accord de phase par dispersion de biréfringence. L'accord de phase permet de définir la longueur sur laquelle l'interaction non linéaire se développe de manière constructive. C'est ce que l'on dénomme la longueur de cohérence L_c . La figure 1 illustre cet effet :

- tant que la distance parcourue dans le matériau non linéaire est inférieure à L_c , l'onde incidente induit une polarisation qui prélève une partie de son intensité pour rayonner une onde harmonique ;
- au-delà de L_c , l'onde harmonique engendrée restitue son intensité à l'onde primaire.

On doit donc au minimum ajuster la longueur de cohérence à celle du matériau non linéaire pour bénéficier d'une interaction de conversion de fréquence efficace.

Quasi-accord de phase

De manière générale, tous les matériaux non linéaires ne permettent pas d'obtenir un accord de phase par biréfringence sur un domaine spectral et pour un type d'interaction souhaitée. On peut alors envisager l'utilisation de la technique de quasi-accord de phase qui repose sur le fait que l'on a naturellement un désaccord résiduel sur les vecteurs d'ondes :

$$\Delta k = k^{2\omega} - 2k^\omega$$

La polarisation non linéaire s'écrit comme précédemment :

$$P^{2\omega}(z, t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \exp(2i(\omega t - k^\omega z))$$

et le champ harmonique croît jusqu'à la longueur de cohérence. Supposons que l'on sache inverser le signe du coefficient non linéaire. Si à cette distance L_c , on effectue cette opération, cela revient à introduire un déphasage de π :

$$P^{2\omega}(z > L_c, t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \exp(i(2\omega t - 2k^\omega z - \pi))$$

qui rétablit la condition d'accord de phase entre la polarisation induite et le champ harmonique créé. Il suffit de

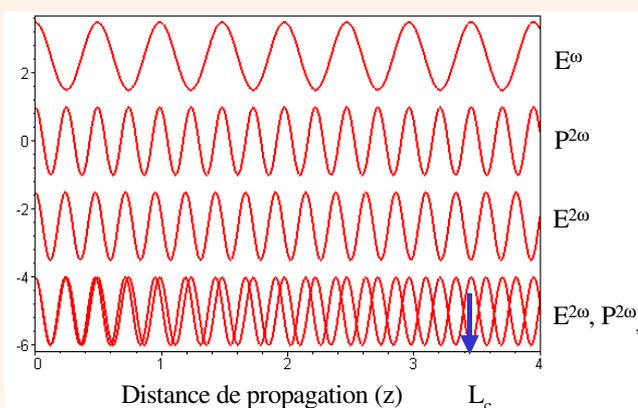


Figure 1 - Évolution de l'amplitude du champ incident instantané E^ω , de la polarisation induite $P^{2\omega}$ et du champ rayonné à la pulsation 2ω . La superposition de $P^{2\omega}$ et de $E^{2\omega}$ permet d'observer le désaccord de phase $\Delta\Phi = (k^{2\omega} - 2k^\omega)L_c = \pi$, qui définit la longueur de cohérence.

maintenir cette inversion du signe sur une distance L_c pour que la condition d'accord de phase soit conservée. Ainsi, en réalisant une modulation périodique du signe du coefficient non linéaire pour toutes les longueurs de cohérence, on réalise une compensation du déphasage qui contribue à accroître les efficacités de conversion dans des opérations de doublement de fréquence.

Dans les matériaux ferroélectriques, et en particulier dans LiNbO_3 , on réalise cette inversion en appliquant localement et de manière alternée (au moyen d'un réseau d'électrodes déposé sur le cristal) un champ électrique qui a pour rôle de vaincre le champ coercitif et de modifier l'orientation des domaines ferroélectriques. Cette opération provoque la migration d'ions alternativement dans un sens et dans l'autre, d'où le déphasage de π . La longueur de cohérence dans une interaction de doublement de fréquence d'un laser Nd:YAG à $1,06 \mu\text{m}$ est de $3,42 \mu\text{m}$, ce qui donne la dimension des motifs à réaliser.

L'extension de ce principe d'accord de phase artificiel aux matériaux semi-conducteurs (GaAs et autres III-V...), en empilant des lames d'épaisseurs et d'orientations cristallographiques adaptées, permet d'exploiter les fortes

valeurs des coefficients non linéaires qui sont généralement inaccessibles avec l'accord de phase par biréfringence. La figure II illustre cet effet.

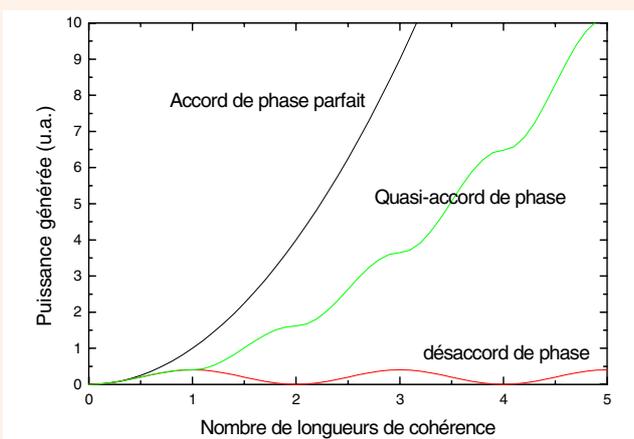


Figure II - Rôle de l'accord de phase sur l'évolution du signal harmonique engendré dans une interaction non linéaire.

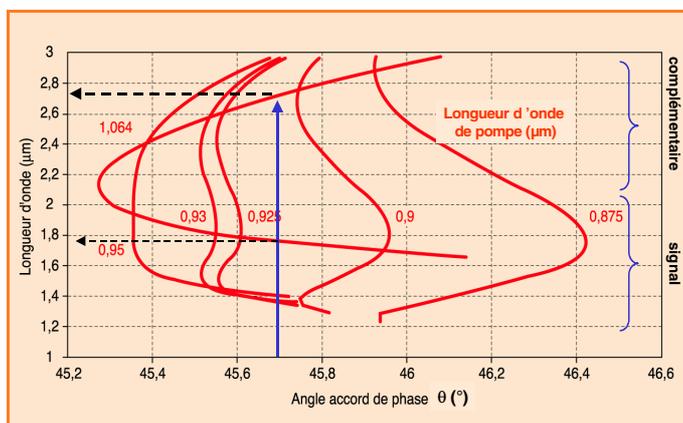


Figure 12 - Courbes d'accord de phase pour l'observation d'un effet paramétrique dans un cristal LiNbO_3 en fonction de l'angle d'excitation et de la longueur d'onde de pompe.

Pour en savoir plus

- Yariv A., *Optical Electronics*, Holt, Rinehart and Winston, New York, **1985**.
- Byer R.L., Herbst R.L., Parametric oscillation and mixing, Non-linear Infrared Generation, Y.R. Shen éd., *Topics Appl. Phys.*, **1977**, vol. 16, Springer, Berlin.
- Fabre C, Pocholle J.-P., *Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales*, Collection de la Société Française d'Optique, EDP Sciences.
- Boyd R.W., *Non linear Optics*, Academic Press Inc., **1992**.
- Debuisschert T., Raffy J., Dupont J.-M., Pocholle J.-P., Nanosecond optical parametric oscillators, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **2000**, tome 1, série IV, p. 561.



J.-P. Pocholle

Jean-Paul Pocholle
est Senior expert à Thales*.



D. Vivien

Daniel Vivien
est professeur à l'ENSCP**.

* Thales Research & Technology, Domaine de Corbeville, 91404 Orsay Cedex.
Tél. : 01 69 33 91 77. Fax : 01 69 33 91 27.

E-mail : jean-paul.pocholle@thalesgroup.com

** Chimie appliquée de l'état solide (LCAES), ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.

Tél. : 01 44 27 67 06. Fax : 01 46 34 74 89.

E-mail : vivien@ext.jussieu.fr

Matériaux pour le stockage, conversion et transport d'énergie

Présentation

Désormais, nos sociétés se caractérisent par un besoin croissant de communiquer et de se déplacer. Mais, même si les réserves pétrolières de la Terre peuvent encore subvenir aux besoins de l'humanité pour des décennies, il n'en est pas moins vrai que le défi du prochain siècle sera celui du stockage de l'énergie. En effet, des conséquences déjà palpables de notre dépendance face à la production d'énergie basée seulement sur les ressources fossiles se font sentir. Parmi celles-ci, nous citerons le réchauffement de la planète, l'augmentation dramatique des maladies pulmonaires due à ce que nous appelons désormais le « smog ». L'urgence de trouver de nouvelles sources d'énergie plus respectueuses de l'environnement devient donc une nécessité. Quels que soient les systèmes de stockage/conversion d'énergie actuels (piles à combustible, batteries, cellules photovoltaïques), le dénominateur commun est qu'ils souffrent tous du manque de matériaux adéquats. Quant à leur différence, elle se situe au niveau du système électrochimique qui génère le courant électrique et régit leur fonctionnement. La pile à combustible produit du courant électrique tant qu'elle est alimentée conjointement en comburant et carburant, ce qui est différent des batteries et des piles qui stockent, sous forme d'énergie chimique, une quantité limitée d'énergie électrique, devant être ainsi rechargées (batteries). Les cellules photovoltaïques, basées sur la conversion d'énergie solaire en énergie électrique, dépendent fortement, quant à elles, de l'ensoleillement de notre planète et du caprice de nos climats. De ces différences, il résulte que le choix des matériaux est directement lié aux technologies considérées, d'où la nécessité de les traiter séparément.

- La performance d'une **batterie** se trouve étroitement liée aux propriétés intrinsèques des matériaux d'électrodes la constituant, ainsi qu'à leur stabilité chimique/thermique vis-à-vis de l'électrolyte. À côté des accumulateurs au plomb ou Ni-Cd bien connus, deux technologies émergent. Il s'agit des technologies « nickel métal hydrure » (Ni-MH) et des technologies à ions lithium. Au travers de ces deux systèmes, nous illustrerons la très belle chimie associée d'une part, à la modification de matériaux existants en jouant sur leur composition chimique, morphologie et chimie de surface et, d'autre part, à l'élaboration de matériaux d'électrodes plus performants. Le remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte polymère dans les accumulateurs à ions lithium, qui a récemment conduit à la commercialisation de la batterie plastique à ions lithium, constitue un des développements les plus notables de ces dernières années. Malgré ces avancées, de nombreux défis demeurent, dans le « design » des accumulateurs de demain, dictés par la miniaturisation incessante de l'électronique (J.-M. Tarascon, LRCS, Amiens).

- **Les piles à combustible** connaissent actuellement un réel développement dans le but d'applications pour la traction automobile, la production stationnaire d'électricité, voire pour des applications portables. Elles présentent en effet

des performances intéressantes en termes de rendement, de nuisance (bruit, polluants), de modularité, etc. On distingue cinq types principaux de piles à combustible fonctionnant à partir d'hydrogène et d'oxygène de l'air : les piles basses températures (PEMFC, AFC), les piles moyennes températures (PAFC) et les piles hautes températures (MCFC et SOFC). En outre, on doit considérer la pile à combustible DFMC qui utilise directement le méthanol, sans conversion préalable. Les piles à électrolyte polymère (PEMFC) et les piles à électrolyte solide (SOFC) seront plus particulièrement décrites en mettant l'accent sur les matériaux constitutifs (électrolyte, matériaux d'électrode, matériaux d'interconnexion), les méthodes de fabrication des cellules et les principales réalisations (J. Fouletier, IENPG, Grenoble).

- Les **cellules photovoltaïques** produisent de l'énergie qui doit être stockée par un accumulateur afin d'être restituée à temps voulu à l'utilisateur. Dans son article, D. Lincot (LECA-ENSCP, Paris) décrira les différents matériaux semi-conducteurs et architectures utilisés actuellement pour la fabrication de cellules photovoltaïques et situera/comparera ces différentes filières dans le contexte actuel (évolution des performances, type d'utilisation). À côté du silicium, largement utilisé sous forme monocristalline, polycristalline ou amorphe, on trouve les composés III-V comme le GaAs et les alliages dérivés ternaires ou quaternaires (Ga-In-Al-As-P) formant des hétérostructures épitaxiées. Viennent ensuite les composés de type II-VI (CdTe) et leurs dérivés de structure chalcopyrite (CuInSe_2) qui connaissent un développement important pour les filières couches minces. On assiste enfin au développement de recherches exploratoires, par exemple sur les cellules dites à colorants, basées sur des structures hybrides nanostructurées (organique/inorganique) et les cellules à base de polymères.

- Cependant, l'énergie étant précieuse, il nous appartient de l'utiliser et de la transporter à bon escient. La nouvelle famille de **matériaux supraconducteurs** développés dans les années 90 a laissé entrevoir, outre les applications dans le domaine de création de champs magnétiques intenses, des cavités micro-ondes et autres, la possibilité de transporter l'électricité sans effet Joule. Bernard Raveau et Claude Michel (INSRA, Caen) nous donneront une revue de l'état de l'art dans ce domaine afin de savoir si ces matériaux sont toujours un mythe ou s'ils peuvent devenir une réalité pour le transport de l'énergie. Bien que nous soyons toujours à la recherche de matériaux supra à température ambiante, on assiste à des résultats notoires d'un point de vue fondamental, avec notamment la possibilité de rendre supraconducteurs des matériaux isolants par effet d'injection d'électrons, et la découverte de la supraconductivité à 38 K dans le borure de magnésium MgB_2 .

Jean-Marie Tarascon, coordinateur

Vers des accumulateurs plus performants

Un problème de matériaux et d'interfaces

Jean-Marie Tarascon

Summary

Solving materials and interfaces issues for better batteries

A resume of the state of the art of the various battery technologies is given with special attention to the emerging technologies, namely Ni-HM and Li-ion. For these two, the recent developments concerning the materials, the interfaces as well as the design are presented, and the still-standing technological barriers pinpointed. A projection of tomorrow's electrodes materials and electrochemical systems will end up this presentation.

Mots-clés

Batteries, matériaux, électrodes, interfaces, énergie.

Key-words

Batteries, electrodes, materials, interfaces, energy.

Les évolutions rapides de notre société et la demande croissante en énergie favorisent le développement des technologies liées au stockage de l'énergie. Les nouvelles perspectives de marchés, qui apparaissent tous les jours, incitent les chercheurs à intensifier leurs travaux dans ce domaine. Avec la chute récente de l'indice des valeurs des technologies de l'informatique, le Nasdaq, ce secteur devient encore plus attirant car les investisseurs reviennent vers des valeurs plus traditionnelles. Le contexte économique est donc très favorable mais comporte aussi des risques. Avec l'essor d'un tel marché, on peut craindre que la recherche de profits à court terme et une médiatisation à outrance l'emportent sur la patience nécessaire à l'innovation technologique. Malgré la croissance stupéfiante du marché mondial des accumulateurs, source d'énergie de toute la nouvelle électronique portable (téléphones, ordinateurs), les avancées scientifiques dans ce secteur de recherche sont souvent critiquées par les médias en raison de leur lenteur. Il est vrai que les progrès dans ce domaine ne sont pas comparables à ceux de l'informatique. Nous avons cependant vécu ces dernières années des avancées spectaculaires tant au niveau des matériaux qu'à celui du contrôle des interfaces, et ces technologies peuvent encore largement progresser car, aujourd'hui, d'autres configurations d'accumulateurs pointent à l'horizon.

Il y a maintenant deux siècles qu'Alessandro Volta inventait la pile électrique. Cette découverte a été à l'origine de grandes avancées de la chimie et de la physique au XIX^e siècle avec de nombreuses retombées, parmi lesquelles les accumulateurs qui font maintenant partie intégrante de notre vie quotidienne. L'ancêtre de la batterie rechargeable, l'accumulateur au plomb découvert en 1859 par Gaston Planté, n'est-il pas toujours présent dans chacune de nos voitures ? Cependant, bien que celui-ci ait fait l'objet de multiples améliorations et reste encore théoriquement perfectible, il ne peut répondre aux exigences de l'ère de la miniaturisation dans laquelle nous vivons.

L'électrode de nickel, découverte en 1897 et basée sur le couple $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, fut presque immédiatement utilisée industriellement. Couplée à une électrode de cadmium, elle a donné naissance en 1909 à l'accumulateur Ni-Cd plus performant que le système au plomb (figure 1) et qui est encore aujourd'hui irremplaçable pour les applications de puissance, malgré les problèmes d'environnement liés à la toxicité du cadmium. L'utilisation d'hydrures métalliques comme électrode négative, proposée dans les années 70, a conduit à la mise au point de batteries nickel/hydrure métallique (Ni/HM) qui ont réellement pris un essor commercial depuis 1990. Ces accumulateurs fournissent aujourd'hui une alternative écologique à la technologie Ni-Cd, supplantant cette dernière dans les domaines de l'électronique légère), ou du transport avec les premiers

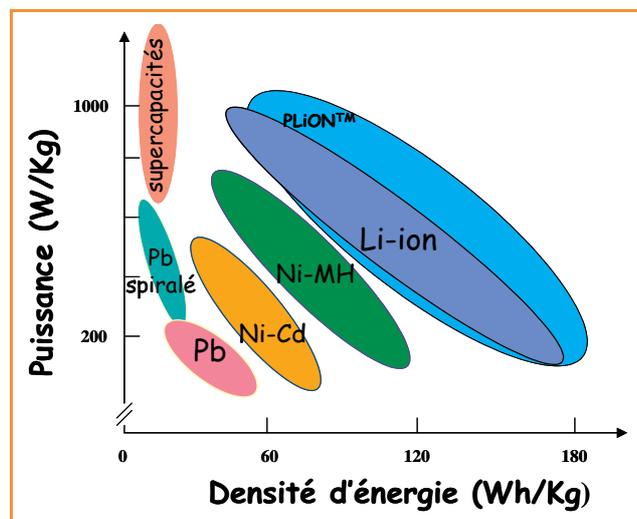
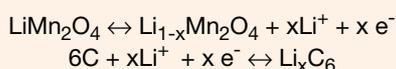


Figure 1 - Comparaison des courbes d'énergie et de puissance spécifiques pour les différents types d'accumulateurs.

Principe de fonctionnement d'un accumulateur

Un accumulateur est généralement composé de plusieurs cellules électrochimiques connectées en série et/ou en parallèle. Son principe de fonctionnement repose sur la restitution sous forme électrique de l'énergie stockée sous forme chimique grâce à des réactions électrochimiques se produisant aux électrodes, avec échanges ioniques *via* l'électrolyte et échanges électroniques *via* le circuit extérieur.

Si ces réactions électrochimiques ne sont pas réversibles, le système ne peut être rechargé et on parlera de pile et non d'accumulateur. Pour la batterie lithium-ion, schématisée figure 2, les matériaux d'électrode mis en jeu sont le LiMn_2O_4 de structure spinelle à l'électrode positive et le graphite à la négative, l'électrolyte étant du LiPF_6 dissous dans un solvant organique anhydre. Les réactions redox mises en jeu sont des réactions d'insertion/désinsertion :



L'énergie électrique produite par unité de poids (Wh/kg) ou de volume (Wh/l), directement liée aux réactions se produisant aux électrodes de l'accumulateur, ainsi que la puissance spécifique (W/kg ou W/l) constituent les figures de mérite les plus importantes pour comparer les différents types d'accumulateurs.

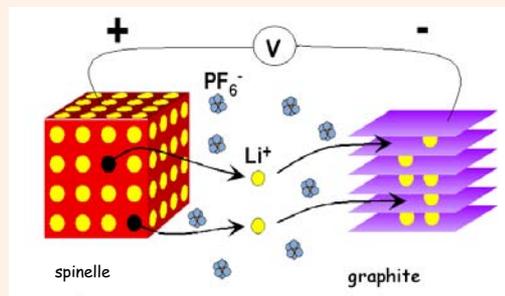


Figure 2 - Schéma de principe d'un accumulateur à ions lithium.

véhicules hybrides commercialisés (Prius Toyota, 106 Peugeot...).

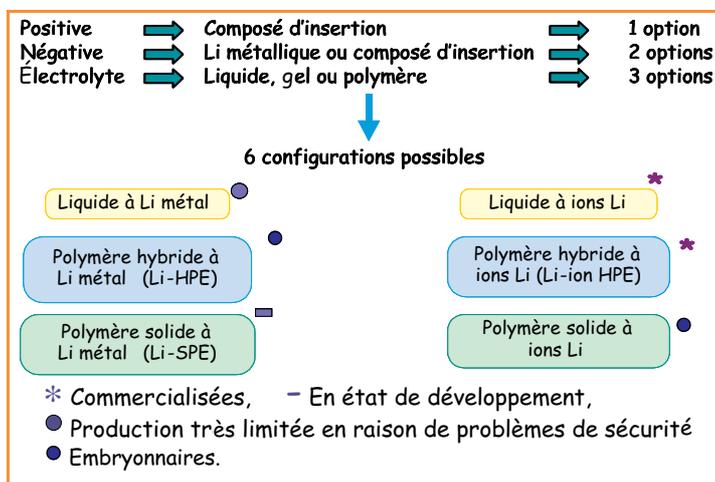
Les performances des batteries Ni-HM restent toutefois inférieures à celles des systèmes au lithium apparus à la même époque dans les laboratoires (*figure 1*). La première génération de batteries au lithium comportait une électrode négative en lithium métallique, attrayante par sa forte densité d'énergie, mais qui posait des problèmes de sécurité (courts-circuits) associés à la croissance progressive de dendrites sur l'électrode de lithium métallique au cours des charges de la batterie. La technologie lithium métal a donc dû laisser place à la technologie dite à ions lithium en électrolyte liquide. Ce type de batterie, dont l'électrode négative est constituée d'un composé d'insertion en remplacement du lithium métallique, est commercialisé depuis 1991 au bénéfice des utilisateurs d'électronique portable haut de gamme. Le remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte hybride (i.e. une matrice polymère imprégnée d'électrolyte liquide) a donné jour en 1994 à la technologie « tout plastique » à ions lithium.

En général, la capacité d'un accumulateur, c'est-à-dire la quantité d'électricité qu'il peut fournir, est gouvernée par la structure électronique et cristallographique des matériaux d'électrodes, alors que sa tenue en cyclage et son vieillissement sont fortement fonction de l'interaction électrode/électrolyte qui a lieu au point le plus critique de tous les systèmes électrochimiques : l'interface. L'état de la recherche et les perspectives de progression, à la fois au niveau des matériaux d'électrodes et des interfaces pour les technologies émergentes que sont celles à ions lithium et Ni-HM, seront donc présentés afin de souligner les défis et opportunités pour chacun de ces systèmes. Chacun d'eux repose sur l'utilisation, comme matériaux d'électrodes tant positives que négatives, de composés d'insertion qui ont la particularité de pouvoir insérer/désinsérer de façon réversible de larges quantités d'ions (Li^+ ou H^+), sans modification irréversible de leur structure cristallographique. En revanche, ils diffèrent par la nature de l'électrolyte qu'ils utilisent, l'un étant aqueux (potasse concentrée) pour les systèmes Ni-HM et l'autre non aqueux (sel de Li dissous dans un solvant organique) pour les systèmes au lithium.

Matériaux pour la technologie au lithium

Selon la nature de l'électrolyte (liquide, gel ou polymère), de l'électrode négative (composé d'insertion ou lithium métallique) et de l'électrode positive (composé d'insertion), les accumulateurs au Li peuvent exister sous six configurations différentes (tableau I).

Tableau I – Les différentes configurations d'accumulateurs à ions lithium.



Parmi celles-ci, les technologies liquides et plastiques à ions lithium sont bien acceptées du grand public alors que les technologies liquides ou polymères à Li métal, bien que théoriquement beaucoup plus performantes en terme de capacité, n'ont pu franchir les portes du laboratoire pour des raisons de sécurité pour la version liquide, et par manque de polymère de haute conductivité ionique pour la version polymère. Il s'agit cependant d'une situation évolutive, liée aux capacités des chercheurs à lever certains verrous technologiques. Quels sont ces derniers pour la technologie à ions lithium ?

Pour que le succès de l'accumulateur à ions Li ne soit pas éphémère, sa densité d'énergie devra être augmentée ; mais

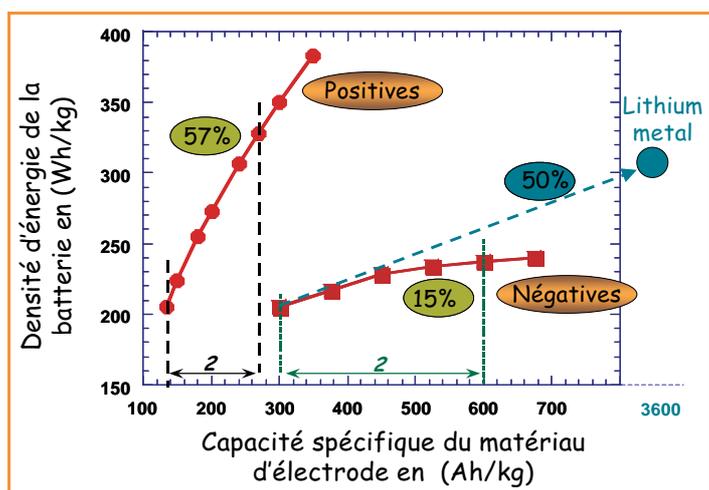


Figure 3 - Évolution de la densité d'énergie de l'accumulateur plastique à ions lithium (LiCoO_2/C) lorsque l'on double soit la capacité de l'électrode positive, soit celle de l'électrode négative, ou que l'on remplace l'électrode de carbone par du lithium métal, tout autre paramètre, tel que le potentiel de chaque électrode, la quantité d'électrolyte plastique ou l'emballage, restant constant.

de quelle façon ? Les programmes de simulation, certes non suffisants, peuvent nous aider dans cette tâche. A titre d'exemple, ces derniers prédisent que la densité d'énergie d'un accumulateur plastique à ions lithium LiCoO_2/C , avoisinant aujourd'hui les 200 Wh/kg, augmenterait de seulement 15 % si l'on doublait ou triplait la capacité de l'électrode négative, mais de 57 % si l'on doublait la capacité de l'électrode positive, atteignant, voire dépassant ainsi celle d'un accumulateur au Li métal (figure 3). On se gardera cependant de conclure rapidement sur les axes de recherche à privilégier, puisque cette évaluation, outre la nature de l'électrolyte et le facteur sécurité, ne tient pas compte du facteur risque lié aux caprices de la chimie à ne pas fournir des matériaux performants sur demande. Durant ces dernières décennies, cette chimie a d'ailleurs été moins innovante pour ce qui est des matériaux d'électrodes positives dont la capacité n'a augmenté que de 20 %, tandis que celle des matériaux d'électrodes négatives a doublé, voire triplé. Nous présentons donc les tendances actuelles des travaux de recherche sur les matériaux d'électrodes, positives et négatives, et les électrolytes pouvant être mis en jeu dans les technologies à ions lithium.

Électrode positive

Les critères de choix d'un composé d'insertion dépendent de la technologie considérée, Li-métal ou à ions lithium. Pour la technologie Li-métal, le lithium métallique étant présent à l'électrode négative, le composé d'insertion de l'électrode positive n'a pas besoin d'être initialement lithié. En revanche, dans le cas de la technologie à ions lithium, en l'absence de Li-métal à l'électrode négative, le matériau d'électrode positive est le réservoir initial d'ions lithium. Le matériau de l'électrode positive est donc lithié et doit, par ailleurs, avoir un potentiel d'insertion/désinsertion par rapport au lithium plus élevé que 3,2 V, potentiel critique en-dessous duquel le composé s'oxyde spontanément en

présence d'humidité, ce qui ne permet plus une manipulation dans un environnement non contrôlé.

La figure 4 montre l'état des recherches sur les matériaux d'électrodes positives pour les accumulateurs à ions lithium. La plupart porte encore sur les composés lamellaires LiCoO_2 et LiNiO_2 testés depuis plus de deux décennies. LiCoO_2 , à partir duquel il est possible de désinsérer réversiblement 0,6 lithium entre 3,9 et 4,3 V par rapport au lithium métal, est quasiment le seul utilisé dans les accumulateurs à ions lithium actuellement commercialisés. L'utilisation de LiNiO_2 , qui présente pourtant des capacités supérieures à LiCoO_2 , a toujours été différée pour des problèmes d'instabilité à l'état chargé liés à une réaction fortement exothermique en présence d'électrolytes organiques.

Afin de combiner le meilleur des oxydes lamellaires à base de Co et de Ni et d'éliminer les problèmes de sécurité, tout un travail de chimie de substitution a été initié. Les systèmes monosubstitués ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$) ont vu le jour, suivis rapidement des systèmes bi-, tri- et polysubstitués tels $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mg}_{y/2}\text{Ti}_{y/2}\text{O}_2$ avec, pour ces derniers, des avantages considérables tant au niveau de leur stabilité structurale (i.e. possibilité d'extraire plus de lithium, donc plus forte capacité) que de leur stabilité chimique (i.e. absence de réaction exothermique).

Le composé lamellaire LiMnO_2 , identifié depuis fort longtemps comme étant l'un des composés les plus prometteurs d'un point de vue économique, n'a pu être synthétisé que récemment, par une réaction d'échange ionique à partir de NaMnO_2 . Ses performances électrochimiques s'avèrent cependant peu attrayantes en raison d'une transformation non réversible de sa structure lamellaire vers une structure cubique lors de cycles de désinsertion/insertion répétés du lithium. Grâce à l'élaboration récente de composés substitués $\text{LiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$, les performances électrochimiques ont pu être améliorées, mais l'ajout de chrome pénalise considérablement ce type de matériaux en terme de coût et de toxicité.

En dehors des oxydes lamellaires, le spinelle LiMn_2O_4 est considéré par les fabricants d'accumulateurs comme le composé d'insertion idéal, en raison de l'abondance du Mn,

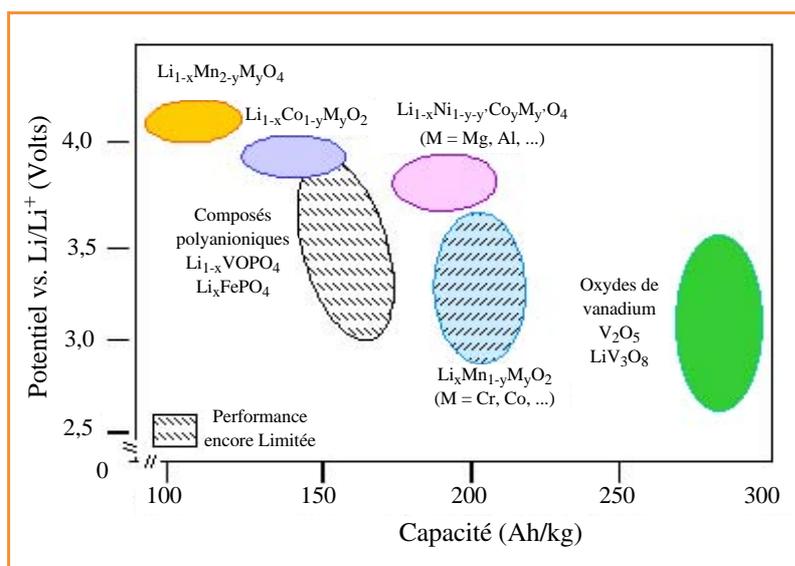


Figure 4 - Classification des matériaux d'électrodes positives pour la technologie à ions lithium, selon leur potentiel et leur capacité. A titre de comparaison, on a aussi reporté les oxydes de vanadium utilisés dans la technologie à Li métal.

de son faible coût et de sa non toxicité. Pourtant, il n'a toujours pas été utilisé en raison de ses performances médiocres au stockage et en cyclage à 55 °C, température à laquelle un phénomène de dissolution du spinelle apparaît. Grâce à une double substitution (quelques %) du manganèse par de l'aluminium et de l'oxygène par du fluor, couplée à une passivation de la surface, la tenue en température de ce composé a pu être considérablement améliorée, si bien que les accumulateurs $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ sont à l'aube de la commercialisation.

Dans la recherche de meilleurs matériaux d'électrodes positives, J.B. Goodenough a récemment montré que des structures de type polyanionique, construites à partir d'octaèdres MO_6 et de tétraèdres $(\text{XO}_4)_n^{n-}$ ($\text{X} = \text{Mo}, \text{W}, \text{S}, \text{P}, \text{As}$) reliés entre eux, pouvaient servir de structure d'accueil pour les ions lithium en raison de leurs caractères de conducteurs mixtes. C'est ainsi qu'un composé naturel, LiFePO_4 , capable d'insérer à 3,5 V un Li par atome de fer (170 mAh/g) avec une cinétique intéressante à 55 °C après des traitements de surface adéquats, devient aujourd'hui le matériau phare, même s'il est pénalisé par une conductivité globale encore trop limitée pour des applications à température ambiante. Dans cette classe de matériaux, le fait de pouvoir ajuster à la demande le potentiel d'insertion de la structure polyanionique par un choix judicieux du couple cation/polyanion ouvre un grand champ d'investigation. C'est ainsi qu'en dehors des phosphates, la chimie des silicates et des germanates est actuellement réexaminée dans l'espoir de trouver le matériau « idéal ».

Électrode négative

Le cahier des charges d'une électrode négative impose 1) l'usage d'un matériau capable d'insérer réversiblement un très grand nombre d'ions lithium par unité formulaire, et 2) que son potentiel de fonctionnement soit voisin du couple Li^+/Li^0 pour minimiser la chute de la force électromotrice de l'accumulateur. Les matériaux de type graphite peuvent intercaler réversiblement jusqu'à un atome de lithium pour six atomes de carbone (LiC_6) à un potentiel proche de 90 mV, comme cela a été démontré dans les années 80. Ils répondent donc au cahier des charges et sont largement utilisés dans tous les accumulateurs à ions lithium commercialisés aujourd'hui. Néanmoins, ces matériaux carbonés sont en constante évolution. Il existe actuellement des carbones désordonnés (carbones durs), élaborés à basse température par pyrolyse de substances organiques, qui atteignent des capacités réversibles de 450 à 500 mAh/g, nettement supérieures aux 372 mAh/g du graphite.

Au vu des critères donnés précédemment, le faible potentiel d'insertion du lithium dans le carbone constitue un avantage indéniable, mais on ne peut complètement négliger le risque de dépôt de lithium métal sur le carbone lors de charges rapides de l'accumulateur. La tendance actuelle est donc de trouver d'autres matériaux capables d'insérer autant, voire plus, d'ions lithium que le carbone mais pour des potentiels sensiblement voisins de celui du Li (figure 5).

C'est ainsi qu'a resurgi l'intérêt pour la formation d'alliages de lithium avec de nombreux métaux. Les composés de ce type avaient jadis été considérés comme de possibles substituts au lithium, puis rapidement délaissés à cause d'une expansion volumique désastreuse de la maille. En effet, l'ajout électrochimique d'ions lithium dans de tels alliages provoque l'accroissement du volume d'un facteur 2 ou 3 et conduit inéluctablement à un effritement de

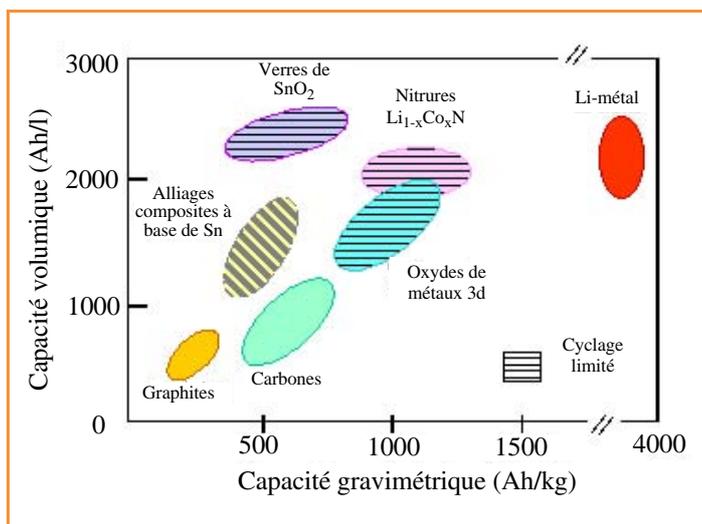


Figure 5 - Variation de la capacité volumique en fonction de la capacité gravimétrique pour les matériaux d'électrode négative en cours de développement pour la technologie à ions lithium. Le lithium métal y est également reporté comme référence.

l'électrode au cours du cyclage. Pour contourner cette difficulté, les chimistes ont eu récemment l'idée d'introduire directement ou indirectement une matrice inerte à l'égard du lithium jouant ainsi le rôle de tampon « élastique » et limitant par conséquent les changements de volume. Une première tentative a consisté à mélanger deux métaux réagissant avec le lithium à des potentiels différents, de telle sorte que l'un puisse être inactif et serve de matrice tampon pendant que l'autre subit la lithiation. Poursuivant ce concept, des progrès récents ont été faits dans le domaine des intermétalliques de type Cu_6Sn_5 ou FeSn_2 . Dans ce cas, la réaction avec le lithium conduit à une électrode composite constituée de nanoparticules de $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ dispersées dans une matrice tampon de Cu ou de Fe, puisque ces deux éléments ne forment pas d'alliage avec le lithium. Une approche similaire, développée par Fuji Corp., a également conduit à l'utilisation d'une électrode de SnO_2 amorphe (dénomé ATCO pour « Amorphous Tin Composite Oxide »). Lors de la première réduction par le lithium, une telle électrode en consomme irréversiblement une quantité notable, associée à une première étape de décomposition de SnO_2 en un mélange intime de particules d'étain métalliques et de Li_2O électrochimiquement inactif. Son fonctionnement réversible (avec une capacité double de celle du graphite), a lieu à des potentiels plus réducteurs, et correspond à la formation de nanoparticules d'alliage $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ dispersées dans la matrice à base de Li_2O .

Tous ces matériaux, type ATCO ou intermétalliques, présentent des capacités réversibles considérables (600 à 800 mAh/g), mais ne peuvent malheureusement être intégrés dans les accumulateurs commerciaux. La raison en est une tenue en cyclage limitée due à l'agrégation continue des nanoparticules d'étain lors des cycles successifs d'injection et de retrait du lithium.

D'autres pistes de recherche de matériaux d'électrodes négatives plus performants sont en cours. L'une des plus innovantes est celle initiée par P. Poizot et consiste à étudier la réactivité d'oxydes simples de métaux de transition type M_xO_y (CoO , NiO , FeO) jusqu'à la réduction complète de l'élément métallique. Ces composés avaient été jusqu'ici délaissés puisqu'ils ne possédaient pas la structure requise

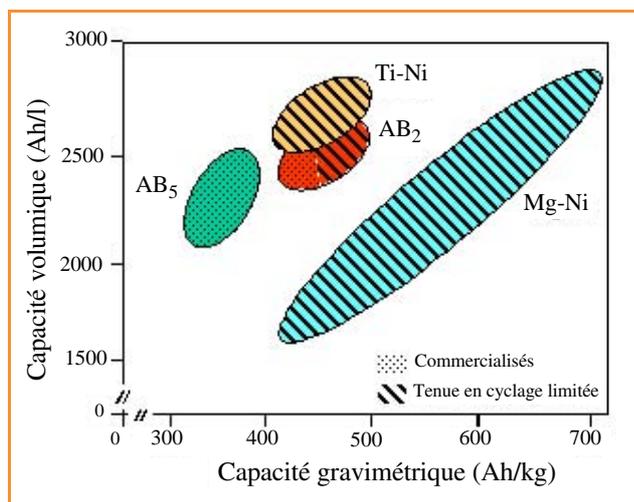


Figure 6 - Comparaison des matériaux d'électrodes négatives pour la technologie Ni/HM en termes de capacités gravimétriques et volumétriques.

pour des réactions d'insertion vis-à-vis du Li. Pourtant, il s'est avéré que CoO et Co_3O_4 par exemple, sont capables de réagir de façon réversible sur plus de 100 cycles avec respectivement 2 ou 2,7 atomes de lithium par métal de transition. Des capacités de 740 à 1 000 mAh/g (2 à 3 fois supérieures à celle du graphite) peuvent aussi être atteintes. Cette surprenante réactivité, contraire à une croyance bien ancrée, a pu être expliquée par un mécanisme totalement différent des mécanismes classiques présentés précédemment. Dès la première décharge, l'oxyde est réduit sous forme de nanoparticules de Co métallique suffisamment réactives pour reformer CoO lors de la ré-oxydation de l'électrode. La clef de ce nouveau mécanisme repose sur la haute réactivité des nanoparticules du métal de transition qui permet de répéter les réactions de formation/décomposition de Li_2O . Ces résultats ouvrent de nouvelles voies de recherche et montrent combien l'utilisation de nanomatériaux peut être aussi bénéfique dans le domaine du stockage d'énergie, avec des propriétés tout à fait particulières.

Matériaux pour la technologie Ni-HM

L'électrode positive à hydroxyde de nickel, commune aux accumulateurs Ni-Cd et Ni-HM et vieille d'un siècle, met en jeu une chimie très complexe que de nombreuses années de recherche ont partiellement permis de cerner et d'améliorer. Le composé de base actuellement utilisé a pour formule $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ ($x = 0,06$). L'enrobage des particules de $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ par de l'hydroxyde de cobalt, qui se transforme en un oxy-hydroxyde de cobalt conducteur lors de la charge, s'est récemment révélé très bénéfique pour la performance électrochimique de cette électrode dont il améliore la conductivité.

L'accumulateur Ni-HM, dont la tension de sortie n'est seulement que de 1,2 V comparée à 3,6 V pour la technologie à ions lithium, utilise un matériau hydrurable comme électrode négative (figure 6). Il s'agit généralement d'un composé intermétallique à base de terre rare capable de stocker de l'hydrogène, dans des conditions de pression et de température ambiantes, et de former par réaction solide-gaz des hydrures de façon réversible. Le composé LaNi_5 , qui appartient à la famille de matériaux de type AB_5 ,

fut le matériau le plus étudié. Intrinsèquement, celui-ci peut réagir réversiblement par réaction solide-gaz avec 6 protons par unité formulaire conduisant à des capacités théoriques de 370 mAh/g. Plusieurs années ont cependant été nécessaires pour atteindre électrochimiquement de telles capacités sur un grand nombre de cycles. Cela est dû à une pulvérisation du composé LaNi_5 , lors de la réaction d'absorption/désorption, suite à une forte variation de volume (20 %), à laquelle s'ajoute une corrosion importante dans l'électrolyte alcalin (KOH). Par le biais d'une chimie de substitution consistant à substituer partiellement le nickel par d'autres éléments comme le cobalt et l'aluminium, et le lanthane par d'autres terres rares comme le néodyme, le cérium et le praséodyme, des alliages de type $\text{La}_{1-y}(\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd})_y\text{Ni}_{5-x}(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Co})_x$, présentant une capacité de 340 mAh/g sur au moins 800 cycles, ont été mis au point. Ces derniers sont partie intégrante des accumulateurs Ni-HM actuellement commercialisés.

Dans le but d'obtenir des intermétalliques plus performants, un intérêt tout particulier s'est porté sur les composés appartenant à la famille des AB_2 , tels ZrV_2 et ZrMn_2 . De tels matériaux présentent des capacités supérieures à 400 mAh/g en réaction solide-gaz. Cependant, leur stabilité thermodynamique ne permet pas d'envisager leur charge et décharge par voie électrochimique. Une fois encore, une chimie de substitution a permis de contourner ce problème en offrant des phases substituées ($\text{ZrCr}_{2-x}\text{M}_x$ où $M = \text{V}, \text{Mn}$ et Ni) actives électrochimiquement. De plus, la découverte d'une méthode astucieuse d'élaboration d'alliages basée sur la précipitation de phases secondaires aux joints de grains a non seulement permis d'augmenter la capacité de ces intermétalliques, mais également la cinétique d'absorption et de désorption. Cependant, leur faible tenue en cyclage limite encore leur utilisation.

Toujours en suivant cette même démarche qui vise à augmenter la capacité de l'intermétallique par une diminution de sa masse molaire, des travaux sont actuellement en cours sur les composés de type AB (TiFe, TiNi...) dont la capacité par voie solide-gaz est proche de 2 à 3 H par unité formulaire (i.e. 400 à 500 mAh/g). Mais, même pour des hydrures substitués de type AB comme $\text{Ti}_{0,7}\text{Zr}_{0,2}\text{V}_{0,1}\text{Ni}$, les capacités électrochimiques plafonnent à 350 mAh/g. Parmi ce type de phases AB, le composé MgNi est jugé très prometteur, car le magnésium, de faible masse atomique, présente une grande aptitude à insérer des protons. Cependant, son bas point de fusion rend la synthèse d'alliages Mg-Ni difficile par les méthodes classiques de co-fusion des éléments constituants sous atmosphère contrôlée. Plusieurs équipes ont contourné cette difficulté en mettant à profit le broyage réactif de quantités variées de Mg et de Ni. C'est ainsi que des alliages Mg_xNi_y ayant des capacités électrochimiques réversibles de 500 à 600 mAh/g qui, malheureusement aussi, chutent rapidement lors du cyclage, ont été obtenus. La préparation d'un produit substitué à l'yttrium a permis d'obtenir une meilleure stabilité, mais celle-ci reste encore insuffisante. Ce composé canalise actuellement de nombreux efforts et il semble qu'une solution pour sa tenue en cyclage ait été trouvée, permettant ainsi son intégration dans les accumulateurs Ni-HM.

Les électrolytes

Bien que le rôle de l'électrolyte soit apparemment banal (assurer la conduction ionique entre les électrodes positive

et négative), son choix est essentiel et dépend de la nature du système (aqueux ou non) et de la force oxydante/réductrice des matériaux d'électrodes qu'il va imprégner. Pour les accumulateurs alcalins (Ni-HM), le choix est limité à une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium (KOH) dont la fenêtre théorique de stabilité thermodynamique est de 1,23 V avec, au-delà, des risques liés au dégagement d'hydrogène ou d'oxygène. En revanche, il existe un nombre pratiquement incalculable de combinaisons d'électrolytes pour les accumulateurs à ions lithium. Ces électrolytes non aqueux, dont la stabilité thermodynamique est maximale dans la plage de potentiel de 1 à 3,5 V, sont en effet constitués d'une solution d'un sel de lithium, inorganique (LiPF_6 , LiAsF_6 ...) ou organique ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$...), dans un mélange de solvants organiques choisis principalement dans la famille des esters, éthers, carbonates, lactones, etc. Le nombre de combinaisons possibles n'en facilite pas pour autant le choix, car la technologie à ions lithium utilise pour l'électrode positive des matériaux très oxydants ($>$ à 4 V vs Li^+/Li métal) et des matériaux très réducteurs à la négative ($<$ à 1 V vs Li^+/Li métal). Cette technologie doit donc utiliser des électrolytes opérant en dehors de leur domaine de stabilité thermodynamique. Une telle problématique ne doit cependant pas décourager, car nous savons tous que les accumulateurs au plomb délivrent une tension de 2 V, alors qu'ils utilisent un électrolyte aqueux dont le domaine de stabilité thermodynamique est en-deçà de 1,23 V. Leur fonctionnement provient tout simplement des limitations cinétiques familières aux électrochimistes, la vitesse de décomposition de l'eau étant très lente dans les conditions imposées par le fonctionnement de l'accumulateur.

Par des mesures classiques de voltampérométrie cyclique, utilisant comme électrode de travail du platine ou du carbone, on peut généralement cerner les compositions d'électrolyte (solvant + sels) les plus stables, sans pour autant pouvoir déterminer la meilleure puisque de telles mesures ne prennent pas en compte l'effet catalytique joué par le matériau d'électrode. C'est ainsi qu'un électrolyte adéquat pour LiMn_2O_4 (solution molaire de LiPF_6 dans un mélange 50/50 en masse de carbonate d'éthylène (CE) et de carbonate de diméthylène (CDM)), l'est moins pour LiCoO_2 et LiNiO_2 , pour lesquels le CDM doit être remplacé par le carbonate de diéthylène (CDE). Le comportement d'un électrolyte est donc spécifique au matériau d'électrode étudié et dépend fortement de son état de surface, lieu des réactions de décomposition. L'utilisation d'additifs peut être un moyen efficace de minimiser la cinétique des réactions de décomposition de l'électrolyte. C'est ainsi que l'addition de carbonate de vinylidène dans les électrolytes pour batteries à ions lithium permet de mieux contrôler l'épaisseur et la densité de la couche solide (dénommée SEI, pour « solid electrolyte interphase ») se formant à l'interface carbone/électrolyte. La nature et la concentration des additifs différencient la qualité d'un produit par rapport à l'autre et sont, de ce fait, souvent passées sous silence par les fabricants d'accumulateurs.

L'interface électrode/électrolyte

Synthétiser un nouveau matériau, indépendamment de la méthode utilisée, n'est que le premier maillon de la réalisation d'un accumulateur. En effet, ce matériau devra être mis en contact avec un électrolyte, et c'est finalement l'interface électrode/électrolyte, siège de réactions parasites,

qui va définir sa plage d'utilisation. Pour ces raisons, les recherches actuelles visent à la modifier en intervenant au niveau du matériau d'électrode (de sa composition et de son état de surface) pour minimiser les réactions parasites, tout en maintenant, voire améliorant, son activité.

Pour ce faire, les recherches actuelles tournent autour de trois axes :

- utilisation de substituants comme nous l'avons déjà vu pour les hydrures et oxydes,
- précipitation *in situ* de phases secondaires à l'échelle du grain du matériau comme indiqué dans le cas des intermétalliques hydrurables (AB_2),
- enrobage de particules électrochimiquement actives par d'autres phases inertes au moyen de méthodes physiques (broyage mécanique) ou chimiques, avec notamment l'emploi d'agents chélatants tels l'acétylacétone.

Pour contrôler une interface, il est parfois nécessaire d'avoir recours à l'effet conjoint de substitutions et de techniques d'enrobage (dépôts d'une fine pellicule de borates et/ou de carbonates) ; tel fut le cas pour le spinelle LiMn_2O_4 , pour pallier à sa dissolution à haute température dans l'électrolyte avec la mise au point du composé poly-substitué $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$.

Malgré toutes ces possibilités d'action sur les interfaces et après deux décennies de recherche, les problèmes de l'interface lithium/électrolyte ne sont pas encore totalement résolus. Ils empêchent la commercialisation d'accumulateurs au lithium métallique, dont la capacité massique dépasserait pourtant de 50 % celle à ions lithium. Des travaux récents, qui s'appuient sur l'enrobage *in situ* de la surface du lithium par un élastomère ou *ex situ* par une couche nanométrique d'un composé vitreux, laissent cependant espérer une solution rapide.

Quels matériaux, quels systèmes pour demain ?

Les problèmes rencontrés dans le domaine du stockage de l'énergie sont très nombreux, tout comme les enjeux économiques. On ne peut faire de recherche dans ce domaine sans une connaissance du monde industriel, afin d'identifier les besoins d'aujourd'hui et d'anticiper ceux de demain. Ce sont eux qui dicteront les stratégies de recherche. C'est ainsi que dans les années 90, dictée par l'arrivée de l'ère de la miniaturisation de l'électronique, la recherche de sources d'énergie de plus grande capacité volumique, ultra plates et plus flexibles, s'est intensifiée. Un des résultats marquants a été la batterie plastique à ions lithium (PLiONTM) commercialisée en 2000 (figure 7). Elle présente l'avantage d'une grande flexibilité grâce à la matrice polymère (PVDF-HFP) et peut s'adapter parfaitement à la forme du dispositif électronique qu'elle doit alimenter. Dans le contexte de cet article, il est important de souligner qu'une telle amélioration n'aurait pu être possible sans une recherche poussée pour l'élaboration d'une matrice polymère aux propriétés spécifiques permettant un contrôle pointu de l'interface polymère/collecteurs de courant.

Le domaine des téléphones portables est également en constante évolution. Grâce aux progrès constants de la microlithographie, on s'achemine vers une microélectronique pouvant opérer à de plus basses tensions. Les tensions de coupure qui étaient de 5 V il y a 5 ans, sont aujourd'hui réduites à 3,6 V et sur le point de devenir inférieures à 2,5 V. Cela influencera notre stratégie de recherche sur les

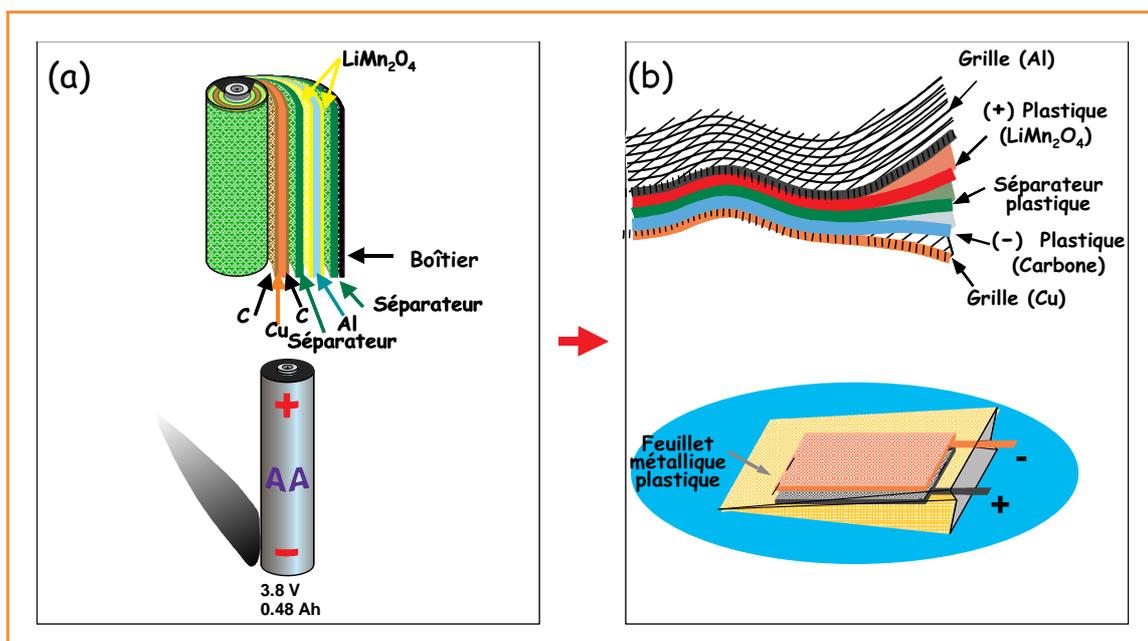


Figure 7 - Des batteries cylindriques à ions lithium (a) aux batteries plastiques ultra plates à ions lithium (b).

Principe d'un supercondensateur

Le principe d'un supercondensateur diffère radicalement de celui d'un accumulateur en ce sens que le stockage d'énergie ne correspond pas à une réaction redox (i.e. transfert de charge).

Nous sommes tous bien familiers avec les condensateurs plans dont la capacité est donnée par la relation $C = \epsilon \cdot S/d$, où ϵ est la constante diélectrique du matériau isolant d'épaisseur d pris en sandwich entre deux plaques conductrices de surface S . On obtient donc une augmentation de capacité par augmentation de S et diminution de d .

C'est le cas pour les supercondensateurs constitués d'une électrode contenant un matériau conducteur très divisé tel que le carbone actif de très grande surface et immergé dans un électrolyte.

Il se forme alors à l'interface électrode/électrolyte une accumulation d'électrons du côté de l'électrode compensée par une quantité égale de cations du côté de l'électrolyte (H^+ ou Li^+ selon les systèmes). La double couche d'Helmholtz ainsi constituée n'a que quelques dizaines d'angströms d'épaisseur. Cette couche ultra fine associée à une électrode de grande surface (de l'ordre de $1\,000\text{ m}^2/\text{g}$ pour des carbones) conduit à des capacités de l'ordre de la dizaine de Farad par gramme ou par cm^3 , d'où le terme de supercondensateur. Finalement, le carbone

peut être remplacé par d'autres matériaux tels RuO_2 , qui présentent, en plus de l'effet supercapacitif, une capacité faradique notable à cinétique rapide, permettant ainsi d'obtenir des systèmes de plus grande énergie spécifique appelés supercondensateurs hybrides. La puissance maximale disponible aux bornes d'un tel dispositif (hybride ou non) chargé sous une tension U est donnée par la relation simple $P = U^2/4R_s$, R_s étant la résistance série équivalente du supercondensateur. R_s doit être minimisée pour augmenter la puissance, et aussi pour diminuer la constante de temps $\tau = R_s C$. Ces deux valeurs R_s et τ sont donc les figures de mérite les plus importantes pour l'élaboration de nouveaux supercondensateurs.

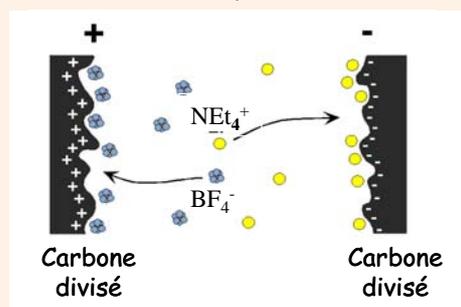


Schéma d'un supercondensateur.

nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour la technologie à ions lithium, où l'accent devra être mis sur la capacité du matériau plutôt que sur l'élévation du potentiel de la batterie si nous voulons conserver une bonne énergie massique.

Par ailleurs, certaines des applications futures (le véhicule électrique entre autres) demandent de telles puissances qu'aujourd'hui une seule source d'énergie de grande capacité ne pourrait les satisfaire. On pouvait espérer que l'engouement récent pour les matériaux multi-fonctionnels aurait apporté une solution. Il n'en est rien, et pour l'heure, on constate un net regain d'intérêt pour les systèmes

électrochimiques hybrides couplant accumulateur et supercondensateur. De nouvelles études sont en cours s'attachant à la fois au concept de base du supercondensateur et à son couplage en parallèle avec un accumulateur, où l'option de deux fonctions au sein d'un même boîtier peut être envisagée. Enfin, dans le souci constant d'augmenter l'énergie, d'autres dispositifs couplant de façon harmonieuse une électrode purement capacitive (carbone) et une électrode purement faradique (composé d'insertion tel $Li_4Ti_5O_{12}$) ont vu le jour. De tels dispositifs, appelés supercondensateurs hybrides asymétriques, sont très prometteurs bien qu'encore à l'état embryonnaire.

Finalement, afin d'obtenir des systèmes électrochimiques plus performants, il faut rappeler les nombreuses tentatives d'utilisation de cations divalents ou trivalents, capables de libérer lors de leur réduction 2 ou 3 électrons contre 1 pour les éléments monovalents (Li^+ , H^+) actuellement utilisés. Les essais s'étaient révélés vains jusque-là, parce qu'il est difficile de contrôler les réactions de dépôt et de retrait de ces métaux à l'électrode négative. Ces obstacles semblent aujourd'hui levés, puisque Aurbach *et al.* viennent de décrire la réalisation d'un nouvel accumulateur électrochimique dont le fonctionnement repose sur la réaction d'insertion/désinsertion d'un cation divalent, Mg^{2+} dans un sulfure de molybdène Mo_6S_8 . Bien que la performance d'un tel système ne le rende pas compétitif sur le marché actuel, elle ouvre de nouvelles possibilités. Progresser dans cette nouvelle voie demandera un effort considérable pour identifier et élaborer des matériaux susceptibles d'insérer/désinsérer ces cations di- ou trivalents. Outre les bases thermodynamiques et les concepts d'iono-covalence, le chimiste devra utiliser tout son talent et son intuition pour réussir.

Conclusion

Notre aptitude en qualité de chimistes à répondre à la demande en adaptant les propriétés physico-chimiques des matériaux existants, en élaborant de nouveaux matériaux ou en optimisant astucieusement des interfaces, a permis d'améliorer la performance des accumulateurs qui font partie de notre vie quotidienne. Cependant, ces progrès restent insuffisants, limitant l'essor de nouvelles technologies. Ce n'est qu'à partir d'études fondamentales que l'on saura dénicher le matériau « idéal » avec les meilleures capacités ou que l'on pourra minimiser les problèmes de longévité d'accumulateurs par la mise en œuvre d'une chimie de surface très élaborée. Les chances de réussite d'un projet de

ce type seront d'autant plus grandes que les acteurs sauront se situer au croisement de plusieurs cultures afin de cadrer parfaitement la conception et la fonctionnalité des matériaux et des interfaces. Le domaine du stockage de l'énergie est voué à un bel avenir... sachons en pourvoir la plate-forme scientifique nécessaire.



Jean-Marie Tarascon

est professeur et directeur du LRCS à l'université de Picardie Jules Verne*.

* Laboratoire de réactivité et chimie des solides, UMR-6007, 33 rue Saint Leu, 80000, Amiens. Tél. : 03 22 82 75 72. Fax : 03 22 82 75 90. E-mail : jean-marie.tarascon@sc.u-picardie.fr

Pour en savoir plus

- Percheron A., Tarascon J.-M., Matériaux émergents, *Traité des matériaux*, vol. 19(9), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001.
- Guyomard D., Advanced cathodes materials for lithium batteries, *New trends in electrochemical technology: energy storage systems for electronics*, eds. T. Osaka, M. Datta, Gordon & Breach Science Publishers, 2000, 9, p. 253.
- Lassègues J.-C., *Supercondensateurs* Techniques de l'ingénieur, *Traité de génie électrique*, 2001, vol. D3 334, p.1-25.

Piles à combustible

Jacques Fouletier

Summary

Fuel cells

Fuel cells are electrochemical devices that convert the chemical energy of a reaction directly into electrical energy. The basic physical structure or building block and a brief description of the cells of interest are given with accent on PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) and SOFC (solid oxide fuel cell). Examples of industrial designs under progress are described.

Mots-clés

Piles à combustible, polymère, oxyde solide, matériaux constitutifs, dispositifs.

Key-words

Fuel cells, SOFC, PEMFC, technology overview, designs.

Une pile à combustible est un générateur électrochimique capable de transformer directement l'énergie chimique d'un combustible gazeux (hydrogène, gaz naturel, gaz de charbon ou méthanol) en électricité, chaleur, eau (ou vapeur d'eau) et gaz carbonique, en utilisant un comburant approprié (l'oxygène de l'air, par exemple).

Bien que le principe des piles à combustible soit connu depuis le début du XIX^e siècle, les premières utilisations réelles datent des missions spatiales américaines (missions Apollo) puis, plus récemment, comme générateurs de secours pour immeubles de bureaux. En France, les recherches sur les piles à combustible ont connu un grand développement entre 1960 et 1975. Au cours des années 80-90, plusieurs programmes soutenus par la Communauté Européenne (Joule, BRITE-EURAM) ont permis de coordonner savoir-faire et ressources des principaux centres de recherches et des industriels. Le club de réflexion « Pile à combustible » a permis de rassembler l'ensemble des partenaires intéressés. Dans les années 90, les recherches se sont coordonnées autour des programmes PREDIT. Depuis 1999, un réseau de recherche et d'innovation technologiques « Pile à combustible », mis en place par le ministère, a permis de financer plus de trente projets qui associent recherche publique et industriels. Les objectifs principaux concernent la levée des barrières technologiques actuelles et la création et/ou la croissance d'entreprises innovantes.

Les objectifs actuels concernent la traction des véhicules (automobiles, autobus ou camions), la production décentralisée d'électricité, le chauffage des bâtiments, voire les applications portables (ordinateurs, téléphones, etc.). Dans le contexte actuel de diversification énergétique, les

piles à combustible présentent, en effet, des performances intéressantes en termes de rendement, de souplesse d'utilisation (potentiellement équivalente à celle des moteurs thermiques), d'autonomie (plus de 500 km pour un véhicule électrique), de nuisance (bruit, polluants), de modularité, etc. Sur la base des données actuelles, il apparaît que les coûts des systèmes complets doivent être réduits d'un facteur 10 à 20 pour la production d'électricité stationnaire et d'un facteur 50 pour les systèmes à intégrer dans les véhicules électriques.

On distingue cinq types principaux de piles à combustible fonctionnant à partir d'hydrogène et d'oxygène de l'air :

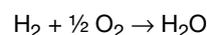
- les piles basses températures : piles à électrolyte polymère (PEMFC pour « proton exchange membrane fuel cells ») et piles à combustible alcalines (AFC pour « alkaline fuel cells »),
- les piles moyennes températures : piles à combustible à acide phosphorique (PAFC pour « phosphoric acid fuel cells »),
- les piles hautes températures : piles à carbonate fondu (MCFC pour « molten carbonate fuel cells ») et piles à électrolyte solide (SOFC pour « solid oxide fuel cells »).

En outre, on doit considérer la pile à combustible DMFC (« direct methanol fuel cell ») qui utilise directement le méthanol, sans conversion préalable.

L'accent sera porté principalement sur les piles à électrolyte polymère et les piles à oxyde électrolyte solide qui sont actuellement les deux filières privilégiées sur le plan international.

Description des piles à combustible

Une pile à combustible est constituée fondamentalement d'une anode alimentée en combustible et d'une cathode alimentée en comburant, ces deux électrodes étant séparées par un électrolyte (conducteur ionique et isolant électronique). Dans le cas d'une pile alimentée en hydrogène et oxygène, la réaction globale s'écrit :



En réalité, cette réaction globale a lieu simultanément en deux étapes : une réaction de réduction de l'oxygène à la cathode de la cellule et une réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode. Les électrons produits à l'anode passent par le circuit extérieur jusqu'à la cathode pour

Les différents types de piles à combustible

- AFC (alkaline fuel cells) : piles à combustible alcalines
- DMFC (direct methanol fuel cell) : piles à méthanol direct
- MCFC (molten carbonate fuel cells) : piles à carbonate fondu
- PAFC (phosphoric acid fuel cells) : piles à combustible à acide phosphorique
- PEMFC (proton exchange membrane fuel cells) : piles à combustible à électrolyte polymère
- SOFC (solid oxide fuel cells) : piles à électrolyte solide

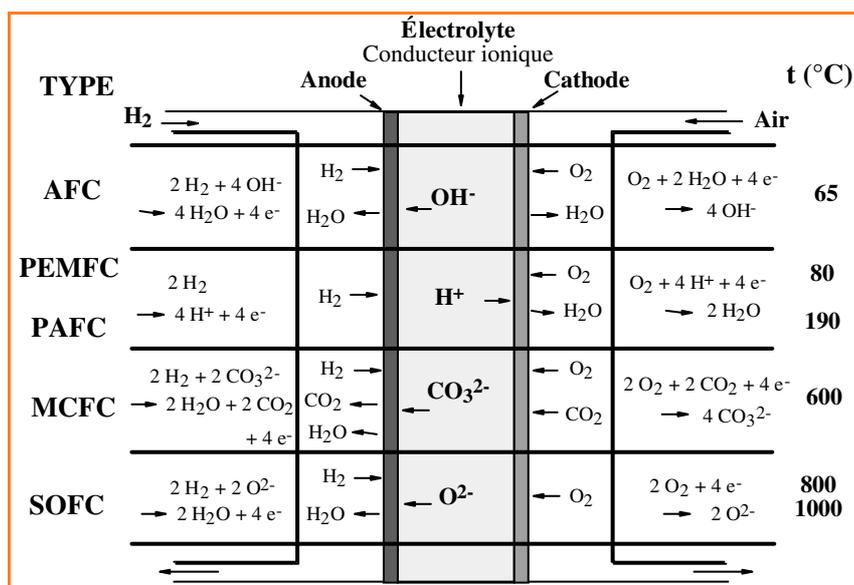


Figure 1 - Principe de fonctionnement des différentes piles à combustible alimentées en hydrogène et en air.

participer à la réaction du comburant. La figure 1 présente les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode selon le type de pile à combustible.

Le rendement pratique d'une pile à combustible est élevé car il n'est pas limité par le rendement de Carnot. Le rendement global peut atteindre 60 % ; il est donc largement supérieur à celui des moteurs thermiques.

Le choix du combustible alimentant la pile et de son infrastructure restent actuellement une question sans réponse mais néanmoins essentielle pour la commercialisation des piles à combustible dans le transport. L'hydrogène est un combustible propre (pas d'émission de dioxyde de carbone), mais il pose actuellement des problèmes de stockage (sous forme de gaz comprimé sous 300 bar ou liquéfié à - 250 °C, éventuellement sous forme d'hydrures métalliques) et de distribution. Jusqu'à présent, les recherches n'ont indiqué aucune contre-indication à l'utilisation de l'hydrogène comme combustible en terme de sécurité. On envisage la production d'hydrogène à partir de bioéthanol (issu de la biomasse). L'utilisation d'hydrocarbures (essence, gaz naturel) permettrait de résoudre le problème de la distribution. Cependant, à l'heure actuelle, pour obtenir un rendement satisfaisant, il est nécessaire d'effectuer préalablement une conversion en hydrogène dans un dispositif supplémentaire, le reformeur. L'hydrogène est obtenu par réaction entre le combustible (gaz naturel, essence, méthanol) et de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur (nickel). La réaction produit de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Toutefois, de petites quantités de monoxyde de carbone sont également produites pendant ce processus, ce qui nécessite une étape de réduction de la teneur à moins de 10 ppm dans le cas de l'alimentation d'une pile à combustible basses ou moyennes températures. Actuellement, seul le méthanol est envisagé comme combustible, sans reformage préalable, dans les DFMC. Cependant, les rendements actuels sont très inférieurs à ceux qui sont obtenus avec l'hydrogène en raison de l'oxydation incomplète du combustible et à la perméabilité des membranes pour le méthanol.

Les piles à acide phosphorique sont aujourd'hui disponibles sur le marché pour la réalisation de centrales isolées de 5 à 20 MW et pour la co-génération électricité-chaleur dans des

ensembles immobiliers de 50 à 1 000 kW. L'électrolyte concentré (97 %) est dispersé dans une matrice poreuse (carbure de silicium, PTFE). La température de fonctionnement est comprise entre 150 et 210 °C, ce qui présente un double avantage : sensibilité moindre au risque d'empoisonnement par le monoxyde de carbone ou le soufre et gestion de l'eau simplifiée puisque sous forme gazeuse. Les principaux inconvénients concernent un démarrage à froid relativement lent, des problèmes de corrosion et la quantité élevée de catalyseur – platine ou un de ses alliages – nécessaire (de 3 à 4 g.kW⁻¹). Les piles alcalines ont été développées initialement aux États-Unis pour équiper les vols Apollo. L'électrolyte est la potasse (30 %), la température de 60 °C et la pression de quelques bars. Leur principal avantage est l'utilisation de catalyseurs cathodiques moins nobles que ceux des piles à électrolyte acide. Leur principal inconvénient est le risque de

carbonatation de l'électrolyte qui impose l'utilisation de combustible et de comburant décarbonatés (50 ppm de dioxyde de carbone suffisent pour obstruer les pores de l'électrode par formation de carbonates).

La filière carbonate fondu est proche de la phase de commercialisation. L'électrolyte est un mélange eutectique de carbonates fondus (Li₂CO₃-K₂CO₃) dans une matrice d'aluminate de lithium. La cathode est constituée d'oxyde de nickel lithié, l'anode est en alliage Ni-Cr. La pile fonctionne à 600 °C. L'anode a une bonne résistance à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone mais reste sensible aux produits soufrés. Les problèmes de corrosion, de tenue mécanique et de dissolution partielle de la cathode sont importants.

Les PEMFC mettent en œuvre une membrane perfluorosulfonée solide, conductrice protonique. La température de fonctionnement est comprise entre 80 et 100 °C. Elles possèdent un certain nombre d'avantages : un bon démarrage à froid, une densité de puissance élevée (0,5 W.cm⁻² d'électrode), un électrolyte solide favorable à la compacité des modules et la réduction des problèmes de corrosion. Les inconvénients actuels concernent le coût des matériaux (plaques bipolaires, membranes et catalyseurs), l'empoisonnement irréversible de l'anode par le monoxyde de carbone et la gestion de l'eau.

Les piles à oxyde électrolyte solide connaissent un développement industriel moins important que les PAFC ou les MCFC. L'électrolyte solide est la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium. La technologie est soit tubulaire (Westinghouse), soit planaire (Sulzer, par exemple). L'anode est constituée d'un cermet (matériau composite formé de produits céramiques enrobés dans un liant métallique) nickel-zircone et la cathode est un manganite de lanthane dopé. Des piles de 25 à 100 kW sont testées depuis plusieurs années. Les inconvénients principaux concernent la température de fonctionnement élevée (800-1 000 °C) et la sensibilité de l'électrolyte aux cycles thermiques et aux gradients de température. En revanche, l'anode est totalement insensible à la présence de monoxyde de carbone (mais demeure sensible aux produits soufrés) et le reformage *in situ* du gaz naturel peut être envisagé.

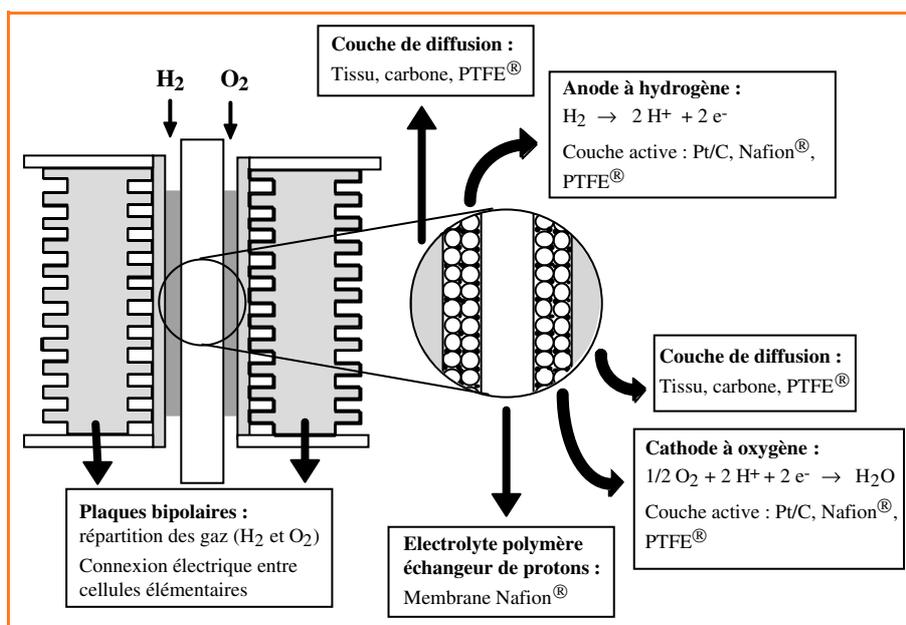


Figure 2 - Coupe schématique d'une pile à combustible de type PEMFC.

Les piles à combustible à électrolyte polymère (PEMFC)

La figure 2 présente une coupe schématique d'une PEMFC. Le cœur de la pile est constitué d'une membrane polymère, conductrice ionique, recouverte sur ses deux faces par une électrode poreuse, constituée d'un conducteur électronique (carbone) recouvert d'un catalyseur. Les cellules élémentaires sont assemblées pour former un module à l'aide de plaques bipolaires.

Les performances des PEMFC dépendent :

- de la qualité des catalyseurs (jusqu'à présent platine et alliages),
- de la conception des électrodes qui doivent offrir la plus grande surface d'échange possible avec les gaz,
- de la conductivité de l'électrolyte polymère (10^{-1} - 10^{-2} S.cm⁻¹), de sa stabilité chimique (stabilité à l'oxydation et à la réduction, stabilité à l'hydrolyse), de ses propriétés mécaniques et de sa perméabilité aux gaz (hydrogène ou méthanol),
- de la gestion des gaz (pression, humidification), de la chaleur, de la qualité des séparateurs.

Les membranes

La membrane la plus utilisée actuellement est le Nafion® de DuPont de Nemours, apparu dans les années 60, qui peut être considéré comme de l'acide perfluorosulfonique fixé dans un réseau polymère (figure 3). Sa structure, voisine de

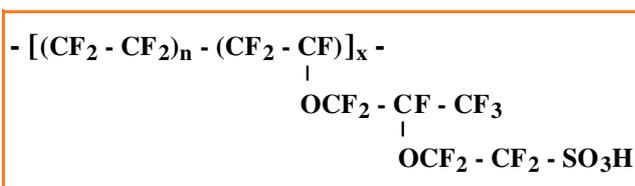


Figure 3 - Formule du Nafion® (polymère perfluorosulfoné échangeur de protons).

celle du polytétrafluoroéthylène (PTFE ou « Teflon »), lui confère une bonne résistance mécanique et chimique. L'introduction des groupes ioniques est effectuée soit par copolymérisation ou polycondensation des monomères, soit par réaction chimique (sulfonation ou greffage) sur le polymère. La conduction ionique est maximale quand la membrane est saturée en eau.

Les études actuelles sont consacrées à la recherche de nouvelles membranes pour remplacer la membrane Nafion dont le coût est trop élevé (plus de 680 .m⁻²) pour une fabrication de piles à grande échelle. Les performances de ces membranes doivent être comparables à celles des membranes perfluorées en termes de conductivité, de stabilité électrochimique, de vieillissement et de stabilité mécanique. Par ailleurs, elles devront être

de prix beaucoup plus faible (dans le cas d'une application pour le véhicule électrique, un prix inférieur à 15,3 .m⁻² doit être envisagé). Elles devront également pouvoir être utilisées à des températures plus élevées – ce qui est favorable sur le plan de la cinétique des réactions d'électrode, sur la résistance à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone, voire pour l'utilisation directe du méthanol –, et être moins sujettes à la déshydratation. On peut citer, à titre d'exemple, les membranes à base de polyfluorostyrène sulfoné, les polyimides sulfonés ou les polysulfones sulfonés. L'hydrogène provenant du reformage du gaz naturel ou du méthanol contenant plus de 100 ppm de CO, il est nécessaire que la température de fonctionnement soit portée à plus de 100 °C pour diminuer l'empoisonnement du catalyseur. Les membranes perfluorées actuelles perdent leurs propriétés au-delà de 120 °C. En revanche, d'autres membranes à base de polymères thermostables sont capables de fonctionner à des températures plus élevées si les conditions d'hydratation nécessaires à une bonne conductivité protonique sont maintenues.

Les électrodes

Les électrodes à gaz doivent présenter un contact triple entre le conducteur électronique, le conducteur ionique et la phase gazeuse. C'est pourquoi les couches actives des électrodes volumiques font intervenir quatre types de matériaux :

- le carbone (noirs de carbone, poudre de graphite) qui permet une bonne dispersion de catalyseur,
- les particules de catalyseurs (platine ou alliages) de taille nanométrique,
- le PTFE qui permet de jouer sur l'hydrophobicité et la création indispensable de pores pour la diffusion des gaz,
- l'électrolyte lui-même.

Les deux électrodes, anode et cathode, sont constituées de trois couches successives (cf. figure 2) :

- une couche externe, composée d'un tissu ou feutre de carbone ou de graphite servant d'amenée de courant et de support mécanique pour les autres couches et qui est

en contact avec la plaque bipolaire servant de répartiteur des gaz,

- une couche hydrophobe de carbone et de PTFE permettant une bonne distribution des gaz et l'amenée de courant vers la couche active (*couche de diffusion*),
- une couche à la fois hydrophile et hydrophobe composée de catalyseur supporté par du carbone, d'électrolyte polymère et de PTFE, où se produit la réaction électrochimique (*couche active*). Elle est en contact avec la membrane polymère échangeuse de protons.

La couche active des électrodes est réalisée par dépôt sur le tissu de carbone support d'une solution colloïdale contenant de l'électrolyte, du carbone platiné et du PTFE. L'ensemble, avec la membrane, est ensuite pressé à chaud.

Différents modèles de la couche active ont permis d'optimiser sa structure (porosité, épaisseur, etc.) et sa composition (fraction massique de platine, fraction volumique de Nafion[®], etc.) et de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction électrochimique.

Dans une PEMFC, la chute du rendement énergétique incombe principalement à la forte surtension cathodique nécessaire pour compenser la lenteur de la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène. En effet, la densité du courant d'échange de réduction de l'oxygène sur platine est de l'ordre de 10^{-10} A.cm⁻² alors qu'elle est de 10^{-3} A.cm⁻² pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

Les objectifs actuels concernent la diminution de la charge totale en catalyseur, l'amélioration du rendement et la réduction de la sensibilité de l'anode à l'empoisonnement par le monoxyde de carbone. Les améliorations apportées aux procédés d'élaboration des électrodes ont permis de réduire très sensiblement la quantité de catalyseur nécessaire qui est actuellement de 0,4 mg.cm⁻², tout en préservant les performances de la pile (une teneur inférieure à 0,1 mg.cm⁻² est visée). La réduction du chargement en platine n'est pas seulement imposée par une diminution du prix de revient des cellules mais également par les ressources mondiales qui ne seront pas suffisantes pour répondre aux demandes (pots catalytiques, piles à combustible). Le recyclage du platine des électrodes apporte aussi une réponse partielle au problème, et des recherches sont également en cours pour remplacer le platine comme catalyseur de la réaction de réduction de l'oxygène. Les alliages de platine du type Pt-Ru semblent moins sensibles à la contamination par les polluants.

Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires assurent le transfert électronique, la séparation des gaz ainsi que l'isolation « ionique » entre chaque élément du cœur de la pile et la dissipation de la chaleur. Les qualités suivantes, associées à un faible coût, sont demandées à ce matériau :

- une bonne conductivité électrique et thermique,
- une bonne stabilité chimique,
- une faible masse,
- une bonne stabilité mécanique, permettant une épaisseur la plus faible possible (< 0,5 mm).

Le choix du matériau reste à définir. Les plaques bipolaires les plus courantes sont en graphite, d'usinage très coûteux. Les aciers inoxydables sont des candidats intéressants, en dépit d'une masse volumique supérieure à celle du graphite. Une recherche de nouveaux matériaux est à entreprendre sur des alliages légers et résistants, des polymères ou des composites répondant à ce cahier des charges, l'objectif

global étant de réduire à la fois le coût, le poids et l'encombrement des composants.

Les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC)

Les piles à combustible de type SOFC n'ont pas atteint le stade de la commercialisation. Bien que deux technologies très différentes soient actuellement en cours de développement (concept tubulaire ou concept planaire), un certain consensus règne sur les matériaux constitutifs des dispositifs de démonstration. Les recherches sont cependant très actives dans le but de réduire le coût des cellules et la température de fonctionnement, d'améliorer les performances au cyclage en température, etc.

L'électrolyte solide

Les qualités requises pour l'électrolyte solide sont les suivantes :

- une structure cristalline stable entre la température ordinaire et la température de fonctionnement,
- une conductivité électrique suffisante (supérieure à 1 S.cm⁻¹),
- un nombre de transport électronique inférieur à 10^{-3} dans l'intervalle des pressions partielles d'oxygène fixées par le combustible et le comburant,
- une bonne imperméabilité physique aux gaz,
- une inertie chimique vis-à-vis des gaz présents aux électrodes et des matériaux d'électrode,
- un bon accord entre les coefficients de dilatation thermique vis-à-vis des matériaux d'électrode et d'interconnexion,
- la possibilité de fabrication de couches minces (inférieures à 50 μ m),
- un coût de la matière première et de fabrication non prohibitif.

En dépit de recherches intenses depuis plus de quarante ans, l'électrolyte utilisé encore aujourd'hui est un conducteur ionique des ions oxyde, la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (9 % en mole, YSZ). Cet électrolyte, bien que possédant des qualités moyennes, notamment en termes de conductivité et de tenue mécanique aux cyclages thermiques, ne présente aucun défaut rédhibitoire contrairement à la plupart des matériaux de substitution proposés. Les recherches portent à la fois sur la diminution de la température d'utilisation (actuellement supérieure à 850 °C) et sur la diminution de la chute ohmique dans l'électrolyte solide. La diminution de la résistance de l'électrolyte peut être obtenue avec un matériau présentant une conductivité spécifique meilleure que celle de la zircone stabilisée ou en réduisant l'épaisseur de ce matériau. La *figure 4* présente les variations avec la température de la conductivité électrique d'oxydes proposés récemment.

La cérine (CeO₂) dopée au gadolinium (CGO) présente une conductivité environ cinq fois plus grande que celle de la zircone stabilisée à 800 °C. Cependant, une part de conductivité électronique apparaît côté anodique. Les conducteurs à base d'oxyde de bismuth (Bi₂O₃-Er₂O₃ ou Bimevox obtenu par substitution partielle de Bi₄V₂O₁₁ par un métal, tel le cuivre (Bicuvox), le cobalt, etc.) présentent également une forte réductibilité côté anodique. Dans les deux cas, l'interposition d'une couche de protection côté anodique semble nécessaire. Plus récemment, les gallates de lanthane dopés (La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-(x+y)/2}, LSGM) de

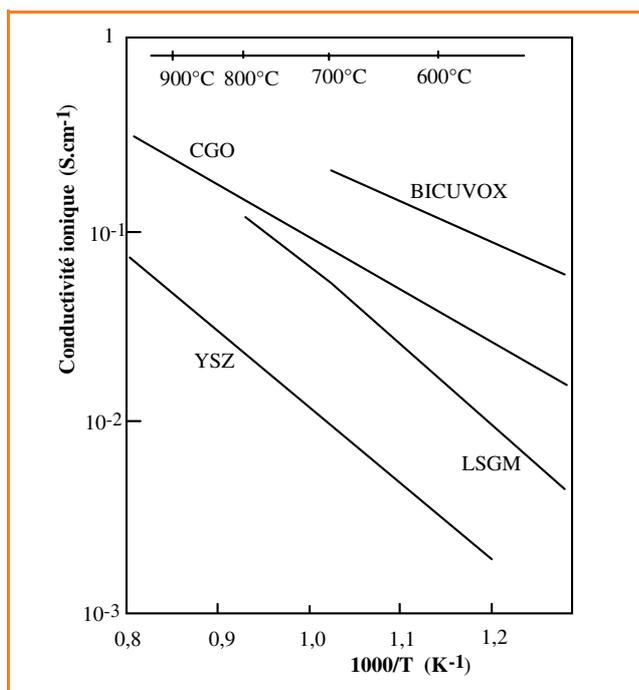


Figure 4 - Variations avec la température de la conductivité ionique d'oxydes électrolytes solides.

structure pérovskite, lacunaire en oxygène, ont été proposés ; leur stabilité à long terme reste à démontrer.

Des progrès considérables ont été obtenus dans la réalisation de couches minces d'électrolyte solide. Dans le système conventionnel, l'électrolyte solide d'une épaisseur de l'ordre de 100 μm joue le rôle de support, les électrodes étant déposées sur chacune des ses faces. Actuellement, des techniques peu coûteuses (coulage en bande, colaminage, etc.) permettent d'obtenir des plaques de tailles importantes. Dans le concept de pile « supportée », l'électrolyte solide est déposé en couche mince sur un support (la cathode ou l'anode), de structure poreuse et d'épaisseur de l'ordre du mm. Les techniques de dépôt (par exemple, EVD pour « electrochemical vapour deposition ») permettent d'obtenir des couches étanches de quelques μm .

Les électrodes

Les matériaux de cathode peuvent être classés en deux grandes familles :

- Les **électrodes à contact triple** pour lesquelles la réaction de réduction de l'oxygène se produit dans la zone de contact entre la phase gazeuse, le conducteur électronique et le conducteur ionique. A l'heure actuelle, c'est ce type d'électrode qui est généralement utilisé.

- Les **électrodes à diffusion interne** pour lesquelles la vitesse de la réaction est limitée par la diffusion de l'oxygène à travers le matériau d'électrode : la réaction d'électrode se produit alors sur toute la surface de contact entre électrode et électrolyte. Ce nouveau concept très prometteur est en cours de développement. Des cobaltites de lanthane (LSC) ou des ferro-cobaltites de lanthane (LSCF), conducteurs mixtes par les ions et les

électrons, pourraient être utilisés à température notablement plus basse.

Le matériau de cathode actuellement utilisé est un manganite de lanthane dopé généralement au strontium ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, LSM), conducteur électronique. Les performances en termes de surtension et de stabilité mécanique ont été fortement améliorées en déposant sur l'électrolyte une électrode composite LSM/YSZ, voire LSM/YSZ-LSM/LSC présentant des gradients de composition sur quelques dizaines de μm .

Les études récentes montrent qu'aux températures actuelles de fonctionnement, une réactivité entre le matériau d'électrode et la zirconite, avec formation d'une phase peu conductrice ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) ne peut être totalement évitée.

Dans le cas d'une alimentation de la pile en hydrogène, l'anode est un cermet poreux nickel/YSZ. Une innovation récente concerne le reformage interne du méthane au sein même de la pile à combustible, ce qui apporterait des améliorations importantes : une réponse plus rapide aux variations de charge, un meilleur rendement du dispositif, un investissement inférieur (installation plus simple, sans reformeur additionnel). Par ailleurs, la chaleur consommée par la réaction de reformage est fournie par la réaction électrochimique elle-même. Les difficultés rencontrées concernent le dépôt de carbone (craquage du méthane et réaction de Boudouard) qui nécessite l'introduction d'un excès important de vapeur d'eau. D'autre part, un refroidissement local lié à l'endothermicité de la réaction de reformage est préjudiciable à la durée de vie des cellules. Dans le concept actuellement en cours de développement (RIP : *reformage interne progressif*), le reformage du méthane se produit progressivement sur le catalyseur dispersé à la surface de l'anode, générant de l'hydrogène qui est oxydé en vapeur d'eau (figure 5). Cette dernière réagit avec le méthane et produit de l'hydrogène. Le procédé nécessite une faible quantité de vapeur d'eau et si l'efficacité du catalyseur est modérée, le refroidissement dû à la réaction de reformage se répartit sur toute la surface de l'électrode.

Les matériaux d'interconnexion

La température de fonctionnement étant élevée, les critères de sélection des matériaux d'interconnexion sont très sévères : conductivité électronique élevée (supérieure à $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$), tenue mécanique, coefficient de dilatation thermique compatible avec les différents éléments constitutifs de la pile, tenue chimique en milieu très oxydant et très réducteur, faible résistance de contact entre plaque bipolaire et matériau d'électrode et absence de réactivité vis-à-vis des matériaux d'électrode. Aux températures de

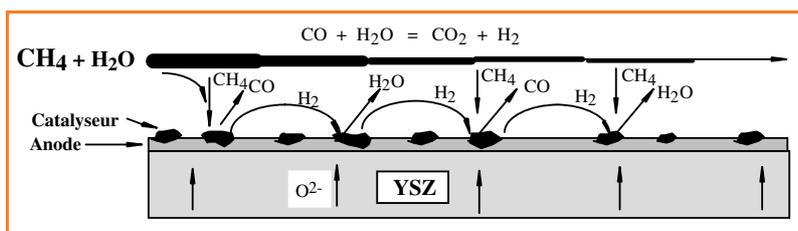


Figure 5 - Principe du reformage interne progressif.

Ce procédé est en cours de démonstration : les matériaux d'électrode testés actuellement sont des chromites de lanthane dopés au strontium dans lequel le catalyseur (ruthénium) est dispersé.

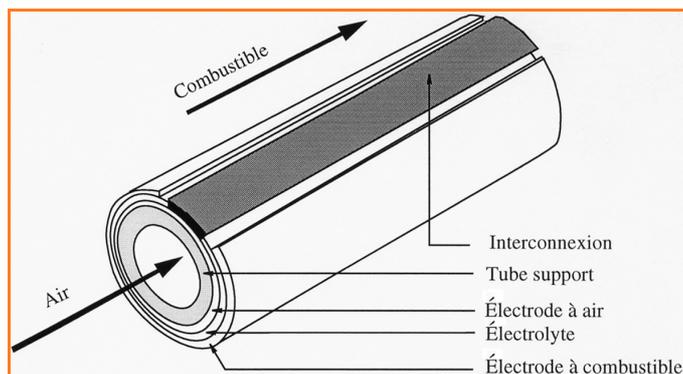


Figure 6 - Élément tubulaire « supporté » (Westinghouse).

fonctionnement supérieures à 900 °C, seules des céramiques du type chromite de lanthane dopé (avec du calcium, du magnésium ou du strontium) peuvent être utilisées. Une diminution de la température de fonctionnement (700-800 °C) présenterait l'avantage de pouvoir utiliser des alliages métalliques à base de nickel, ce qui réduirait très sensiblement leur coût. Dans le cas de l'utilisation d'un alliage riche en chrome, le dépôt d'une fine couche céramique permet d'éviter l'évaporation du chrome sous forme d'oxyde volatil.

Exemples de réalisations industrielles

Les figures 6 et 7 présentent deux exemples de cellules : le concept tubulaire « supporté » de Westinghouse (États-Unis) et la technologie planaire proposée par Sulzer Hexis (Suisse). La technologie tubulaire permet d'éviter le recours à une étanchéité à haute température entre compartiments anodique et cathodique. La cathode (LSM) est déposée sur un tube support poreux (zircone stabilisée à l'oxyde de calcium, 15 % en mole). Une couche étanche de YSZ (40 µm) est déposée par EVD sur la totalité de la cathode à l'exception d'une bande de 9 mm de largeur suivant une génératrice du tube. Cette bande est recouverte d'une couche étanche de matériau d'interconnexion de 40 µm permettant le contact électronique avec les cellules adjacentes. L'anode (cermet Ni/YSZ, 100-150 µm d'épaisseur) est déposée sur la surface externe, à l'exception de la zone au voisinage du matériau d'interconnexion. Ce dépôt est effectué en deux étapes : dépôt de nickel à partir d'une encre, puis dépôt de YSZ par EVD.

Dans la cellule développée par Sulzer, le combustible circule dans la zone centrale tubulaire (diamètre 22 mm), puis vers l'anode de chaque cellule grâce aux espaces laissés entre les petits cubes métalliques. Le combustible ne peut pénétrer côté cathodique car le matériau d'interconnexion recouvre tout le bord intérieur de la cathode sur une largeur de quelques mm. L'air est injecté par l'extérieur à l'aide des petits trous aménagés latéralement dans la plaque bipolaire. Il s'échauffe en traversant le matériau d'interconnexion vers le centre de celui-ci, en utilisant la chaleur produite par la cellule en fonctionnement, puis est injecté sur la cathode par les petits trous verticaux et ressort latéralement vers l'extérieur. Le combustible n'ayant pas réagi est brûlé à l'extérieur (co-génération électricité-chaleur).

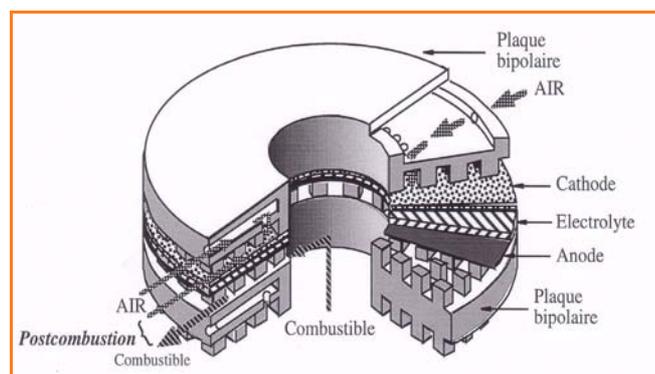


Figure 7 - Empilement « autosupporté » planaire (Sulzer Hexis).

Conclusion

Les piles à combustible développées initialement pour des applications spatiales et militaires sont en passe de fournir des solutions alternatives, que ce soit pour l'alimentation des sites isolés, pour l'alimentation de secours, pour le véhicule électrique, voire pour des applications portables. Leur fabrication en grande série nécessite cependant une réduction importante des coûts de fabrication.



Jacques Fouletier

est professeur de chimie des matériaux dans le Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces (LEPMI) à l'université Joseph Fourier de Grenoble*.

Après sa thèse de doctorat, soutenue en 1976, il a consacré ses travaux de recherches à l'étude de l'interface entre un gaz et un solide

conducteur ionique et à la caractérisation des propriétés de transport dans les solides. Parallèlement à ses travaux de recherche fondamentale, il s'est impliqué dans le développement de dispositifs de contrôle d'atmosphère, de pompage de l'oxygène ou d'étude du mouillage des céramiques par les métaux liquides sous atmosphère contrôlée.

Ses recherches actuelles portent sur les piles à combustible à électrolyte solide fonctionnant à haute température (SOFC), et particulièrement sur l'utilisation comme combustible du méthane en remplacement de l'hydrogène dans le cadre du réseau technologique PACo « Piles à combustible ».

* LEPMI, INP Grenoble, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères.

Tél. : 04 76 82 65 78. Fax : 04 76 82 66 70.

E-mail : Jacques.Fouletier@lepmi.inpg.fr

Pour en savoir plus

- Dubois J.-C., *L'Act. Chim.*, janvier 1999, p. 19.
- Lloyd A., *Pour la science*, septembre 1999, n° 263.
- La pile à combustible, un moteur pour notre avenir, *Document de la Communauté européenne EUR 19367, 2000.*
- Nouvelles technologies de l'énergie, *Clefs CEA*, hiver 2000-2001, n° 44.
- Sites web : <http://www.ethz.ch> ; <http://www.sulzer.ch> ; <http://w4.siemens.com/kwu/fossil>
- N° spécial « Hydrogène, carburant propre ? Stockage, fabrication, conversion en énergie », *L'Act. Chim.*, 2001, 12.

Matériaux pour la conversion photovoltaïque

Daniel Lincot

Summary

Materials for photovoltaic conversion

This paper presents and compares the materials and architectures state of art used for the fabrication of solar cells. Silicon materials are widely used and occupy about 99 % of the photovoltaic market, both with crystalline and amorphous states. Semiconductors based on III-IV compounds are used in a limited way in epitaxial structures for high efficiency cells. An important development of II-VI and I-III-VI₂ compounds is observed associated to the successful fabrication of polycrystalline thin film solar cells based on CdTe and Cu(In,Ga)Se₂ with cell efficiencies close to 19 %. The role of chemistry and interfaces is pointed out. The presentation ends with new approaches for solar cells based on nanostructured hybride materials, as dye sensitized cells which shows the possibility for new concepts in photovoltaic junctions.

Mots-clés

Photovoltaïque, cellules solaires, Si, GaAs, CdTe, CuInSe₂, colorant.

Key-words

Photovoltaic, solar cells, Si, GaAs, CdTe, CuInSe₂, dye.

La possibilité de convertir l'énergie solaire directement en énergie électrique a pris corps il y a une cinquantaine d'années avec l'apparition des premières cellules photovoltaïques au silicium cristallin comme le montre la *figure 1*. Aujourd'hui, leur rendement maximum atteint 24,4 % en laboratoire pour 12 à 16 % au niveau des modules commercialisés. Les modules à base de silicium (cristallin et amorphe) représentent pratiquement 99 % de la production mondiale annuelle (250 MWc).

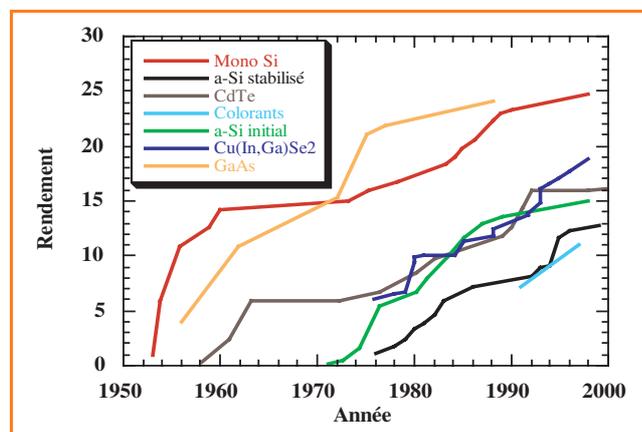


Figure 1 - Évolution des rendements record sur cellules de laboratoire des différentes filières de matériaux photovoltaïques. GaAs monocristallin (jonction simple), Silicium monocristallin, Couches minces de Cu(In,Ga)Se₂, Couches minces de CdTe, Couches minces de silicium amorphe (avant et après stabilisation), Hybride d'oxyde de titane nanoporeux et de colorants.

N'y aurait-il donc qu'un seul matériau photovoltaïque, le silicium, ou plutôt qu'un seul « élément » photovoltaïque, Si, qui se déclinerait ensuite en plusieurs matériaux suivant sa structure : cristalline, amorphe... ? En fait, d'autres familles de matériaux basées sur GaAs, InP, CdTe, CuInSe₂ existent et connaissent pour les deux dernières un développement

remarquable. La demande croissante d'utilisation des énergies renouvelables suscite une recherche permanente de cellules moins chères et plus efficaces. Cet article se propose de faire un panorama de ces matériaux et des perspectives dans ce domaine.

Principe de la conversion photovoltaïque

La conversion photovoltaïque est basée sur l'absorption des photons dans une jonction semi-conductrice illustrée dans la *figure 2* dans le cas d'une homojonction. Celle-ci conduit à la génération de paires électron-trou (processus G) qui sont ensuite séparées grâce à la présence d'un champ électrique à l'interface entre les zones n et p de la jonction. Il en résulte l'apparition d'un photocourant dans le circuit extérieur, I_i , qui s'ajoute au courant normal de la diode à l'obscurité. La caractéristique courant tension donnée par la relation simplifiée :

$$I = I_0 \exp(qV/kT) - I_i \quad (1)$$

est schématisée dans la *figure 3*. Elle présente un quadrant dans lequel le système est moteur ($P = VI < 0$). La puissance maximale est obtenue au point de fonctionnement :

$$P_m = I_{cc} \cdot V_{co} \cdot FF \quad (2)$$

où I_{cc} est le courant de court circuit, V_{co} la tension de circuit ouvert et FF le facteur de forme. Le rendement de conversion photovoltaïque est le rapport entre P_m et la puissance lumineuse incidente P_i :

$$\eta = P_m/P_i \quad (3)$$

Le spectre solaire s'étend du proche ultraviolet au proche infrarouge, avec un maximum entre 0,5 et 0,9 micron, pour une puissance incidente d'environ 100 mW.cm⁻². Seuls les photons d'énergie supérieure à la largeur de bande interdite (E_g) étant absorbés (*figure 2*, processus G), le photocourant augmente lorsque E_g diminue. La tension maximale que peut

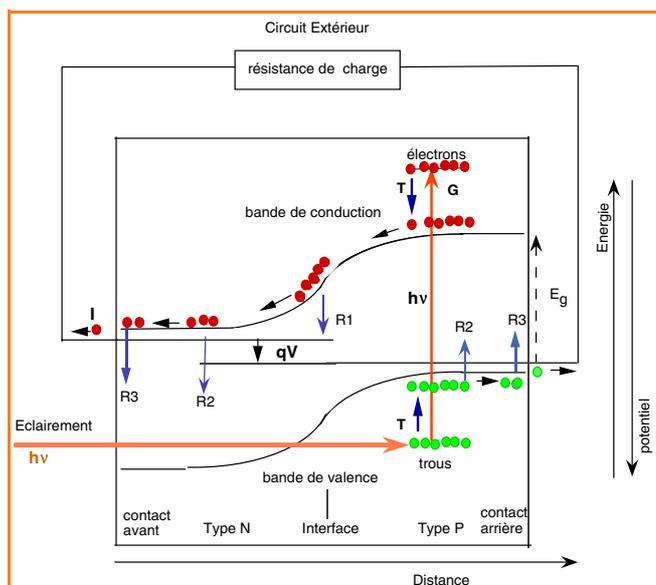


Figure 2 - Structure et principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque dans le cas d'une homojonction. E_g : largeur de bande interdite (gap) ; G : création de paires électron-trou par absorption de photons d'énergie $h\nu$, T : pertes par thermalisation des paires électron-trou ; qV : énergie de séparation des niveaux de Fermi sous éclairage ; V étant la tension apparaissant aux bornes extérieures de la cellule. R_i représente les processus de pertes par recombinaison des paires électron-trou : 1) au niveau de la jonction électrique, 2) au sein des couches n et p en volume, 3) au niveau des interfaces avec les contacts avant et arrière. I est le photocourant généré dans le circuit extérieur.

délivrer le matériau correspond également à la largeur de bande interdite et diminue avec celle-ci. Le rendement maximal pour une jonction simple présente par conséquent une courbe en cloche, atteignant environ 33 % pour des valeurs de E_g comprises entre 1 et 1,6 eV environ. L'obtention de rendements élevés est limitée par des mécanismes T et R indiqués dans la figure 2. La réalisation d'une cellule solaire de qualité implique non seulement des matériaux de qualité, mais également de savoir faire d'excellentes diodes et ce, sur des m^2 . On peut considérer la photovoltaïque comme de la « macroélectronique ».

Panorama des différents matériaux photovoltaïques

Le silicium

Le silicium cristallin : c-Si

Le silicium cristallin ($E_g = 1 \text{ eV}$) est bien connu en tant que matériau photovoltaïque. La présence de dislocations et de joints de grains a été un facteur initialement limitant vis-à-vis de l'utilisation du silicium polycristallin. Cependant, ces défauts peuvent être passivés chimiquement par l'action d'autres éléments comme l'aluminium (effet « getter » dans les plaquettes de type p, réalisées à partir du contact arrière en Al), le phosphore ou l'hydrogène. Cela a permis d'atteindre des rendements plus élevés avec les cellules polycristallines (20 % en laboratoire). De ce fait, l'augmentation du caractère polycristallin, très favorable en matière de coûts, n'est plus considérée comme un problème insurmontable et de nouvelles technologies de croissance se développent, comme la technologie dite du creuset froid (le silicium fondu est maintenu confiné par induction

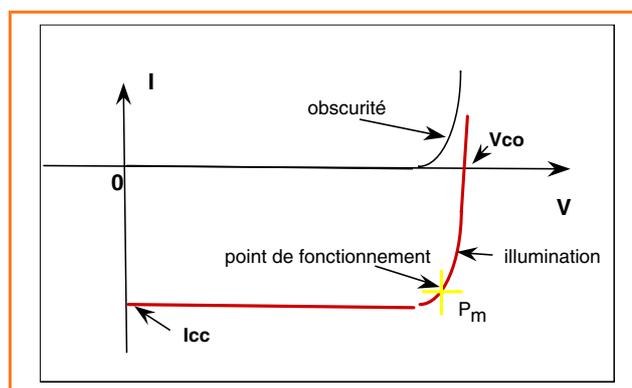


Figure 3 - Caractéristiques courant-tension d'une cellule solaire à l'obscurité et sous éclairage. Définition des principaux paramètres associés.

électromagnétique), où les tailles des grains sont de l'ordre du mm ou moins. Afin de s'affranchir de l'étape de découpe mécanique, se développent également des procédés de tirage direct de rubans à partir de bains fondus. De nombreux travaux portent actuellement sur l'élaboration de couches de 10 à 200 μm d'épaisseur, directement sur des substrats de type céramique, verre, ou métal. Les méthodes utilisées sont l'épithaxie en phase liquide, la sérigraphie de poudres ou la projection fusion de poudres par plasma. Le dépôt chimique en phase vapeur se développe également pour le dépôt de couches de quelques microns d'épaisseur sur verre.

Le silicium amorphe : a-Si

Le silicium à l'état amorphe possède des propriétés différentes du silicium cristallin, avec une bande interdite plus grande ($E_g = 1,75 \text{ eV}$) et des coefficients d'absorption beaucoup plus élevés permettant d'utiliser des épaisseurs de l'ordre du micron, accessible facilement par des méthodes de dépôt en phase vapeur. La plus répandue est le dépôt chimique assisté par plasma (PECVD) à partir de silane (SiH_4) à basse température (200 °C-400 °C), compatible avec l'utilisation d'un substrat verrier. L'adjonction d'éléments dopants phosphore (type n) et bore (type p) permet la fabrication d'homojonctions comme pour c-Si. Les propriétés optimales sont obtenues avec le silicium amorphe hydrogéné en passivant les défauts associés aux liaisons pendantes par l'insertion d'hydrogène atomique à hauteur de 20 à 30 %. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des cellules triples avec un rendement stabilisé de 13 % sur une cellule de laboratoire (figure 1), passant à 7,9 % pour le module. Dans le cas de cellules simples, le rendement des modules commerciaux est de l'ordre de 5 à 6 %. Les techniques sont au point, et la production industrielle se développe.

La possibilité d'utiliser d'autres formes structurales du silicium, intermédiaires entre l'amorphe et le cristallin, est apparue récemment. Il s'agit de silicium appelé polymorphe qui est une structure amorphe dans laquelle des clusters cristallisés sont présents (figure 4). Celle-ci est obtenue dans des conditions particulières de dépôt PECVD, à la limite de la réaction de nucléation en phase homogène. De tels matériaux composites, encore au niveau de la recherche, semblent prometteurs pour réduire les phénomènes de dégradation sous éclairage et améliorer les propriétés de transport. Des rendements allant jusqu'à 10 % ont été obtenus pour des couches déposées sur verre.

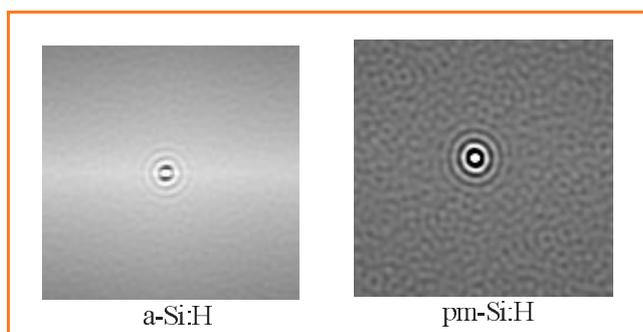


Figure 4 - Image de l'ordre à courte distance dans du silicium polymorphe par rapport au silicium amorphe, obtenue par traitement des clichés de microscopie électronique à transmission à haute résolution (Fontcuberta A., Morral I., Hofmeister H., Roca i Cabarrocas P., 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2000).

Les matériaux III-V

Les matériaux constitués par la combinaison d'éléments de la colonne III (Ga,In) et de la colonne V, sous forme de binaires (GaAs : $E_g = 1,5$ eV, InP : $E_g = 1,25$ eV...), de ternaires ((Ga,In)As...) ou de quaternaires ((As,P)...), constituent, après le silicium, la famille de semi-conducteurs qui a été la plus étudiée pour la conversion photovoltaïque. Les technologies associées à ces matériaux ont atteint une sophistication remarquable dans les années 80 (figure 1), et ont permis des rendements très élevés avec des cellules monocristallines multicouches (≈ 30 %). L'intérêt pour les filières III-V, après avoir baissé du fait de leur coût très élevé, semble remonter avec les projets de systèmes travaillant sous concentration optique pour lesquels le rendement augmente. On passe par exemple de 30 à 34,2 % d'un éclairage normal à un éclairage concentré 100 fois. Notons que ces matériaux ne sont pas encore maîtrisés sous forme de couches minces polycristallines.

Les matériaux II-VI

Si on s'écarte encore d'un cran de part et d'autre de la colonne IV du Si, on obtient une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs, les composés II-VI comme CdTe, CdS, CdSe, (Cd,Hg)Te, ZnTe, ZnS. Là encore, des possibilités très étendues de propriétés électriques et optiques de l'infrarouge lointain à l'UV ont permis très tôt de disposer d'une classe de semi-conducteurs aux propriétés ajustables. Les II-VI possèdent également des absorbeurs très bien adaptés au spectre solaire avec en particulier le CdTe ($E_g = 1,5$ eV). Contrairement au silicium et aux III-V, ce n'est pas dans le domaine des cellules monocristallines que les performances des II-VI se sont révélées, mais dans celui des couches minces polycristallines déposées directement sur substrat de verre. Un rendement record de 16,4 % a été obtenu en 2001. La clé du succès a été la combinaison entre CdTe et $CdCl_2$, utilisé initialement comme agent de frittage du CdTe en couches minces, qui s'est révélée conduire à une amélioration remarquable des propriétés des couches. Un simple recuit à l'air leur confère un caractère p. Cela a ouvert la voie aux premières applications industrielles des cellules au CdTe en couches minces, que l'on prépare maintenant par de nombreuses méthodes allant de la sublimation à courte distance (CSS) en phase vapeur à l'électrolyse. Ainsi, des modules de près d'un m^2 préparés

par électrodépôt, ont récemment atteint 10,6 % de rendement. Cette découverte a marqué une rupture déterminante dans l'approche du photovoltaïque. En effet, contrairement au Si et aux III-V, pour lesquels les contraintes sur la pureté et la qualité structurale sont très grandes, les conditions d'obtention des propriétés du CdTe sont plus « flexibles », le matériau devient beaucoup plus tolérant aux écarts de composition et à la présence de défauts.

L'obtention de rendements élevés repose en fait sur l'optimisation de l'ensemble de la structure des cellules, de type hétérojonction : verre/ SnO_2 /CdS/CdTe/contact, éclairée du côté verre à travers le SnO_2 ($E_g = 3,7$ eV). La jonction n-p est formée spontanément après recuit entre CdS qui reste n et CdTe qui devient p. Le recuit, en plus de recristalliser et de conférer les propriétés aux couches de CdTe et de CdS, transforme l'interface abrupte en une interface graduelle suite à la formation de ternaires Cd(Te,S) par diffusion. Cette transition structurale et compositionnelle (limitée à environ 10 à 20 nm), qui permet d'accommoder la différence de près de 10 % entre les paramètres de maille et d'éliminer les défauts associés à l'interface, est probablement la clé de la qualité des jonctions. Ainsi, les recuits apparaissent déterminants dans ce type de filière.

De nombreuses recherches ont lieu actuellement, d'une part pour analyser les phénomènes physico-chimiques mis en œuvre dans ces processus qui restent encore largement incompris, et d'autre part pour améliorer la jonction en travaillant par exemple sur la nature de l'oxyde transparent conducteur (par exemple : $CdSnO_3$, $ZnSnO_3$) – le remplacement du CdS par un matériau présentant une bande interdite plus grande – et sur le contact ohmique arrière sur le CdTe de type p, qui reste un point délicat.

Les matériaux I-III-VI₂

En fait, la classe de matériaux qui tend à s'imposer actuellement au côté de Si est celle des composés I-III-VI₂ dits chalcopyrite, par analogie avec le minéral $CuFeS_2$, autour du composé de base $CuInSe_2$ (noté CIS). Dans le CIS, l'élément de la colonne II est remplacé par une paire cuivre + indium, celle-ci étant placée dans des sous réseaux cationiques séparés (phase ordonnée basse température). A partir du CIS, par substitution partielle indium/gallium ou/et sélénium/soufre, on obtient toute une famille de composés compatibles entre eux ($Cu(In,Ga)(S,Se)_2$) comme le sont les III-V. Les largeurs de bande interdite sont adaptables entre 1 eV pour le CIS et 1,7 eV pour $CuGaSe_2$. Contrairement au CdTe, la structure qui s'est imposée, verre/molybdène/ $Cu(In,Ga)Se_2$ (appelé CIGS)/CdS/ZnO, travaille avec un éclairage venant du côté du CIGS (20-30 % de gallium) à travers la couche d'oxyde transparent conducteur de ZnO dopée Al ($E_g = 3,3$ eV). Les principaux succès ont été obtenus en utilisant le dépôt par co-évaporation des trois éléments, avec des rendements record de près de 19 % (figure 1), atteignant 12,8 % pour des modules pilotes et 16,2 % pour des minimodules. La figure 5 montre la photo d'une coupe transverse réalisée dans un module, représentative de l'apparence pourtant « peu sophistiquée » de la jonction. L'obtention de couches de qualité s'est faite par affinement progressif, et souvent empirique, des procédures de co-évaporation et de leur composition (rapport In/Ga). Ces procédures font indirectement appel aux mêmes principes que pour le CdTe où les binaires à bas point de fusion (Cu_xSe) présents durant la croissance jouent le même rôle que $CdCl_2$. Le caractère p est obtenu en jouant

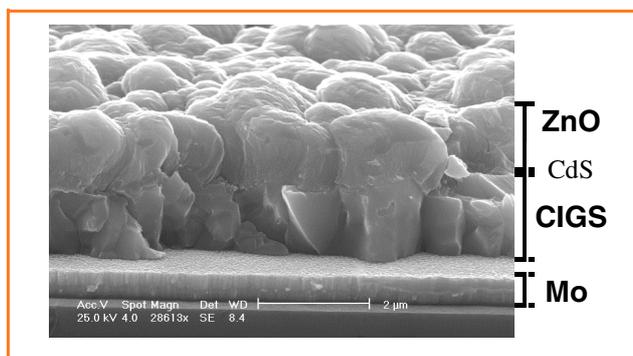


Figure 5 - Photographie en microscopie électronique à balayage d'une section transversale d'une cellule au Cu(In,Ga)Se_2 provenant de la ligne pilote de production de ZSW (Allemagne) fabricant des modules de 11 à 13 % de rendement. Source : Dr M. Powalla.

sur les écarts à la stœchiométrie. Comme pour le CdTe, ce résultat repose sur des équilibres avec des espèces chimiques complexes. Ainsi, dès lors que le dépôt se fait en présence d'une pression suffisamment élevée de sélénium, les propriétés requises sont obtenues avec une bonne tolérance vis-à-vis des déviations de composition. Ce même résultat peut être également obtenu en recuisant des couches pré-déposées sous atmosphère de sélénium. Cette approche en deux étapes, parallèle à celle utilisée pour CdTe, est à la base des procédés dits de deuxième génération pour les cellules au CIS. De la même façon, pour faire une bonne cellule, il faut aussi un bon partenaire. Dans le cas du CIS, c'est aussi le CdS qui s'est imposé jusqu'à présent. De nombreuses études portent sur son remplacement afin de ne pas utiliser de Cd dans la filière CIS. Le contact arrière entre les couches de Mo et de CIGS est également important du fait de la formation d'une couche interfaciale de MoSe_2 .

La stabilité des jonctions a beaucoup surpris car la migration ionique du cuivre est aisée dans le CIGS. Pourquoi n'a-t-on pas la dégradation rapide observée dans le cas des jonctions CdS/ Cu_2S ? En fait, l'origine de ce phénomène n'est pas cinétique... mais thermodynamique, car le potentiel électrochimique du cuivre dans le CIS est plus faible que dans le CdS, ce qui est le contraire pour le Cu_2S . Le cuivre n'a donc pas tendance à migrer dans le CdS.

Un dernier élément illustratif du caractère interactif des éléments de la jonction concerne la découverte, par hasard, du rôle bénéfique du sodium dans les propriétés des couches de CIS lorsque des substrats de remplacement en verre de verre (sodocalcique) ont donné de meilleurs résultats que les substrats sans sodium (borosilicate) utilisés jusqu'alors. Le sodium provenait simplement de la diffusion des ions sodium du verre à travers la couche de molybdène durant la croissance. Le rôle des ions sodium est maintenant mieux compris, et leur présence est intégrée de façon contrôlée dans la fabrication actuelle des films de CIGS.

Ainsi, l'obtention de bonnes performances des cellules CIGS, et ce de façon tolérante vis-à-vis des conditions expérimentales, semble le fruit d'une conjonction assez exceptionnelle de plusieurs phénomènes favorables. Cette souplesse du système permet également d'utiliser d'autres méthodes de dépôt que la co-évaporation ; la combinaison du dépôt de films métalliques par pulvérisation cathodique suivie d'un recuit sous sélénium est également développée industriellement. Des recherches se développent pour mettre au point des méthodes encore moins onéreuses

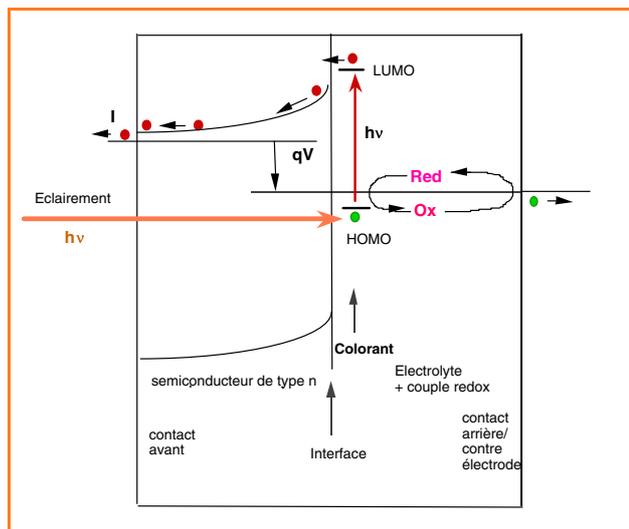


Figure 6 - Structure et principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques électrochimiques à base de colorants.

comme la sérigraphie de poudre et l'électrolyse. Notons enfin les travaux faits sur les ternaires de plus grande bande interdite CuGaSe_2 (1,7 eV) et CuInS_2 (1,7 eV), *a priori* mieux adaptés que le CIGS. Les rendements obtenus sont cependant significativement inférieurs (10-11 %) du fait d'une moins bonne qualité de l'interface.

Les oxydes poreux

Il y a une dizaine d'années, est née une nouvelle génération de cellules photovoltaïques basée sur l'utilisation de colorants dont le principe est indiqué figure 6. Il s'agit d'un principe nouveau par rapport aux cellules solaires classiques à jonctions (figure 2) où la génération des paires électrons-trou est réalisée dans une monocouche de molécules de colorant située à l'interface (transition Homo-Lumo), les phases adjacentes servant uniquement à transporter les porteurs après séparation. Le photocourant généré avec des interfaces « planes » est très faible. L'innovation est venue de l'idée d'utiliser des électrodes poreuses permettant de démultiplier la surface effective (figure 7). De telles électrodes ont pu être obtenues par frittage de poudres nanométriques d'oxydes (TiO_2 ou ZnO) sur un substrat de verre/oxyde d'étain. Ainsi, un film de 10 µm d'épaisseur constitué de particules de 15 nm conduit à une surface développée de 2 m² par cm² projeté ! Sensibilisé par un complexe de ruthénium (figure 7), l'électrode prend une couleur marron-rouge caractéristique d'une forte absorption de la lumière. Plongée dans un électrolyte (en général non aqueux comme l'acétonitrile) contenant le couple oxydo-réducteur iode/iodure (ou plutôt I^-/I_3^-) avec en vis-à-vis une contre-électrode de verre/ SnO_2 , la cellule formée est capable d'atteindre actuellement des rendements de 11 %. Les études en cours portent sur le remplacement de l'électrolyte par une phase solide transparente (CuSCN , CuI). Ces travaux ouvrent la voie à une catégorie nouvelle de matériaux photovoltaïques, les oxydes, qui étaient déjà importants en tant qu'électrodes conductrices transparentes, mais qui deviennent avec cette approche, sous forme poreuse, des éléments actifs au cœur de la cellule. L'étroite relation avec les molécules de colorants inciterait même à parler de matériaux hybrides nanostructurés. Au plan conceptuel, on peut aussi parler de l'émergence de

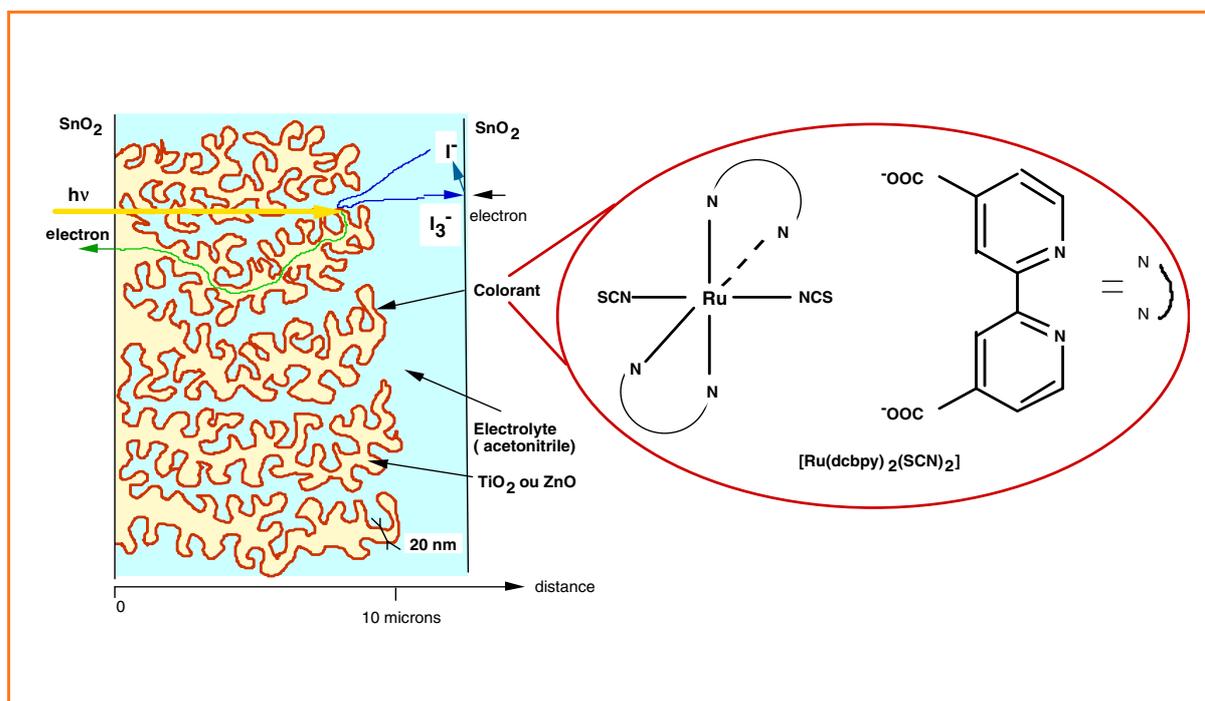


Figure 7 - Structure d'une cellule à colorant à électrode poreuse.

dispositifs photovoltaïques moléculaires à réseaux interpénétrés, qui n'est pas sans rappeler l'organisation des systèmes biologiques.

Les polymères

L'utilisation des polymères est également considérée dans le domaine de la conversion photovoltaïque. Les jonctions basées uniquement sur des films de polymères conjugués (polythiophène, polyacétylène, polyaniline...) se sont révélées peu performantes jusqu'à l'introduction également dans ce domaine du concept de réseaux interpénétrés. Dans ce cas, des polymères de type donneur d'électrons sont mélangés avec des accepteurs d'électrons, de façon à séparer les paires électron-trou comme pour les cellules à colorants précédentes. Les résultats les plus remarquables (rendement de 2,5 %) ont été obtenus récemment en combinant des polymères dérivés du polyparaphénylènevinylène (PPV) avec un réseau interconnecté de dérivés de fullerène (C_{60}). Les molécules de fullerène sont capables de capter l'électron à partir de l'état excité du PPV, tandis que le trou reste sur le PPV, les charges ainsi séparées transitant ensuite dans leurs réseaux respectifs vers les contacts.

Conclusions et perspectives

Ce panorama de l'état actuel des recherches sur la conversion photovoltaïque montre un élargissement progressif des gammes de matériaux étudiés et des principes mis en œuvre. On peut souligner la tendance à aller vers des matériaux de plus en plus complexes, à la fois conducteurs ioniques et électroniques, et dont les propriétés s'ajustent d'elles-mêmes. L'importance croissante de l'utilisation des recuits thermiques réactifs ($CdCl_2$ pour CdTe, Se pour CIGS, H_2 , Al ou P pour Si) dans la fonctionnalisation de couches précurseurs préalablement déposées de façon simple est à noter. Un autre enseignement clé est l'importance, non

seulement du matériau, mais de son environnement dans le dispositif complet. On a beaucoup dit que la chance du silicium était aussi d'avoir des interfaces de grande qualité avec son oxyde naturel SiO_2 . De la même façon, les combinaisons CdTe/CdS et CIGS/CdS sont des associations assez uniques... On peut d'ailleurs étendre ces raisonnements aux nouvelles structures à réseaux interpénétrés.

Enfin, tous ces développements doivent être intégrés dans une réflexion plus large concernant les potentialités de la conversion photovoltaïque. En effet, alors même que des rendements de 20 % représentent déjà une prouesse scientifique et technique, il ne faut pas oublier que le rendement de conversion potentiel du rayonnement solaire est de plus de 85 % et afficher de nouveaux objectifs ambitieux, comme celui d'atteindre les 40 %. Un tel défi est à même de stimuler de nouvelles recherches amont dans le domaine, et prépare à de futurs développements techniques. Ces questions sont activement discutées au sein de la communauté scientifique et différentes options sont considérées. Trois jonctions en cascade permettraient par exemple des rendements supérieurs à 60 %, en réduisant simplement les pertes par thermalisation (processus T dans la figure 2). Ce type d'approche est déjà utilisé pour les cellules tandem aSi/aSiGe et GaAs/GaAlAs. Il faudrait pouvoir encore rajouter un étage, et aussi transférer ces concepts aux cellules CdTe et CIGS. D'autres options mettant en œuvre des structures à puits quantiques, à électrons chauds... conduisent à des valeurs du même ordre. La réalisation de telles structures complexes (combinaison d'éléments en série et en parallèle) représente un réel défi en matière de matériaux, de structure multicouches ou composites, et d'interfaces multiples. Il n'est pas impossible qu'au-delà des pistes privilégiant la combinaison de jonctions classiques, émergent à plus long terme des approches nouvelles impliquant par exemple des réseaux interpénétrés, et utilisant des techniques de formation non conventionnelles, dont on peut lire les prémisses dans les recherches actuelles.



Daniel Lincot

est Directeur de recherches CNRS et directeur du Laboratoire d'électrochimie et de chimie analytique (UMR 7575) de l'ENCP*.

* École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
E-mail : lincot@ext.jussieu.fr

Pour en savoir plus

- Goetzberger A., Hebling C., Photovoltaic materials, past, present, future, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2000**, 62, p. 1.
- Shah A., Torres P., Tscharnner R., Wyrsh N., Keppner H., Photovoltaic Technology : the case of thin film solar cells, *Science*, **1999**, 285, p. 692.
- Schock H., Pfisterer F., *Thin Film Solar Cells: the early years*, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, **2000**, p. 269.
- Green M., Third generation photovoltaics: Ultralight conversion efficiency at low cost, *Progress in photovoltaics*, **2001**, 9, p. 123.
- Gratzel M., Photoelectrochemical cells, *Nature*, **2001**, 414, p. 338.
- Bube R., Photovoltaic Materials, Series on Properties of Semiconductor materials, *Imperial College Press*, **1998**.
- Guillemoles J.-F., Cowache P., Lusson A., Fezzaa K., Boisivon F., Vedel J., Lincot D., One step electrodeposition of CuInSe₂: improved structural, electronic and photovoltaic properties by annealing under high selenium pressure, *J. Applied Physics*, **1996**, 79, p. 7293.

Les supraconducteurs à haute température critique

Bernard Raveau et Claude Michel

Summary

High T_c superconductors

Fifteen years after the discovery of superconductivity at high temperature in copper oxides, this field of investigation remains very attractive and very promising for numerous applications as well as for high currents and for electronics.

A short presentation of the structural and superconducting properties of the layered cuprates is drawn. The recent progresses concerning the optimization of these materials especially from the viewpoint of enhancement of critical current density of the ceramics are described. The developments and potentiality of thin film deposition for the optimization and realization of new frameworks are presented. The future for the discovery of new superconductors, other than copper oxides, is also discussed.

Mots-clés

Supraconducteurs, structure, céramiques, couches minces, technologie.

Key-words

Superconductors, structure, ceramics, thin films, technology.

L'annonce, en 1986, par Bednorz et Müller de la supraconductivité à 40 K, plus de 70 ans après la découverte du phénomène, a surpris la majorité des physiciens spécialistes de ce domaine qui, pour certains d'entre eux, avaient même prédit que la température critique T_c des supraconducteurs pourrait atteindre au mieux 25 K. Il s'agit en fait d'un cuprate de lanthane et de baryum, $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, synthétisé et étudié pour sa conductivité métallique dès 1980 par Michel et Raveau. Cette découverte allait provoquer une immense émulation des chercheurs physiciens et chimistes du solide du monde entier, dont les objectifs allaient être d'élever T_c afin que la supraconductivité ne reste plus une curiosité de laboratoire, mais puisse être utilisée dans de nombreuses applications. En 2002, alors que le calme est revenu, on peut dire que la température critique est stabilisée à une valeur maximum de 135 K avec les cuprates de mercure, et a atteint de toute façon des valeurs supérieures à la température de l'azote liquide, avec les cuprates $YBa_2Cu_3O_7$ ($T_c = 92$ K) et $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ($T_c = 90$ K). Il est donc clair que, désormais, plusieurs de ces matériaux sont susceptibles d'être utilisés dans les dispositifs à la température de l'azote liquide.

Le phénomène de supraconductivité et ses enjeux technologiques

Parmi les matériaux qui présentent une conductivité métallique, les supraconducteurs se caractérisent par une chute brutale de leur résistivité qui devient nulle en-dessous d'une certaine température appelée température critique T_c (figure 1). C'est ce domaine supraconducteur ($T < T_c$) qui est d'importance capitale puisque dans ces conditions, la puissance dissipée par effet joule dans le matériau devient nulle. Il est donc possible d'envisager le transport du courant sans perte d'énergie, ou du moins de réduire considérablement ces pertes en utilisant des supraconducteurs à haute température critique. Si l'utilisation des supraconducteurs dans les câbles pour les

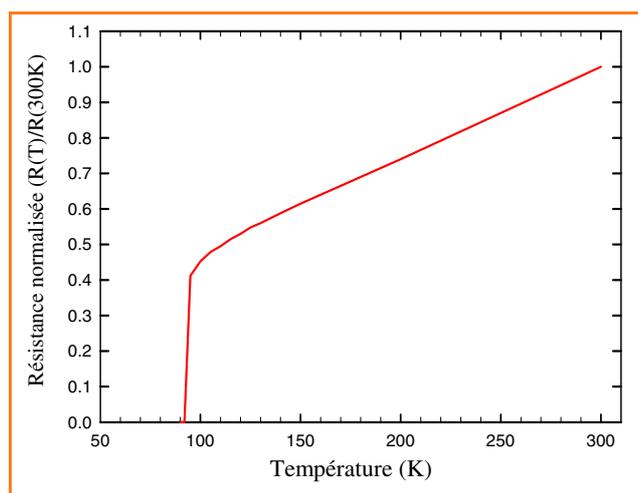


Figure 1 - Évolution de la résistance avec la température pour un supraconducteur (exemple de $YBa_2Cu_3O_7$).

lignes de transport à longue distance est actuellement peu réaliste, il n'en est pas de même de leur utilisation dans les **transformateurs** de puissance, notamment pour les engins de transport ferroviaire dans lesquels ils pourraient réduire du même coup le poids des transformateurs classiques d'environ 50 %. **Les moteurs électriques**, dans lesquels le simple remplacement du cuivre par un supraconducteur haute T_c devrait permettre des gains considérables d'énergie, représentent ainsi un vaste champ d'applications. De la même façon, les **amenées de courant** qui réalisent la jonction entre les aimants supraconducteurs et des sources externes de courant, actuellement en cuivre, se caractérisent par des pertes énormes d'énergie par effet joule, et par conséquent par une évaporation considérable de l'hélium, fluide réfrigérant très coûteux. Dans ce domaine, les supraconducteurs à haute T_c , notamment à base de cuprates de bismuth, sont appelés à jouer un rôle important,

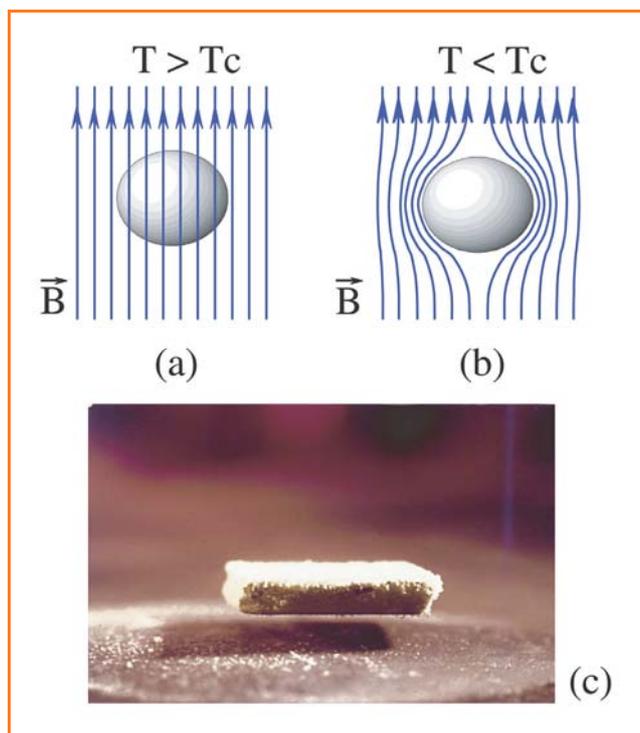


Figure 2 - Effet Meissner : dans l'état normal ($T > T_c$), le champ magnétique n'est pas dévié par le supraconducteur (a) alors que dans l'état supraconducteur ($T < T_c$), il y a expulsion du flux magnétique (b). Lévitation d'un aimant au-dessus d'un supraconducteur ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) refroidi à l'azote liquide (c).

comme en témoignent les réalisations industrielles aussi bien en Europe, qu'aux États-Unis et au Japon. **Les limiteurs de courant**, qui permettent de protéger les lignes de courant en cas de surcharge électrique, sont également un débouché important pour les supraconducteurs à haute T_c , notamment les cuprates de bismuth. Basée sur la transition de l'état supraconducteur (résistance nulle) à l'état normal (élévation importante de la résistance), cette application est désormais possible à la température de l'azote liquide, alors qu'elle était trop onéreuse avec les supraconducteurs classiques qui requièrent l'utilisation d'hélium liquide.

Une seconde propriété remarquable des supraconducteurs concerne leurs propriétés diamagnétiques, c'est-à-dire leur aptitude à repousser le champ magnétique. Alors que dans l'état normal ($T > T_c$), les lignes de force du champ magnétique ne sont pas déviées par le supraconducteur (figure 2a), il y a au contraire dans l'état supraconducteur ($T < T_c$) expulsion du flux magnétique par le matériau (figure 2b). C'est cette propriété connue sous le nom d'effet Meissner qui est à l'origine de la **lévitation magnétique** observée pour un aimant placé au-dessus d'un supraconducteur haute T_c tel que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ refroidi à la température de l'azote liquide (figure 2c). L'aptitude considérable de ces matériaux supraconducteurs à piéger le flux magnétique, entraîne des applications potentielles remarquables pour la réalisation de **paliers magnétiques**, permettant ainsi d'éviter les problèmes de friction. Un autre champ d'investigation est donc ouvert, notamment dans le domaine des volants magnétiques pour le stockage de l'énergie.

Une autre particularité intéressante des supraconducteurs à haute T_c tels que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ est relative à leur résistance de

surface qui est d'un ordre de grandeur plus faible que celle du cuivre. Il en résulte que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ est un matériau tout à fait adapté pour la réalisation de dispositifs micro-ondes. Déposé sous forme de couches minces, il permet la réalisation de **résonateurs** à hautes performances de taille plus faible, et plus légers que les résonateurs conventionnels. Un champ important d'applications pour ces résonateurs est ouvert pour les **filtres** utilisés dans les **technologies de la communication**, notamment pour les satellites. Les applications en micro-électronique et en techniques micro-ondes sont aussi prometteuses, par exemple dans les technologies des **radars**, les systèmes RMN, mais aussi les filtres ou les antennes pour les **téléphones cellulaires**.

Enfin, la possibilité de réaliser des jonctions Josephson ouvre une voie d'application dans le domaine des **détecteurs magnétiques** de très haute sensibilité, appelés SQUID (« superconducting quantum interference devices »).

Les oxydes de cuivre supraconducteurs : structures et propriétés

Les oxydes de cuivre supraconducteurs forment une immense famille dont les caractéristiques structurales dérivent de la perovskite, à la fois par la création de lacunes d'oxygène dans la structure, et par formation de structures d'intercroissance entre la matrice perovskite et la structure type NaCl.

Il n'est pas possible de décrire ici en détail tous ces types structuraux. A titre d'exemples, nous verrons les cuprates de type $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ qui ont fait l'objet de la découverte de la supraconductivité à haute T_c en 1986, et les cuprates $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, qui jouent un rôle essentiel dans les applications.

Les supraconducteurs $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) et La_2CuO_4 , ont des T_c comprises entre 20 et 38 K. Leur structure (figure 3) est de type K_2NiF_4 : elle peut être décrite

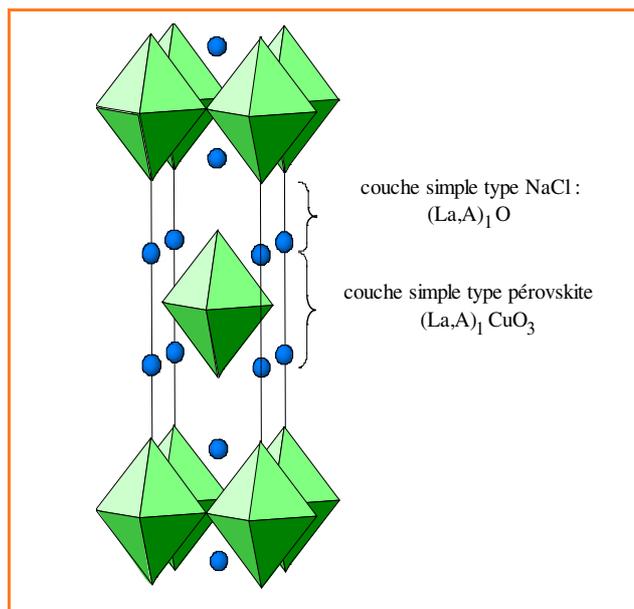


Figure 3 - Structure du cuprate supraconducteur $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ constitué de l'intercroissance de couches simples perovskites $(\text{La}, \text{A})_1\text{CuO}_3$ et de couches simples NaCl : $(\text{La}, \text{A})_1\text{O}$.

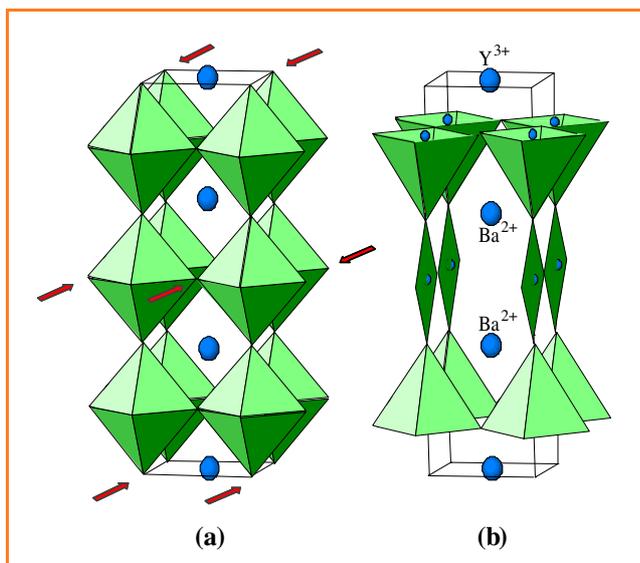


Figure 4 - A partir de la perovskite stœchiométrique ABO_3 constituée d'octaèdres CuO_6 joints par les sommets (a), l'élimination ordonnée de rangées d'oxygènes (flèches) conduit à la structure du supraconducteur $YBa_2Cu_3O_7$ (b) formée de couches $[Cu_3O_7]_{\infty}$ contenant des plans d'ions Ba^{2+} , et entre lesquelles sont intercalés des plans d'ions Y^{3+} .

comme une intercroissance de feuillets simples perovskite de formule « $(La, A)_1CuO_3$ » et de feuillets simples $(La, A)_1O$ de type NaCl. Dans une telle structure, les plans $[La_{1-x}A_xO]_{\infty}$ sont à l'interface des couches perovskite et des couches type NaCl. En d'autres termes, la structure consiste en un empilement de couches $[CuO_2]_{\infty}$ séparées par des couches $[La_{1-x}A_xO]_{\infty}$ suivant la séquence « Cu-La-La-Cu ». Les cations A^{2+} et La^{3+} sont distribués statistiquement et le taux de substitution varie suivant la nature du cation A^{2+} , mais la supraconductivité n'est obtenue que pour un domaine d'homogénéité étroit ($x \approx 0,10-0,20$).

L'oxyde $YBa_2Cu_3O_7$ (appelé aussi « 123 »), supraconducteur jusqu'à 92 K, dérive de la structure perovskite classique (figure 4a) par simple élimination de rangées d'oxygènes parallèles à $[010]_p$, et par une mise en ordre des cations Ba^{2+} et Y^{3+} dans les sites A de la perovskite ABO_3 , de telle sorte que deux plans baryum alternent avec un plan yttrium suivant c. Donc cette structure (figure 4b) est formée de couches triples $[Cu_3O_7]_{\infty}$ faites de polyèdres CuO_5 et CuO_4 , séparées par des couches yttrium. Chaque couche $[Cu_3O_7]_{\infty}$ est constituée de deux couches cuivre à coordination pyramidale $[CuO_{2,5}]_{\infty}$ interconnectées par des chaînes $[CuO_2]_{\infty}$ formées de carrés plans CuO_4 . En fait, cette structure possède un trait commun avec la structure type $La_{2-x}A_xCuO_4$: son caractère bidimensionnel. Les polyèdres CuO_5 et CuO_4 ne sont pas connectés de façon tridimensionnelle, mais forment des couches séparées par des couches Y^{3+} . Il en résulte que la structure peut être décrite de façon très voisine à celle de $La_{2-x}A_xCuO_4$, par l'empilement de couches $[CuO_2]_{\infty}$, de couches $[BaO]_{\infty}$, $[Y]_{\infty}$ et $[Cu]_{\infty}$ suivant la séquence « Cu-Ba-Cu-Ba-Cu-Y-Cu ».

Les cuprates de bismuth, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ et $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$, dont les températures critiques atteignent respectivement 90 K et 110 K, sont directement apparentés à la perovskite, en combinant les deux mécanismes : intercroissance comme dans $La_{2-x}A_xCuO_4$ et création de lacunes oxygène comme dans $YBa_2Cu_3O_7$. Ainsi, la structure de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (figure 5a), résulte de

l'intercroissance de couches doubles perovskites lacunaires en oxygène $[SrCaCu_2O_5]_{\infty}$ et de couches triples NaCl $[Bi_2SrO_3]_{\infty}$ déformées. De la même façon, l'oxyde $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (figure 5b) consiste en une intercroissance de couches triples perovskites lacunaires en oxygène $[SrCa_2Cu_3O_7]_{\infty}$ et de couches triples NaCl $[Bi_2SrO_3]_{\infty}$. Dans ces deux structures, les couches perovskites lacunaires sont obtenues à partir de la perovskite stœchiométrique par élimination ordonnée de rangées d'oxygène parallèles à $[100]_p$ de façon à former des couches cuivre pyramidales dans la première (figure 5a) et des couches de cuivre en coordination carrée plane encadrées par des couches pyramidales dans la seconde (figure 5b). D'une façon générale, les cuprates de bismuth appartiennent à une série structurale de formule $Bi_2Sr_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+4}$, et représentent les termes $m = 2$ et 3 de cette série ; le terme $m = 1$ $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$, pour lequel $T_c = 22$ K, est constitué comme $La_{2-x}A_xCuO_4$ de couches simples perovskites, dans lesquelles le cuivre est en coordination octaédrique, et de couches triples NaCl $[Bi_2SrO_3]_{\infty}$. La structure de ces phases est donc comme pour les précédentes à caractère bidimensionnel, constituée de couches $[CuO_2]_{\infty}$ séparées par des couches $[SrO]_{\infty}$, $[BiO]_{\infty}$ et $[Ca]_{\infty}$. En réalité, la chimie de ces matériaux est très

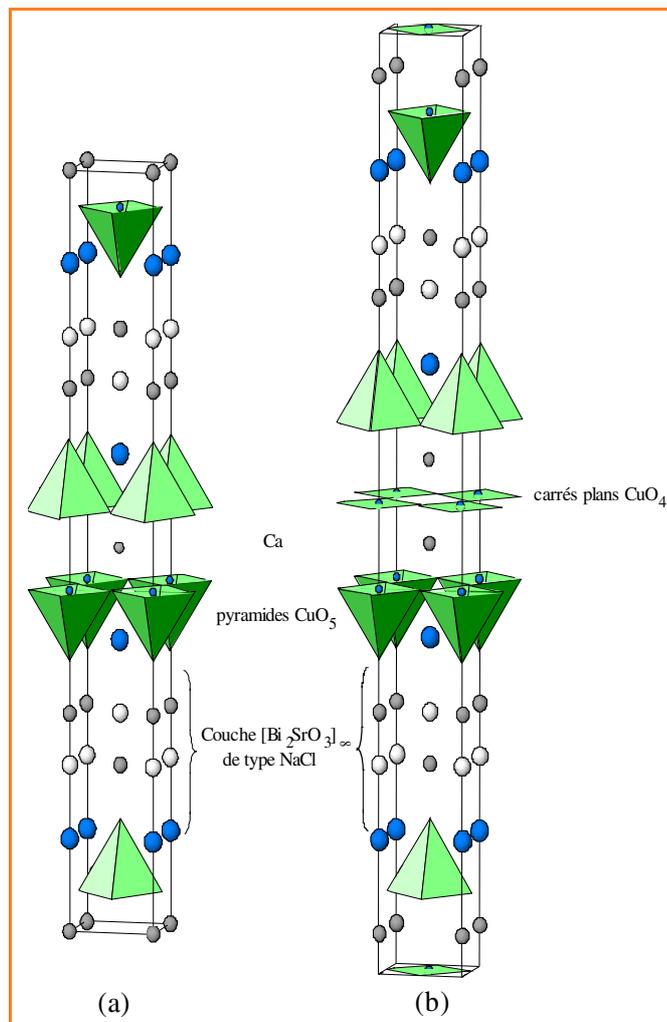


Figure 5 - Structures des cuprates de bismuth supraconducteurs $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (a) et $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (b) faisant apparaître les couches de pyramides CuO_5 et de carrés plans CuO_4 , séparés par des couches NaCl distordues $[Bi_2SrO_3]_{\infty}$.

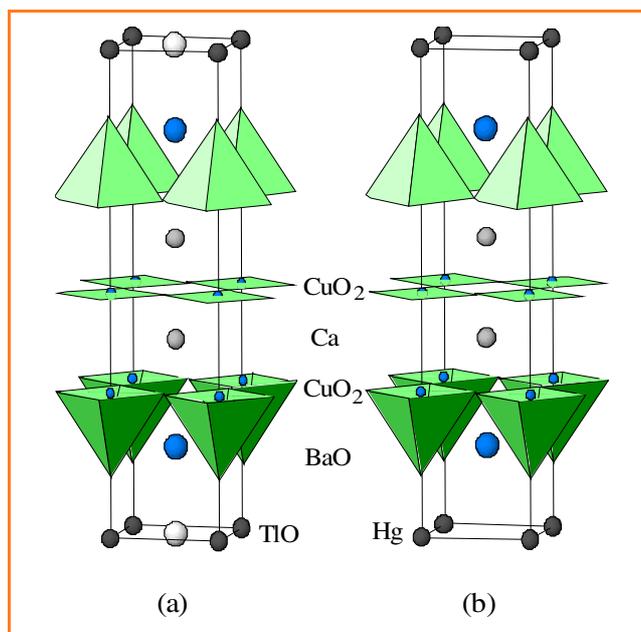


Figure 6 - Structures des cuprates supraconducteurs $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ (a) et $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$ (b).

complexe. La structure de ces oxydes est modulée, incommensurable, et les couches $[BiO]_{\infty}$ ne sont pas planes mais présentent une ondulation, permettant ainsi d'accepter un excès d'oxygène par rapport à la formule stœchiométrique idéale. Cet aspect structural joue un rôle important dans les propriétés supraconductrices de ces composés : il permet l'existence de la valence mixte du cuivre nécessaire à la délocalisation des porteurs.

Les quelques exemples cités plus haut suggèrent clairement la possibilité d'associer des couches perovskites déficitaires en oxygène avec des couches variées de type NaCl pour générer de nombreux édifices supraconducteurs. Ainsi, les supraconducteurs $Tl_2Ba_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+4}$ ont une structure et des propriétés très proches de celles des cuprates de bismuth, T_c atteignant 130 K pour le terme $m = 3$. La possibilité de remplacer les couches triples de type NaCl, $[BaTi_2O_3]_{\infty}$, par des couches doubles $[BaTiO_2]_{\infty}$ dans les oxydes $Tl_2Ba_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+4}$, a permis de synthétiser les supraconducteurs $TlBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+3}$ avec des T_c pouvant atteindre 120 K pour le terme $m = 3$ (figure 6a). De la même façon, le remplacement des couches NaCl, $[BaTi_2O_3]_{\infty}$, par des couches $[BaHg]_{\infty}$ dans les oxydes $TlBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+3}$, conduit aux cuprates de mercure supraconducteurs $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2}$, dont la T_c atteint 135 K pour le terme $m = 3$ (figure 6b). Les couches de type NaCl ne sont pas indispensables à la réalisation de tels matériaux à structure : elles peuvent être remplacées par des couches d'ions carbonates, CO_3 , triangulaires, qui assurent la jonction entre deux couches de polyèdres de cuivre et d'oxygène. Les oxycarbonates de thallium et de mercure tels que $(Tl, M)Sr_4Cu_2O_7CO_3$ (figure 7a), ou $HgBa_2Sr_2Cu_2CO_3O_{7-\delta}$ (figure 7c), et les oxycarbonates $(CaCuO_2)_m(BaCuO_2CO_3)_n$ préparés en couches minces (figure 7b), montrent l'extraordinaire richesse de ces systèmes dont les propriétés supraconductrices sont maintenues, T_c pouvant atteindre 75 K.

Les propriétés électriques de ces oxydes résultent des interactions entre les électrons des couches externes des éléments de transition et ceux des atomes d'oxygène.

L'existence d'une conduction métallique est une condition nécessaire pour l'apparition de la supraconductivité. On peut en effet réaliser dans ces matériaux une bande de conduction, le plus souvent étroite, et une bande de valence par recouvrement des orbitales d de l'élément de transition et des orbitales p des atomes d'oxygène. Pour présenter une conductivité métallique, le matériau devra alors posséder des porteurs libres, c'est-à-dire des électrons dans sa bande de conduction ou des trous dans sa bande de valence. Cette condition sera remplie par l'aptitude du cuivre, dont les orbitales d sont partiellement remplies, à présenter une valence mixte Cu(II)-Cu(III) qui est à l'origine des propriétés métalliques de ces oxydes. Cette stabilisation de la valence mixte du cuivre, dans des conditions normales de pression, démontrée dès 1980, est obtenue par synthèse en milieu oxydant en présence de cations très basiques tels que les ions alcalino-terreux.

La valence mixte du cuivre n'est pas suffisante à elle seule pour donner naissance à la supraconductivité. Plusieurs oxydes de cuivre possèdent en effet une valence mixte et donc une conductivité métallique, mais ne sont pas pour autant supraconducteurs. Le meilleur exemple en est le cuprate $La_4BaCu_5O_{13}$, objet de la première investigation de Bednorz et Müller, dont la charpente des polyèdres cuivre est tridimensionnelle et qui est un excellent conducteur métallique, mais n'est pas en fait supraconducteur. Une seconde condition apparaît clairement en considérant les structures des cuprates supraconducteurs décrites plus

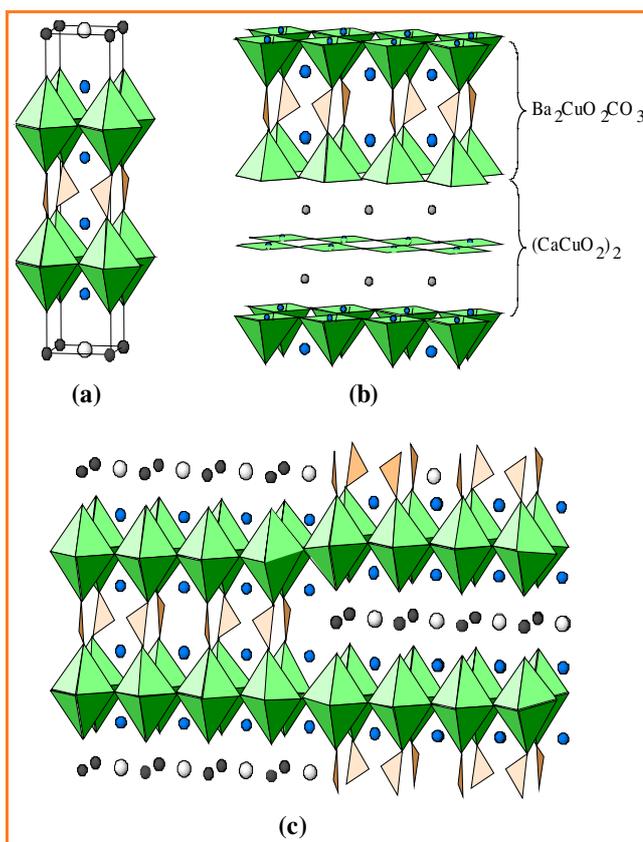


Figure 7 - Structures de quelques oxycarbonates supraconducteurs : $(Tl, M)_1Sr_4Cu_2O_7CO_3$ (a), $(Ba_2CuO_2CO_3)_1(CaCuO_2)_2$ (b) et $HgBa_2Sr_2Cu_2CO_3O_{7-\delta}$ (c). On notera que les groupements triangulaires CO_3 assurent la jonction entre les couches d'octaèdres CuO_6 ou de pyramides CuO_5 , leur orientation est seulement donnée pour illustration.

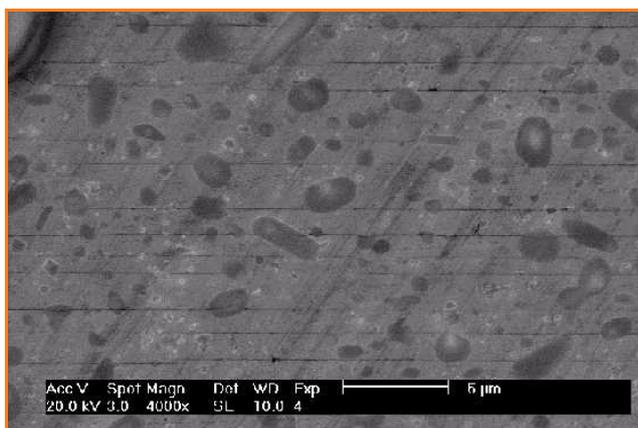


Figure 8 - Microstructure d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ texturée par une méthode MTG, vue au microscope électronique à balayage. On remarquera la distribution homogène des grains (en noir) de phase verte (Y_2BaCuO_5) dans la matrice parfaitement texturée.

haut : l'importance d'une bidimensionnalité de la structure, caractérisée par l'absence de connexion des polyèdres cuivre suivant une direction, de façon à former des plans $[\text{CuO}_2]_\infty$, isolés les uns des autres, séparés par des couches « neutres » (BiO , TlO , BaO , etc.) susceptibles de jouer le rôle de réservoirs de porteurs. Une telle condition est réalisée grâce à l'aptitude particulière du cuivre à présenter l'effet Jahn-Teller, favorisant ainsi l'anisotropie de la structure, soit par allongement des octaèdres CuO_6 dans la direction perpendiculaire aux plans $[\text{CuO}_2]_\infty$, soit encore par création de lacunes oxygène en accord avec la formation de pyramides CuO_5 ou de carrés plans CuO_4 .

Dans l'état actuel de nos connaissances, l'origine de la supraconductivité dans les oxydes de cuivre ne peut être expliquée de façon claire et définitive. De nombreux modèles théoriques s'affrontent encore. Cependant, le scénario de Van Hove proposé dès le début des investigations en 1987 par Labbé, Bok et Friedel, apparaît comme le plus vraisemblable. Sans remettre en cause la validité de la théorie BCS (Bardeen, Cooper et Schrieffer), ce modèle explique la nécessité de créer des couches cuivre-oxygène conductrices dans lesquelles se déplacent les porteurs, séparées par des couches d'ions calcium ou yttrium ou encore d'oxydes AO jouant le rôle de réservoirs de porteurs.

La mise en forme : céramiques et couches minces

L'utilisation de ces matériaux dans les différents dispositifs nécessite le plus souvent le passage d'un courant d'intensité élevée, notamment pour les applications « courants forts ». Or, dans un supraconducteur, il existe une valeur limite de l'intensité (courant critique I_c) au-delà de laquelle la supraconductivité est détruite et la dissipation d'énergie réapparaît. On définit donc une densité de courant critique $J_c = I_c/s$ où s est la section du matériau supraconducteur. Dans la plupart des applications, des densités de courant voisines de 10^4 à 10^6 A/cm² sont requises, dans des champs magnétiques compris entre 0 et 15 teslas. A la différence des supraconducteurs classiques, les supraconducteurs à haute T_c présentent généralement des densités de courant faibles à l'état massif, et surtout une valeur de J_c qui décroît très rapidement sous champ magnétique, ce qui rend leur utilisation difficile. L'origine de ce handicap réside dans la

faible longueur de cohérence (une dizaine d'angströms) de ces matériaux comparativement aux supraconducteurs classiques (plusieurs milliers d'angströms), qui rend donc difficile la propagation des porteurs dans le matériau massif. Dans une céramique, les joints de grains qui séparent les microcristallites ont en effet très souvent des épaisseurs supérieures aux longueurs de cohérence et jouent aussi le rôle de « liens faibles » (weak links), réduisant ainsi considérablement la valeur de J_c . De plus, ce phénomène est aggravé par le caractère très anisotrope de ces matériaux. Nous avons vu que le phénomène de supraconductivité a lieu dans les plans cuivre-oxygène infinis $[\text{CuO}_2]_\infty$. Lorsque ces plans sont interrompus à la jonction entre deux grains, J_c décroît brusquement, de façon plus ou moins importante suivant le degré de désorientation des plans $[\text{CuO}_2]_\infty$ entre les grains.

Afin de contourner cette difficulté, la préparation des céramiques sous forme de matériaux texturés est actuellement très utilisée, notamment dans le cas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Les méthodes de texturation, appelées MTG (« melt texture growth »), et leurs dérivées, consistent à chauffer au-delà de la fusion un échantillon préalablement mis en forme par pressage d'une poudre. Un cycle thermique approprié permet alors, en tenant compte du gradient de température, d'aligner tous les plans $[\text{CuO}_2]_\infty$ de la céramique ainsi frittée dans la même direction, évitant ainsi des cassures ou des microfissures intergrains. Dans ces méthodes, la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ chauffée au-delà de sa température péritectique, fond de façon incongruente, donnant naissance à la formation d'une phase secondaire Y_2BaCuO_5 , appelée « 211 » ou phase verte, dont la distribution et la taille des grains jouent un rôle important dans les propriétés supraconductrices de la céramique texturée, favorisant ainsi l'encrage des vortex et donc l'augmentation de J_c . De plus, des additifs tels que l'argent, le platine, l'oxyde CeO_2 sont souvent utilisés (quelques %) afin de modifier la microstructure de la céramique et d'en améliorer les propriétés. Cette physico-chimie très complexe permet ainsi de réaliser des céramiques très bien texturées avec une distribution homogène des grains de la phase verte (figure 8) et des transitions électriques et magnétiques très abruptes (figure 9). Par cette méthode, des échantillons céramiques avec des courants critiques $J_c \approx 10^5$ A/cm²

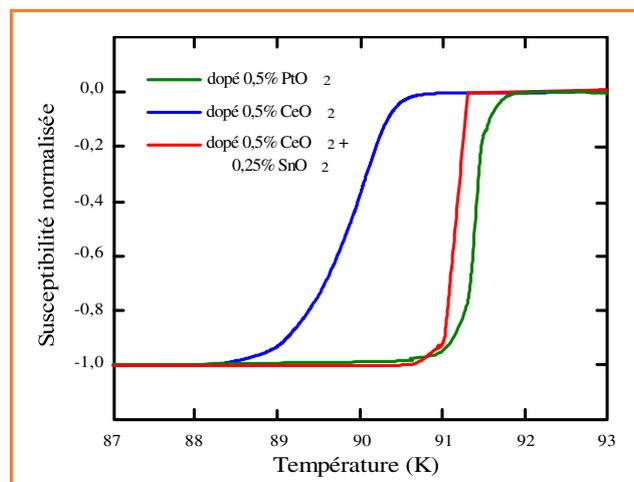


Figure 9 - Évolution de la susceptibilité magnétique normalisée en fonction de la température $\chi(T)$ de céramiques texturées de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ par la méthode MTG, avec différents additifs.

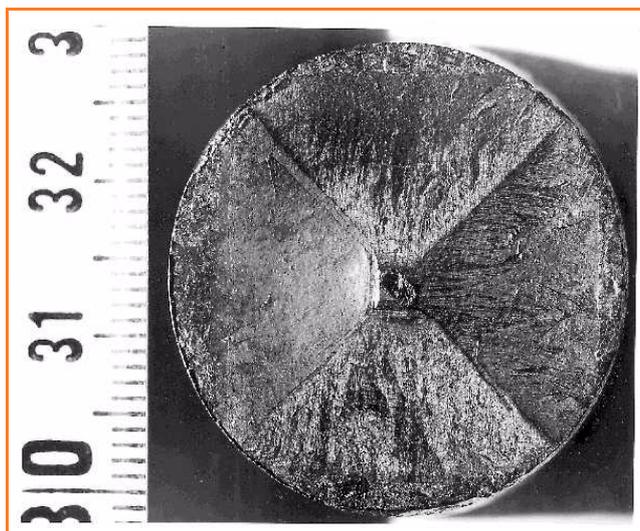


Figure 10 - Disque d'une céramique texturée de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, obtenue par « top seeding » à partir d'un germe de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

à 77 K sous 0 T peuvent ainsi être obtenus. La propriété remarquable de ces céramiques est aussi caractérisée par leur aptitude à piéger le flux magnétique avec des forces de piégeage voisines de 20 Newton par cm^2 , permettant ainsi la réalisation d'aimants permanents ou de paliers magnétiques. Enfin, il faut souligner que les méthodes MTG ne sont pas les seules utilisées pour la réalisation de céramiques texturées, les méthodes de croissance à partir d'un germe monocristallin (« top seeding ») sont également très efficaces (figure 10). Elles consistent, à partir de petits cristaux de la phase $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, d'appliquer ensuite les cycles thermiques appropriés. La texturation sous champ magnétique a aussi permis d'améliorer la qualité des microstructures et par conséquent les propriétés.

Dans le cas des cuprates de bismuth, l'alignement des plans $[\text{CuO}_2]_\infty$ de la céramique est obtenu par une méthode différente, le forgeage. La poudre d'abord pressée de façon isostatique est ensuite chauffée sous pression uniaxiale pour aligner les grains, sous des pressions pouvant atteindre quelques dizaines de MPa. Des céramiques de cuprates Bi-2212 avec des densités de courant critique voisines de $10\,000 \text{ Å/cm}^2$ peuvent ainsi être obtenues. Mais le plus souvent, les cuprates Bi-2212 et Bi-2223 sont préparés sous forme de fils ou de rubans. La technique préférée de préparation de ces matériaux est celle de la « poudre en tube » (« powder-in-tube »). La poudre du supraconducteur est tassée dans des tubes en argent d'environ 1 cm de diamètre. Ces derniers sont ensuite extrudés et pressés, ou roulés avec des étapes intermédiaires de chauffage en présence d'oxygène. Des rubans de quelques mm de diamètre et de 0,1 à 0,2 mm d'épaisseur, et pouvant atteindre 1 km de longueur, sont ainsi fabriqués. Ces rubans supraconducteurs peuvent atteindre des densités de courant critique de $3,5 \cdot 10^4 \text{ Å/cm}^2$ à 77 K sur toute la longueur, mais ne sont utilisables que sous des champs magnétiques faibles.

Les applications en électronique, telles que la réalisation d'antennes micro-ondes, l'interconnexion hybride, l'écrantage magnétique et les détecteurs SQUIDS, requièrent l'utilisation de couches minces de quelques milliers d'angströms d'épaisseur. Ces dernières sont réalisées par dépôt épitaxial du supraconducteur sur un substrat

monocristallin. Les méthodes les plus utilisées sont la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (« chemical vapour deposition »), l'épitaxie à jet moléculaire ou MBE (« molecular beam epitaxy ») et l'ablation laser. Parmi ces techniques, l'ablation laser s'est révélée particulièrement efficace avec la découverte des supraconducteurs à haute T_c . La configuration du dispositif d'ablation laser (figure 11) est simple. Une source laser à excimères émet une radiation de longueur d'onde $\lambda = 248 \text{ nm}$ qui vient frapper la cible du supraconducteur et arrache ainsi les atomes de la surface de cette cible pour les transférer sur la surface du substrat monocristallin. Les atomes ainsi évaporés à partir de la cible se déposent de façon parfaitement ordonnée sur le substrat, en « obéissant » à l'orientation cristallographique de ce dernier, réalisant ainsi une épitaxie. Les substrats les plus efficaces seront donc ceux qui présentent des paramètres cristallins proches de ceux du supraconducteur. MgO , ou encore des oxydes à structure perovskite SrTiO_3 , LaGaO_3 ou LaAlO_3 , répondent à cette condition. Un film du supraconducteur, orienté cristallographiquement, est ainsi déposé sur le substrat qui doit être lui-même inerte afin d'être chauffé pendant le dépôt pour mieux contrôler la cristallisation du film et son orientation. Cette méthode, très utilisée pour le dépôt de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, permet de déposer des films supraconducteurs monocristallins parfaitement orientés, dans lesquels les plans $[\text{CuO}_2]_\infty$ sont donc ininterrompus et qui, par suite, présentent des densités de courant élevées, $J_c \approx 10^6 \text{ Å/cm}^2$ à 77 K. De plus, un système multicibles peut être avantageusement utilisé avec lequel, par rotation des cibles par rapport au faisceau laser, des couches de nature différente peuvent être déposées alternativement sur le même substrat, telles que « supra-isolant » ou encore « supra-métal » etc. Le dépôt de ces multicouches est bien évidemment d'importance capitale pour la réalisation des hétérostructures utilisées en microélectronique. Enfin, cette méthode a l'avantage de stabiliser des structures métastables qui ne peuvent être obtenues par chauffage à haute température et de permettre ainsi, en dépôt couche par couche, la réalisation de super réseaux impossibles à obtenir par d'autres méthodes. Clairement, il s'agit d'une technique très prometteuse pour la découverte de nouveaux édifices et, par suite, de nouvelles propriétés.

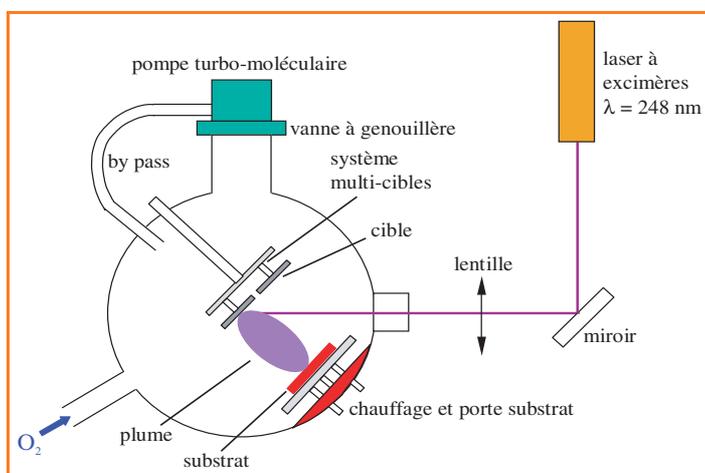


Figure 11 - Dispositif d'ablation laser permettant la réalisation de couches minces de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et de super réseaux de cuprates supraconducteurs.

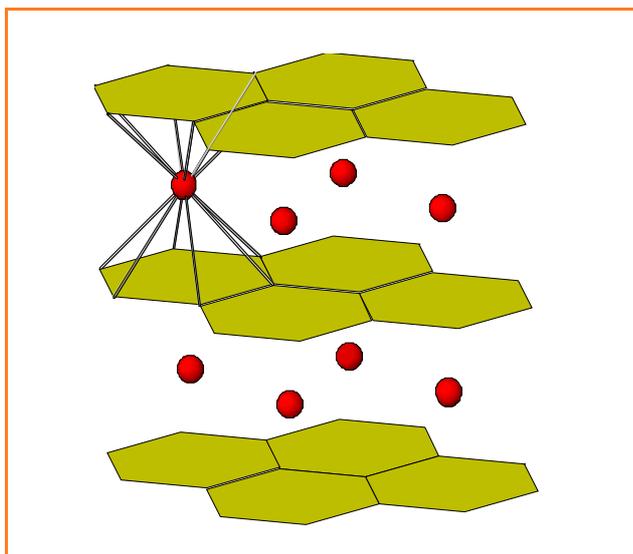


Figure 12 - Structure du borure de magnésium MgB_2 constituée de plans hexagonaux d'atomes de bore interconnectés par des couches d'atomes de magnésium. La coordination 12 du magnésium est montrée pour un atome.

L'avenir des recherches en supraconductivité

Près de quinze ans après la découverte de la supraconductivité à haute T_c dans les oxydes de cuivre, les questions qui se posent concernent l'augmentation de la température critique, mais aussi la possible découverte de matériaux supraconducteurs autres que les oxydes de cuivre, ayant des qualités différentes voire supérieures au niveau de la mise en forme.

Les découvertes récentes de la supraconductivité jusqu'à 50 K dans les fullerènes, mais aussi à 17 K dans les borocarbures $LnNi_2B_2C_3$ et à 25 K dans les chloronitrides $\beta-Li_xMNCI$ ($M = Hf, Zr$), ont clairement démontré que les oxydes de cuivre ne sont pas les seuls matériaux potentiels pour la supraconductivité, même si les températures critiques de ces matériaux restent très inférieures à celles observées dans les cuprates. De la même façon, les supraconducteurs organiques, éclipsés ces dernières années par les découvertes sur les oxydes de cuivre, doivent être pris en considération. La possibilité d'induire des propriétés supraconductrices dans des cristaux organiques isolants tels que l'anthracène par injection de charges ouvre un nouveau champ d'investigations.

Mais le plus bel exemple qui puisse nous inciter à de nouvelles recherches et qui nous rend modestes vis-à-vis de toute prédiction, nous est donné par la toute récente découverte en 2001 de la supraconductivité à 39 K dans le borure de magnésium, MgB_2 , par Akimitsu *et al.* On peut aisément imaginer que cette découverte, si elle avait été faite avant 1986, aurait pu valoir à ses auteurs le prix Nobel et aurait pu du même coup annihiler pour un temps les recherches faites sur les oxydes de cuivre. Quoiqu'il en soit, les propriétés de ce produit commercial, connu depuis des décennies, sont tout à fait remarquables. La structure de ce composé (figure 12), constituée de plans hexagonaux d'atomes de bore interconnectés par des plans d'atomes de magnésium, nous rappelle sans ambiguïté que les deux critères, délocalisation des porteurs et bidimensionnalité de

la structure, sont d'importance capitale pour l'apparition de la supraconductivité à haute température.

Par ailleurs, ce matériau est d'autant plus prometteur que son comportement mécanique, voisin de celui des alliages et métaux, pourrait permettre de l'utiliser plus facilement sous forme de fibres composites. Des investigations importantes restent donc à faire dans cette famille pour augmenter la température critique.

En conclusion, des progrès importants ont été accomplis depuis la découverte des cuprates supraconducteurs à haute température critique qui montrent, sans ambiguïté, que ces matériaux sont d'ores et déjà utilisés dans plusieurs dispositifs et feront l'objet de plusieurs applications importantes. La mise en forme de ces matériaux pour l'obtention de courants critiques élevés, en évitant la formation de microfissures sur de grandes longueurs, reste une préoccupation majeure qui fait actuellement l'objet de nombreuses investigations. L'augmentation de la température critique reste toujours une question importante, même si plusieurs études théoriques semblent indiquer que l'augmentation de T_c devrait entraîner une diminution de la longueur de cohérence, et donc tendrait à faire disparaître le phénomène de supraconductivité à température ambiante. Enfin, les découvertes récentes de nouveaux supraconducteurs autres que des oxydes de cuivre, et notamment du borure de magnésium MgB_2 , démontrent que les nombreuses combinaisons offertes par le tableau périodique sont extrêmement prometteuses pour la génération de nouveaux supraconducteurs à haute T_c .

Bernard Raveau

est professeur à l'université de Caen et à l'Institut Universitaire de France et directeur du Laboratoire CRISMAT*.

Claude Michel

est professeur à l'Institut Universitaire de Technologie de Caen (Département de mesures physiques) et chercheur dans ce même laboratoire*.

* Laboratoire CRISMAT, CNRS UMR 6508, ISMRA, 6 bd du Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex.

- Bernard Raveau. Tél. : 02 31 45 26 16. Fax : 02 31 95 16 00.

E-mail : bernard.raveau@ismra.fr

- Claude Michel. Tél. : 02 31 45 26 31. Fax : 02 31 95 16 00.

E-mail : claudemichel@ismra.fr

Pour en savoir plus

- Kresin V.Z., Wolf S.A., *Fundamentals of Superconductivity*, Plenum Press, New York, **1990**.
- High Temperature Superconductors, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 30, éd. K.A. Gschneider, E. Le Roy, M.B. Maple, Elsevier Science, **2000**.
- Raveau B., Michel C., Hervieu M., Groult D., *Crystal Chemistry of High T_c Superconducting Copper Oxides*, Springer-Verlag, **1991**.
- Rao C.N.R., Raveau B., *Transition Metal Oxides*, 2nd éd., Wiley-VCH, **1998**.
- High T_c Superconductivity 1996: Ten Years after the Discovery, éd. E. Kaldis, E. Liarokapis, K.A. Müller, *Nato Asi Series*, Kluwer Academic Publishers, **1997**.

Les matériaux pour capteurs chimiques

Nicole Jaffrezic-Renault, Christophe Pijolat, Alain Pauly, Jérôme Brunet, Christelle Varenne, Marcel Bouvet et Pierre Fabry

Summary

Materials for chemical sensors

A chemical sensor is composed of one part supplying chemical recognition coupled to one transducing system. At the recognition origin, interaction with the target chemical species is of two types, either electronic exchange, or ionic exchange. Two large classes of materials that can supply recognition proceed: metals and semiconductors giving rise to electronic exchange and ionic conducting materials giving rise to ionic exchange. This paper is structured in two large parts, emphasizing on materials inducing specific interactions: semiconductor materials (metallic oxides and molecular semiconductors) and ionic conductor materials.

In each part will be presented nature of materials, way of elaboration, mechanisms of interaction with target chemical species and associated response laws, applications and new developments.

Mots-clés

Capteurs de gaz, capteurs ioniques, oxydes métalliques, semi-conducteurs moléculaires, matériaux conducteurs ioniques.

Key-words

Gas sensors, ionic sensors, metallic oxides, molecular semiconductors, ionic conductor materials.

Un capteur chimique permet la traduction directe de la concentration d'une espèce chimique en signal électrique. Ces capteurs permettent donc le suivi en temps réel d'une espèce chimique dans un milieu gazeux ou liquide. Les domaines tels que l'environnement, le biomédical et l'industrie des procédés chimiques et agroalimentaires sont de forts demandeurs de capteurs chimiques et l'on peut s'attendre à de fortes demandes pour des applications grand public (domotique, automobile...).

Ce dispositif est constitué d'une partie assurant la reconnaissance chimique couplée à un système de transduction. A la base de la reconnaissance, l'interaction avec l'espèce chimique cible est de deux types : soit échange électronique, soit échange ionique. Deux grandes classes de matériaux qui peuvent assurer cette reconnaissance en découlent : les métaux et les semi-conducteurs donnant lieu à l'échange électronique et les matériaux échangeurs ioniques donnant lieu à l'échange d'ions. Les types de transduction électrique associés seront l'ampérométrie, la mesure de résistance et la potentiométrie. Afin d'optimiser la sensibilité, la sélectivité et la stabilité des capteurs obtenus, de nombreuses recherches sont menées sur de nouveaux matériaux sensibles et leur association avec le transducteur.

Les nouvelles technologies issues de la microélectronique ont permis de donner naissance à des microcapteurs, soit par miniaturisation des capteurs classiques, soit par de nouvelles méthodes de transduction issues des composants électroniques, les transistors par exemple. Dans ces microcapteurs, les matériaux permettant la reconnaissance chimique sont les mêmes que pour les capteurs classiques, seule la mise en forme diffère, les techniques de dépôt en couches minces sont alors utilisées (ex. : pulvérisation, CVD, sol-gel...). L'association de ces dispositifs miniaturisés avec un traitement du signal élaboré et des traitements

statistiques des données ont permis d'obtenir des systèmes basés sur des réseaux de capteurs tels que les « nez électroniques ».

L'article sera structuré en deux grandes parties, en mettant l'accent sur les matériaux à interactions spécifiques, les électrodes métalliques n'étant pas présentées :

- les matériaux semi-conducteurs : oxydes métalliques et semi-conducteurs moléculaires,
- les matériaux conducteurs ioniques.

Dans chacune de ces deux parties seront présentés la nature des matériaux, leur mode d'élaboration, les mécanismes d'interaction avec les espèces chimiques cibles et les lois de réponse associées, les applications et les nouveaux développements.

Les matériaux semi-conducteurs

Utilisation des oxydes métalliques comme matériaux semi-conducteurs pour la détection des gaz

Il est connu depuis très longtemps (vers les années 50) que des oxydes métalliques peuvent présenter des variations de leurs propriétés semi-conductrices en fonction de la nature de l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils sont placés. On peut se référer aux différentes théories établies ensuite, portant par exemple sur la théorie électronique de la catalyse, ou plus généralement aux lois de l'adsorption. L'utilisation d'oxydes métalliques comme matériaux sensibles aux gaz a été introduite dans les années 60 par les chercheurs japonais. Ainsi, à peu près à la même période, Seiyama montrait que les variations de résistance électrique d'un film de ZnO permettaient de détecter des gaz réducteurs et Taguchi proposait le premier capteur de gaz à base d'une céramique poreuse de SnO₂.

De très nombreux matériaux semi-conducteurs ont ensuite été étudiés et utilisés pour la réalisation de détecteurs de gaz. Les oxydes métalliques constituent certainement la grande majorité des études réalisées depuis une vingtaine d'années. Cela va des oxydes simples, tels que NiO, ZnO, MgO, SnO₂, TiO₂, Fe₂O₃, V₂O₅..., jusqu'aux composés à structures complexes comme certains oxydes ternaires, les perovskites, les matériaux piézoélectriques (titanates...). Il est hors de question de dresser ici une liste exhaustive de l'ensemble des oxydes métalliques étudiés avec une finalité de capteur de gaz. On peut pratiquement trouver dans la littérature des travaux sur tous les types d'oxydes, purs ou dopés, voire sur des combinaisons de plusieurs oxydes. Nous nous contenterons de donner les notions et principes de base pour l'utilisation de ces matériaux. Compte tenu que l'oxyde le plus utilisé est l'oxyde d'étain, un certain nombre de précisions et d'exemples concerneront plus particulièrement ce matériau.

Caractère semi-conducteur des oxydes métalliques et réaction d'oxydoréduction

Les oxydes métalliques de formule générale MO peuvent présenter des écarts à la stœchiométrie. Le caractère semi-conducteur de ces oxydes provient de cette aptitude à la sous ou sur-stœchiométrie. Ces écarts conduisent à la présence de défauts ponctuels plus ou moins ionisés dans les réseaux cristallins de ces oxydes. Il peut s'agir de lacunes anioniques ou de cations interstitiels qui libèrent des électrons et rendent le matériau semi-conducteur de type n, ou bien de lacunes cationiques ou d'anions interstitiels qui libèrent des trous d'électrons et qui rendent le matériau semi-conducteur de type p.

Selon la nature des défauts prédominants dans le solide, on peut retrouver les quatre formes d'oxydes :



(M : métal, O : oxygène, x : écart à la stœchiométrie). Les quatre types de solides sont représentés sur la figure 1.

Les oxydes a et b sont de type n et les deux autres (c et d) de type p. Par exemple, SnO₂ présente une tendance à être sous-stœchiométrique en oxygène (écriture SnO_{2-x}). Par

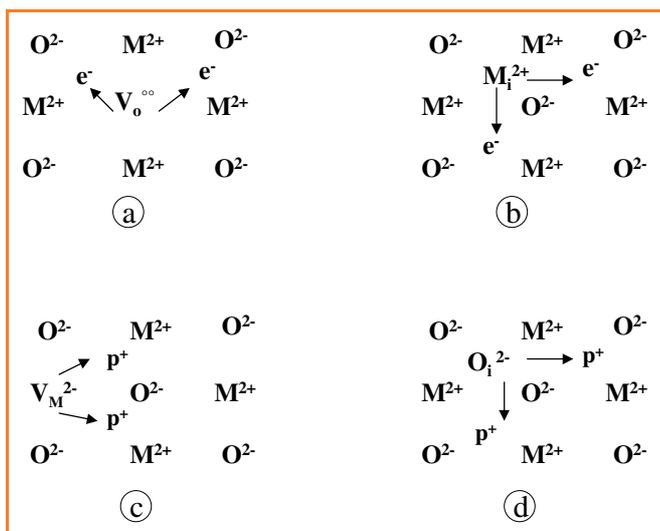
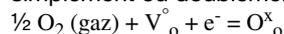


Figure 1 - Les quatre types d'oxydes métalliques semi-conducteurs : a) lacunes d'oxygène (type n) ; b) métal en position interstitielle (type n) ; c) lacune métallique (type p) et d) oxygène en position interstitielle (type p).

suite des lois sur les défauts ponctuels, les lacunes d'oxygène entraînent la présence d'électrons libres dans le réseau cristallin de l'oxyde, donc une augmentation de la concentration en porteurs libres, ce qui confère le caractère n du semi-conducteur.

Par réaction avec un gaz oxydant ou avec un gaz réducteur, l'oxyde métallique peut évoluer par augmentation ou par diminution de la valeur x représentant l'écart à la stœchiométrie. Ces interactions sont bien sûr à l'origine de variations des propriétés électriques des matériaux. L'action la plus significative est celle de l'oxygène. Tous ces oxydes métalliques sont en équilibre avec l'oxygène gazeux par l'intermédiaire de la loi d'action de masse faisant intervenir les défauts ponctuels. Dans le cas d'oxydes de type n à lacune d'oxygène (SnO₂, ZnO...), les atomes d'oxygène du réseau (notés O^x_o) sont en équilibre avec les molécules de O₂ gazeux et les lacunes d'oxygène dans le réseau, simplement ou doublement ionisées (notées V^o_o et V^{oo}_o) :



$$\text{donc : } [V_o^o] [e^-] P^{1/2}_{O_2} = K_p$$

et en appliquant la condition d'électro-neutralité, on obtient $[e^-] = k P^{-1/4}_{O_2}$

c'est-à-dire que la conductivité du matériau est uniquement dépendante de la pression partielle en oxygène. Dans le cas des lacunes d'oxygènes doublement ionisées, on a alors :



$$\text{donc : } [V_o^{oo}] [e^-]^2 P^{1/2}_{O_2} = K_p$$

et en appliquant la condition d'électro-neutralité, on obtient $[e^-] = k P^{-1/6}_{O_2}$.

Ce même type de calcul peut être appliqué aux quatre types d'oxydes métalliques présentés précédemment (défauts ponctuels et variation avec la pression partielle de l'oxygène).

États électroniques de surface, charge d'espace et adsorption gazeuse

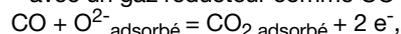
Pour le SnO₂, la largeur de bande interdite est de 3,5 eV et les niveaux donneurs sont les lacunes d'oxygène simplement ou doublement ionisées. Comme dans tout semi-conducteur, une augmentation de la température entraîne un passage des électrons de ces pièges vers la bande de conduction. Au voisinage de la surface, le diagramme de bande est modifié par les états électroniques de surface, créant ainsi une zone particulière appelée zone de charge d'espace. Ceci peut être la conséquence des défauts intrinsèques de surface du matériau, mais aussi et surtout le résultat de l'adsorption d'atomes et de molécules étrangères. La modification de la zone de charge d'espace est reliée directement à l'extraction ou à l'injection d'électrons par des sites accepteurs ou donneurs. Lorsqu'une surface se charge, une double couche électrique apparaît avec une charge égale mais de valeur opposée. Ceci se traduit par une courbure des bandes dans le diagramme énergétique. La concentration d'électrons près de la surface dépend alors de la nature et de la concentration des gaz adsorbés sur la surface. Ceci est à la base des propriétés de détection de gaz par les oxydes métalliques.

L'adsorption d'oxygène sur un semi-conducteur de type n comme le SnO₂ conduit à un transfert électronique vers les molécules adsorbées et, par suite, à une diminution de la conductivité électrique. Ceci peut s'écrire selon l'équilibre : $\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- = O_{2-}^{adsorbé}$.

L'influence des autres gaz peut alors se traduire par deux effets majeurs. D'une part, par transfert direct de charge suite à l'adsorption comme décrit précédemment, mais

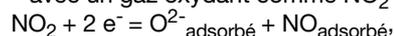
aussi par réaction chimique avec les espèces pré-adsorbées, en particulier les espèces oxygénées. Les réactions mises en jeu sont essentiellement des réactions d'oxydoréduction. En reprenant l'exemple d'un semi-conducteur de type n comme SnO_2 , l'action des gaz peut être schématisée comme suit :

- avec un gaz réducteur comme CO :



ce qui entraîne une augmentation de conductance électrique, et en terme de zone de charge d'espace, cela se traduit par une diminution de la largeur de la zone désertée en électrons.

- avec un gaz oxydant comme NO_2 :



ce qui entraîne une diminution de conductance électrique, et en terme de zone de charge d'espace, cela se traduit par une augmentation de la largeur de la zone désertée en électrons. Le fonctionnement d'un capteur gaz à base d'oxyde métallique tel que SnO_2 peut par conséquent être schématisé comme suit : mesure des variations de résistance électrique d'un matériau dépendant de l'écart à la stœchiométrie x , donc de la pression partielle en oxygène et de la quantité d'oxygène adsorbée, cette dernière dépendant de l'ensemble des réactions d'oxydoréduction des gaz présents.

Effets de tailles de grains et complexité des matériaux polycristallins

Pour mesurer la conductance de tels matériaux polycristallins, il faut mettre en forme le matériau (céramique élaborée à partir de poudre frittée ou couche mince déposée sur un substrat), et disposer d'électrodes métalliques pour les contacts électriques. On constate que cette mesure électrique globale intègre différents phénomènes physico-chimiques que l'on peut schématiser en trois contributions principales : le grain lui-même, le joint de grain et l'interface métal/semi-conducteur localisée aux électrodes. Le dispositif électrique résultant peut être considéré comme une succession d'éléments résistifs traduisant le comportement intrinsèque des grains reliés entre eux par des éléments résistifs et capacitifs représentant les barrières de potentiel aux différentes interfaces (jonctions métal/semi-conducteur et joints de grains). Par ailleurs, les capteurs de gaz basés sur le principe d'une variation de la résistance, selon l'adsorption de molécules gazeuses, fonctionnent généralement à température élevée, afin de garantir une bonne réversibilité des phénomènes d'adsorption (désorption de l'espèce détectée lorsque la concentration de celle-ci diminue dans la phase gazeuse). Typiquement, ces températures sont de l'ordre de 300 à 500 °C dans le cas du dioxyde d'étain. Or, la plupart des processus évoqués précédemment sont dépendants de la température. Le franchissement des barrières de potentiel aux interfaces est activé par la température. La variation de la conductivité intrinsèque du matériau avec la température peut présenter différentes allures, puisqu'elle résulte du produit de deux termes pouvant varier en sens inverses : la mobilité, μ , et la concentration, n , en porteurs majoritaires de charge q , des électrons dans notre cas. La conductivité s'écrit : $\sigma = n \cdot q \cdot \mu$. De plus, la majorité des phénomènes intervenant dans la chaîne décrite précédemment dépendent aussi de la présence d'espèces gazeuses dans l'atmosphère environnante. C'est bien sûr le cas pour l'adsorption sur le grain lui-même, phénomène *a priori* prépondérant pour les capteurs de gaz. Mais l'adsorption intervient aussi au niveau

des électrodes, et surtout au niveau des joints de grains. Ceux-ci présentent en effet une densité de défauts importante et, par suite, constituent des sites d'adsorption privilégiés vis-à-vis de certains gaz. Il faut aussi tenir compte des défauts extrinsèques de surface, tels que les groupements hydroxyles largement présents à la surface du dioxyde d'étain, ainsi que des effets catalytiques pouvant intervenir soit sur le matériau lui-même, soit sur les électrodes. On conçoit donc toute la complexité qui ressort de l'association de l'ensemble des phénomènes présentés ci-dessus, et de leurs évolutions respectives avec la température ou avec l'atmosphère gazeuse environnante. Cette complexité se manifeste en particulier avec l'obtention de courbes de conductance du dispositif, en fonction de la température ($G = f(T)$), pouvant présenter des maxima selon la nature et la concentration des gaz.

Exemples de développements industriels et d'applications

Les premiers brevets concernant ces matériaux ont été déposés en 1962 au Japon par Seiyama (ZnO) et par Tagushi (SnO_2). Leur exploitation a conduit à l'apparition du premier capteur semi-conducteur commercial en 1968 (société Figaro, capteurs TGS à base de SnO_2), destiné à la détection des fuites de gaz domestique. Cette société japonaise a ensuite proposé différentes versions de capteurs à base de SnO_2 pour les fours micro-ondes (1979), la détection des gaz de ville (1980), de l'hydrogène sulfuré (1981), du monoxyde de carbone (1983), ou encore des fréons (1989). Au total, on peut évaluer à plus de 80 millions le nombre de capteurs SnO_2 actuellement en usage au Japon.

Historiquement, les premiers développements ont été réalisés au Japon par la société Figaro (capteurs TGS). Ceci explique que la majorité des sociétés produisant des capteurs SnO_2 est située en Asie (5 ou 6 sociétés au Japon, Chine, Corée, Hong Kong...). En Europe, les développements sont plus récents ; les plus significatifs sont situés en Allemagne (UST), en Angleterre (capteurs) et en Suisse (Microsens et MiCS). Il est étonnant de noter que peu de transferts de technologies ont été effectués aux États-Unis (quelques petites sociétés).

Les premiers capteurs japonais (TGS) apparus sur le marché utilisent une technique de type céramique avec la réalisation de l'élément sensible sous forme de matériau fritté. La poudre sensible est déposée sur support poreux en céramique de forme tubulaire ($\varnothing = 1 \text{ mm}$ et $l = 3 \text{ mm}$) (figure 2). Le chauffage de cet élément sensible est réalisé grâce à un fil métallique bobiné à l'intérieur du tube. Les contacts électriques sont assurés par des fils métalliques fixés aux deux extrémités du tube avec des pâtes

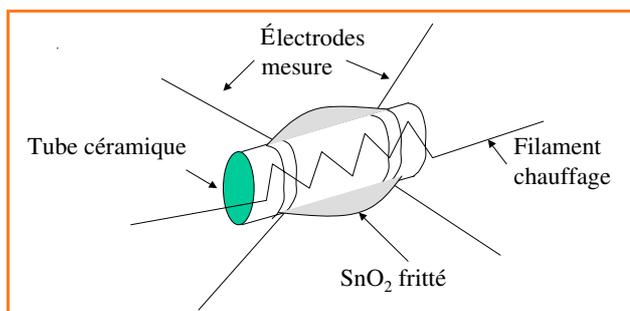


Figure 2 - Schéma d'un capteur TGS fritté : pâte déposée sur un tube céramique comprenant un filament chauffant.

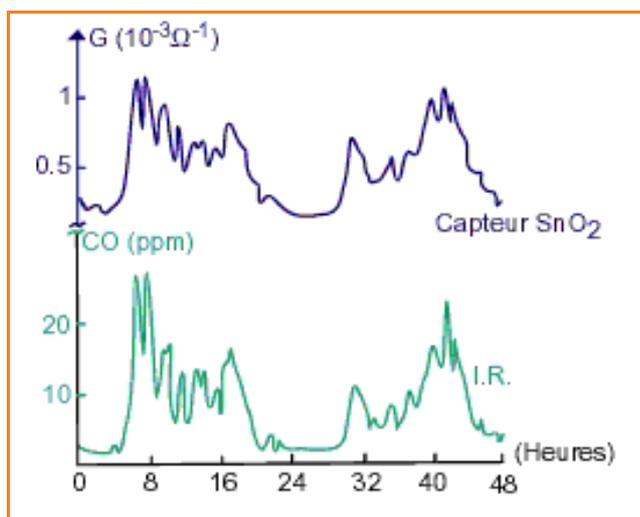


Figure 3 - Comparaison des réponses d'un capteur SnO_2 de type fritté et d'un analyseur IR spécifique du CO lors d'une expérimentation en centre ville.

conductrices. La dernière opération consiste au montage de l'élément sensible sur son support (élément supporté uniquement par les fils de connections) et à son encapsulation dans un boîtier perméable aux gaz (grille métallique) de 1 cm de diamètre environ.

Depuis, différentes évolutions de ce type de capteurs sont apparues sur le marché. La société Figaro propose en particulier des versions en couches épaisses ou en couches minces, qui permettent des miniaturisations importantes de l'élément sensible (gain de puissance consommée), de façon analogue aux développements relevant de la micro-électronique. Une version récente du capteur TGS incorpore une couche mince de SnO_2 déposée par une technique sol-gel. Cette couche est ensuite dopée au palladium de la même façon. Si les capteurs de type fritté présentent un certain nombre d'inconvénients liés à leur technique de fabrication (coûts, dimensions, reproductibilité...), ils offrent par contre généralement de bonnes performances pour la détection des gaz. Les grands domaines d'utilisations concernent le contrôle de pollution atmosphérique, la sécurité et l'hygiène en milieu domestique et industriel, le contrôle des procédés industriels, ou encore un ensemble d'applications liées à l'industrie agroalimentaire. La *figure 3* donne un exemple lié à la pollution atmosphérique urbaine, donc essentiellement aux rejets automobile. Les capteurs de types frittés (procédé Armines mis en œuvre par la société Coreci) étaient placés sur un axe à grande circulation du centre ville de Lyon. Le signal des capteurs (intégration en quarts horaires) est comparé directement aux mesures obtenues avec un analyseur infrarouge réglé sur l'absorption de CO. On peut constater la très bonne corrélation des deux signaux, démontrant l'intérêt de tels capteurs pour le contrôle de la pollution urbaine, en particulier pour développer des réseaux de mesures intégrant un grand nombre de capteurs, donc permettant l'établissement de cartographie à maillage fin.

Le nez électronique, incluant un réseau de capteurs de ce type ayant des sensibilités différentes (température de fonctionnement et traitement chimique du matériau différents), associé à un traitement statistique des données, trouve de nombreuses applications, en particulier dans le domaine de l'agroalimentaire. La société Alpha-MOS

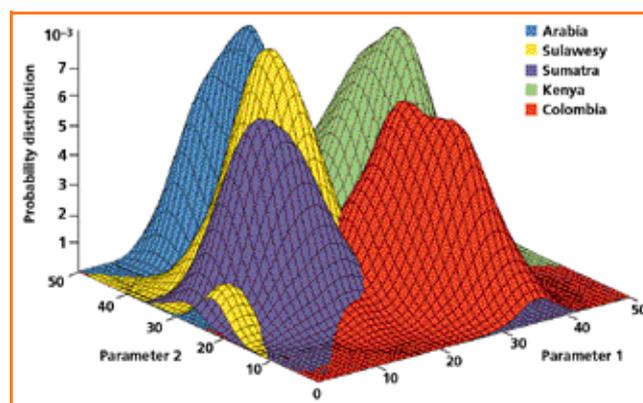


Figure 4 - Diagramme de reconnaissance de cafés de différentes origines par le nez électronique.

commercialise plusieurs appareils basés sur ce principe. La *figure 4* présente un diagramme de reconnaissance de cafés de différentes origines.

Par opposition aux applications en instrumentation industrielle, les marchés de masses de type « grand public » imposent des spécifications qui ne peuvent être satisfaites qu'avec des technologies de type micro-électronique. Le capteur consiste toujours en un élément sensible déposé sur un substrat chauffant, mais les techniques de dépôts en couches minces et de micro-usinage sont ici utilisées pour réaliser des systèmes miniaturisés sur silicium. Un exemple est présenté *figure 5*. Ce capteur est actuellement développé par la société MiCS (MicroChemical Systems, Neuchâtel, Suisse) sur la base d'un brevet de la société Microsens et d'un transfert de technologie en provenance de Motorola. Les marchés visés par ces types de capteurs sont celui du CO (qualité de l'air, sécurité...), du CH_4 (sécurité en milieu domestique...), de l'automobile ou encore de systèmes de détection individualisés portables. L'intérêt majeur de la

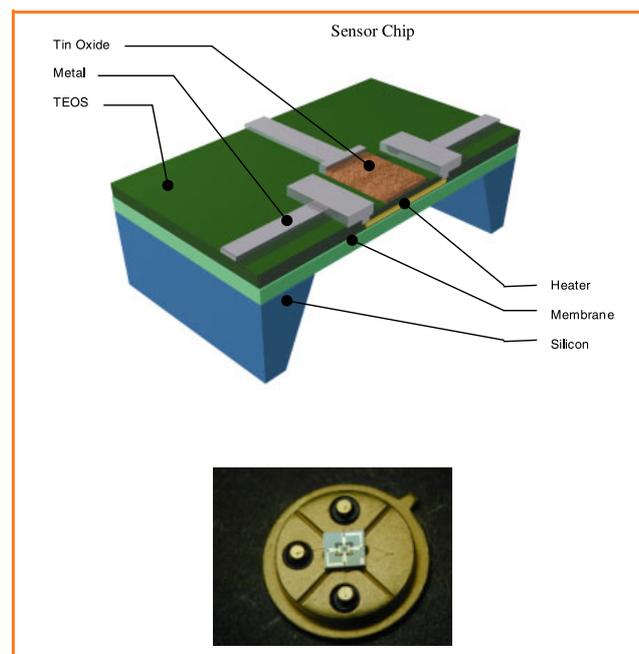


Figure 5 - Capteur de gaz développé par la société MiCS en technologie micro-électronique : élément chauffant et couches sensibles de SnO_2 déposés en couches minces sur une membrane de silicium (schéma et photo).

miniaturisation est d'obtenir un micro-capteur à très faible consommation électrique (quelques centaines de mW) et d'utiliser des technologies permettant des productions importantes de capteurs à bas coût. Les substrats de silicium sont amincis jusqu'à obtenir une membrane de quelques microns sur laquelle est déposée une couche mince métallique permettant de chauffer la couche sensible de SnO₂ jusqu'à 500 °C environ. Différentes techniques peuvent être utilisées pour déposer le SnO₂ en couche mince. Les techniques standards de la micro-électronique sont ensuite utilisées pour la réalisation des connexions électriques et pour l'encapsulation. La faible inertie thermique du système permet des modes de fonctionnement en cycles thermiques et, par suite, la maîtrise d'un certain nombre de problèmes liés à la sélectivité et aux interférents (influence de l'humidité en particulier). Les points délicats à maîtriser sont en relation, comme pour l'ensemble des autres capteurs, avec les étapes de validations et tests, la stabilité à long terme, la sélectivité et la reproductibilité par lots de capteurs.

Développements futurs

Les paramètres essentiels conditionnant les performances des capteurs de gaz sont la stabilité dans le temps des matériaux sensibles (en liaison avec l'électronique de traitement) et la sélectivité des dispositifs, qualité essentielle pour satisfaire de nombreuses applications. Il faut reconnaître que ces performances sont assez difficiles à satisfaire avec les oxydes métalliques, en particulier en liaison avec leur fonctionnement à haute température. Bien sûr, de très nombreuses études à caractère fondamental sont menées depuis plusieurs années pour modéliser les phénomènes et mieux les maîtriser. En particulier, de gros efforts de recherche ont été focalisés sur l'addition de dopants et/ou catalyseurs pour modifier les interactions des oxydes métalliques avec les gaz, et améliorer ainsi les sélectivités, voire les stabilités. Cependant, force est de constater que les progrès sont très lents, de par la complexité des mécanismes physico-chimiques mis en jeu. En conséquence, la tendance actuelle est d'utiliser les éléments sensibles en l'état et de mettre en œuvre des dispositifs ou systèmes permettant d'améliorer les performances. La direction majeure concerne les développements de systèmes multi-capteurs intégrant différents éléments sensibles avec un traitement puissant des signaux (analyses multi-variables, réseaux neuronaux, reconnaissance de formes...). On conçoit que ces systèmes évolués ne peuvent être développés qu'avec des techniques de la micro-électronique ou voisines, avec l'intégration de plusieurs couches sensibles sur un même substrat, d'éventuels gradients de températures, et aussi des microprocesseurs permettant le traitement des informations directement sur la puce. Pour ces futurs développements, si la technologie micro-électronique semble incontournable, il conviendra aussi de disposer de différents éléments performants ou présentant des différences suffisantes pour être exploitées. Dans ce sens, la recherche de solutions permettant la séparation des gaz constitue une des préoccupations des divers acteurs. Les solutions simples consistent à filtrer les gaz en amont des éléments sensibles. On peut voir sur la *figure 6* un schéma du dispositif mis en œuvre par la société MiCS pour filtrer les gaz avec une charge de charbon actif inclus dans le boîtier d'encapsulation. Il est évident que les futurs capteurs devront intégrer de telles couches filtrantes déposées

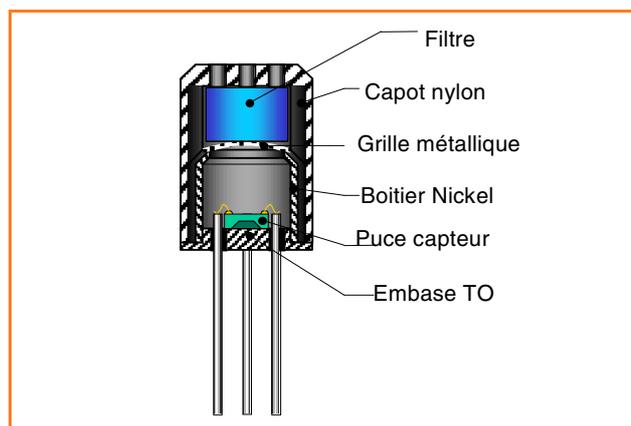


Figure 6 - Utilisation d'un filtre à charbon actif pour l'amélioration des performances (capteur MiCS).

directement sur les éléments sensibles. Plusieurs laboratoires travaillent sur de telles solutions, soit en couches minces, soit en couches épaisses. La difficulté de ces recherches est liée à l'élaboration des membranes de type céramiques déposées sur les oxydes métalliques, au contrôle de leur porosité, à l'incorporation éventuelle d'éléments actifs dans ces couches superficielles et de façon générale, à la maîtrise de l'ensemble des phénomènes de diffusions et d'interfaces dans ces systèmes multicouches.

Les semi-conducteurs moléculaires

Un cristal moléculaire se présente sous la forme d'un empilement de molécules selon une structure cristallographique précise. Les interactions entre molécules non polaires sont faibles. Elles sont du type Van der Waals et ont pour origine les interactions entre les dipôles induits au niveau des molécules constituant le cristal.

De nombreuses molécules ont été testées comme élément sensible d'un capteur de gaz à semi-conducteur : les polyacènes, la polyaniline, le polyacéthylène, ainsi que bien d'autres polymères électroactifs, les porphyrines, les phtalocyanines, etc.

Parmi ces différentes familles, les phtalocyanines (*figure 7*) sont les plus intéressantes pour l'application du fait de :

- leur bonne stabilité thermique,
- leur robustesse vis-à-vis des gaz, pourtant parfois chimiquement agressifs, que l'on souhaite potentiellement détecter (O₃, NO₂...),
- leur capacité à être sublimées pour former des couches minces,
- la grande quantité de phtalocyanines disponibles (polymères, dimères, monomères, substituées ou non au moyen de groupes chimiques variés...).

Le caractère semi-conducteur intrinsèque du matériau peut être théoriquement appréhendé au moyen d'un modèle électrochimique pouvant être résumé comme suit :

La génération des porteurs de charge intrinsèques au sein du cristal composé de molécules neutres A peut être représentée par l'équilibre :



L'énergie thermique ΔE_{int} nécessaire pour générer, dissocier et délocaliser les charges existant sur les molécules ionisées

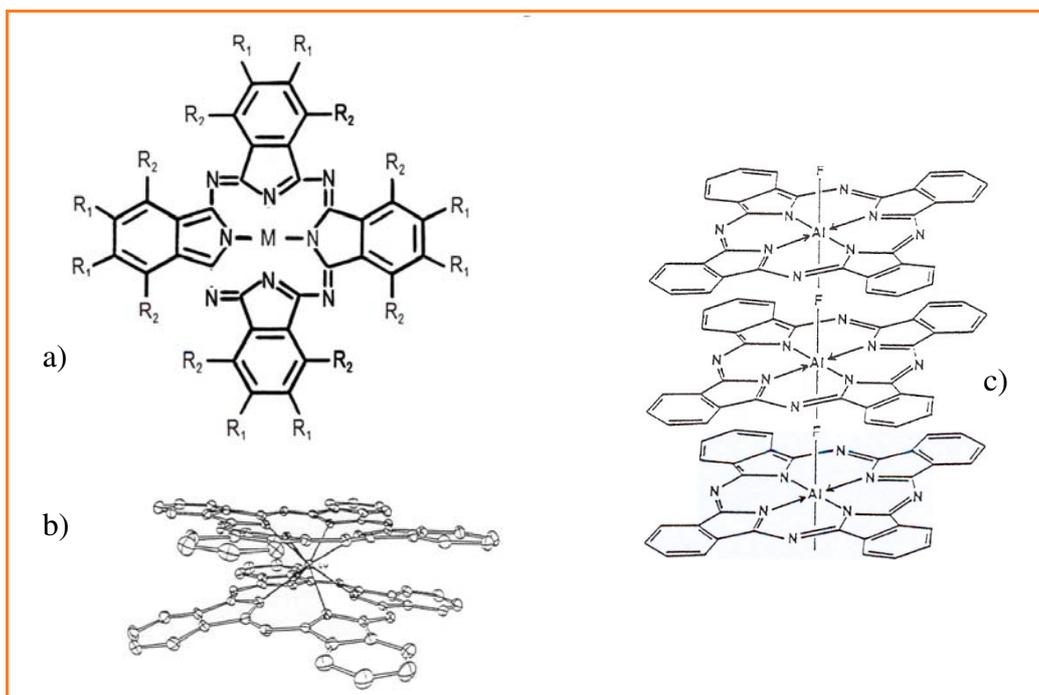


Figure 7 - Quelques phthalocyanines : a) Forme générale d'une molécule. M est un ion métallique en position centrale. R₁ et R₂ sont deux groupes substituants. Lorsque M = Cu et R₁ = R₂ = H, nous avons la molécule de phthalocyanine de cuivre notée PcCu ; b) Molécule de diphtalocyanine de lutécium notée Pc₂Lu ; c) Molécule d'une phthalocyanine polymère, la poly-fluoro-phthalocyanine d'aluminium notée (PcAlF)_n.

peut être estimée à partir des énergies d'oxydoréduction des espèces A en solution $E_{1/2,A}^{\text{ox}}$ et $E_{1/2,A}^{\text{red}}$:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{1/2,A}^{\text{ox}} - E_{1/2,A}^{\text{red}}$$

qui montre que, moyennant certaines hypothèses, la conductivité intrinsèque en fonction de la température a pour forme :

$$\sigma_{\text{int}}(T) = \sigma_0 \cdot \exp(-\Delta E_{\text{int}}/2kT)$$

où $\sigma_0 = [A] \cdot (\mu_{A^+} + \mu_{A^-}) \cdot e$

avec [A] : concentration en unités moléculaires (cm^{-3}), μ_{A^+} et μ_{A^-} : mobilités des charges + et - au sein du cristal ($\text{cm}^2/\text{V.s}$), et e : charge élémentaire de l'électron (C).

Sous l'influence d'un champ électrique, les charges délocalisées sont susceptibles de se mouvoir par saut dans le matériau depuis une molécule ionisée vers une voisine initialement neutre. Ils constituent les porteurs de charge intrinsèques du semi-conducteur. Du fait de la faiblesse des forces d'interactions intermoléculaires assurant la cohésion, la mobilité des porteurs de charge est de l'ordre de $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ au sein d'un monocristal. Dans la gamme de températures classiquement utilisées pour une application capteur de gaz (25-250 °C), cette mobilité peut être considérée comme sensiblement constante ; ainsi, le facteur σ_0 est indépendant de la température et la conductivité intrinsèque est thermiquement activée. L'énergie d'activation associée E_{act} peut alors être déduite de mesures expérimentales où le paramètre variable est la température, $E_{\text{act}} = \Delta E_{\text{int}}/2$. Le *tableau I* donne quelques valeurs théoriques et expérimentales d'énergies d'activation de quelques matériaux moléculaires.

On remarque que le modèle présenté donne un bon ordre de grandeur des énergies d'activation thermique. La conductivité électrique des phthalocyanines Pc₂Lu et PNcLu mesurée à température ambiante est supérieure de 5 ordres

Tableau I - Valeurs théoriques, $E_{\text{théo}}^{\text{act}} (= (E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}})/2)$, et expérimentales, $E_{\text{exp}}^{\text{act}}$, des énergies d'activation de la conductivité électrique correspondant à quelques matériaux moléculaires. Les valeurs expérimentales de la conductivité électrique sont données pour une température de 25 °C et pour un monocristal, sauf pour PNcLu (film mince).

PcH₂ : phthalocyanine « libre » ; PcCu : phthalocyanine de cuivre ; PcNi : phthalocyanine de nickel ; Pc₂Lu : diphtalocyanine de lutécium ; PNcLu : phthalonaphtalocyanine de lutécium.

Matériau moléculaire	$E_{\text{théo}}^{\text{act}}$ (eV)	$E_{\text{exp}}^{\text{act}}$ (eV)	σ à 25°C ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
Anthracène	1,65	2,2	< 10 ⁻¹²
Pentacène	1,08	1,4	< 10 ⁻¹²
PcH ₂	0,72	1,0	< 10 ⁻¹²
PcCu	0,91	1,0	< 10 ⁻¹²
PcNi	0,95	1,1	< 10 ⁻¹²
Pc ₂ Lu	0,24	0,3	6.10 ⁻⁵
PNcLu	0,19	0,19	2.10 ⁻⁴

de grandeur à celle des autres phthalocyanines présentées. Ces dernières sont des isolants alors que Pc₂Lu et PNcLu sont des semi-conducteurs.

Action des gaz

Dans une application capteur de gaz à semi-conducteur, la méthode de détection la plus simple consiste à mesurer les variations de conductivité provoquées par la modification de l'environnement gazeux du matériau sensible. Il est alors intéressant de pouvoir disposer de matériau moléculaire que

l'on peut mettre sous forme de couches minces, par exemple par sublimation thermique sous vide. La réalisation de la structure sensible par dépôt sur un substrat isolant muni d'électrodes en métal est alors aisée.

Les gaz potentiellement détectables sont alors ceux susceptibles d'induire des réactions d'oxydoréduction réversibles avec les molécules constituant l'élément sensible. Ainsi, une oxydation du matériau moléculaire constitué de molécules de phtalocyanines PcM au moyen d'espèces acceptrices d'électrons A peut être traduite par l'équilibre chimique :



Ceci correspond à l'introduction d'une charge positive au sein de la couche mince de phtalocyanine que l'on peut appeler « trou » par analogie avec les semi-conducteurs minéraux. Il s'agit donc d'un dopage « de type p ». De même, une réduction du même matériau moléculaire au moyen d'une espèce donneuse d'électrons D peut être traduite au moyen de l'équilibre chimique :



Ceci correspond à un dopage « de type n ».

Tous les résultats expérimentaux montrent que les couches minces de matériaux moléculaires initialement neutres, telles que les couches minces de phtalocyanines, sont très sensibles aux gaz oxydants (O₂) et très oxydants (O₃, NO₂, Cl₂...). Par exemple, quelques ppb de NO₂ dans l'air induisent une augmentation très importante de la conductivité. Les résultats expérimentaux montrent également que ces mêmes couches minces sont quasiment insensibles aux gaz réducteurs (NH₃, CO...), même si ces derniers sont présents dans l'environnement du capteur à des concentrations supérieures à 1 %.

L'information délivrée par le capteur est pertinente si la variation de conductivité observée est une image fiable de la variation de la concentration en gaz que l'on souhaite détecter. En conséquence, la réaction chimique entre l'espèce gazeuse adsorbée et la molécule de phtalocyanine doit être rapidement réversible ; le complexe chimique créé entre les deux molécules ne doit donc pas être trop stable afin de permettre une réversibilité satisfaisante de la réponse du capteur. Ce critère est bien évidemment obtenu au détriment de la sensibilité de la détection. La température de travail de la couche mince est un paramètre souvent utilisé afin d'optimiser la détection dans le but d'obtenir un bon compromis entre les différents paramètres capteurs que sont le temps de réponse, la sensibilité, la réversibilité, la fiabilité et la reproductibilité. Dans ce contexte, les phtalocyanines sont potentiellement des matériaux intéressants pour l'application envisagée. En effet, leur conductivité est très fortement accrue en présence de gaz oxydants, la réversibilité peut être obtenue en utilisant une température de travail suffisamment élevée et leur insensibilité vis-à-vis des gaz réducteurs leur confère une forme de sélectivité. De nombreuses phtalocyanines sont sublimables sous vide, ce qui permet une mise en forme compatible avec les technologies classiques de la micro-électronique.

La figure 8 montre la conductivité en fonction du temps d'une couche de poly-fluoro-phtalocyanine d'aluminium maintenue à une température de 180 °C et soumise à des paliers de concentrations croissantes, puis décroissantes en

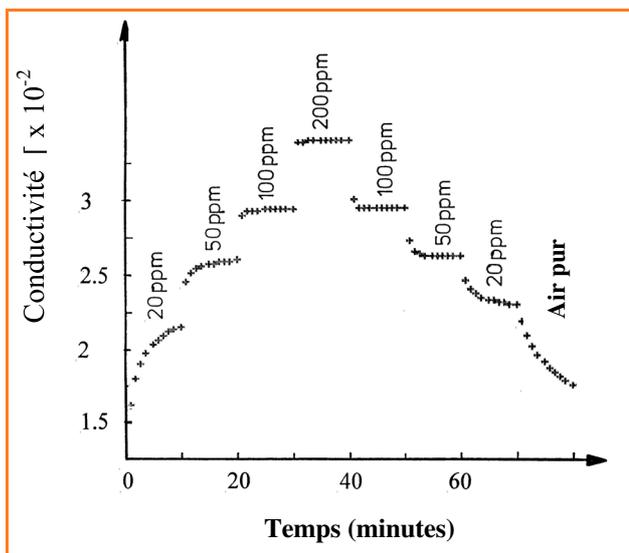


Figure 8 - Conductivité en fonction du temps d'une couche mince de (PcAlF)_n d'épaisseur 300 nm, maintenue à 180 °C et soumise à des concentrations croissantes puis décroissantes en NO₂ dans l'air.

NO₂ dans l'air. Ce test en paliers permet d'apprécier les sensibilité, réversibilité et temps de réponse. L'interaction entre un gaz oxydant G et la phtalocyanine PcM peut être décrite au moyen des équilibres successifs suivants :

Adsorption, Diffusion, Déplacement des espèces préalablement adsorbées	Transfert de charge	Délocalisation du porteur de charge
$G, PcM \rightleftharpoons (G_{ads}, PcM)$	\rightleftharpoons	$(G_{ads}^-, PcM^+) \rightleftharpoons (G_{ads}^-, PcM) + h$

où h est le porteur de charge positive extrinsèque issu du dopage de la couche mince de phtalocyanine au moyen du gaz oxydant.

Lorsque le dopage est efficace, c'est-à-dire lorsque la concentration en porteurs de charge extrinsèques est bien supérieure à celle des porteurs de charge intrinsèques, alors la conductivité présentée par la couche mince est théoriquement voisine de l'expression :

$$\sigma = \mu e [G_{ads}]^{1/2} [PcM]^{1/2} \cdot \exp[-(E_{1/2, PcM}^{ox} - E_G^{red})/2kT]$$

où : - [G_{ads}] est la concentration en molécules de gaz neutres adsorbées sur la surface de la couche mince,

- [PcM] est la concentration en unités moléculaires de phtalocyanines de la couche mince,

- E^{red}_G est la valeur de l'énergie de réduction associée à la molécule de gaz oxydant estimée au sein de la couche mince dans laquelle G a diffusé,

- μ est la mobilité des porteurs de charge positives extrinsèques.

A une température constante, moyennant l'hypothèse de l'utilisation du capteur sur une gamme de pression partielle de gaz « dopant » suffisamment limitée et à l'équilibre thermodynamique, la concentration en molécules gazeuses adsorbées peut être associée à la concentration en gaz présent dans l'atmosphère au moyen de l'isotherme de Freundlich qui indique que [G_{ads}] est proportionnelle à [G]ⁿ avec 0 < n < 1. Ceci permet de justifier les observations expérimentales qui indiquent qu'à une température constante, la conductivité d'une couche mince de

phtalocyanine est associée à la concentration en gaz extérieur selon une loi en puissance : $\sigma = k[G]^m$. Les énergies d'oxydation $E^{ox}_{1/2,PCM}$ des phtalocyanines les plus courantes ont été déterminées. Ainsi, la connaissance des énergies E^{red}_G pourrait permettre de prévoir l'efficacité du dopage d'une couche de phtalocyanine au moyen d'un gaz oxydant G donné. Malheureusement, nous ne disposons que de l'affinité électronique en phase gazeuse A_g associée aux différents gaz oxydants. Même si A_g et E^{red}_G sont théoriquement étroitement liées, il est très difficile de déduire des valeurs numériques fiables de E^{red}_G . Cependant, la connaissance des différences entre l'affinité électronique A_g de divers gaz oxydants et $E^{ox}_{1/2,PCM}$ correspondant à diverses phtalocyanines permet une prédiction qualitative de l'efficacité du dopage sur la conductivité des couches minces : le dopage est d'autant plus efficace que cette différence est faible. Les résultats expérimentaux obtenus sont en bon accord avec ce qui est illustré *figure 9* : à une température donnée, une quantité de gaz NO_2 produit une modification de conductivité beaucoup plus importante sur une couche mince de $PNcLu$ et Pc_2Lu que sur une couche mince identique de $PcCu$. La sélectivité aux gaz peut alors en théorie être optimisée à partir de l'ingénierie moléculaire permettant d'adapter la structure moléculaire du matériau aux potentiels d'oxydoréduction des gaz. Cette adaptation peut être obtenue en changeant l'ion métallique central ou en changeant les substituants périphériques du macrocycle. Des substituants périphériques attracteurs d'électrons augmentent la sensibilité aux gaz réducteurs, alors que des donneurs d'électrons augmentent la sensibilité aux gaz oxydants.

Utilisation dans les capteurs de pollution atmosphérique gazeuse

L'extrême sensibilité des phtalocyanines vis-à-vis des gaz oxydants forts que sont le dioxyde d'azote et l'ozone en fait

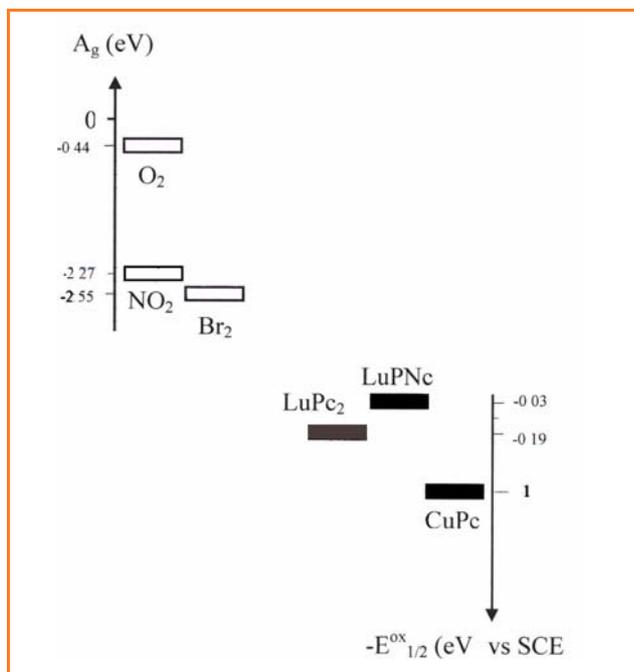


Figure 9 - Quelques valeurs d'affinités électroniques d'oxydants en phase gazeuse et énergies d'oxydation de quelques phtalocyanines mesurées en solution (par rapport à l'électrode au calomel saturé SCE).

des composés très intéressants en tant que matériau sensible d'un capteur de pollution atmosphérique gazeuse. Des capteurs à membrane sensible constituée d'une couche mince de 300 nm de phtalocyanine de cuivre ont été installés sur un site de mesure de la qualité de l'air du réseau AtMO Auvergne, au centre ville de Clermont-Ferrand. La *figure 10* montre la concentration en ozone (donnée en $\mu g/m^3$) relevée par les analyseurs du réseau, ainsi que le courant (en nA) traversant le capteur. On voit clairement que le courant relevé suit assez fidèlement la quantité en ozone. On peut également observer que la variation relative du courant est très importante, correspondant à des variations d'ozone couramment relevées en milieu urbain. Ces données illustrent le grand intérêt de l'utilisation des matériaux moléculaires tels que les phtalocyanines pour l'application envisagée.

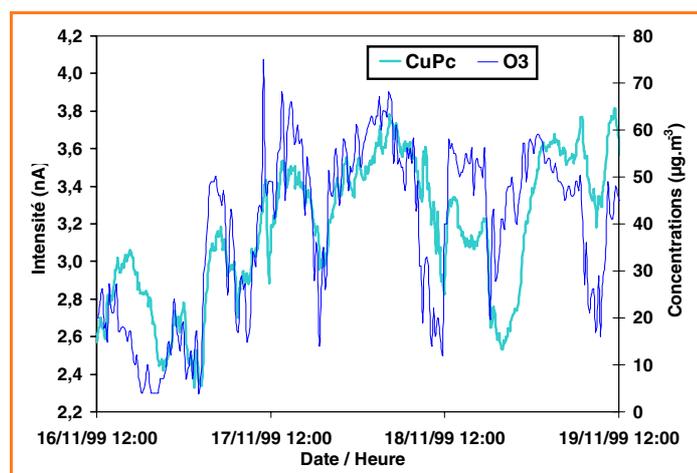


Figure 10 - Évolutions en fonction du temps :
 - de la concentration en ozone donnée en $\mu g/m^3$ (échelle de droite),
 - du courant en nA (échelle de gauche) traversant le capteur à membrane sensible constituée de 300 nm de phtalocyanine de cuivre maintenu à 50 °C et soumis à un flux constant de 100 L/heure d'air ambiant. Ces données ont été enregistrées sur un site du réseau de surveillance de la qualité de l'air AtMO Auvergne à Clermont-Ferrand.

Les matériaux conducteurs ioniques

L'utilisation des conducteurs ioniques comme éléments de base de capteurs chimiques n'est pas vraiment récente puisqu'elle remonte à l'électrode à pH (Cremer, 1906). Elle s'est développée ensuite avec la découverte des électrodes sensibles aux halogénures à base de sels d'argent (Kolthoff, 1937) et enfin avec la jauge à oxygène à base de zircon (Weissbart, 1961) qui est maintenant très utilisée dans le contrôle des combustions.

Ces conducteurs sont également appelés « membranes », mais il faut préciser que ce sont des membranes particulières, en ce sens qu'elles ne laissent s'échanger qu'un seul type d'ion, d'où leur nom de membranes sélectives ou spécifiques. Les capteurs les plus courants utilisant ces matériaux sont les ISE (« Ion Selective Electrodes »). Les divers capteurs à base de ces matériaux fonctionnent sur des principes qui reposent sur des propriétés d'échange assez différentes, mais la nature de la conduction joue un rôle de premier plan, que ce soit au niveau de la sensibilité aux espèces que l'on veut doser (les cibles), ou dans des phénomènes parasites qui limitent l'utilisation des capteurs (phénomènes d'interférence,

existence d'une part de conduction électronique...). Par ailleurs, elle joue un rôle prépondérant sur l'impédance du capteur.

Différents types de capteurs utilisant des conducteurs ioniques

Les capteurs sont des composants élémentaires qui remplissent une fonction de reconnaissance chimique. Lorsque les composants sont actifs (cas des capteurs dits « potentiométriques »), ils délivrent un signal électrique : ce sont des générateurs électrochimiques. Leur réponse est logarithmique, ils sont donc bien adaptés pour couvrir de larges gammes. Ils ne doivent cependant pas débiter de courant, par exemple sur le circuit électrique de mesure, car ce sont des générateurs fortement polarisables et le signal délivré serait alors entaché d'erreur. Ce point est essentiel pour l'appareil de mesure (millivoltmètre ou carte d'acquisition) qui doit avoir une très forte impédance d'entrée (supérieure à $10^{12} \Omega$).

D'autres capteurs se comportent comme des composants passifs, c'est-à-dire que l'utilisateur impose un signal électrique et la réponse est analysée. On distingue alors les capteurs ampérométriques (mesure d'un courant électrique), coulométriques (mesure d'une quantité de courant) et accessoirement conductimétriques (mesure de la résistance). Les capteurs ampérométriques et coulométriques ont des réponses linéaires, ils sont donc mieux adaptés pour suivre des fluctuations autour d'une valeur nominale.

Différents types de conducteurs ioniques

Les membranes à base de polymères

Elles sont utilisées dans certains capteurs potentiométriques, plus précisément dans les ISE. En effet, les polymères, lorsqu'ils sont pourvus d'une forte constante diélectrique, peuvent s'avérer être de bons solvants pour de nombreux sels et par un choix convenable, il devient possible d'avoir des propriétés de sélectivité. Le polymère doit alors avoir une température de transition vitreuse suffisamment basse pour faciliter la mobilité des ions, mais pas trop basse pour que la membrane garde de bonnes propriétés mécaniques compatibles avec l'utilisation. Le polychlorure de vinyle est le matériau de base le plus répandu (capteurs à alcalins et alcalino-terreux par exemple). Comme sa température de transition vitreuse est supérieure à l'ambiante (environ 80°C), il est nécessaire d'ajouter un plastifiant. Les polysiloxanes ont une température de transition vitreuse nettement plus basse (de l'ordre de -50°C) et sont plus avantageux de ce point de vue. De façon générale, pour rendre la membrane sensible à un ion particulier, elle est dopée par un complexant de l'ion cible. La membrane peut alors être pourvue d'une très bonne sélectivité car, comme on le verra plus tard, la sélectivité est en première approximation fonction du rapport des constantes de complexation. L'exemple le plus connu est la valinomycine qui complexe préférentiellement le potassium vis-à-vis du sodium ou du lithium qui sont nettement plus petits. La reconnaissance est donc en grande partie basée sur des effets stériques. Les éthers couronne ou les cryptands ont des propriétés similaires. Dans ces membranes, il importe que l'échange avec la solution analysée se fasse avec une seule espèce ionique (anion ou cation). Il convient alors de maintenir le contre ion dans la membrane, par exemple en utilisant une espèce hydrophobe (ex.

téraphénylborure de potassium). La tenue en température et dans les solvants organiques est un paramètre limitant les utilisations. Ces membranes sont préparées par des techniques de chimie de laboratoire.

D'autres polymères, comme le Nafion, sont utilisables en présence d'humidité. Ils sont utilisés surtout pour des capteurs à gaz (par exemple à hydrogène). Le fait que leur conductivité dépende de l'humidité peut s'avérer être un handicap, surtout pour les capteurs ampérométriques, car la chute ohmique à l'intérieur de la membrane est fluctuante.

Les verres

Les verres à base de silice sont essentiellement utilisés comme membranes d'électrodes à pH, mais aussi dans des ISE au sodium. Dans ce type de matériau, la conduction ionique se fait par les irrégularités du réseau du formateur (ex. SiO_2). L'ajout d'un modificateur (ex. oxyde d'alcalin) occasionne des ruptures de chaîne du réseau formateur et libère des cations (Na^+ ou autre alcalin), ce qui augmente la conductivité. Dans une première approche, on admet que la conductivité est proportionnelle à la concentration en ions mobiles, celle-ci dépendant du taux de dopage en modificateur. Selon la théorie dite de « l'électrolyte faible », il siège l'équilibre suivant au sein du matériau :



avec la constante $K = \frac{[\text{M}^+][\text{ResMO}^-]}{[\text{Res}][\text{M}_2\text{O}]}$.

Avec la relation d'électroneutralité entre la concentration en ions mobiles $[\text{M}^+]$ et celle en bouts de chaîne rompue $[\text{ResMO}^-]$, et en admettant que le modificateur M_2O est faiblement dissocié, on montre que la concentration en espèces mobiles, et donc la conductivité, dépend de la racine carrée de la concentration en modificateur. De façon générale, ces matériaux sont donc très faiblement conducteurs et l'impédance du capteur devient alors très élevée (elle peut atteindre de l'ordre du $\text{G}\Omega$). Le capteur est alors très sensible à l'effet de bruit électrique qui perturbe la mesure. De plus, pour diminuer cet effet, les constructeurs fabriquent des membranes très minces (environ $0,1 \text{ mm}$), ce qui les fragilise énormément. Par ailleurs, les sites de conduction ont des tailles inhomogènes et la sélectivité de ce type de membrane est souvent médiocre lorsqu'elle résulte de phénomènes d'échange entre la membrane et la solution analysée.

Plus récemment, la découverte des verres conducteurs par l'argent, à base de séléniures ou sulfures, ont ouvert de nouvelles perspectives car leur conductivité est nettement meilleure (près de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à l'ambiante). Ces verres permettent d'analyser différentes espèces, plus spécialement l'argent, mais aussi les métaux lourds qui forment des sulfures ou séléniures insolubles. La mise en forme des ISE à base de silicates est faite par des moyens relativement artisanaux (soufflage du verre en forme d'ampoule), mais les différentes techniques de dépôt de ces matériaux en couches minces (évaporation, pulvérisation cathodique, CVD et autres procédés chimiques) se prêtent très bien à la miniaturisation.

Les matériaux cristallisés

Ils offrent plusieurs possibilités au niveau de la réalisation de capteurs électrochimiques. Leur conductivité peut être très élevée, par exemple par élévation de température (de l'ordre de $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 1000°C pour la zirconite), lorsque l'utilisation le permet (analyse des gaz). La plupart des

matériaux cristallisés sont sous forme de polycristaux (pressés ou/et frittés), exception faite pour LaF_3 qui est utilisé sous forme de monocristal (ce qui explique le coût relativement élevé des ISE à F⁻).

Pour qu'un ion puisse se déplacer dans une structure rigide, il doit y avoir des espaces disponibles dans son voisinage. Ces espaces sont offerts par les défauts de structure, défauts intrinsèques ou extrinsèques provoqués par des dopages appropriés. Les sites interstitiels se rencontrent plus particulièrement lorsqu'il existe une grande différence de taille entre les ions du cristal. C'est par exemple le cas des sels d'argent, Ag^+ étant souvent beaucoup plus petit que l'anion.

Le passage par des sites lacunaires du réseau est une autre possibilité de mobilité ionique. Lorsque ce type de défaut est intrinsèque (ex. désordre de Schottky causé par l'agitation thermique), la concentration est relativement faible. Pour augmenter la conductivité, ces matériaux sont généralement dopés par des éléments de valence différente, la compensation électrique se faisant alors par la création de lacunes. L'exemple le plus typique est celui de la zircone stabilisée (structure fluorite) : lorsque l'on dope ZrO_2 avec CaO (ou Y_2O_3), le cation dopant se met en position de substitution à Zr et, de ce fait, des sites anioniques restent vides. L'augmentation de la concentration en ions mobiles est limitée par la solubilité du dopant, mais la concentration peut devenir élevée. Dans le cas de la zircone dopée à environ 10 %, on obtient une concentration en lacunes de l'ordre de 5 mol.L^{-1} .

Au cours des années 70, d'autres familles de matériaux fortement conducteurs ioniques par les ions argent ou alcalin ont été développés, comme l'alumine β ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) où les ions Na^+ peuvent se déplacer dans des plans entre des couches de polyèdres d'alumine reliés entre eux par des ponts oxygène. Les conductivités sont alors relativement élevées dès la température ambiante (de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). Dans les structures de type Nasicon (« sodium (Na) super ionic conductor ») comme $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, les ions Na^+ se déplacent à travers des tunnels tridimensionnels, de taille calibrée. La taille des sites de conduction est modifiable par un choix convenable de la composition, notamment en remplaçant Zr par des cations de taille différente (ex. Ti ou Ge permettent d'obtenir une conduction sélective par Li^+). Il apparaît clairement que ce type de matériau est prometteur pour la sélectivité de membranes d'ISE. L'alumine β ne peut pas être utilisée dans ce but car la pénétration de l'eau dans les plans de conduction détruit la structure. Ces conducteurs cationiques sont également utilisables dans des capteurs à gaz potentiométriques, voire ampérométriques, par utilisation d'une phase intermédiaire (capteurs dits « de deuxième espèce »), mais dans ce cas, leur propriété de sélectivité n'est pas mise à profit.

Enfin, on peut signaler quelques matériaux à conduction protonique utilisables pour des capteurs à gaz. Le HUP (hydrogénophosphate d'uranyle) est un bon exemple. Comme leur conductivité varie généralement avec l'humidité, ils sont plutôt utilisés dans des systèmes potentiométriques.

Parmi les avantages des membranes cristallisées, on peut signaler les possibilités de mises en forme adaptées à des applications spécifiques (figure 11 pour des ISE). Elles nécessitent cependant des moyens d'élaboration assez spécialisés (moules, presses, outils diamantés). Les pastilles sont élaborées à partir de poudres co-broyées ou obtenues

par de la chimie sol-gel. Les techniques de couchage par sérigraphie, très prometteuses pour ce type de membranes, sont en cours de développement.

Description des capteurs potentiométriques à ions (ISE) (figure 11)

Les capteurs de ce type les plus simples au niveau du fonctionnement sont dits de **première espèce**. L'espèce analysée s'y échange directement à l'interface avec les ions mobiles de la membrane. Pour capter le signal, il convient de réaliser une chaîne avec une succession de matériaux

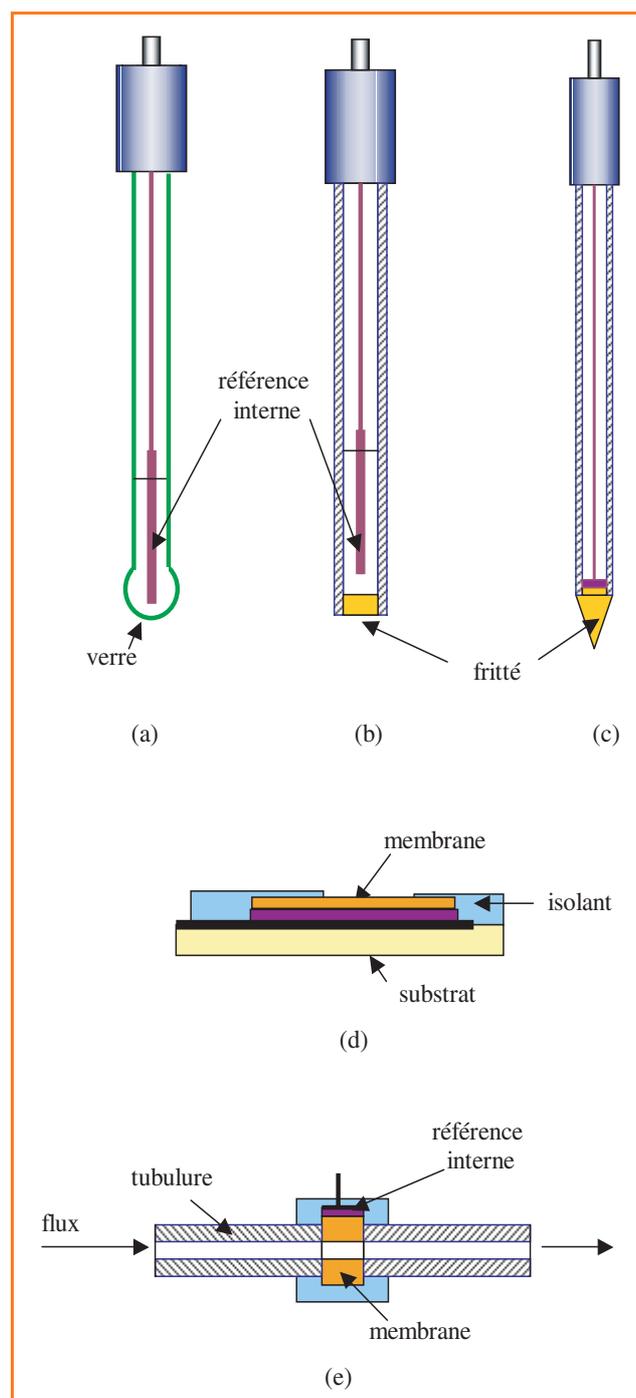


Figure 11 - Schémas de principe d'ISE : a) électrode de verre ; b) électrode à membrane solide ; c) en forme de pointe ; d) en couche mince ; e) tubulaire (mesure sous flux).

échangeant des espèces communes. On peut prendre les exemples suivants :

Ag/AgF/LaF₃/F⁻ en solution/référence,

Ag/AgCl/Cl⁻, Na⁺ (système interne)/verre Na⁺/Na⁺ en solution/référence.

La référence utilisée est généralement une électrode au calomel ou Ag/AgCl en solution KCl avec jonction liquide. Le calcul de la tension prise par la connexion (Ag dans les cas ci-dessus) est basé sur l'établissement d'équilibres à chaque interface ainsi qu'au sein de chaque matériau. Dans le cas des membranes fortement conductrices ioniques, la concentration en espèces mobiles dans la membrane étant très forte, on peut admettre qu'elle reste constante et que le potentiel électrique interne de la membrane soit uniforme (macroscopiquement) au sein du matériau. Toute modification de la concentration de l'espèce dans la solution analysée entraîne alors une modification du potentiel électrique interne dans la membrane. Cette variation de potentiel à une interface est donc transmise à l'autre interface du même matériau et ainsi de suite, jusqu'à la connexion où siège un équilibre redox (référence interne) :



Dans cette description, la réponse idéale obéit à la loi de Nernst pour les ions cibles *i* (de charge *z_i*). En présence d'ions interférents *k* (de charge *z_k*), ceux-ci peuvent pénétrer légèrement dans la membrane et influencer la réponse. La tension mesurée est alors donnée par la relation empirique de Nickolskii :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{z_i F} \ln \left[a_i + \sum_k K_{i,k} (a_k)^{z_i/z_k} \right]$$

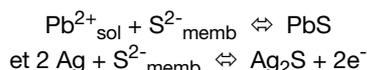
Les coefficients *K_{i,k}* sont appelés coefficients de sélectivité (ou d'interférence). Eisinger (1937) a proposé un modèle basé sur les échanges entre *i* et *k* à l'interface et il a montré que ces coefficients peuvent être reliés à une constante d'équilibre d'échange des ions *i* et *k*, ainsi qu'au rapport des coefficients de diffusion de *k* et *i* au sein de la membrane :

$$K_{i,k} = K_{\text{ech}} \frac{D_k}{D_i}$$

On comprend alors l'intérêt de disposer de membranes ayant une conduction ionique sélective. Ce modèle a, par exemple, été vérifié sur des membranes à base de Nasion. Dans les **capteurs de deuxième espèce**, l'ion mobile de la membrane réagit avec l'ion analysé pour donner une phase intermédiaire insoluble. Le cas échéant, cette phase intermédiaire peut être rajoutée dans la membrane. C'est ce qui se passe typiquement avec des membranes conductrices par l'argent et sensibles aux métaux lourds ou de transition. On peut donner l'exemple d'une ISE sensible aux ions Pb²⁺ utilisant un sel d'argent conducteur par Ag⁺ et dopé par PbS :

Ag/Ag₂S+PbS/Pb²⁺ en solution/référence.

Dans ce cas, les équilibres des échanges sont les suivants :



Par le calcul, on obtient encore la loi de Nernst, à condition que l'activité de la phase PbS (minoritaire dans Ag₂S) soit constante, quelles que soient les conditions de mesure. En présence d'espèces interférentes, comme M²⁺, il y a aussi tendance à la formation de MS à la surface et donc apparition d'une sensibilité à M²⁺ par un mécanisme similaire. Des modèles ont été proposés, essentiellement sur

les électrodes à halogénures basées sur ce principe, montrant que le coefficient d'interférence est relié au rapport des constantes de solubilité *K^s* des sels LS (L²⁺ : ion cible) et MS (M²⁺ : ion interférent) :

$$K_{L,M} = \frac{K_{LS}^s}{K_{MS}^s}$$

Cette relation montre que les interférences peuvent être très faibles ou très fortes selon la cible. Le mercure est par exemple un interférent fort dans ce type de membrane car le sulfure ou le sélénure de Hg sont extrêmement peu solubles. Les membranes utilisées sont essentiellement à base de sels d'argent insolubles (halogénure, sulfure, sélénure) dopés avec le sel du cation cible correspondant. Depuis quelques années, de nouveaux verres ont été proposés en substitution de ces sels. La mise en forme, comme nous l'avons signalé, se prête alors mieux à la miniaturisation.

Bien que les matériaux soient très différents, les capteurs **à base de polymères dopés** peuvent également être rangés dans cette classification. Mais dans ce cas, l'interférence est à relier au rapport des constantes de complexation avec le ionophore de l'ion cible et de l'ion interférent. A ce niveau, on peut citer les caractéristiques des éthers couronne pour lesquels la taille de la cavité joue un rôle essentiel dans la sélectivité, ainsi que la nature des atomes dans la structure de l'éther couronne (O, avec substitution par N ou S). La littérature est très riche en ce domaine.

Dans tous ces capteurs ioniques, qu'ils soient de première ou de deuxième espèce, la limite de détection est souvent fixée par la solubilité de la membrane, ou par les interférences, par exemple celle du proton ou des ions OH⁻ de l'eau. Ainsi, pour les électrodes utilisant une membrane de verre conductrice par des ions alcalins, la réponse sera du type :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln (a_{A^+} + K_{A,H} a_{H^+})$$

Dans le cas des ISE à Na⁺, *K_{Na,H}* peut atteindre 10². On voit que la limite de détection sera alors de l'ordre de 10⁻⁵ mol.L⁻¹ à pH = 7, mais elle passe à 10⁻³ mol.L⁻¹ s'il passe à 5. On remarquera à ce propos que pour les verres des électrodes à pH, qui sont conducteurs par ions alcalins, le coefficient *K_{A,H}* est extrêmement élevé : de l'ordre de 10¹³. Si l'on se réfère aux protons comme ions cible, le coefficient correspondant devient l'inverse et donc égal à 10⁻¹³, ce qui est extrêmement faible. Cette interférence fixe d'ailleurs la limitation d'utilisation aux fortes valeurs de pH, par exemple en milieu NaOH ou KOH. Il convient de signaler que dans ce cas, le phénomène d'interférence n'est pas dû à la pénétration des protons dans la membrane, comme le suggérerait le modèle de Eisinger, mais à des réactions de surface, à cause du rôle amphotère des groupements silanols à la surface de la silice.

Description des capteurs potentiométriques à gaz (figure 12)

Les capteurs les plus répandus sont les **capteurs de première espèce**, telle la jauge à oxygène à base de zircone. Ce capteur, découvert dans les années 60 et utilisé ensuite dans les industries métallurgiques (dosage de l'oxygène dans les aciers fondus), est aujourd'hui intégré dans de nombreux véhicules pour l'optimisation de la combustion, par analyse des gaz d'échappement (réglage de la

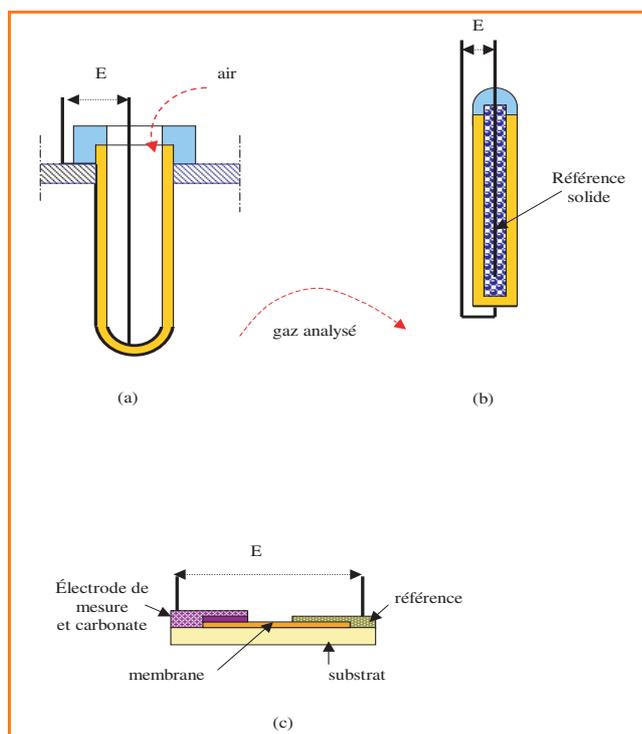


Figure 12 - Schémas de principe de capteurs à gaz : a) jauge à oxygène à référence air ; b) jauge à oxygène à référence solide ; c) capteur à CO₂ de type « ouvert ».

stœchiométrie). La chaîne électrochimique est relativement simple :

Pt, O₂(P₁)/O²⁻ (zircone)/O₂(P₂), Pt.

A chaque interface (électrode) s'établit l'équilibre :



et la tension délivrée entre les deux électrodes est égale à :

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

Si l'une des pressions d'oxygène est connue (exp. celle de l'air), alors la tension permet de déterminer l'autre (figure 12a). Certains capteurs utilisent un système de référence solide (ex. Pd-PdO, figure 12b), ce qui évite d'avoir des atmosphères gazeuses séparées et facilite la technologie au niveau de l'étanchéité. La tension délivrée par le capteur est alors du type :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln(P_m)$$

où E° dépend des propriétés thermodynamiques du système Pd-PdO (ΔG° de formation de l'oxyde). Bien entendu, le système Pd-PdO doit être isolé du gaz pour éviter le déplacement de l'équilibre (ex. oxydation du métal), ce qui détruirait le système de référence.

Sur un schéma similaire, on peut citer des capteurs à halogène (chlore, brome) qui utilisent des membranes conductrices par l'halogénure correspondant. D'autres capteurs ont également été étudiés pour l'analyse de l'hydrogène par utilisation d'un conducteur protonique.

La limite de détection de ce type de capteurs est de l'ordre de 10⁻⁶ voire 10⁻⁷ bar au mieux. Elle est surtout due aux équilibres parasites entre le gaz analysé et les pièces constituant le capteur ou l'enceinte gazeuse de mesure, mais il n'y a pas d'obstacle théorique pour atteindre des

valeurs nettement plus faibles (10⁻¹⁵ bar), sauf à haute température comme on le verra plus loin.

Pour ce type de capteurs à gaz, il n'y a pas eu de véritables études des phénomènes d'interférence, sans doute parce que le problème ne s'est jamais réellement posé. Néanmoins, selon une modélisation basée sur un modèle similaire à celui de Einsenman, le coefficient est encore fonction d'une constante d'échange entre les espèces et du rapport des coefficients de diffusion. On peut utiliser ce modèle pour interpréter le fonctionnement de capteurs à oxygène utilisant des membranes conductrices par ions fluorures ou chlorures (PbSnF₄, LaF₃, SrCl₂-KCl etc.).

Les capteurs appelés de **deuxième espèce** sont légèrement plus compliqués au niveau du fonctionnement. L'espèce gazeuse analysée ne donne pas lieu directement à un échange avec la membrane conductrice, celui-ci se fait par l'intermédiaire d'une phase additive. On peut donner l'exemple des capteurs à CO₂ pour lesquels de nombreuses recherches sont faites actuellement, étant donné le très large champ d'applications (figure 12c). On utilise pour cela une membrane conductrice par ion argent ou alcalin (alumine β, ou Nasion au sodium ou au lithium etc.). Dans ce cas, la phase additionnelle est un carbonate. La chaîne électrochimique est alors la suivante :

Me, O₂, CO₂, Na₂CO₃/Na⁺ (membrane)/référence.

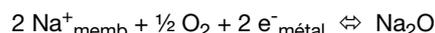
A cause des problèmes de stabilité sous atmosphère humide, le carbonate de sodium est généralement utilisé avec BaCO₃. Avec une membrane conductrice par le lithium, le carbonate de lithium est en revanche plus stable et peut être utilisé pur. La loi de réponse est :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [P_{\text{CO}_2} \times (P_{\text{O}_2})^{1/2}]$$

Pour le système de référence, la meilleure solution consiste à utiliser une référence sensible à l'oxygène, auquel cas le capteur est insensible aux fluctuations de pression d'oxygène. Les capteurs sont alors dits « ouverts » et la réponse devient :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [P_{\text{CO}_2}]$$

Dans la plupart des systèmes publiés, une simple électrode métallique est utilisée, en posant comme hypothèse l'existence de l'équilibre à la référence :



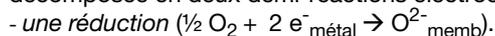
Pour que la tension soit stable, il faut que l'activité de Na₂O soit constante, par exemple si la phase est pure. A ce niveau, se pose alors un problème purement théorique : cette phase n'est pas observée physiquement, on suppose alors qu'elle est dissoute dans la membrane (ex. le Nasion). Des systèmes plus élaborés ont été proposés par J. Maier (1994), permettant de conduire les calculs thermodynamiques sur des bases plus concrètes, avec l'utilisation de titanates de sodium, par exemple pour établir l'équilibre à l'interface :



Il est difficile aujourd'hui de trancher sur le choix de la référence car il n'y a pas eu d'études comparatives de longue durée sur la stabilité des réponses. Ce type de capteur ouvre néanmoins de larges horizons car on peut proposer un certain nombre de systèmes similaires (ex. pour les oxydes d'azote et de soufre). Des études systématiques des interférences restent néanmoins à accomplir.

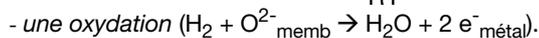
Enfin, dans cette catégorie, on peut évoquer les **capteurs à tension mixte**. Ils sont d'une conception relativement

récente. Dans ce cas, un matériau conducteur par une espèce est également utilisé pour doser une autre espèce. On peut prendre l'exemple d'un capteur à hydrogène utilisant une membrane de zircon. L'électrode de mesure est alors le siège d'une réaction chimique qui peut être décomposée en deux demi-réactions électrochimiques :



Si cette demi-réaction a une cinétique de transfert d'électron assez lente, la tension de l'électrode obéit à une loi du type :

$$i_{\text{ox}} = i^0 \exp \frac{\alpha n F (E - E_{\text{th}})}{RT}$$



Cette demi-réaction peut être ralentie, par exemple par la diffusion de H_2 à travers le métal de l'électrode, le courant atteint alors une limite qui est proportionnelle à la pression de H_2 :

$$i_{\text{red}} = A \cdot P_{H_2}$$

Les deux courants sont de signes opposés et le courant total reste nul. En égalisant les deux relations, on voit que la réponse est encore de type logarithmique, mais la pente ne correspond plus à celle que prévoit la loi de Nernst ; elle dépend des coefficients α et n qui sont des paramètres de la cinétique de transfert :

$$E = E^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln P_{H_2}$$

Un certain nombre de capteurs basés sur un mécanisme similaire sont en cours d'étude pour doser diverses espèces gazeuses. C'est une voie assez prometteuse, mais le fonctionnement repose sur des cinétiques de réactions d'électrodes qui peuvent fluctuer avec le temps (modifications chimiques ou physiques dues au vieillissement).

Description des capteurs ampérométriques

Les capteurs ampérométriques ont un fonctionnement qui rappelle le précédent, mais avec l'intervention d'une seule espèce électro-active. Dans ce cas, on utilise un générateur extérieur à tension imposée et on mesure le courant. Celui-ci sera proportionnel au flux d'espèce électro-active qui se présente à l'électrode (bilan de Faraday). La cinétique d'apport de cette espèce à l'interface avec la membrane est artificiellement ralentie, par exemple par l'ajout d'un matériau poreux (céramiques ou verres frittés poreux) sur l'électrode ou par un boîtier perforé (figure 13a et 13b). Le régime est alors celui d'une diffusion limitée par le facteur géométrique du trou ou de la porosité. Dans ce cas, le courant limite est proportionnel au gradient de pression. Lorsque la tension est choisie convenablement, la pression de l'espèce est nulle à l'interface, le courant devient alors proportionnel à la pression à l'extérieur du capteur.

Ce type de capteur est commercialisé pour des capteurs à oxygène, avec utilisation de la zircon. Ce matériau est intéressant car la chute ohmique reste faible. Bien entendu, il fonctionne aussi à haute température. La miniaturisation est envisageable, par exemple par sérigraphie.

Un capteur à chlore a également été proposé sur ce mode, par utilisation d'alumine β à l'argent. La diffusion du chlore est ralentie par une barrière de diffusion rajoutée et la réaction à l'électrode de mesure conduit à la formation de $AgCl$. Cette formation modifie cependant la surface de réaction. Un

ré-étalonnage ou/et une inversion de courant pour consommer ce produit devient nécessaire. On voit sur cet exemple qu'utiliser des systèmes de « première espèce » pour ce type de capteur n'est pas une nécessité absolue.

On peut, par ailleurs, signaler des capteurs de type dit « **pile à combustible** ». La plupart d'entre eux utilisent des électrolytes liquides. Le principe est relativement similaire au précédent (limitation de l'arrivée d'espèce électro-active par une barrière de diffusion) mais, dans ce cas, la contre électrode utilise un autre couple, à potentiel redox négatif par rapport au couple de l'espèce analysée. Pour simplifier le principe, on peut dire que le capteur forme une pile que l'on fait débiter sur elle-même, par exemple en court-circuit. Il y a alors consommation de l'espèce électro-active sans cesse renouvelée (d'où la terminologie pile à combustible). Le couple redox de la contre électrode est également consommé ; pour cela, on utilise une contre électrode de masse suffisante pour augmenter la durée de vie du capteur et qui est capable de délivrer une tension redox très stable, même sous passage du courant (exp. $Pb/PbSO_4$). On peut citer des capteurs à oxygène fonctionnant à température ambiante, avec une solution acide ou basique. D'autres capteurs (à H_2S , H_2 , CO , Cl_2 , NH_3 etc.) ont également été développés.

Quelques nouveaux capteurs ont été proposés dans cet esprit, mais sans que la contre électrode soit un système bien tamponné en quantité de matière. Le principe repose sur une dissymétrie (électrodes de natures différentes) avec une mesure du courant de court circuit. Dans ce cas là, les lois sont généralement empiriques et des étalonnages sont nécessaires. Divers conducteurs ioniques, comme les conducteurs protoniques, ont été testés dans cette optique.

Description des capteurs de type coulométrique

Les capteurs de ce type ont un fonctionnement un peu plus complexe. On utilise une petite enceinte, par exemple

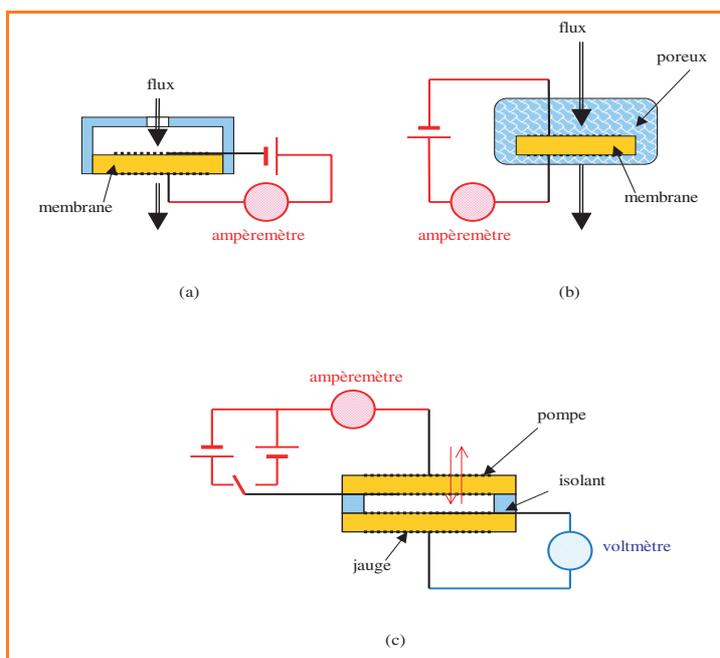


Figure 13 - Schémas de principe de capteurs à oxygène : a) ampérométrique avec perforation de l'enveloppe et b) avec poreux ; c) coulométrique avec deux pastilles de zircon (pompe et jauge).

parfaitement étanche (figure 13c). Par passage d'un courant à travers le conducteur ionique (ex. la zircone pour un capteur à oxygène), on procède à un appauvrissement dans un premier temps, jusqu'à obtenir un niveau de pression partielle négligeable. Puis, par inversion du sens de courant, on procède au remplissage jusqu'à atteindre un niveau de pression partielle égale à celui de l'extérieur ($E = 0$). La quantité de courant permet de déterminer la quantité de gaz électro-actif introduit par pompage, donc la pression partielle à l'extérieur. Si l'on travaille à courant constant, il suffit de mesurer le temps, selon la relation établie par exemple pour l'oxygène :

$$P_{O_2} = \frac{RTIt}{4FV^o}$$

où V^o est le volume de l'enceinte close. Il est soit connu, soit déterminé par un étalonnage. Là encore, la réponse est linéaire, donc plus précise pour suivre des variations de pression autour d'une valeur nominale. Le capteur au fonctionnement le plus rigoureux est celui représenté sur la figure 13c où l'on dispose d'une partie destinée au « pompage », l'autre à la mesure comparative (partie « jauge »). Une valeur élevée de la conductivité de l'électrolyte n'est pas un critère essentiel dans ce cas ; en revanche, l'étanchéité doit être de bonne qualité car tout flux dû à une fuite perturbe la valeur mesurée. On peut signaler que dans certaines configurations, il n'y a pas de système d'inversion de courant (système plus simple à gérer), la configuration est similaire à celle d'un capteur ampérométrique (figure 13a). Le courant ne sert qu'à vider l'enceinte et le remplissage se fait par un petit orifice. Celui-ci doit être suffisamment petit pour ne pas perturber la mesure du temps, et suffisamment gros pour que le remplissage se fasse sur une durée raisonnable.

Ces dispositifs coulométriques ne permettent malheureusement pas de faire des mesures en continu, ils sont donc assez mal adaptés pour être intégrés dans des boucles de régulation.

Paramètres influant la conductivité

Comme on l'a signalé, le taux de dopage des matériaux joue un rôle prépondérant sur la conductivité. Quel que soit le mécanisme de conduction (par saut ou par relaxation de la structure dans les matériaux amorphes), plus la température est élevée et plus la conductivité l'est aussi. Les conducteurs cationiques sont généralement meilleurs conducteurs que les anioniques, surtout à température proche de l'ambiante. Ainsi, pour les oxydes, il est généralement nécessaire de faire travailler les capteurs à des températures supérieures à 500 °C.

La présence d'une légère conduction électronique au sein de la membrane est un phénomène souvent passé sous silence dans la description des capteurs potentiométriques. Pour les capteurs ioniques (ISE), cette conduction n'a pas une très grande influence, elle est généralement rencontrée dans les membranes à base de sels d'argent. Il peut y avoir une influence si la solution analysée comporte un couple redox. Le capteur peut alors être le siège d'une tension mixte fixée par deux réactions simultanées d'échange à l'interface : un échange ionique direct et un échange électronique avec un couple redox fixant le potentiel de la membrane. Le couple le plus rapide impose alors la réponse.

L'influence de la nature du gaz environnant la membrane joue un rôle prépondérant de ce point de vue. La part de conduction électronique est fixée par la pression partielle de

l'espèce électro-active (figure 14). Aux basses pressions partielles, la membrane tend à être réduite et il en résulte un excès d'électrons libres dans le solide. Une conduction électronique de type n peut alors apparaître. Aux fortes pressions partielles, le matériau tend à être oxydé et il en résulte un excès de trous d'électrons qui confère à la membrane une part de conduction électronique de type p. Le domaine pour lequel la conduction ionique est prépondérante est appelé domaine électrolytique. Il est d'autant plus large (dans le domaine $\log P_{X_2}$) que le taux de dopage est élevé. On voit bien, d'après le diagramme de la figure 14, que le domaine d'utilisation doit rester dans la partie centrale.

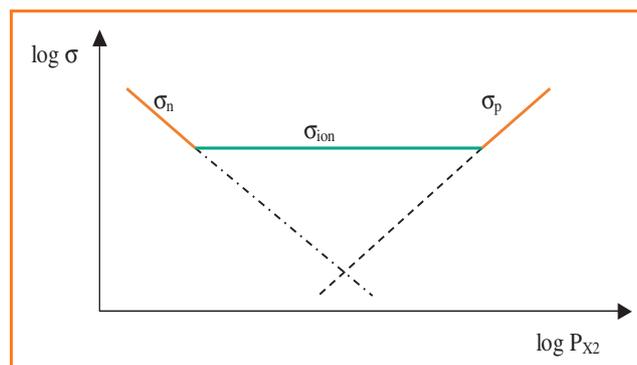


Figure 14 - Variation des conductivités en fonction de la pression partielle dans le cas d'une membrane conductrice par ion X^{2+} .

Selon la théorie de Wagner, la tension mesurée E_m , en présence d'une part de conduction électronique (type n ou p), est reliée à la tension théorique E_{th} (loi de Nernst) par la relation :

$$E_m = \bar{t}_{ion} E_{th} = (1 - \bar{t}_e) E_{th}$$

où \bar{t}_{ion} et \bar{t}_e sont les nombres de transport ionique et électronique moyens dans l'intervalle de pression entre les deux faces de la membrane.

Cette relation montre le risque d'erreur qu'il y a lors d'une mesure potentiométrique. Généralement, d'autres effets néfastes apparaissent avant qu'un écart notable de ce type soit observable. En effet, lorsque la membrane est située entre des atmosphères qui induisent ce type de conductivité, on a apparition du phénomène de « semi-perméabilité électrochimique ». Cette particularité a surtout été décrite dans le cas des capteurs à oxygène à base de zircone. Du fait de l'existence simultanée d'une conduction ionique et d'une conduction électronique, la membrane est traversée par deux intensités de courant de signes opposés et de même amplitude. La somme des deux courants reste nulle en régime potentiométrique, mais il en résulte un flux de matière qui passe d'un côté à l'autre de la membrane par les réactions électrochimiques aux deux interfaces (oxydation de l'ion oxyde d'un côté, réduction de l'oxygène de l'autre). Ce flux est donné par l'une des relations suivantes, selon que la conduction électronique est de type n ou p :

$$J_{O_2} = \frac{RT}{4F^2L} \sigma_n^o (P_a^{-1/4} - P_b^{-1/4})$$

$$\text{ou } J_{O_2} = \frac{RT}{4F^2L} \sigma_p^o (P_a^{1/4} - P_b^{1/4})$$

où L est l'épaisseur de la membrane et J_{O_2} le flux d'oxygène résultant. Ce phénomène a pour première conséquence un

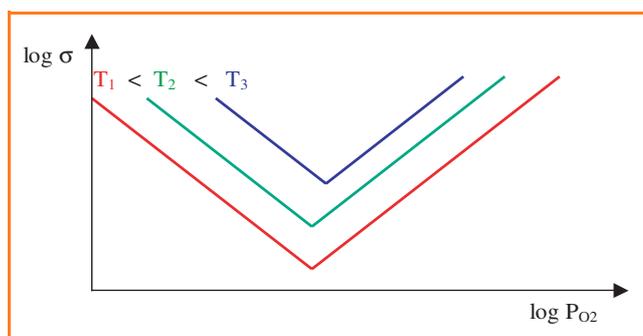


Figure 15 - Schéma d'évolution de la conductivité de TiO_x en fonction de la pression d'oxygène et de la température.

enrichissement de l'atmosphère la plus pauvre, ce qui constitue une première source d'erreur. Par ailleurs, ce flux perturbe l'équilibre aux interfaces et celles-ci peuvent devenir le siège de polarisations aux électrodes de mesure, d'où une deuxième source d'erreur. Les erreurs observées sont relativement fortes pour des températures de travail élevées et pour un fort écart de pression partielle entre les deux faces de la membrane. C'est ce qui limite les performances de ces capteurs à haute température.

Pour les capteurs à gaz de type ampérométrique et coulométrique, ce phénomène peut occasionner une légère baisse du rendement faradique. Cependant, il ne prête généralement pas à grande conséquence.

Description des capteurs de type conductimétrique

Dans ce cas, on met à profit les propriétés d'évolution de la conductivité décrites ci-dessus. Pour cela, on utilise des matériaux à base d'oxyde de titane car la gamme de variation de stœchiométrie est large (de TiO_2 à Ti_2O_3 de façon continue). On n'exploite que les variations de la conductivité électronique qui devient prépondérante dans ce cas. En effet, le domaine électrolytique (figure 15) est quasi inexistant. Dans le domaine des basses pressions d'oxygène, la conduction électronique est de type n et dans celui des fortes pressions, elle devient de type p. Plusieurs lois de variation de la concentration en électrons ou en trous d'électrons existent selon la température. Pour les températures les plus basses (600 à 800 °C), elles sont de type :

$$\sigma_n = P_{\text{O}_2}^{-1/4} \times K_n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$$\text{et } \sigma_p = P_{\text{O}_2}^{1/4} \times K_p \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

A priori, la conduction ionique ne semblerait jouer aucun rôle sur la réponse du capteur. En fait, elle intervient sur le temps de mise en équilibre du matériau avec le gaz environnant, car

c'est le phénomène de semi-perméabilité qui permet de rendre homogène la stœchiométrie du matériau. La conduction ionique ne joue donc que dans le phénomène limitant du temps de réponse.

L'inconvénient de ce type de capteur est que la réponse n'est pas bi-univoque : pour une température donnée, il existe deux valeurs de pression d'oxygène (figure 15). Si on connaît le domaine de variation possible, ce n'est pas un problème majeur, sinon il faut disposer de deux capteurs fonctionnant à deux températures différentes afin de lever l'incertitude.

Références bibliographiques

Pour les oxydes métalliques

- Morisson S.R., Semi-conductor gas sensors, *Sensors and Actuators*, **1982**, 2, p. 329.
- Heiland G., Homogeneous semi-conducting gas sensors, *Sensors and Actuators*, **1982**, 2, p. 343.
- Williams D.E., *Solid state gas sensors*, B.E. Jones éd., Adam Hilger-Bristol, **1987**.
- Gopel W., Jones T.A., Kleitz M., Lundström I., Seiyama T., *Sensors: a comprehensive survey. Part Chemical and biochemical sensors*, vol. 2-3, V.C.H. Weinheim, **1991**.
- Seiyama T., *Chemical sensor technology*, vol. 1-2, **1988-1989** ; Yamazoe N., vol. 3, **1991** ; Yamauchi S., vol. 4, **1992**, Kodanska éd., Elsevier, Tokyo.
- Yamazoe N., New approaches for improving semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators*, **1991**, B5, p. 7.
- Kohl D., Surface processes in the detection of reducing gases with SnO_2 -based devices, *Sensors and Actuators*, **1989**, vol. 18(1), p. 71.
- Barsan N., Scheiwer M., Gopel W., Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO_2 gas sensors: a status report, *J. Anal. Chem.*, Fresenius, **1999**, 365, p. 287.
- Pijolat C., Pupier C., Sauvan M., Tournier G., Lalauze R., Gas detection for automotive pollution control, *Sensors and Actuators*, **1999**, B59, p. 195.

Pour les semi-conducteurs moléculaires

- Simon J., André J.J., *Molecular Semiconductors*, Springer Verlag, Berlin, **1985**.
- Simon J., Bassoul P., *Design of Molecular Materials: Supramolecular Engineering*, J. Wiley & Sons, New York, **2000**.
- Silinsh E.A., Capek V., *Organic Molecular Crystals – Interaction, Localization and Transport Phenomena*, A.I.P. Press, New York, **1994**.
- Bouvet M., Silinsh E.A., Simon J., Determination of Energy Gap Values in Molecular Crystals. II – Intrinsic Dark Conductivity and Electrochemical Methods, *Mol. Mat.*, **1995**, 5, p. 255.
- Pauly A., Germain J.-P., Blanc J.-P., Molecular materials: gas sensors properties, complementarity with metallic oxides, *Electron Technology*, **2000**, 33, p. 179.
- Jaffrezic N., Souteyand E., Martelet C., Cosnier S., Labbé P., Pijolat C., *Les capteurs chimiques*, CMC2 éd., **1997**.
- Göpel W., Hesse J., Zemel J.N., *Sensors: A Comprehensive Survey*, vol. 2, VCH, Weinheim, **1991**.

Pour les matériaux ioniques

- Moseley P.T., Norris J.O.W., Williams D.E., *Techniques and mechanisms in gas sensing*, Adam Higler, Bristol, **1991**.
- Edmons T.E., *Chemicals sensors*, Chapman and Hall, New York, **1988**.
- Morf W.E., *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*, Elsevier, Amsterdam, **1981**.
- Moseley P.T., Tofields B.C., *Solid state sensors*, Adam Higler, Bristol, **1987**.
- Gopel W., Hesse J., Zemel J.N., *Sensors, a comprehensive survey*, vol. 2 and 3, *Chemical and biochemical sensors part I and II*, VCH, Weinheim, **1991-1992**.
- Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M., *The Handbook of solid state electrochemistry*, CRC, Boca Raton, **1997**.



N. Jaffrezic-Renault



C. Pijolat



A. Pauly



J. Brunet



C. Varenne



M. Bouvet

Nicole Jaffrezic-Renault est directeur de recherche au CNRS et directeur-adjoint du Laboratoire ingénierie et fonctionnalisation des surfaces¹ (IfoS, UMR CNRS 5621) à l'École Centrale de Lyon. Elle est présidente du Club microcapteurs chimiques. Ses activités de recherche concernent le développement de membranes spécifiques pour capteurs chimiques et biocapteurs.

Christophe Pijolat est professeur à l'École des Mines de Saint-Étienne, spécialité Génie des procédés et microsystèmes, et dirige le département MICC (microsystèmes, instrumentation et capteurs chimiques) du Centre SPIN (Sciences des processus industriels et naturels)². Son activité de recherche porte sur les propriétés électriques des solides et le développement de capteurs gaz de type semi-conducteurs et potentiométriques.



P. Fabry

Alain Pauly est maître de conférences à l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand et effectue ses recherches au Laboratoire LASMEA³. Il est spécialisé dans l'étude et la mise en œuvre de semi-conducteurs moléculaires pour l'application capteur de gaz et travaille actuellement plus particulièrement à la détection d'espèces telles que l'ozone et le dioxyde d'azote en vue de mesurer leurs faibles concentrations dans l'atmosphère.

Jérôme Brunet est doctorant au Laboratoire LASMEA³. Au sein de l'équipe Capteur de gaz, il développe des recherches sur les potentialités d'utilisation de semi-conducteurs organiques (phtalocyanines) et minéraux (InP) dans le but de réaliser un capteur de gaz principalement destiné à mesurer la pollution atmosphérique en milieu urbain.

Christelle Varenne est maître de conférences à l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand et effectue ses recherches au Laboratoire LASMEA³. Elle a travaillé dans le domaine de la caractérisation et de la modélisation électrique de structures à base de semi-conducteurs III-V et se consacre actuellement à l'étude et à la mise en œuvre de dispositifs capteurs de gaz basés sur des structures micro-électroniques résistives et de type diode Schottky.

Marcel Bouvet est maître de conférences à l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles (ESPCI) et effectue ses recherches au Laboratoire CIM2⁴. Spécialiste de la synthèse des phtalocyanines et des propriétés électriques de matériaux moléculaires, son activité de recherche actuelle concerne l'élaboration de capteurs chimiques à base de phtalocyanines et de calixarènes.

Pierre Fabry est professeur de l'université Joseph Fourier de Grenoble au Laboratoire LEPMI⁵ (ENSEEG-INPG). Il est spécialisé dans le domaine de l'électrochimie des solides et, depuis environ 1980, dans le domaine des capteurs électrochimiques (développement des travaux sur des capteurs à ions ou à gaz utilisant des conducteurs ioniques cristallisés, à température ambiante et à haute température).

¹ Laboratoire IFoS, École Centrale de Lyon, BP 163, 69131 Ecully Cedex.
Tél. : 04 72 18 62 43. Fax : 04 78 33 11 40.
E-mail : Nicole.Jaffrezic@ec-lyon.fr

² Centre SPIN, École Nationale Supérieure des Mines, 158 Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cedex.
Tél. : 04 77 42 01 44. Fax : 04 77 42 00 00.
E-mail : cpjolat@emse.fr

³ Laboratoire LASMEA, Université Blaise Pascal, 63177 Aubière Cedex.
Tél. : 04 73 40 72 60. Fax : 04 73 40 72 62.
E-mail : pauly@lasmea.univ-bpclermont.fr

⁴ Laboratoire CIM2, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, Case Courrier 42, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 30 83. Fax : 01 44 27 38 41.
E-mail : bouvet@ccr.jussieu.fr

⁵ Laboratoire LEPMI, ENSEEG, BP 75, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex.
Tél. : 04 76 82 65 66. Fax : 04 76 82 67 77.
E-mail : pierre.fabry@lepmi.inpg.fr

Matériaux pour l'électronique : présentation

Les équipements de l'électronique deviennent de plus en plus puissants, de plus en plus sophistiqués, de même que les composants actifs ou passifs qui entrent dans leur fabrication. Dans ces composants, les matériaux pour l'électronique occupent une place de choix.

Le microprocesseur, par exemple, réalise le traitement du signal avec l'exploitation de l'effet transistor dans les semi-conducteurs tels que le silicium. D'autres **semi-conducteurs** (III-V, comme l'arséniure de gallium, Si-Ge ou SiC) se développent également et sont utilisés dans d'autres domaines tels que l'optoélectronique ou les hyperfréquences car les mobilités des porteurs sont plus grandes, les vitesses de transfert et les fréquences de fonctionnement sont donc plus élevées. Le premier article de ce chapitre illustre les **propriétés du carbure de silicium**, nouveau semi-conducteur utilisé pour l'électronique de puissance (*Thierry Billon, CEA-LETI, Grenoble*).

Les **matériaux céramiques** pour l'électronique participent à la réalisation de composants aussi variés que les capteurs, les condensateurs ou les boîtiers de protection.

Les **ferro/piézoélectriques**, céramiques à base d'oxydes métalliques, présentent des effets mécaniques réversibles sous l'action d'un champ électrique. Ces matériaux sont utilisables dans des capteurs (de pression, d'accélération...) pour l'aéronautique ou l'automobile, ou dans des actuateurs (*Philippe Gaucher, Thales, Orsay*).

Les ferroélectriques sont également utilisés dans les **condensateurs céramiques** en raison de leur grande constante diélectrique (*Jean-Claude Nièpce, Université de Dijon*).

Ces matériaux céramiques peuvent également être obtenus à partir de précurseurs **sol-gels**. Le principe de base des

procédés sol-gel est simple. Il consiste à former un réseau d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. La chimie de formulation en solution permet aussi l'accès à une nouvelle classe de matériaux, nommés hybrides. Ces précurseurs permettent de réaliser des couches minces d'oxydes (*Pierre Roy, Protavic, Levallois*).

L'utilisation des **matériaux magnétiques**, également des céramiques, reste aujourd'hui incontournable pour la production et l'utilisation de l'énergie électrique. Ils sont également très utilisés sous forme de couches ou de multicouches minces pour la lecture, l'écriture ou le stockage d'informations (micro-informatique, enregistrement audio/vidéo...) (*Richard Lebourgeois, Frédéric Nguyen Van Dau, Thales, Orsay*).

Les liaisons (ou connections) entre les VLSI (very large scale integrated device) est faite par des circuits imprimés souples ou rigides qui sont également classés dans les composants passifs. Les **polymères thermostables** sont particulièrement intéressants dans ce domaine et en particulier les polyimides en raison de leurs propriétés diélectriques mais aussi de leur stabilité thermomécanique qui leur permet de résister au flux de soudure. Ces polymères ont reçu également des applications importantes dans les cellules de visualisation à cristaux liquides ou encore dans les dispositifs électroluminescents organiques (*Jean-Claude Dubois, Consultant, Paris*).

Jean-Claude Dubois, coordinateur

Le coordinateur tient à remercier les auteurs qui lui ont fait l'amitié de participer à ce chapitre des « matériaux pour l'électronique ».

Rappels sur l'historique et les propriétés particulières des polymères

Marc Carrega

Historique

L'histoire des polymères commence autour de 1830, mais celle des « matières plastiques » industrielles attendra 1900. Les chimistes qui ont préparé le chlorure de vinyle (1838), l'isoprène (1879) ou le méthacrylate de méthyle (1880), se sont rendu compte que la lumière (et des traces d'oxygène) solidifiaient ces substances, sans évidemment en comprendre le mécanisme puisqu'il faudra attendre Staudinger vers 1920 pour décrire les macromolécules.

Les matières premières accessibles au XIX^e siècle sont naturelles : la cellulose, le latex d'hévéa, la caséine du lait. La vulcanisation du caoutchouc d'hévéa est réalisée par Goodyear en 1839. La nitration de la cellulose (1833) permet sa mise en solution et, plus tard, l'addition de camphre, la plastification en celluloid ; les premiers films de nitrocellulose sont utilisés en photographie. Le traitement par l'anhydride acétique (1865) permet à Chardonnet de filer en 1884 la première soie artificielle. La Galalit (formol et caséine) apparaît en Angleterre en 1897. Il faut attendre 1909 pour que Baekeland prépare les premières matières polymères de synthèse à partir de phénol et de formol. L'industrialisation de la Galalit et des phénoliques date de 1914. La première guerre mondiale aide au développement de ces matières plastiques dont on ne connaît pas la vraie structure ; elles utilisent comme matières premières des végétaux, des résines naturelles ou des distillats de houille.

Les soixante années qui suivent la guerre constituent la phase de croissance des polymères. Les matières premières vont être le pétrole, découvert abondant aux États-Unis, et le charbon en Allemagne. Durant la seconde guerre mondiale, la situation économique et politique va dominer les développements des plastiques les plus anciens : PVC et polystyrène avant 1939, polyacétate de vinyle, polyméthacrylate de méthyle et les grands élastomères de synthèse – Buna en Allemagne, GRS aux États-Unis – qui utilisent le butadiène, le styrène, puis l'acrylonitrile. Le polychloroprène est inventé à la même époque ainsi que les polyamides 6 et 66, le polytétrafluoréthylène (Teflon[®]). La synthèse directe du chlorure de silicium ouvre la voie des silicones industrielles. C'est dès le début de la guerre que le polyéthylène de basse densité (procédé haute pression de ICI) va jouer un rôle déterminant dans la réalisation du RADAR.

Les années 50 sont celles de la reconstruction en Europe et au Japon, du développement universel de la pétrochimie et des plastiques classiques (PVC, PEBD, PEHD, PP, ABS, PA, PC, PBT, PET, PPO, etc.).

Les années 60 sont dominées par la guerre froide et la course à l'espace qui voient l'arrivée d'une multitude de polymères de haute performance : polysulfones, polyéthercétone, polymères cristaux liquides thermotropes

et lyotropes (Kevlar[®]), et une multitude de polymères à la frontière des thermoplastiques et des thermodurcissables comme les polyimides (Kapton[®]). Cette période est riche en monomères nouveaux dont le prix au départ semble peu importer car on escompte des tonnages importants... qui ne viendront jamais.

La crise pétrolière de 1973 marque un tournant. L'idée vient que le pétrole pourrait manquer, ce qui est exact pour la fourniture d'énergie, mais absurde pour la pétrochimie qui n'utilise guère que 6 % de la production. Le mouvement des idées de 1968 joue cependant un rôle non négligeable. L'idée d'économiser les dérivés du pétrole, de réutiliser les plastiques et de chercher des matières premières naturelles renouvelables fait son chemin. De façon concomitante, le désir de baisser les coûts alors que le prix du pétrole a augmenté fait rechercher les économies d'échelles. La marque des années 70 et 80 est l'abandon des monomères exotiques et la création d'alliages à partir de polymères de fort tonnage. L'industrie automobile, grosse consommatrice de plastique, s'organise pour recycler ses propres pièces, ce qui conduit à restreindre le nombre de qualités. Cette démarche est facilitée par les concentrations industrielles dans le secteur.

Quelques découvertes dans le domaine de la catalyse permettent la diversification des structures moléculaires, pour les polyéthylènes en particulier, avec pour conséquence une adaptation très fine des produits à leur mise en œuvre, une baisse des prix, une plus grande facilité du recyclage. On est donc passé en 30 ans de produits chers, de faible tonnage mais indispensables, à des produits bon marché, très élaborés et en forte compétition entre eux.

Les années 80 ont vu la fin de la guerre froide. La mondialisation des années 90 conduit à des concentrations importantes de la production et à une standardisation accrue des qualités. Les grandes sociétés créent des filiales communes pour des plastiques courants (Hoechst et BASF, DuPont et Dow par exemple) ou même se désengagent en vendant leurs activités à des sociétés de capitaux qui exploitent les unités industrielles avec des coûts inférieurs. On ne fabrique plus, au plus près du client, que des compositions additivées, car les pré-polymères (sel nylon) et les polymères de base peuvent voyager à faible coût à travers le monde.

Seuls les polymères produits à l'échelle de 1 000 t/an et plus entrent ici en ligne de compte, et les principaux polymères dans le secteur des matériaux sont à l'échelle des millions de tonnes. Y a-t-il donc encore une recherche et un avenir pour les matériaux polymères en ce début du XXI^e siècle ? Les polymères de la biologie humaine en sont à leur début, mais on aurait tendance à les classer dans le secteur pharmaceutique et médical. L'électronique et l'optoélectronique sont des secteurs de demande, mais les

tonnages sont très faibles, sauf pour quelques revêtements et vernis par exemple où l'on parle de dizaines de milliers de tonnes. Les autres usages se chiffrent encore par dizaines de kilogrammes. Les molécules nouvelles ont des fonctions électriques, biologiques, magnétiques, optiques, portées par un matériau plastique qui se trouve posséder des propriétés de contact ou de mise en forme plus intéressantes que des céramiques ou des métaux. Les valeurs ajoutées au kilogramme ne sont plus celles des matériaux plastiques des années 50, mais celles de la pharmacie ou de l'électronique ; c'est pour cette raison que les industriels classiques des polymères ne sont plus impliqués dans les nouveaux développements.

Propriétés particulières

La véritable structure moléculaire des polymères a été connue à partir des travaux de Staudinger et de ses successeurs : il s'agit de longs enchaînements d'atomes ou de petits ensembles d'atomes de structure identique ; ces chaînes étant éventuellement ramifiées. La forme la plus simple est celle du collier de billes (les billes sont les ensembles identiques) ; la plus complexe, celle d'un filet à mailles irrégulières dont certaines ne seraient pas fermées. Les atomes de l'enchaînement sont pour une bonne part des atomes de carbone, mais on peut aussi trouver entre deux carbones un hétéroatome (O, N, S...). Cette structure « organique » confère aux polymères des propriétés physico-chimiques qui sont celles des substances organiques « micromoléculaires » habituelles : solubilité, combustibilité, sensibilité aux acides et aux bases. Cependant, tant que ces matériaux sont à l'état solide, la résistance reste meilleure que celle d'un liquide de même composition, à cause du ralentissement des phénomènes de diffusion.

Du point de vue des propriétés mécaniques qui sont les premières auxquelles on pense pour un matériau, c'est l'anisotropie de l'objet macromoléculaire qui les domine. Les forces de cohésion de cet objet sont plus grandes dans le sens des liaisons chimiques fortes de la chaîne que dans le sens transversal où ne se manifestent que des forces de Van der Waals. L'agitation thermique, proportionnelle à la température absolue, permet aux chaînes de se déplacer les unes par rapport aux autres comme le ferait un paquet de longs serpents entremêlés. Au-dessous d'une certaine zone étroite de température (transition vitreuse), la mobilité se restreint et les déplacements importants sont impossibles, même sous des contraintes externes ; la déformabilité rapide de l'objet est faible, il est « solide ». Au-dessus de cette zone de température, il est déformable avec une certaine viscosité, il est liquide. Les très grandes chaînes (poids moléculaires élevés) sont très enchevêtrées, et la viscosité peut être extrêmement élevée, ce qui fait la particularité de la mise en forme de ces matériaux. Les chaînes des produits de synthèse ont des longueurs variées, la distribution des tailles a une influence sur la mise en forme ; un mélange de très longues chaînes et de chaînes courtes est « plastifié » par ces dernières. Une des conséquences de la structure en longues chaînes inégales est que la viscosité décroît d'abord lentement au-dessus de la transition vitreuse, avant de décroître nettement plus vite. Ces phénomènes ne s'observent que si la température reste inférieure à celle qui conduit à

la décomposition de ces matières organiques. La stabilité chimique est une borne supérieure à la mise en forme des polymères (400 °C est le maximum observé).

L'agitation thermique qui anime le « serpent » fait qu'une traction s'exerce entre deux points où la chaîne glisse difficilement, on constatera donc une élasticité de la portion de chaîne entre les points de glissement. Si les temps moyens de déplacement de l'ensemble sont plus longs que ceux des éléments entre les points de glissement, on observera un comportement à la fois visqueux (déplacements macroscopiques) et élastique (petits mouvements). La viscoélasticité, phénomène dynamique, est l'une des caractéristiques spécifiques des polymères.

Pour des polymères à structure de filet quasi-infini, la température de transition vitreuse demeure, l'élasticité également. L'écoulement macroscopique n'est plus possible, on dit avoir affaire à un thermodurcissable. Dans le cas des chaînes individualisées, on avait des thermoplastiques. Quand les mailles du filet sont très grandes, les portions de chaîne entre les points de « réticulation » sont longues avec les propriétés des chaînes thermoplastiques, mais sans écoulement macroscopique important, on a affaire à un « élastomère ».

On peut ajouter que lorsque les chaînes longues présentent une régularité structurale parfaite (géométrie le long de la chaîne), les chaînons voisins, tous identiques, peuvent former, grâce aux forces de Van der Waals, des arrangements macroscopiques réguliers en trois dimensions qui leur confèrent les propriétés thermiques et mécaniques de cristaux. Les domaines cristallins sont en général occupés par des chaînons appartenant à des chaînes différentes, ce qui donne une cohésion particulière à ces matériaux. Les domaines de régularité ne peuvent occuper tout l'espace de l'échantillon, ne serait-ce qu'à cause de la difficulté pour l'ensemble des serpents de se désengager les uns des autres pour un arrangement parfait : on a affaire à des polymères semi-cristallins. Une des conséquences est que les propriétés mécaniques entre la transition vitreuse et la zone de fusion, plus élevée, sont celles de solides résilients. On notera que le fluage à long terme sous contrainte est observé entre les deux zones de températures.

On modifie les propriétés des polymères en leur mélangeant des charges minérales thermiquement stables et pratiquement insensibles à la température. On cherche par exemple à augmenter le module de rigidité et, pour les semi-cristallins, à retarder aussi la chute du module en approchant la zone de fusion.

L'étirage macroscopique rapide d'un polymère fondu entraîne une orientation partielle des chaînes individuelles qui, bien qu'encore enchevêtrées, présentent une anisotropie macroscopique de leurs propriétés. Cette anisotropie peut être figée par le refroidissement au-dessous de la transition vitreuse ou, si elle existe, de la fusion. C'est la base du filage des fibres thermoplastiques. Le réchauffage des fibres au-dessus de la transition vitreuse libère les chaînes aux points d'enchevêtrement et les forces thermiques de rétraction provoquent la rétraction de la fibre, comme on l'observe sur un tissu synthétique repassé trop chaud.

Telles sont quelques-unes des propriétés particulières qui ont leur origine dans la structure caténaire des polymères. Cette structure est l'élément essentiel pour comprendre les comportements des « plastiques » quand ceux-là sont différents de ceux des matériaux « habituels ».



Marc Carrega*

est membre de la SFC et du Groupe Français des Polymères.

* 21, rue de Villeneuve, 92380 Garches.
E-mail : mcarrega@worldnet.fr

Intelligent gels

Hiroki Nagasawa, Jian Ping Gong and Yoshihito Osada

Un gel polymère est un matériau mou et gonflé de solvant, capable de subir de grandes déformations. Lorsqu'un gel est déformé, son potentiel chimique est modifié ; il se comporte alors comme un transducteur d'énergie. En conséquence, un gel polymère présente une grande variété de réponses à des stimuli causés par des changements environnementaux. Dans cet article, les réponses originales à des stimuli électriques, thermiques, chimiques et magnétiques sont décrites. Les propriétés de frottement de surface sont également abordées.

Summary

Intelligent gels

A polymer gel is a soft and wet material capable of undergoing large deformation. A deformed gel in turn changes its chemical potential behaving as an energy transducer. Thus, a polymer gel shows a variety of stimuli-responsive actions responding outside environmental changes. In this article, unique electrical, thermal, chemical, and magnetic responses of polymer gels are described. The specific surface frictional property of gels is also briefly introduced.

Mots-clés

Key-words

Gel stimuable, frottement, déformation, mémoire de forme, gonflement.

Intelligent gel, friction, deformation, stimuli-response, shape memory, swelling.

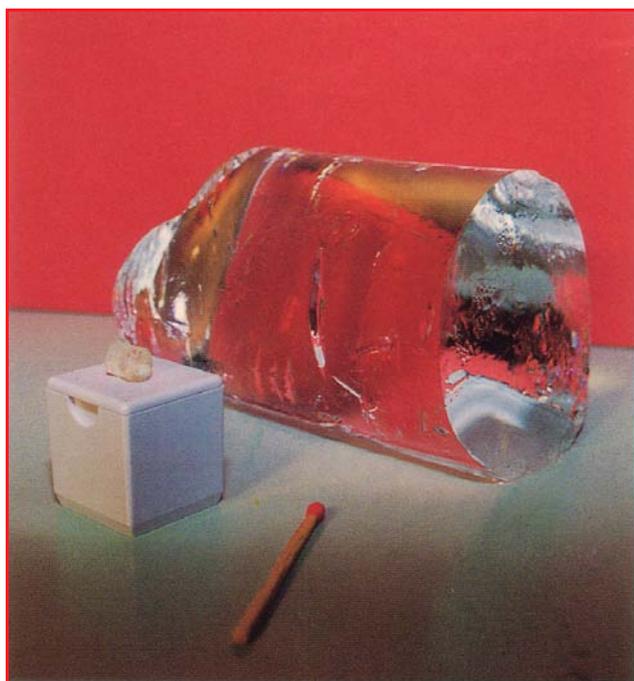


Figure 1 - Photograph of a synthetic polymer gel containing several thousand times of water.

Living organisms are largely made of gels. Except for bones, teeth, nails, and the outer layers of skin, mammalian tissues are highly aqueous gel materials largely composed of protein and polysaccharide networks. This enables the organism to transport ions and molecules more easily and effectively while keeping its solidity. A polymer gel consists of an elastic crosslinked network and a fluid filling the interstitial space of the network. The network of long polymer molecules holds the liquid in place and so gives the gel what solidity it has. Gels are wet and soft and look like a solid material but are capable of undergoing large deformation (*figure 1*). A deformed gel in turn changes its chemical potential behaving

as an energy transducer. Thus, a polymer gel shows a variety of stimuli-responsive actions, responding to external environmental changes. This property is characteristic of gels, in contrast to most industrial materials such as metal, ceramics, and plastics, which are dry and hard.

The ability of polymer gels to undergo substantial swelling and collapsing as a function of their environment is one of the most remarkable properties of these materials. The phenomenon of gel volume transitions, which can be induced by temperature, pH, or ionic strength, has prompted researchers to investigate gels as potential actuators, sensors, controllable membrane for separations, and modulators for delivery of drugs [1-6]. Since the studies on the fundamental process of gel volume transition as well as on its application have been extensively reported and we are not going to give a comprehensive review in this paper. This review is concerned with some examples of gels applied for possible artificial organs. Frictional specificities of gels are also briefly introduced.

Electric mechano responses of gels

Electrical contraction

If the water-swollen crosslinked polyelectrolyte gel is inserted between a pair of planar electrodes and a DC voltage is applied, it undergoes anisotropic contraction and concomitant fluid (water) extrusion [7-10]. *Figure 2* shows the shape change of an anionic gel with time under the electric field.

The electrically induced contraction of the gel is caused by a transport of hydrated ions and water in the network (an electrochemical phenomenon). When an external electric field is applied across the gel, both the macroions (polyelectrolyte gel) and the microions received electrical forces in the opposite direction. However, the macroions are stationary since they are chemically fixed to the polymer network, while the counter ions are mobile capable of migrating along the electric field and dragging water molecules with them.

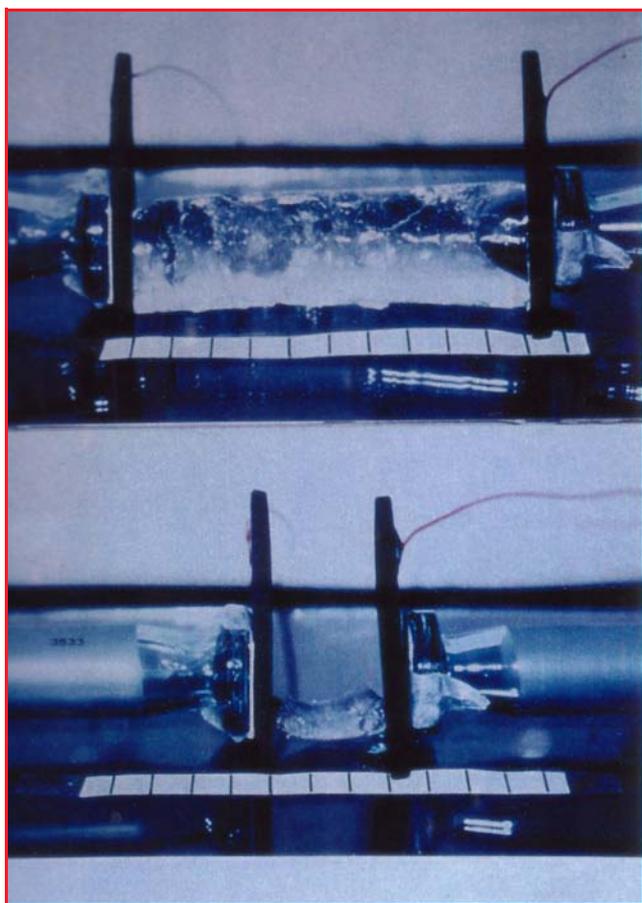


Figure 2 - Photographs of a poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) gel before (upper) and after (lower) imposing an electric field of 15 V for 10 h.

A capillary model has been proposed to describe the contraction process [11]. According to this theoretical analysis, the contraction efficiency is inversely proportional to the charge density of the network and increases with an increase of the degree of swelling. The theoretical analysis also predicts that the speed of gel contraction is dependent only on the amount of charge being transported through the gel, i.e., on the quantity of electricity and is independent of electric field. The electrically induced contraction of the gel is dominated by electrokinetic processes of hydrated ions and water in the polymer gels.

The piezoelectric effect

In the previous section, we have described that a polyelectrolyte gel can contract under the electric stimulus, that is, a gel can convert the electrical energy into the mechanical work. The reverse process can also be observed in gels [12]. This means that mechanical deformation can produce electrical potential.

When a piece of weak polyelectrolyte gel is pressed, the pH of the gel changes reversibly. The pH change is associated with an enhanced ionization of carboxyl groups under deformation: being compressed in one direction, the gel induces a one-dimensional dilatation of the polymer network in this direction. This brings about an increased chemical free energy (a decrease in entropy) of the polymer chain, which should be compensated by the simultaneous increase in its degree of ionization.

In order to extract the change in electrical potential originated from the pH change of the gel, a cell comprising of two polymer gels facing each other was made. A pair of needle-like platinum wire electrodes, one as reference, the other as working electrode, was inserted to measure the electrical potential by connecting the electrodes with a photo emission diode array through an amplifier (figure 3a). Figure 3b demonstrated that a soft and wet tactile-sensing system made of polymer gel could successfully light the array in proportion to the amplitude of the stress applied. When the gel is deformed, the extra protons migrate to the undeformed gel through the interface until the Donnan equilibrium is reached and an electrical potential difference was observed during this period. Figure 3b shows the potential difference thus obtained. The rate of contraction as well as the efficiency of the work increased with an increasing load to a maximum value. This anomalous lifting behavior of the gels can be explained in terms of a spontaneous ionization of ionizable groups leading to an increased current when the gel is stretched (mechanoelectric effect) [13].

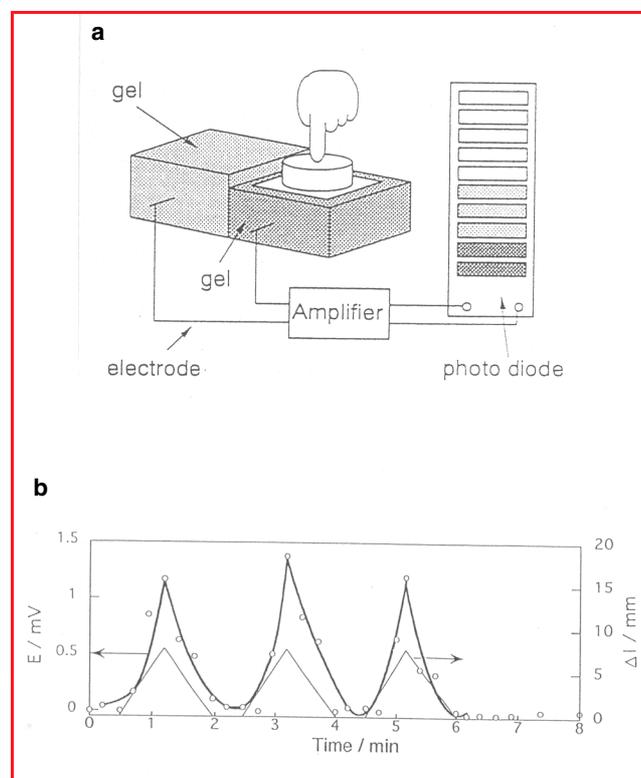


Figure 3 - a) Cell used to extract the electric potential and its application as an artificial tactile sensing system capable of lighting a photodiode array under the deformation; b) Time profile of electrical potential produced at the interface of two poly(acrylic acid) gels, one of which was deformed while the other was free-standing. Upper trace: electrical potential; lower trace: deformation length. Size of the gel: 15 mm X 10 mm X 10 mm; degree of swelling: 16. (From [12]).

We would like to emphasize that mechanoelectrical system made of polymer gel has similarities with the tactile perceptions in the living organism [14-15]. Both of them are dynamic processes in which the macroscopic deformation induces the ionic rearrangement which give rise a certain amount of trans-membrane potentials. The gel also possesses common features with the natural tissue:

softness, wetness, elasticity and some other rheologically specified characteristics.

Because of these similarities, the soft mechano-electrical system constructed from a polymer gel may open new possibilities in investigating artificial tissue-like tactile perception for prosthetics and robotics.

Chemomechanical gels

Motility of gels driven by molecular assembly reaction

Since the polyelectrolyte gel has deep electrostatic potential valleys along the polymer chains and wells at the crosslinked points, it will attract the oppositely charged surfactants and form complexes [16]. Positively charged surfactant molecules bind with anionic polymer gel through electrostatic interactions and bring about contraction of the gel [17-19]. Using this phenomenon an electrically driven artificial « worm-like muscle » and a swinging pendulum made of water-swollen synthetic polymer gel possessing motility in water have been reported [19-20].

Here, we introduce a newly designed moving system in which the PAMPS gel showed eel-like motion in the surfactant (Laurylpyridinium chloride) solution under an electric field [21-22]. The moving system was made using a styrofoam and pieces of PAMPS gel membrane. The body was made of styrofoam, which can be used at the same time as buoyancy. A pair of plastic sheets was attached to one end of the PAMPS gel and inserted to the styrofoam body. A pair of parallel carbon electrodes was placed with a separation distance of 90 mm in the surfactant solution and 10 V was applied. The eel moved forward slowly (ca. 15 cm/min.) by repeated undulation of the PAMPS tail (*figure 4a*). Different from the movement made by a rigid machine, the gel exhibited an eel-like undulating motion and showed a propelling force with an order of 10^{-4} N.

The principle of this eel-like swinging of the gel is associated with a reversible and cooperative complexation of the surfactant molecules on the surface of the polymer gel under the electric field; the mechanism is schematically shown in *figure 4b*. The electric field drives and controls the direction of complexation equilibrium to give an anisotropic complex formation. When DC voltage is turned on, the positively charged surfactant molecules move electrophoretically towards the cathode and form a complex with the negatively charged gel, preferentially on the side of the PAMPS strip facing the anode. This causes an anisotropic contraction and induces the bending towards the anode. When the polarity of the electric field is reversed, the surfactant molecules absorbed on one side of the gel are released out of the gel and travel toward the cathode. Instead, new surfactant molecules form complexes on the opposite side of the gel and the gel bends to the other side. The periodical change in the electric field makes the gel repeated swing. The movement of the gel is produced by a free energy change in the assembly reaction of the surfactant with the polymer network.

Fish have swimming capabilities far superior in many ways to what has been achieved by man-made technology. Using superbly well-designed bodies they exhibit extraordinary propulsion efficiencies, including acceleration, on the basis of hydrodynamic principle. Nevertheless, because of the prospective rewards, the effort should be put forth. Imitation of the motion of a fish by merely copying its shape and body

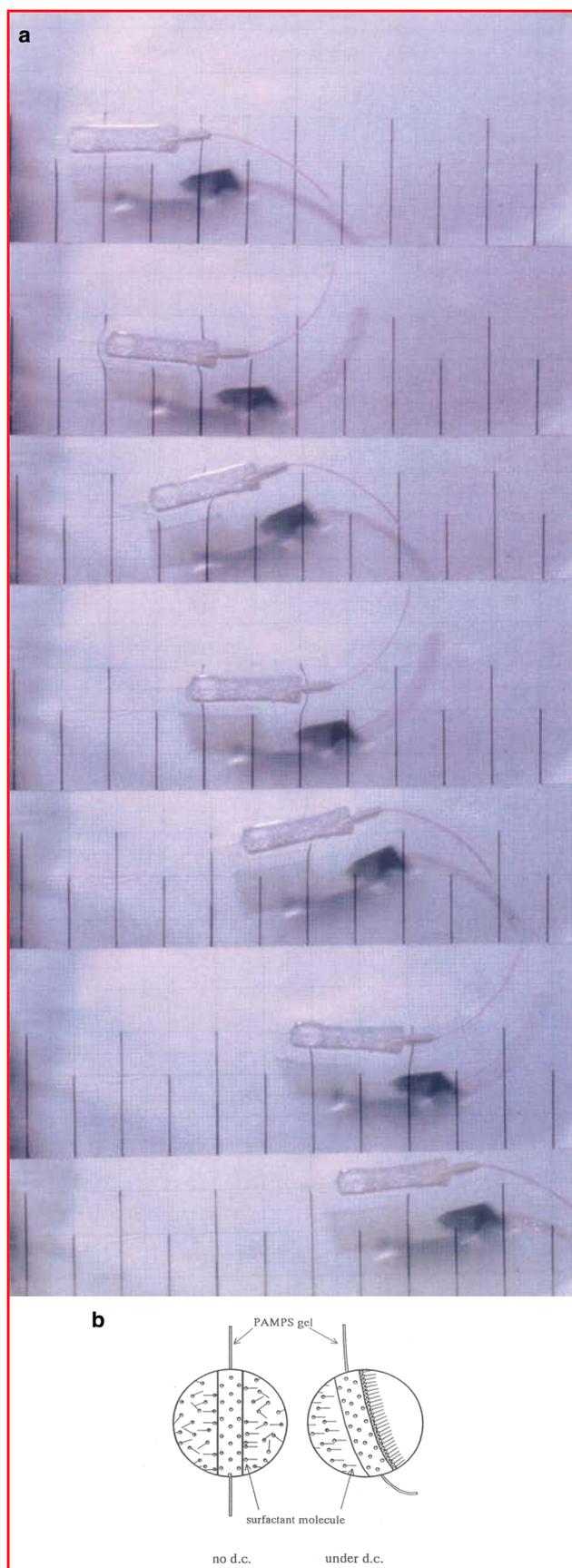


Figure 4 - a) Progressive change in motion of gel-eel under a voltage of 10 V. Electrode distance: 70 mm, 0.25 Hz, photographs were taken every 4s; b) The moving mechanism of the PAMPS gel. The left picture is free from the electric field and the right one is under a voltage of 10 V with the anode facing the right side of the gel.

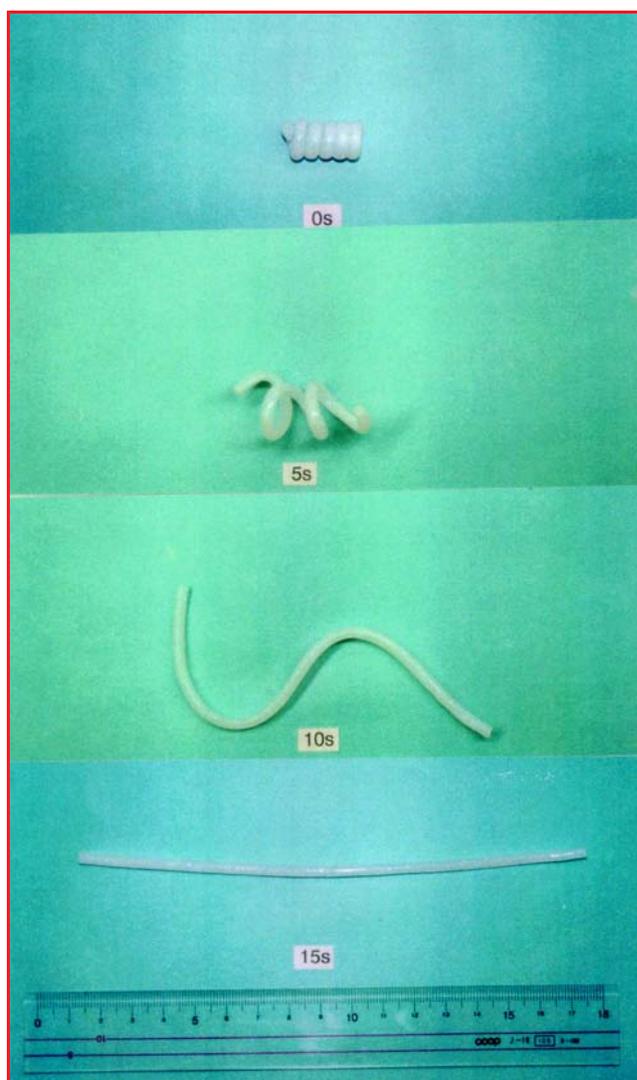


Figure 5 - Shape memory phenomenon of the gel. The copolymer gel was formed in a straight glass tube of diameter 5 mm and then swollen with water (dry samples do not show the shape memory effect). The gel was then heated to 50 °C, coiled and then cooled to the room temperature. The gel is rigid and retains its coiled shape (top panel). On heating again to 50 °C, the gel becomes soft and recovers its original, straight shape. (From [25]).

is realistic using today's machine technology; however, a smoothly and continuously flexing motion observed in the fish is difficult to make. The gel-membrane tail might be the first fish-inspired technological application.

Shape memory gel

Water-swollen hydrogels are generally amorphous in nature and have no particular ordered structure at the molecular level, except for some biological gels where more highly ordered aggregates are observed in the « junction zones ». This might be one of the reasons why synthetic polymer gels suffer from a lack in mechanical toughness and slow response to stimulus.

It has been demonstrated that the water-swollen polymer hydrogels with molecularly ordered structure can be obtained by copolymerizing hydrophilic monomers such as acrylic acid (AA) with hydrophobic monomers that form crystals, for example, stearyl acrylate (SA),

acryloylhexadecanoic acid (AHA) [23-24]. These gels undergo reversible order-disorder transition with a change in temperature, pH, and solvent properties.

Poly(SA-co-AA) gel exhibits shape memory behaviors with temperature (figure 5) [25]. The principle of this phenomenon is based on a reversible order-disorder transition associated with the hydrophobic interactions between stearyl groups in water. Below the transition temperature (50 °C), stearyl side chains form crystalline aggregates and behave as a hard plastic, while above this temperature they transform to amorphous and the material abruptly becomes soft and flexible and is readily modified to a desired new shape. If the gel is cooled keeping its deformed shape, it becomes rigid and retains its new shape even after removing the load. When the modified gel is once again heated above the transition temperature, it is able to recover the original shape after a few seconds [26].

The shape memory effect can be observed only for the water-swollen hydrogel and not for the dry sample. This is because AA units are substantially hydrated in water, and behave like a soft elastomer with a very low glass temperature. Under this condition, SA units are responsible for the mechanical toughness and render the material robust. Shape memory gel might be applied to biomedical materials such as temperature-activated surgical clamps or a thermally responsive valve.

Spontaneous motion in water

It has been discovered that crosslinked amphiphilic copolymer gels swollen in organic solvent undergo spontaneous motion when put on water [27-30]. The mode of motion largely depends on the shape of the gel. It has been found that the driving force of the gel motion is originated from the surface spreading of the organic solvent. The gel, immersed in water, rapidly forms a partially organized structure on its outer surface and gradually shrinks, simultaneously producing high osmotic pressure and hydrostatic pressure. By virtue of these two pressures, the organic solvent is pumped out of the gel for a prolonged time.

The motion of the amphiphilic gel has been successfully controlled by wrapping the gel up in aluminum foil and equipping it with a spouting foil. Tetrahydrofuran(THF)-swollen poly(SA) gel equipped with a pair of rudder and spouting hole behind (figure 6a). The flux of THF solvent can only spread out via this spouting hole. This model resembles a water beetle, has a pair of rudders that enable like the gel to undergo translational motion, and it behaves like the tail of kite. This gel underwent a controlled translational motion with a maximum velocity of 77 mm/s which exceeded the values obtained by the driven « gel looper » [20], and moved more than 30 minutes.

Next, a gel rotor with two spouting holes at two opposite sides was constructed. The rotor was settled around the stator which serves as a center pivot (figure 6b). This gel was comprised of a THF-swollen poly(SA-AA) gel, the THF-swollen rotor rotated with a maximum velocity of 400 rpm for nearly 30 min., but decreased the velocity with the time.

The prolonged gel motion obtained by the surface spreading of the organic solvent has several advantages and unique characteristics. They produce no noise and no unnecessary exhaust products like combustion or other chemical reactions. The motion is only obtained by the dilution of the

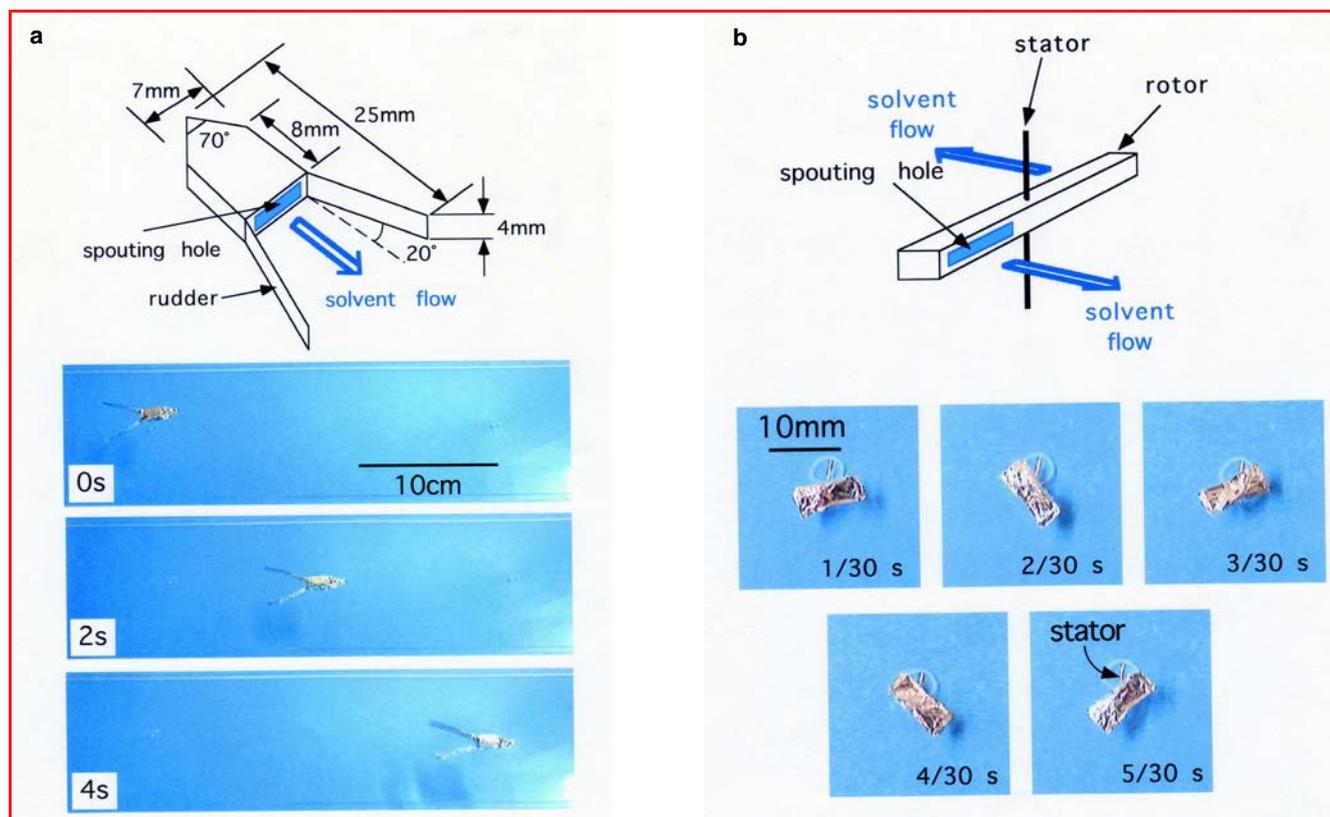


Figure 6 - Schematic illustration and photographs of the gels swollen in THF: a) the translational motion; b) the rotation. (From [29]).

organic fluid, which can be recovered by using separation technologies such as distillation or membranes.

In contrast to motors and hydrodynamic pumps, the motion made by the polymer gel is produced by the chemical free energy change, whereupon the electrical or thermal energy is used to drive the direction and control the state of the equilibrium. The chemomechanical gel driven by an outside stimulus is able to exhibit « gentle » action, and its movement is more like that observed in muscle than in the metallic machine systems, and this may lead to applications in « biomechanics ». From this point of view, the application of chemomechanical gel as an « actuator » for robots and other machine systems has special interests. Robots made of these soft gels would behave more softly, more carefully, and more gently.

Fast deswelling gel with a comb-like structure

Many polymeric hydrogels undergo abrupt changes in volume in response to external stimuli, such as changes in solvent composition [31], pH [32], and temperature [33-34]. For several of the potential applications of these materials, such as « smart » actuators, a fast response is needed. The kinetics of swelling and deswelling in these gels are typically governed by diffusion-limited transport of the polymeric components of the network in water, the rate of which is inversely proportional to the square of the smallest dimension of the gel [35]. Several strategies have been explored for increasing the deswelling dynamics, such as introducing porosity [36]. Okano *et al.* have demonstrated that a rapid deswelling of hydrogel can be introduced by tailoring the gel architecture at the molecular level [37]. They have prepared a crosslinked poly(N-isopropylacrylamide, IPAAm) gel in which the polymer chains bear grafted side

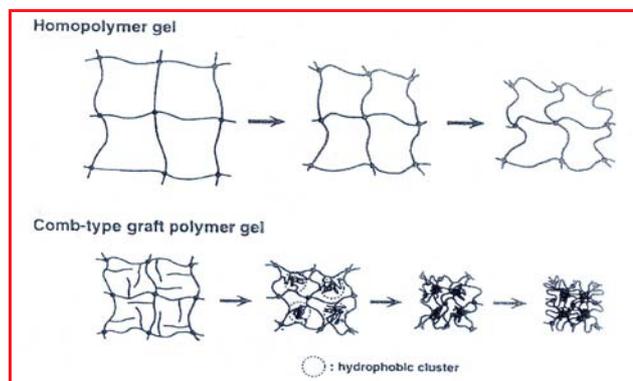


Figure 7 - Structure and shrinking mechanism for conventional homopolymer and combtype grafted PIPAAm gels undergoing temperature-induced collapse in aqueous media. (From [37]).

chains (figure 7). The comb-type grafted hydrogel shrinks more rapidly to its equilibrium state than the IPAAm homopolymer gel. In the process, the gel undergoes large, rapid volume changes, indicating a much greater aggregation force operating within the grafted gel. Trapped water is rapidly squeezed out from the gel.

To take advantage of this fact, new application to drug delivery system might be thought. A.S. Hoffman *et al.* tried to synthesize novel bioadhesive, pH- and temperature-sensitive graft copolymer gels for prolonged mucosal drug delivery [38].

Surface friction of polymer gels

In the previous sections, we have demonstrated several moving systems made of polymer gels, where surface

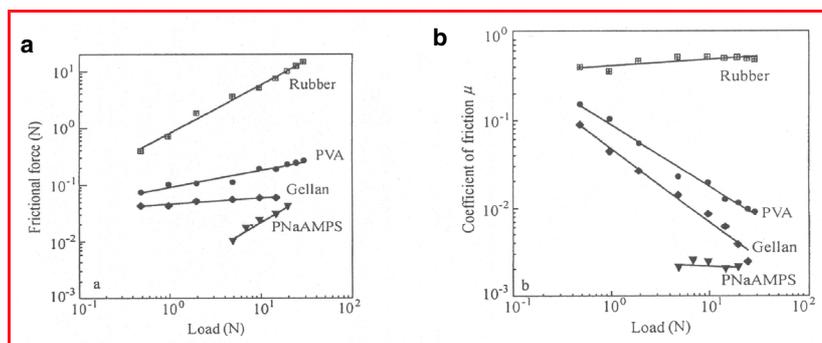


Figure 8 - Dependence of friction (a) and the coefficient of friction (b) on load for various kinds of hydrogels sliding on a glass surface in air. Sliding velocity: 7 mm/min.; sample constant area: PVA, gellan and rubber; $3 \times 3 \text{ cm}^2$, PNaMPS, $2 \times 2 \text{ cm}^2$, degree of swelling q : PVA, 17; gellan, 33; PNaMPS, 15. (From [47]).

friction of gels with other medium is apparently important. The fact that gel is receptive to surroundings suggests that it has specific surface and interface properties. Recently, the surface friction of various kinds of hydrogels have been investigated and compared with that of solid materials. Amontons's law says that the frictional force F between two solids is proportional to the load W forcing them together $F = \mu W$ [39]. According to this law, the proportional coefficient μ usually lies in a range of 0.5-1.0 [40]. However, it is found that the frictional relations of gels can not simply be represented by Amontons's law [41]. When a polymer gel slides against a solid surface, the frictional force of the gel is slight dependence on the load W (figure 8a), but strongly depends on the sliding velocity v . Most importantly, some gels have frictional coefficients of $\sim 10^{-3}$, which is much lower than that observed in friction between solids (figure 8b). This behavior of gel seems to have some similarities with that of cartilage in human and animal joints. The cartilage consists of cells distributed throughout a

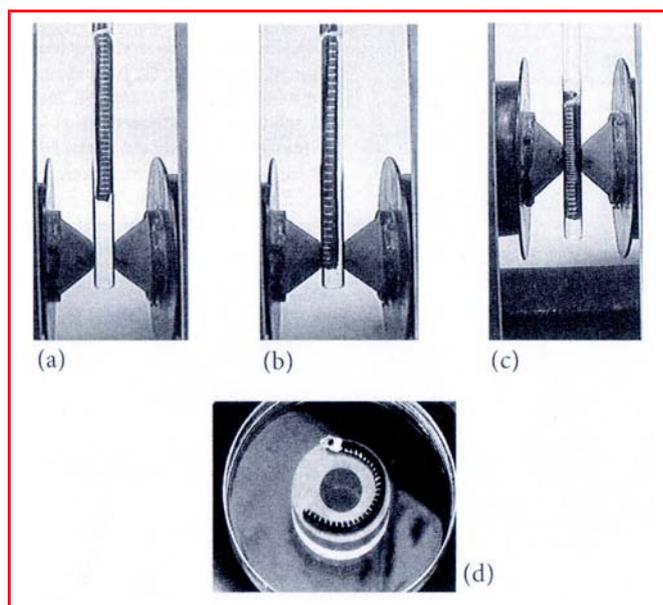


Figure 9 - Shape distortion of ferrogels due to non-uniform magnetic field; a) no external magnetic field; b) the maximal field strength is located under the lower end of the gel; c) the maximal field strength is focused in the middle of the gel along its axis; d) bending induced by a permanent magnet. (From [51]).

three-dimensional collagen network filled with a synovial fluid and has a coefficient of friction in the range 0.001~0.03 [42]. Although the true mechanism of the cartilage friction is not fully understood, theories of boundary, weeping and elastohydrodynamic elubrication have been proposed [43-48]. A systematic investigation of gel tribology may merit the elucidation of the mechanism of joint motion and serve for construction of comfortable artificial human joints.

Magnetic field sensitive polymeric actuators

In previous articles, most of the polymeric gel actuators are based on discontinuous volume phase transitions by external stimuli. Recently, M. Zrinyi *et al.* have developed a completely different type of polymeric actuators by introducing magnetic nanoparticles into a gel [49-51]. They call magnetic field sensitive gels « ferrogels ».

Ferrogels are composed of chemically crosslinked polyvinyl alcohol (PVA) hydrogels (6.3 wt %) filled with magnetite (Fe_3O_4) particles (4.25 wt %). When magnetic field is turned on, the shape of ferrogels is changed; bending, elongation, contraction and a combination of these basic distortion (figure 9). Magnetic sensitive gels can change the shape repeatedly many times without damaging the gels. The response time to obtain the new equilibrium shape was found to be less than 0.1 s and seems to be independent of the size of gel.

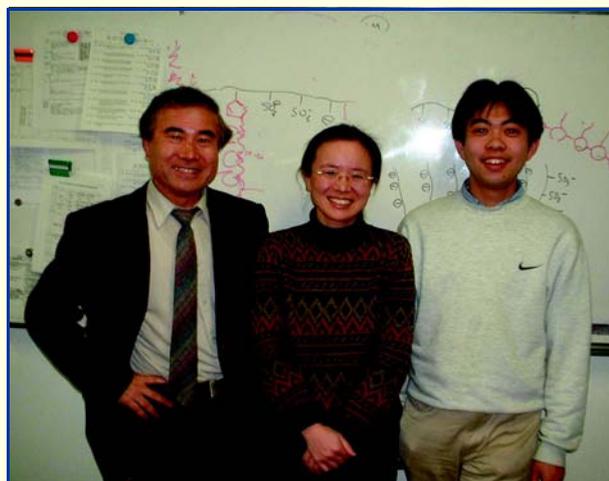
The principle of ferrogel's shape transformation and motility lies in a unique magnetoelastic behavior. The magnetic field drives and controls the displacement of the individual particles and the final shape is set by the balance of magnetic and elastic interactions.

The ability of magnetic field sensitive gels to undergo a quick controllable change of shape can be used to create an artificially designed system possessing the sensor and actuator functions internally in the gel itself. The peculiar magneto-elastic properties may be used to create a wide angle of motion and to control the shape change and movement, that are smooth and gentle, and similar to that observed in muscle. If the magnetic field is created inside the gel by incorporated small powerful electromagnets and the field is co-oriented and controlled by a computer, then magneticfield-sensitive gel may be used as an artificial muscle.

References

- [1] Osada Y., *Advances in Polymer Sciences*, Springer, Berlin, **1987**, 82, p. 1.
- [2] DeRossi D., Kajiwara K., Osada Y., Yamauchi A., *Polymer gels*, Plenum Press, New York, **1991**.
- [3] Osada Y., Gong J.P., *Prog. Polym. Sci.*, Pergamon Press, **1993**, 18, p. 187.
- [4] Osada Y., Ross-Murphy S.B., *Scientific American*, **1993**, 268, p. 82.
- [5] Wassermann A., *Size and Shape Changes of Contractile Polymers*, Pergamon Press, New York, **1960**.
- [6] Clark A.H., Ross-Murphy S.B., *Adv. Polym. Sci.*, **1987**, 83, p. 57.
- [7] Osada Y., Hasebe M., *Chem. Lett.*, **1985**, p. 1285.
- [8] Kishi R., Osada Y., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1989**, 85(3), p. 655.
- [9] Gong J.P., Komatsu N., Nitta T., Osada Y., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, p. 740.
- [10] Nishino M., Gong J.P., Osada Y., *Bioseparation*, **1998**, 7, p. 269.
- [11] Gong J.P., Nitta T., Osada Y., *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, p. 9583.
- [12] Sawahata K., Gong J.P., Osada Y., *J. Macromol. Sci.*, **1991**, p. 1189.
- [13] Osada Y., Kishi R., Hasebe M., *J. Polym. Sci. part C, Polym. Letters*, **1987**, 25, p. 481.
- [14] Shamos M.H., Lavine L.S., *Nature*, **1967**, 213, p. 267.

- [15] Athenstaedt H., Claussen H., Schaper D., *Science*, **1982**, 216, p. 1018.
 [16] Gong J.P., Osada Y., *Chem. Lett.*, **1995**, p. 449.
 [17] Okuzaki H., Osada Y., *Macromolecules*, **1994**, 27, p. 502 ; **1995**, 28, p. 380 ; **1995**, 28, p. 4554.
 [18] Khokhlov A.R., Kramarenko E.Y., Makhaeva E.E., Starodubtzev S.G., *Makromol. Chem., Theory Simul.*, **1992**, 1, p. 105.
 [19] Okuzaki H., Osada Y., *J. Intelligent Materials Systems and Structures*, **1993**, 4, p. 50.
 [20] Osada Y., Okuzaki H., Hori H., *Nature*, **1992**, 355, p. 242.
 [21] Ueoka Y., Gong J.P., Osada Y., *J. of Intelligent Material Systems and Structures*, **1997**, 8, p. 465.
 [22] Kim B.S., Gong J.P., Osada Y., *Polym. Int.*, **1999**, 48, p. 1.
 [23] Uchida M., Kurozawa M., Osada Y., *Macromolecules*, **1995**, 28, p. 4583.
 [24] Matsuda A., Sato J., Yasunaga H., Osada Y., *Macromolecules*, **1994**, 27, p. 7695.
 [25] Osada Y., Matsuda A., *Nature*, **1995**, 376, p. 219.
 [26] Kagami Y., Gong J.P., Osada Y., *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, 17, p. 539.
 [27] Osada Y., Gong J.P., Uchida M., Isogai N., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1995**, 34, p. L511.
 [28] Gong J.P., Matsumoto S., Uchida M., Isogai N., Osada Y., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, p. 11092.
 [29] Mitsumata T., Ikeda I., Gong J.P., Osada Y., *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, p. 2366.
 [30] Mitsumata T., Ikeda K., Gong J.P., Osada Y., *Langmuir*, **2000**, 16, p. 307.
 [31] Hirokawa E., Tanaka T., *J. Chem. Phys.*, **1984**, 81, p. 6379.
 [32] Tanaka T., Fillmore D.J., Sun S.T., Nishino I., Swislow G., Shah A., *Phys. Rev. Lett.*, **1980**, 45, p. 1636.
 [33] Hoffman A.S., *J. Controlled Release*, **1987**, 6, p. 297.
 [34] Dusek K., *Responsive Gels: Volume Transitions II*, Springer, Berlin, **1993**.
 [35] Tanaka T., Fillmore D.J., *J. Chem. Phys.*, **1979**, 70, p. 1214.
 [36] Dong L.C., Hoffman A.S., *J. Controlled Release*, **1990**, 13, p. 21.
 [37] Yoshida R., Uchida K., Kaneko Y., Sakai K., Kikuchi A., Sakurai Y., Okano T., *Nature*, **1995**, 374, p. 240.
 [38] Hoffman A.S., Chen G.H., Kaang S.Y., Ding Z.L., Randeri K., Kabra B., *Advanced Biomaterials in Biomedical Engineering and Drug Delivery Systems*, p. 62.
 [39] Amontons M., *Mem. Acad. Roy. Sci.*, **1699**, p. 206.
 [40] Adamson A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons Inc., New York, **1990**.
 [41] Gong J.P., Higa M., Iwasaki Y., Katsuyama Y., Osada Y., *J. Phys. Chem.*, **1997**, 101, p. 5487.
 [42] McCutchen C.W., *Lubrication of Joints, The Joints and Synovial Fluid*, Academic Press Inc., New York, **1978**, 10, p. 437.
 [43] Gong J.P., Higa M., Iwasaki Y., Katsuyama Y., Osada Y., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, p. 5487.
 [44] Gong J. P., Osada Y., *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, p. 8062.
 [45] Gong J.P., Iwasaki Y., Osada Y., Kurihara K., Hamai Y., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, p. 6001.
 [46] Gong J.P., Kagata G., Osada Y., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, p. 6007.
 [47] Gong J.P., Iwasaki Y., Osada Y., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, p. 3423.
 [48] Gong J.P., Kagata G., Iwasaki Y., Osada Y., *Chinese Journal of Polymer Science*, Springer-Verlag, **2000**, 18, p. 271.
 [49] Zrinyi M., Barsi L., Buki A.B., *Polymer Gels and Networks*, **1997**, 5, p. 415.
 [50] Barsi L., Buki A., Szabo D., Zrinyi M., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **1992**, 102, p. 57.
 [51] Zrinyi M., Szabo D., Barsi L., *Polymer Sensors and Actuators*, p. 385.



Y. Osada J. Ping Gong H. Nagasawa

Hiroki Nagasawa, Jian Ping Gong and Professor Yoshihito Osada*

* Division of Biological Sciences, Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo 060-0810, Japan.
 Tel. : +81 (11) 706 2768. Fax : +81 (11) 706 4994.
 E-mail : osada@sci.hokudai.ac.jp

Les polymères à mémoire de forme

Bernard Sillion

Summary

Shape memory polymers

A shape memory effect (SME) is the ability for a material to be deformed in a temporary stable shape and to have its initial shape restored by heating above a « switching transition ». A shape memory polymer (SMP) must exhibit a sharp transition between a glassy domain and a rubbery plateau. The glassy modulus has to be at least 100 times higher than the rubbery one. The transition between the glassy and rubbery domains is the switching temperature. The polymer is deformed above the transition by loading and cooled below the transition. When the load is removed, the temporary shape is stable and the initial shape is recovered by heating above the transition. The values of the rubbery modulus and the transition temperature can be controlled according to three main approaches : entanglement of very high molecular weight chains, physical and chemical crosslinking. Shape memory polymers can withstand very important deformations (up to 600%) but the stored stress is low (1-4 Mpa) compared with the shape memory alloys (deformation 2-5%; stored stress 700 Mpa). Biomedical and technological applications are expected for these materials.

Mots-clés

Polymères à mémoire de forme, polymères réticulés, copolymères à blocs, polymères à chaînes enchevêtrées.

Key-words

Shape memory polymers, cross-linked polymers, block copolymers, chain entanglement.

Après l'Age de pierre, l'Age de fer, l'Age de bronze, sommes-nous entrés dans l'Age des polymères ? [1]

Cette question peut se poser si l'on examine l'évolution de la production de polymères par rapport à celle de l'acier depuis 1970 [2] (figure 1).

Les polymères ont conquis le génie civil et le bâtiment, l'automobile, l'aéronautique et l'espace, les loisirs, le biomédical..., et toute substitution d'un matériau minéral par un polymère a un caractère irréversible.

Cela tient à quelques propriétés essentielles des polymères, leur faible densité et les excellentes propriétés mécaniques

rapportées à l'unité de poids, les diverses possibilités de mise en œuvre, en particulier pour la réalisation et l'assemblage de pièces de forme complexe, ce qui rend l'objet fini moins coûteux après installation. A cela, il convient d'ajouter la résistance à la corrosion et, au moins pour certains (les thermoplastiques), une possibilité de recyclage. Après la mise en évidence par Staudinger du concept de macromolécule, les polymères se sont fortement développés depuis les années 30. Après les découvertes du polyéthylène et du polyamide en 1935 (Nylon de Du Pont), très rapidement après la seconde guerre mondiale, les

industries ont disposé de ce que l'on a appelé les polymères de commodité (polyéthylène, PVC, polystyrène, polyester réticulable...). Ce sont des produits de fort tonnage, mais à relativement faible valeur ajoutée.

Ensuite, pour répondre à des besoins spécifiques, on a vu se développer les polymères dits de spécialités comme certains polyamides, polyesters, polyuréthanes, polyméthacrylates. Avec les industries nouvelles, espace et aéronautique, électronique, biomédical (cristallin artificiel, prothèses...), des polymères à très haute valeur ajoutée ont vu le jour (polyimides, polymères, cristaux liquides, polymères fluorés, polymères biocompatibles...).

Quelles seront les futures demandes et quels seront les futurs matériaux ? En ce qui concerne la demande, on cherche des matériaux adaptatifs, c'est-à-dire capables de recevoir une information et de la transmettre (c'est le rôle d'un capteur), ou de recevoir une information et d'effectuer un

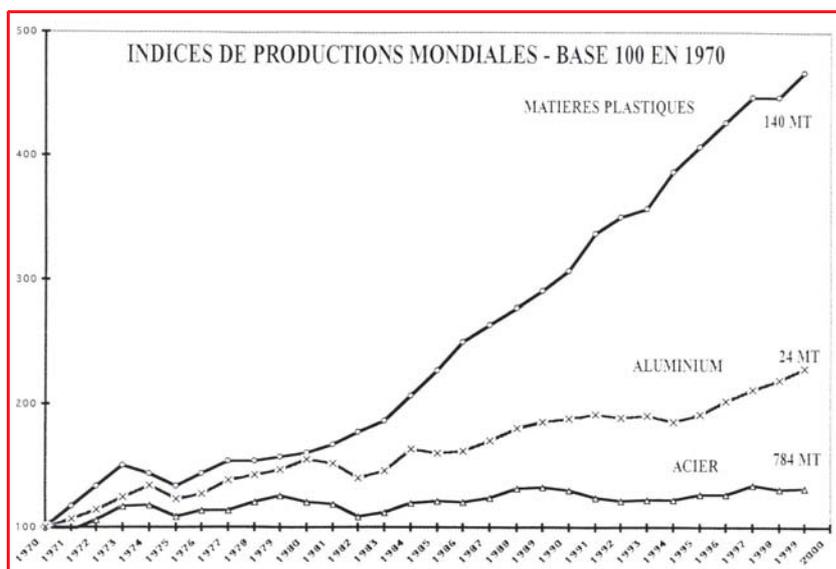


Figure 1 - Indices de productions mondiales comparés. Sources : IISI, Pechiney, Pardos Marketing, SPMP, CIPAD.

travail (c'est l'activateur). Il peut s'agir de convertir de la chaleur en travail, une pression en courant ou l'inverse, de passer de l'opaque au transparent... Certains matériaux polymères adaptatifs existent déjà, par exemple les polymères piézoélectriques (polyfluorure de vinylidène) qui sont utilisés en électronique, ou les gels hydrophiles stimulables, c'est-à-dire modifiant leurs volumes sous diverses sollicitations qui font l'objet de nombreux travaux (voir l'article du Pr. Osada et coll.). Nous allons examiner dans cet article la chimie et les propriétés de polymères à mémoire de forme.

Généralités

L'effet mémoire dans les matériaux

L'effet mémoire est observé lorsqu'un matériau change de forme sous une sollicitation, que cette forme intermédiaire est stable sans contrainte dans un intervalle de température, et que la forme initiale peut être recouverte par chauffage à température supérieure à celle qui limite le domaine de stabilité de la forme transitoire (figure 2).

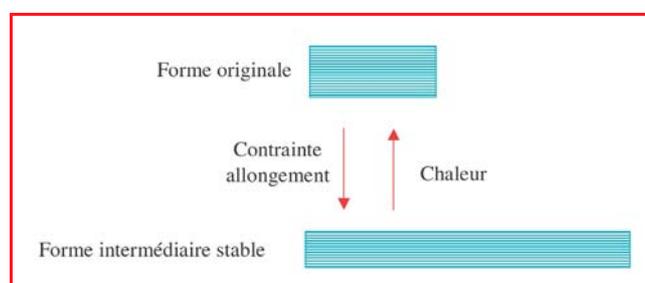


Figure 2 - Schéma représentant l'effet mémoire d'un matériau.

D'une manière générale, l'effet mémoire est lié à l'existence d'une transition de phase réversible dans le matériau. Cette transition doit se manifester dans un court intervalle de température et l'on verra que pour les polymères, c'est la différence entre les modules du matériau dans chacune des phases qui gouverne la rapidité de la transformation.

Dans le cas des alliages de métaux, l'effet mémoire de forme a été observé en particulier avec l'alliage de nickel et titane, commercialisé sous le nom de Nitinol. Le système est intéressant car il est basé sur la stabilité de deux formes cristallines différentes, β austénitique stable à haute température, et α martensitique stable à basse température. La transformation cristalline, activée simplement par variation de température, induit déformation et contrainte. C'est un exemple de mémoire de forme réversible sans sollicitation autre que thermique. On observe cependant un phénomène de fatigue en fonction du nombre de cycle [3] (tableau I).

Cette transformation est caractérisée par quatre températures (figure 3).

Cycle	Déformation (%)	Contrainte (MPa)
1	8	500
100	4	275
10 000	2	140
> 100 000	1	70

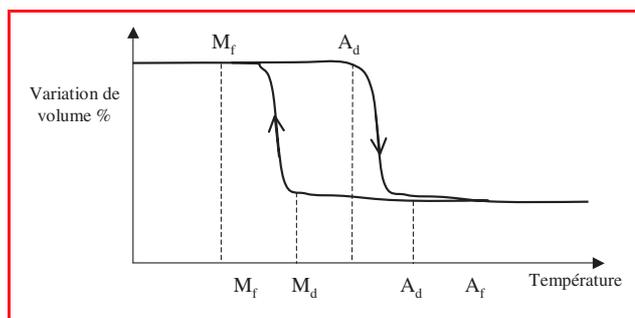


Figure 3 - Représentation du comportement d'un alliage à mémoire de forme : passage réciproque d'une forme austénitique à une forme martensitique.

Les températures de début de transformation, M_d et A_d , respectivement martensitique et austénitique, et les températures de fin de transformation, M_f et A_f , induisent les changements de volume.

En outre, à partir de la phase austénitique au-dessus de A_f , la phase martensitique peut être obtenue par déformation sous contrainte. La déformation est alors réversible à la décharge. Cette déformation supérieure à la déformation élastique des métaux est le phénomène de super élasticité (8 % contre 0,2 %). Le phénomène est utilisé, par exemple, dans la fabrication de monture de lunettes.

L'effet mémoire de forme a été observé dans le cas de verre ou de céramique. On peut, par exemple, imposer une déformation plastique (à 300 °C) à une faible fraction volumique (0,4-0,6 %) de mica dans un verre. L'énergie de déformation emmagasinée par refroidissement sous contrainte est insuffisante pour retrouver la forme initiale à froid, mais suffisante lorsque le matériau est réchauffé sans contrainte. Dans ce cas, l'effet mémoire ne fonctionne qu'une fois et il faut déformer à nouveau le matériau à chaud pour renouveler l'expérience [4].

L'effet mémoire dans les polymères

Rappel de quelques propriétés des polymères amorphes et semi-cristallins

Les polymères amorphes se comportent comme des verres à basse température. Lorsque la température s'élève, un changement d'état réversible se produit à une température caractéristique dite de transition vitreuse qui, pour chaque polymère, dépend de la rigidité des chaînes. Au-dessus de cette température, les polymères amorphes deviennent des liquides très visqueux ; sous l'effet d'une sollicitation mécanique, le matériau va se déformer, mais sa réponse dépend de la nature de la sollicitation et de sa masse molaire. Pour des masses molaires très élevées, l'enchevêtrement des chaînes confère au matériau un caractère viscoélastique, c'est-à-dire que lorsque la sollicitation cesse, une partie de la déformation est recouverte. On peut empêcher l'écoulement du polymère au-dessus de la transition vitreuse en reliant en quelques points les chaînes entre elles par des réactions dites de réticulation (figure 4). Le matériau se comporte alors comme un caoutchouc : soumis à une contrainte mécanique, il se déforme mais retrouve sa forme initiale lorsque la contrainte n'est plus appliquée.

Les polymères semi-cristallins présentent des zones dans lesquelles les chaînes polymères sont organisées. Le polymère à basse température, en-dessous de sa transition

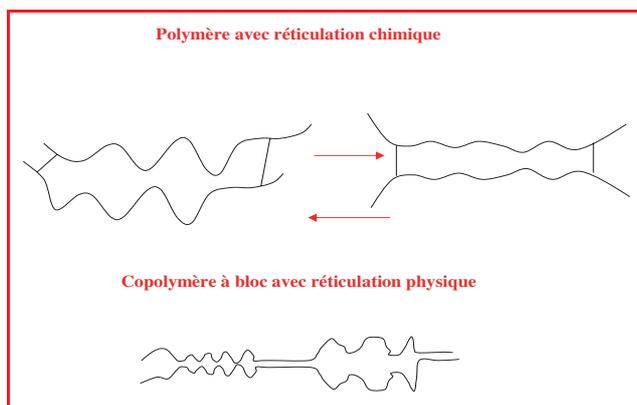


Figure 4 - Schéma de réticulations chimique et physique.

vitreuse, se comporte comme un polymère amorphe. Au-dessus de la transition vitreuse, il est viscoélastique car les zones cristallines s'opposent à l'écoulement jusqu'à la température de fusion des cristallites : on dit qu'il y a réticulation physique. Le comportement de matériaux amorphes, semi-cristallins ou réticulés, peut être résumé par la figure 5 qui montre la variation du module (caractérisant la résistance à la déformation) en fonction de la température.

Les conditions pour obtenir l'effet mémoire avec un polymère

Le polymère doit tout d'abord présenter un état vitreux et un état caoutchoutique, ce qui est général aux polymères, mais la transition entre les deux états doit être rapide, dans un faible intervalle de température et le module de l'état vitreux doit être de 100 à 1 000 fois supérieur au module de l'état caoutchoutique.

Le polymère est déformé dans l'état caoutchoutique à température supérieure à T_2 et inférieure à T_3 en appliquant une contrainte, puis le matériau est refroidi sous contrainte à une température inférieure à la transition T_1 . Le polymère

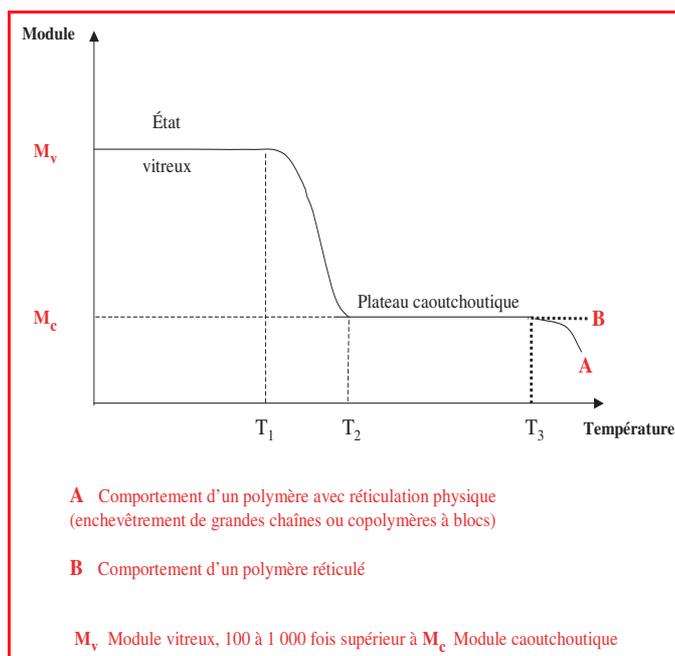


Figure 5 - Variation du module en fonction de la température pour un polymère à mémoire de forme.

peut aussi être déformé au-dessous de sa transition vitreuse, en exerçant une contrainte uniaxiale ou biaxiale dans le cas d'un film. Lorsque la contrainte est relâchée, le matériau conserve sa forme temporaire. La forme initiale est recouverte lorsque le matériau est chauffé sans contrainte au-dessus de la transition T_1 .

Les systèmes polymères pouvant générer un effet mémoire

Examinant la figure 5, il faut considérer la nature de la transition T_1 qui est responsable du passage dans l'état caoutchoutique et contrôlera le retour à la forme initiale après déformation et refroidissement sous contrainte en-dessous de T_1 . Cette transition est responsable de la température d'utilisation du système à mémoire de forme (pour les applications biomédicales par exemple, cathéter ou système de stabilisation des fractures, la température du corps humain sera recherchée).

Cette transition peut être vitreuse ou cristalline, une transition cristalline offre l'avantage de se manifester dans un intervalle très restreint (une dizaine de Kelvin) entre T_1 et T_2 . S'agissant d'une transition thermodynamique de premier ordre, la température de fusion à pression constante sera bien définie pour une chaîne de polymère [5].

La valeur du module vitreux et du module au plateau caoutchoutique est dépendante de la nature de la chaîne polymère. Le comportement du polymère au-delà de T_2 est gouverné par la nature de la réticulation : une réticulation physique sera détruite à température élevée T_3 et le polymère s'écoulera sous contrainte. Avec une réticulation chimique, la transition T_3 n'existera pas. En fait, trois différents moyens peuvent être mis à profit pour obtenir un plateau caoutchoutique utilisé pour l'effet mémoire :

- l'enchevêtrement des chaînes lorsque le polymère thermoplastique possède une masse molaire assez élevée ;
- la réticulation chimique avec des thermoplastiques semi-cristallins ;
- la réticulation physique grâce à des copolymères à blocs.

Quelques exemples de polymères à mémoire de forme

L'enchevêtrement est responsable du plateau caoutchoutique

Le polynorbornène (figure 6)

Ce polymère a été développé en France par CdF chimie et est obtenu par polymérisation par ouverture de cycle qui

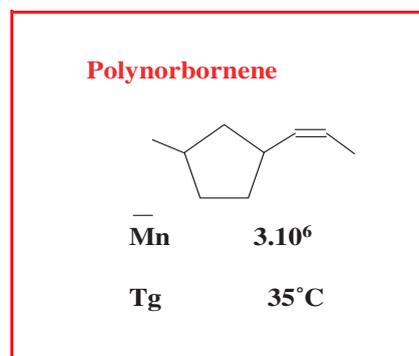


Figure 6 - Polynorbornène.

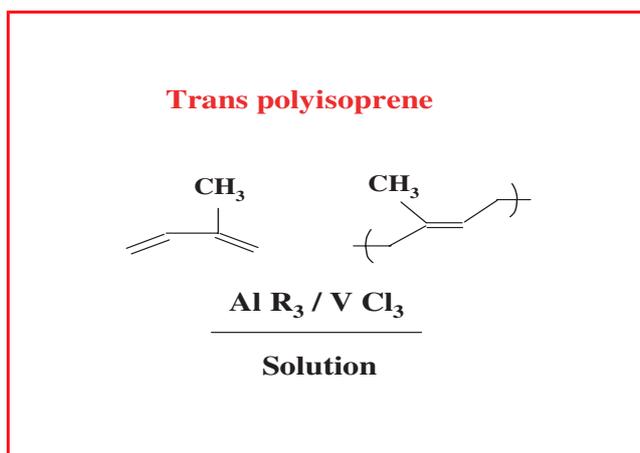


Figure 7 - Transpolyisoprène.

conduit à une masse molaire d'environ 3.10^6 Da. Le polymère peut être obtenu en feuilles par calandrage et moulage par compression à 150°C . La déformation est réalisée à une température en-dessous de la transition vitreuse (35°C). Une déformation de 200 % peut être obtenue ; cette déformation est stable car l'enchevêtrement des très grandes chaînes tient lieu de réticulation physique. La forme initiale est recouverte par chauffage à 40°C [6]. Le produit est commercialisé par Nippon Zeon KK au Japon.

Plateau caoutchoutique contrôlé par réticulation chimique

Le transpolyisoprène (figure 7)

L'isoprène polymérisé à l'aide d'un catalyseur de type Ziegler (trialkylaluminium et chlorure de vanadium) conduit à une structure trans-1,4, avec un taux de cristallinité de 36 % (fusion à 67°C et transition vitreuse à -68°C).

Le polymère est obtenu sous forme de plaques par extrusion à l'état fondu, puis réticulé à l'aide de soufre et de peroxyde. Le matériau réticulé, sous forme de plaques ou de feuilles, est déformé sous contrainte à une température supérieure à la fusion, puis refroidi sous contrainte en-dessous de 67°C . La forme temporaire est stable en-dessous de la température de fusion des cristallites [7] et la forme initiale est recouverte par chauffage au dessus de 70°C .

Les copolymères éthylène acétate de vinyle (figure 8)

Les segments polyéthylènes s'organisent en cristallites dont la température de fusion est proportionnelle à la concentration d'éthylène dans le copolymère. Un copolymère préparé avec 72 % d'éthylène et 28 % d'acétate de vinyle a une température de fusion de 60°C .

Ce copolymère peut être réticulé avec le peroxyde de dicumyle à $170\text{-}180^\circ\text{C}$. Le matériau réticulé subissant une déformation de 95 % au-dessus de 60°C est refroidi sous

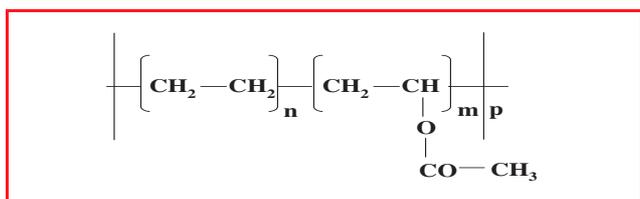


Figure 8 - Copolymère éthylène acétate de vinyle.

contrainte. La forme initiale est recouverte à plus de 90 % par chauffage au-dessus de la fusion des cristallites [8].

Copolymère acrylate de méthyle-acrylate de stéaryle

Le groupe d'Osada au Japon a montré que des gels acryliques hydrosolubles pouvaient présenter un phénomène de mémoire de forme par associations hydrophobes réversibles de chaîne stéaryle [9].

Une démarche semblable dans l'état solide a été réalisée en copolymérisant l'acrylate de méthyle et l'acrylate de stéaryle avec le méthylène bis acrylamide (agent réticulant) (figure 9). Le copolymère réticulé présente une organisation cristalline, due aux chaînes stéaryle, qui fond à 37°C .

Le module vitreux en-dessous de 37°C est 1 000 fois supérieur au module caoutchoutique (10^7 Pa ; 10^4 Pa), et une déformation de 150 % réalisée au-dessus de 37°C est stable en-dessous de la fusion des groupes stéaryle [10] (figure 9).

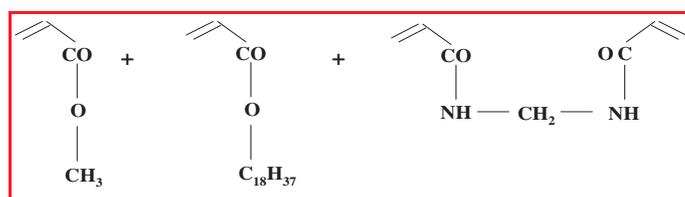
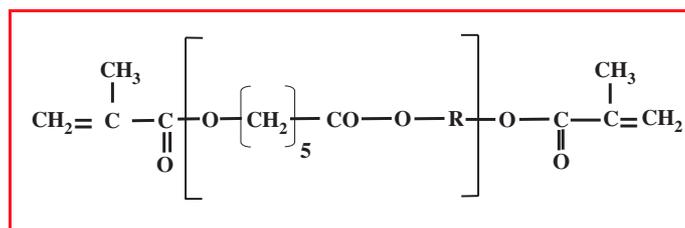


Figure 9 - Constituants du copolymère acrylate de méthyle et de stéaryle réticulé.

Oligo ϵ caprolactone, $\alpha\omega$ diméthacrylate [11] (figure 10)

Des oligocaprolactone $\alpha\omega$ dihydroxylés de masse moyenne en nombre de 2 000 et 10 000 Da sont transformés en diméthacrylates par réaction avec le chlorure de méthacryloyle. Les oligomères sont réticulés par voie photochimique avec l'acrylate de butyle, ce qui permet de faire varier la température de cristallisation des segments polycaprolactone (entre 25 et 50°C), mais aussi le module élastique.

Un facteur 100 est observé entre les modules des états vitreux et caoutchoutiques.

Figure 10 - Oligomère de ϵ caprolactone $\alpha\omega$ diméthacrylate.

La forme temporaire est obtenue par chauffage à 70°C (avec une extension de 200 %) et refroidissement à 0°C . La contrainte emmagasinée est de l'ordre de 0,7 MPa. Deux aspects du vieillissement après des cycles de déformation et récupération de la forme initiale sont pris en considération : la stabilité de la déformation et la capacité de retrouver la forme initiale. Ces facteurs dépendent de la composition chimique, et en particulier du pourcentage d'acrylate de butyle, mais des valeurs de plus de 95 % de stabilité et de recouvrement sont observées après cyclage pour ces polymères.

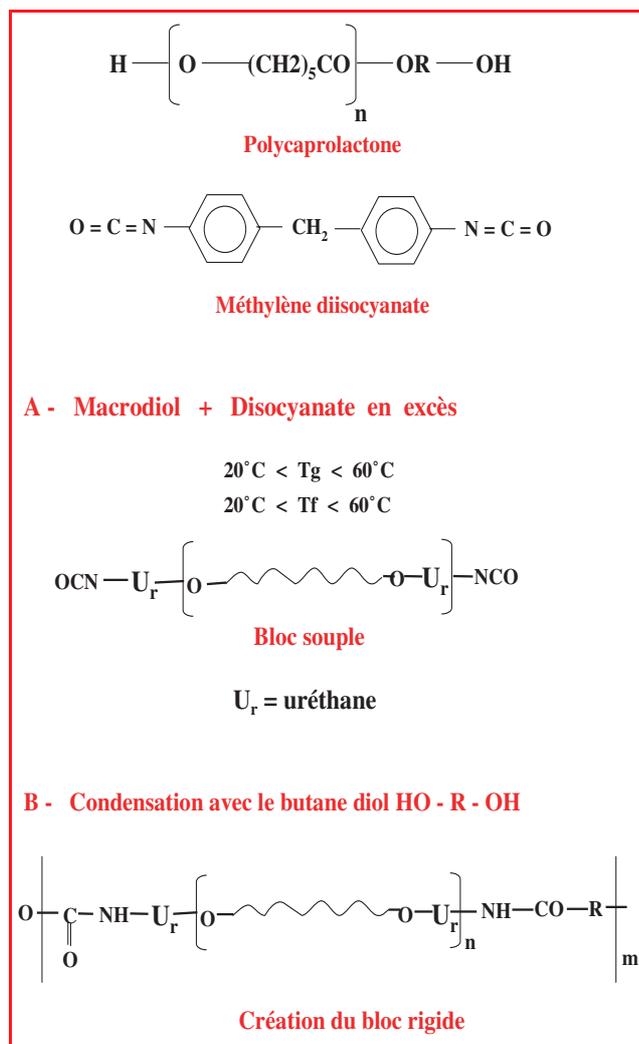


Figure 11 - Chimie simplifiée des polyuréthanes à blocs.

Le plateau caoutchoutique contrôlé par la réticulation physique

Les polyuréthanes

Les polyuréthanes à mémoire de forme appartiennent à la famille des élastomères thermoplastiques. Ils sont obtenus par condensation d'un macrodiol (polyétherdiol ou polyester diol) avec un excès de diisocyanate aromatique. L'augmentation de masse molaire est ensuite réalisée par addition d'un diol de faible masse (butane diol par exemple) (figure 11).

Ces polymères sont caractérisés par deux transitions : celle du macrodiol (transition vitreuse ou cristalline) et celle de la phase rigide polyuréthane du diol de faible masse (respectivement température T1 et T3 de la figure 5 [12]).

Avec des polycaprolactone-diols de masses comprises entre 2 000 et 8 000 Da agissant comme segment souple (températures de fusion entre 44 et 50 °C), le diphenylméthane diisocyanate et le butane diol, comme segment rigide assurant la stabilité de la forme temporaire, on obtient des polyuréthanes pouvant supporter des déformations temporaires de 100 à 600 %.

Si la déformation est réalisée au-dessus de la transition vitreuse, la stabilité de la

forme transitoire et le taux recouvrement de la forme initiale sont supérieurs [13].

En utilisant des polyétherdiols dont la transition vitreuse est de 55 °C, il est possible de préparer, selon la technique classique, des mousses de polyuréthane avec un coefficient d'expansion de 30.

Ces mousses qui possèdent un module d'élasticité de 10⁴ KPa et de 10² KPa respectivement en-dessous et au-dessus de T_g, peuvent subir une compression en volume de 70 % au-dessus de T_g. Cette forme transitoire refroidie sous contrainte est stable à 100 % et la recouvrance de la forme initiale est effectuée à 99 % [14].

Les propriétés de base des polyuréthanes à mémoire de forme (modules, dureté, recouvrance de la forme initiale, stabilité de la déformation) sont gouvernées par deux phénomènes essentiels : la séparation de phase entre les segments simples et rigides et le taux de cristallisation de la phase souple [12].

L'importance de la séparation d'une phase est confirmée lorsqu'on introduit un caractère ionomère à la phase rigide en utilisant un diol porteur de fonction acide (figure 12). L'amélioration de la séparation de phase s'observe par l'augmentation de la température de fusion du bloc polycaprolactone et cela se traduit sur les propriétés par une augmentation du module caoutchoutique, une meilleure recouvrance de la forme initiale et une meilleure résistance au nombre de cycle de charge et décharge [15].

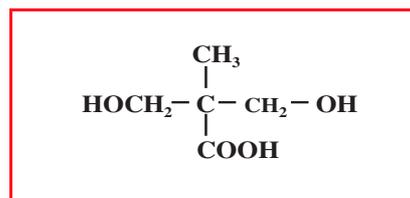


Figure 12 - Diol porteur d'une fonction acide.

Copolyuréthane polyamide

L'approche consiste aussi à augmenter la séparation de phase en augmentant la cristallinité de la phase rigide qui est constituée d'un oligoamide terminé par des fonctions amine (figure 13). Cet oligomère présente une fusion cristalline entre 170 et 180 °C. Le copolymère est formé par jonction avec un polycaprolactone de masse 2 000 ou 4 000 terminé par des fonctions alcool (figure 11). La jonction se fait par réaction des deux blocs avec un diisocyanate.

La ségrégation de phase observée se traduit par une élévation d'un facteur 10 du module caoutchoutique, ce qui assure une plus grande efficacité pour recouvrer la forme initiale [16].

Copolymère styrène bloc transpolybutadiène (figure 14)

La société Asahi Kasei Kogyo KK propose un copolymère à bloc polystyrène dont la transition vitreuse est à 100 °C et à

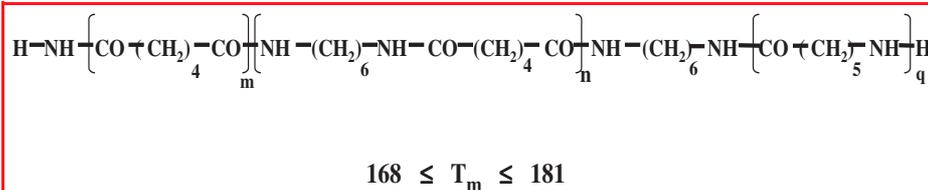


Figure 13 - Polyamide pour la synthèse de copolyuréthane amide.

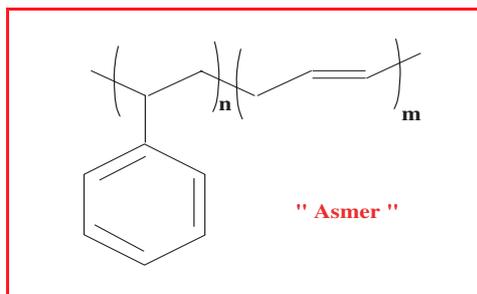


Figure 14 - Copolymère à bloc styrène trans-butadiène.

bloc transpolybutadiène présentant une fusion cristalline à 60 °C. Le polymère est moulé ou extrudé à 120 °C. L'intervalle entre 60 et 100 °C définit un plateau caoutchoutique permettant de donner au matériau une forme temporaire stable en-dessous de 60 °C.

Copolymère à bloc oxadiazole aliphatique et aromatique

La condensation d'acide dodecanedioïque, d'acide isophtalique et de sulfate d'hydrazine produit, conduit en raison de la réactivité différente des deux acides, un copolymère à blocs oxadiazole aliphatique dont la température de fusion est 80 °C, et à bloc oxadiazole aromatique dont la transition vitreuse se situe à 220 °C (figure 15). Le large plateau caoutchoutique entre ces deux transitions permet d'obtenir une déformation de 100 % du matériau, stable en-dessous de 80 °C. La contrainte récupérée lors du retour à la forme initiale est de 1,6 MPa [17].

Applications des polymères à mémoire de forme

L'emballage

Les films transparents des polymères bi-étirés sont utilisés pour l'emballage des fruits et autres produits alimentaires. Le chauffage au-dessus de la transition vitreuse provoque une contraction qui assure une bonne adhérence du film.

Applications biomédicales

Grâce à leurs segments souples polyéther de glycol ou polyester dérivé de la caprolactone, les polyuréthanes peuvent être obtenus avec une transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique proche de 37 °C et divers formulations ont été proposées pour applications biomédicales.

Fixation externe et fractures osseuses

Un copolymère présentant une transition vitreuse légèrement supérieure à 37 °C est chauffé à environ 60 °C, mis en place et refroidi sous traction autour du membre. La forme temporaire assurant la fixation sera sous forme vitreuse et rigide à la température du corps [18]. Un simple chauffage au-dessus de 37 °C lui redonne sa forme initiale et libère le membre.

Applications intracorporelles

Le caractère biocompatible de certains polyesters ou siloxanes constituant de la phase souple permet d'envisager des applications utilisant deux propriétés des polymères à mémoire de forme : la possibilité d'augmentation de volume

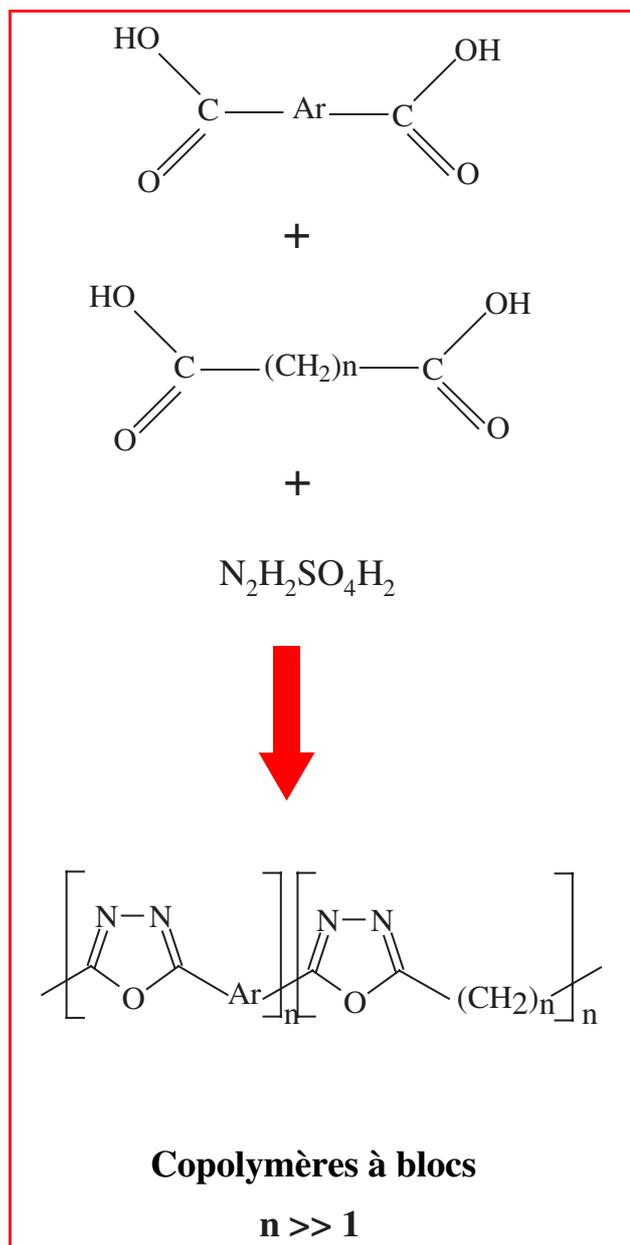


Figure 15 - Copolymères à bloc oxadiazoles.

pour réaliser des stents, ou le passage de l'état rigide à l'état souple à l'intérieur des vaisseaux pour réaliser des cathéters [18-20].

Applications technologiques diverses

L'effet mémoire des polymères a été envisagé pour réaliser des manches d'objets adaptés à des handicapés [21], des joints rétractables...

A côté de l'effet mémoire, la variation de certaines propriétés des polymères telles que la perméabilité de l'eau en-dessous et au-dessus de la transition a été utilisée par une filiale de Mitsubishi pour réaliser des tissus (non commercial Diaplex) thermiques contrôlant le passage de l'humidité [21].

Conclusions et perspectives

Si l'on compare les propriétés de ces matériaux à celles des alliages à mémoire de forme (voir *tableau I*), on remarque que

l'on obtient avec les polymères des déformations importantes jusqu'à 400 %, avec de bonne stabilité de la forme transitoire et une recouvrance élevée (95 à 100 %) de la forme initiale.

Cependant, la contrainte emmagasinée et récupérable est faible (2 à 5 MPa). A l'inverse des alliages, les changements de forme ne sont pas gouvernés par de « simples » réorganisations de forme cristalline et les polymères doivent être re-déformés à chaque cycle. Cependant, les compositions, donc les transitions entre forme temporaire et forme initiale, peuvent être infinies ; ce qui peut permettre d'ajuster une formulation à une application.

Ce qui est important pour le développement de certaines applications de ces matériaux, c'est d'améliorer la vitesse de la transformation entre les deux formes. Sur le plan de la chimie, il faut favoriser l'incompatibilité des deux espèces du copolymère, si le matériau est un copolymère à bloc, ou adapter le degré de réticulation si le matériau est un monophasique.

Ces modifications permettront d'adapter le module vitreux qui contrôle la stabilité de la forme transitoire et le module élastique qui contrôle la rapidité du retour à la forme initiale. Dans le futur, il n'est pas interdit de penser que ces matériaux pourront trouver des applications dans l'exploration spatiale. Un projet de roue en polyuréthane compacté et se déployant sous l'influence de la chaleur solaire a été envisagé [21].

Références

- [1] Hornhogen E., *New Horizon for material*, éd. Techna Srl, **1995**, p. 111.
- [2] *Statistiques du Syndicat des Producteurs de Matières Plastiques*, édition **1999**.
- [3] Van Humbeck J., *Advanced Engineering Materials*, **2001**, 3(11), p. 837.
- [4] Wei Z.G., Sandström R., Miyazaki S., *Journal of Material Science*, 1998, 33, p. 3743.
- [5] Carrega M. et coll., *Matériaux industriels, matériaux polymères*, Dunod, Paris, **2000**.
- [6] Kobayashi T., *Proc. 8th High Tech Seminar*, Japanese Rubber Society, **1992**, p. 12.
- [7] Nakayama K., *International Polymer Science and Technology*, **1991**, 18(3), T/43.
- [8] Li F., Zhu W., Zhang X., Zhas C., Xu M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 71, p. 1063.
- [9] Osada Y., Matsuda A., *Nature*, **1995**, 376, p. 219.
- [10] Kagami Y., Gong P.P., Osada Y., *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, 17, p. 539.
- [11] Lendlein A., Schmidt A.M., Langer R., *Proc. Natl. Acad. Sci., États-Unis*, **2001**, 98(3), p. 42.
- [12] Kim B.K., Lee S.Y., Xu M., *Polymer*, **1996**, 37(26), p. 6781.
- [13] Tobuski H. et al, *J. of Intelligent Material System and Structure*, **1998**, 9, p. 127.
- [14] Tobushi H. et al, *J. of Advanced Sci.*, **2000**, 12, p. 281 (mousses).
- [15] Kim B.K., Lee S.Y., Lee J.S., Baek S.H., Choi Y.J., Lee J.O., Xu M., *Polymer*, **1998**, 39(13), p. 2803.
- [16] Kim B.K., Lee S.Y., Lee J.S., Baek S.H., Choi Y.J., Lee J.O., Xu M., *Polymer Journal*, **2000**, 32, p. 23.
- [17] Briffaud T., Garapon J., Sillion B., *Polyimide and other high temperature polymer*, éd. K.L. Mittal, V.S.P. Utrecht, **2001**, p. 191.
- [18] Tucci V., Gibson B., Dibiasio D., Shivkeimar S., Borah G., Wood R., *Antec 95*, p. 2102.
- [19] White K., Ward R., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1989**, 110, p. 635.
- [20] *Chemical and Eng. News*, 5 février **2000**.
- [21] *Scientific American, Science and Citizen*, mai **2001**.



Bernard Sillion

est rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique**.

* SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
E-mails : ac@sfc.fr
b.sillion@sca.cnrs.fr

Pour en savoir plus sur les polymères

- Odian G., *La polymérisation, principes et applications*, traduction française, Polytechnica, **1994**.
- Oudet C., *Polymères, structures et propriétés. Introduction*, Masson, Paris **1994**.
- Carrega M. et Coll., *Matériaux industriels, matériaux polymères*, Dunod, Paris, **2000**.
- Carrega M., *Les polymères, de la molécule à l'objet*, EDP Sciences, collection Monographie de Matérialogie, Paris, **1999**.

Conclusions

Jean-Claude Bernier et Jean-François Baumard

Les lecteurs de ce très beau et sûrement très utile numéro spécial sur les matériaux auront maintenant sans doute une vue plus large et enrichie sur cette science, science frontière et d'interfaces entre la physique, la chimie et le génie des procédés.

L'on s'aperçoit à la lecture que, loin d'être une science un peu démodée, la science des matériaux se renouvelle sans cesse et que la diversité des études et des recherches la rend constamment vivante et multiple. On comprend alors pourquoi elle a eu un rôle précurseur dans l'interdisciplinarité au CNRS et à l'Université.

Les matériaux de structure ne sont plus seulement métalliques. L'hyperchoix des matériaux a entraîné des progrès étonnants, bien sûr dans les céramiques et les composites, mais aussi un renouveau sur les matériaux plus traditionnels, les fibreux, les textiles, les papiers et cartons, les bétons... Leur formulation et leurs fonctionnalités les font assimiler de plus en plus aux matériaux de haute technologie, bien que de grande diffusion. La course à la légèreté, à la durabilité, à la réduction des coûts, notamment dans les transports automobile ou aéronautique, est passionnante par suite de la concurrence entre les alliages acier ou aluminium et les polymères structuraux.

Les matériaux fonctionnels trouvent de nouvelles niches comme celle des semi-conducteurs de puissance, les couches minces, l'optique et l'optronique. Même s'il s'agit d'un secteur qui reste quelque peu « masqué » par l'application finale, on peut penser que la e-révolution et la e-économie dont on fait grand cas n'existeraient pas si les recherches et les développements sur les composants n'avaient été soutenus et n'avaient progressé d'une telle façon, inimaginable il y a à peine 15 ans. Une conséquence de l'évolution de la société est le succès du portable ou nomade, qui suscite une recherche fébrile et concurrentielle sur les matériaux pour l'énergie, notamment pour le stockage, et le renouveau d'une mode déjà ancienne pour les piles à combustible.

Comment répondre au mieux aux attentes économiques et sociales de la nation et aux attentes des industriels du secteur ? Quelques réflexions issues de l'évolution au cours des dernières décennies doivent nous guider ou nous inspirer :

- L'hyperchoix des matériaux a de profondes répercussions sur le mode de vie et sur le système productif. Il affecte la manière de produire et ouvre de nouvelles voies à la création. Il devient de plus en plus difficile au stade industriel de dissocier le matériau, le procédé et le produit. Un matériau ne s'impose pas seulement par une propriété intrinsèque, mais parce que procédé d'élaboration, procédé de mise en forme et de mise en œuvre sont bien maîtrisés et de façon compétitive.

- L'opposition matériaux nouveaux/matériaux traditionnels devient bien souvent artificielle, tant il est vrai que les matériaux nouveaux, malgré un taux de croissance

important, ne représentent et ne représenteront probablement pas, même d'ici 10 ans, un marché significatif de l'ordre de 10 %. Par contre, les matériaux traditionnels (acier, verre, plastiques de grande diffusion, béton) sont stimulés : leur qualité, leurs performances, leur prix de revient s'améliorent, et même si leur volume tend à diminuer, leur marché demeure en croissance.

- Pour les matériaux de structure, les révolutions technologiques et les progrès réalisés proviennent des avancées dans la maîtrise microscopique de la matière ; ceci entraîne un accroissement de la complexité des systèmes de production, qui prend appui sur la modélisation des compositions, des produits, avec deux conséquences :

- l'intégration plus poussée des étapes de conception et de production des pièces,
- l'allègement perpétuel, notamment dans le domaine des transports, avec une recherche constante de compromis entre le poids et les impératifs de confort, de sécurité et de consommation.

Enfin, une dimension nouvelle est apparue dans les matériaux, liée aux contraintes d'environnement, qui font émerger deux types de recherches ou de préoccupations, concernant :

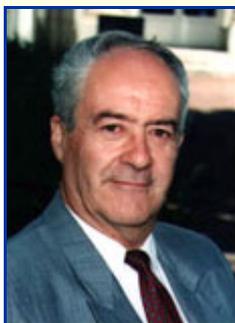
- les nouveaux procédés d'élaboration économes en énergie, peu polluants en effluents secondaires, en particulier gazeux ou liquides,
- le recyclage, toujours avec un pourcentage plus important pour le verre, le fer et l'aluminium, avec des problèmes de pureté et de concentration d'éléments d'alliages parfois indésirables, et enfin celui du grand pari du recyclage des matières plastiques avec deux choix, thermolyse ou dépolymérisation, qui nous interpellent.

Le programme interdisciplinaire Matériaux du CNRS a su depuis 1997 faire travailler ensemble plus de 400 équipes de physiciens, chimistes, mécaniciens du solide, hommes du procédé et biologistes. Une bonne vingtaine de contrats sur programmes de recherche a accompagné l'émergence de réseaux d'industriels et de laboratoires. Relayé par le ministère, le Réseau National de Recherche et d'Innovation Technologiques *Matériaux et Procédés (RNMP)* a conduit pour sa part la Direction de la Technologie, le ministère de l'Industrie et l'Anvar à soutenir une trentaine de réseaux mixtes entre industriels et laboratoires. Le programme a également permis à plusieurs établissements (CNRS, CEA, INSERM) de collaborer sur de mêmes objectifs. Enfin, la Direction de la Recherche et le CNRS viennent de lancer un programme ambitieux sur les nanotechnologies, nanosciences et nanomatériaux.

C'est dire que la communauté sciences des matériaux, à la fois académique et industrielle, reste bien vivante et active. Au-delà des modes mobilisant momentanément les acteurs de cette communauté, comme le moteur céramique, les supraconducteurs à haute T_c, les « nanos »..., il est clair que les recherches et les études sur les matériaux nouveaux ou les matériaux d'usage doivent rester pérennes. N'oublions

pas que ces investigations fondamentales sous-tendent un secteur économique important, que l'on estime à 7 millions d'emplois en Europe, hors mécanique et automobile, et

qu'en ce domaine comme dans tant d'autres, l'Europe ne doit pas se laisser distancer par les États-Unis et le Japon. C'est ce à quoi notre communauté s'évertue.



J.-C. Bernier

© CNRS - Photographie
Nicole Tiget

Jean-Claude Bernier

est directeur du Département des Sciences chimiques du CNRS*.

Jean-François Baumard**

est directeur du Programme Matériaux du CNRS.

* CNRS, Département des Sciences chimiques, Campus Michel Ange, 3 rue Michel Ange, 75794 Paris Cedex 16.
Tél. : 01 44 96 40 99. Fax : 01 44 96 53 70.
E-mail : sc-directeur@cnrs-dir.fr
<http://www.cnrs.fr/Chimie>

** Science des procédés céramiques et traitement de surface (SPCTS), UMR 6638 CNRS, École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 47 avenue Albert Thomas, 87065 Limoges Cedex.
Tél. : 05 55 45 22 28. Fax : 05 55 79 69 54.
<http://www.unilim.fr/spcts>

Livres

Amorphous and nano-crystalline materials**Preparation, properties, and applications****Advances in materials research, vol. 3**

A. Inoue, K. Hashimoto

206 pages, 74,09 €

Springer, 2001

L'ouvrage est un recueil d'articles et de revue « review » - des études menées dans le domaine des sciences des matériaux à l'Institut of Materials Research (Tohoku University, Japon) notamment sur les matériaux amorphes et les nanocristaux. Les thèmes sont décrits en sept chapitres dont le dernier ne se place pas exactement dans les sous-titres : préparation, structure et propriétés. Ce dernier chapitre est un article sur la germination de nanocristaux martensitiques - après déformation - dans des aciers 304 et 316. L'introduction de ces nanocristaux augmente la tenue en fatigue notamment de l'acier 304. L'existence de ce chapitre traduit l'orientation de ce livre axée sur les propriétés d'emploi des matériaux étudiés.

La partie consacrée aux études sur l'élaboration des amorphes massifs (chapitre 1) est la plus longue et résume les travaux du professeur A. Inoue sur ces nouveaux matériaux. Les conditions empiriques, thermodynamiques et cinétiques y sont décrites ainsi que les critères rendant compte du domaine de liquide surfondu, notamment ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$, avec T_x et T_g respectivement température de début de cristallisation et température de transition vitreuse). Les valeurs de ΔT_x - caractéristiques du GFA (glass forming ability) - déterminées à partir des rubans sont indiquées pour les non ferreux (base Zr, Mg, Pd et Ln) et les

ferreux en fonction des éléments d'addition (Ni, Nb), et comparées à celles des amorphes massifs obtenus. Ensuite, l'évolution structurale (relaxation structurale) des alliages élaborés est étudiée en suivant l'évolution thermique de la densité, de la résistivité, des propriétés mécaniques et magnétiques. Les techniques d'élaboration ne sont pas oubliées, de celle de la coulée depuis l'état liquide à la consolidation des poudres. Cette dernière produisant des matériaux de même structure que les techniques de coulée à partir de liquide.

Les chapitres 2 et 3 traitent respectivement de la diffusion de Ni dans l'alliage $Zr_{55}Al_{10}Ni_{10}Cu_{25}$ et de l'évolution thermique de la résistivité qui présente un comportement inhabituel après T_g pour PdCuSi et ZrAlCuNi.

Le chapitre 4 décrit des méthodes spécifiques d'élaboration appliquées à quelques compositions permettant l'obtention de matériaux amorphes et nanocristallins. La méthode de « mechanical alloying by ball milling » à l'alliage $Co_{75}Ti_{25}$ qui produit une transformation cyclique de la structure cristalline-amorphe-cristalline suivant le temps de « milling ». L'électro-déposition est utilisée pour les bases Ni-W, et la pulvérisation « sputter-deposition » pour les bases Ti-Si. Dans cette dernière, suivant le pourcentage de Si, deux phases amorphes apparaissent riches respectivement en Ti et Si. Les alliages Ni-Mo élaborés suivant ce procédé (sputter-deposition) sont mis en forme d'électrodes destinées à l'électrolyse de l'eau de mer. L'étude électrochimique permet de mettre en évidence les effets de surface sur la réactivité de l'alliage à 10 at. % Mo, le meilleur matériau par rapport au nickel pur.

Ce dernier matériau est repris dans le chapitre 6 consacré aux travaux entrepris dans le cadre d'un projet utilisant les matériaux amorphes et nanocristal-

lins dans les installations permettant de recycler le CO_2 par production du CH_4 . Ce chapitre est plus centré sur l'électrochimie, la mesure de la réactivité des matériaux nanocristallins dans une alternative au réchauffement de la Terre. Il présente un domaine concret d'utilisation des nanocristaux, domaine qui rentre dans les premières préoccupations d'aujourd'hui.

Tout au long des chapitres, l'ouvrage présente les méthodes d'élaboration des amorphes et des nanocristaux avec l'étude des propriétés d'emplois qui sont systématiquement comparées à celles des matériaux actuellement utilisés. Il est abondamment illustré de clichés et de micrographies. La bibliographie importante en fin de chapitre permettra au lecteur de retrouver les articles originaux et d'approfondir le sujet.

Enfin, le lecteur aura à travers cet ouvrage une bonne vision de l'orientation des recherches sur les matériaux amorphes et les nanocristaux par des équipes pluridisciplinaires au Japon.

T. Aboki

Traité des matériaux, vol. 14
Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiquesH.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer et P. Decroly
657 p., 89,03 €
Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001

NOUVEAUX

STRATOSPHERES™



Polymer Laboratories

Polymer Laboratories SARI,
Centre Silic Marseille Sud, Impasse du Paradou
Bâtiment A4, 13009 Marseille
Tel: 04 91 17 64 00 Fax: 04 91 17 64 01

www.polymerlabs.fr

Resines Scavenger**A Forte Capacité Pour La Synthèse En Solution**

Polymer Laboratories vient de mettre sur le marché une gamme de résines microporeuses « scavenger » à forte capacité pour la synthèse en solution dans la série des résines StratoSpheres™ développées pour la chimie combinatoire et la synthèse peptidique.

Un nouveau kit de démarrage comprenant 10 résines différentes est disponible pour faciliter le choix du support et disposer d'un grand champ d'application. Pour obtenir des renseignements sur notre gamme de produits, visitez notre site internet www.polymerlabs.com/stratospheres, envoyez un message à Support@polymerlabs.fr ou téléphonez nous.

Polymer Laboratories réalise des résines qui possèdent de grandes performances et un excellent rapport qualité-prix pour la synthèse en solution, la chimie combinatoire et la synthèse peptidique.

Les étudiants, chercheurs et ingénieurs en quête de connaissances dans le domaine des propriétés mécaniques et physiques des matériaux polymères, disposent d'une large palette de choix d'ouvrages allant de l'exposé théorique, où l'accent est mis sur la compréhension des aspects fondamentaux du comportement, à l'aide-mémoire visant à la compilation des données disponibles sans souci particulier d'explication. La première catégorie d'ouvrages s'adresse plutôt aux chercheurs et la seconde aux ingénieurs. Quant aux étudiants, ils opteront pour l'une ou l'autre selon qu'ils ressentent leur discipline comme une branche de la physique ou des sciences de l'ingénieur.

L'ouvrage dont il est ici question a pour ambition de satisfaire les trois catégories de lecteurs pourvu qu'ils s'intéressent aux problèmes d'utilisation ou de mise en forme des matériaux polymères. Les auteurs réunis par H.H. Kausch, spécialiste bien connu en mécanique des polymères, sont familiers de l'exploration du domaine frontalier entre physique et mécanique avec ses allers et retours constants du microscopique et macroscopique.

L'ouvrage comporte 18 chapitres que l'on aurait pu regrouper en quatre parties.

La première partie (chap. 1 à 5) porte sur la description de la structure et la deuxième (chap. 6 à 12) sur le comportement mécanique. La troisième partie (chap. 13 et 14) est consacrée aux propriétés physiques (électriques, de transport et optiques) et la quatrième et dernière partie (chap. 15 à 18) porte sur la mise en œuvre (assemblage et recyclage inclus).

Les deux premières parties (71 % du volume total) auraient pu à elles seules constituer un excellent ouvrage sur les propriétés mécaniques des polymères. La partie consacrée au comportement aux grandes déformations (plasticité, endommagement, rupture) est en particulier remarquable. Le lecteur appréciera l'attention portée aux problèmes de durabilité et d'interfaces, souvent négligés dans ce type d'ouvrage et pourtant si importants sur le plan pratique.

Les principaux aspects sont traités en profondeur, mais de manière très digeste pour l'étudiant de second cycle ou l'ingénieur que les auteurs ont évité de noyer dans un flot de calculs compliqués ou de références bibliographiques contradictoires. Sachant que plusieurs auteurs ont participé à l'élaboration de ces deux parties, on aurait pu craindre l'hétérogénéité qui résulte habituellement de ces associations, mais il n'en est rien : il est clair que le

souci d'efficacité pédagogique a prévalu.

Les deux dernières parties ne suscitent pas, il faut le dire, le même enthousiasme. Pour résumer simplement : les auteurs en disent trop ou pas assez. En ce qui concerne les propriétés physiques, certaines, comme les propriétés thermiques ou l'anisotropie optique sont quasi directement utilisables par les mécaniciens et constituent de ce fait un complément utile aux deux premières parties, tandis que d'autres comme la ferroélectricité et l'électroluminescence pourraient paraître avoir bénéficié d'un choix arbitraire aux yeux de praticiens intéressés, par exemple par les propriétés d'aspect. En ce qui concerne la mise en œuvre, les procédés de transformation réactive semblent avoir été négligés, alors que l'extrusion a fait l'objet d'un traitement de faveur injustifié relativement à l'injection. L'exposé, trop descriptif, apparaît très décalé relativement à la partie « propriétés mécaniques » qu'il alourdit inutilement à notre avis. Il en aurait été autrement si les auteurs s'étaient focalisés sur les effets induits par la mise en œuvre sur le comportement mécanique. L'ouvrage bénéficie des bonnes qualités de présentation de la série. La qualité exceptionnelle des microphotographies, issues pour la plupart du laboratoire des auteurs, mérite d'être mentionnée.

Au total, ce livre est à la hauteur des meilleurs parus jusqu'ici dans le domaine des propriétés mécaniques des polymères, avec un point particulièrement fort en ce qui concerne les aspects « pathologiques » : endommagement, rupture, durabilité. Ceci suffit largement à en justifier l'acquisition.

Jacques Verdu

Traité des matériaux, vol. 20 Sélection des matériaux et des procédés de mise en œuvre

M. Ashby, Y. Bréchet et L. Salvo
478 pages, 89,03 €
Presses Polytechniques et
Universitaires Romandes,
Lausanne, 2001



En 1989, est paru l'article *On the engineering properties of materials* de Mike F. Ashby (*Acta Metall.*, vol. 37, p. 1273). Il traitait des propriétés mécaniques et thermiques de l'ensemble des matériaux. Il contenait deux nouveautés importantes : la carte de propriétés qui permet d'avoir une vue globale de deux propriétés de tous les matériaux existants, et la notion d'indice de performance qui est un outil de sélection des matériaux pour une performance donnée et une masse minimale. Ces deux outils sont complémentaires puisque l'indice de performance est très facilement utilisable par le tracé de droites sur les cartes de propriétés.

Cet article culte a été suivi de nombreux autres, du même auteur, notamment *Materials and shape* (*Acta Metall. Mater.*, vol. 39, 1991, p. 1025) qui introduit dans les cartes de propriétés, des matériaux « fictifs » dont les propriétés sont la synthèse de celles du matériau réel et d'un facteur de forme. Ce dernier est une notion importante, car il exprime qu'une forme adaptée permet de rendre compétitifs des matériaux écartés *a priori* en raison de leur forte masse volumique. Ainsi, dans un cas simple, on retrouve qu'un pilier creux en acier peut mieux résister au flambage et être plus léger qu'un pilier plein en bois.

Tous ces articles ont abouti à un logiciel de choix des matériaux « Cambridge Engineering Selector » qui est un excellent outil pédagogique pour nos élèves-ingénieurs et à un livre, édité en français par Dunod en 2000 : *Choix des matériaux en conception mécanique*.

Parallèlement à l'équipe de M. Ashby à Cambridge (Grande-Bretagne), celle d'Yves Bréchet, à Grenoble, avait développé un autre logiciel de sélection des matériaux utilisant la logique floue. La réunion de M. Ashby, Y. Bréchet et L. Salvo comme auteurs d'un livre promettait donc beaucoup. Elle a tenu ses promesses. *Sélection des matériaux et procédés de mise en œuvre*, volume 20 du *Traité des matériaux* des Presses Polytechniques et Universitaires Romandes est un ouvrage original, intéressant et à fort contenu informatif.

La crainte qu'il soit une redite du livre cité précédemment disparaît dès la lecture du plan. Il en constitue un excellent complément, ce qui signifie qu'il doit être lu en second.

L'ouvrage est constitué de quatre parties :

Partie I : **Les données du choix**

Cette première partie présente les

Quelle mine d'exercices pour les enseignants !

Dans tout ce qui précède, la démarche intellectuelle était unique : pour un objet donné, avec un cahier des charges finalisé, quel matériau choisir ?

Dans le chapitre 18, le problème inverse est traité, beaucoup plus difficile à conceptualiser mais tout aussi intéressant économiquement : disposant d'un matériau nouveau, quelles applications lui trouver ?

On sort de la lecture de ce livre un peu étourdi par l'abondance d'idées, d'analyses, de renseignements, mais aussi étonné qu'elle ait été aussi facile, voire agréable. C'est que les auteurs ont su allier le style précis et rigoureux du scientifique à celui plus vivant et décontracté du journaliste.

Les chapitres sont courts, bien finalisés et dotés chacun de nombreuses illustrations et d'une bibliographie importante. Ils peuvent être lus séparément sans difficulté.

Il y a, bien sûr, quelques fautes d'orthographe et un ou deux lapsus, mais sans importance.

Les auteurs maîtrisent parfaitement leur sujet et possèdent une vaste culture. Il leur est donc possible outre les aspects physiques de traiter les dimensions économiques, philosophiques et historiques du choix des matériaux, tout en gardant la démarche et l'esprit critique des scientifiques.

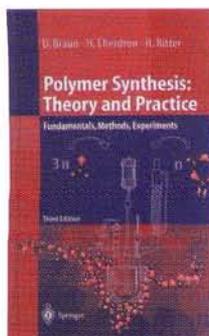
Ce livre constitue une synthèse remarquable sur un sujet en plein développement. Il fourmille d'idées, ouvre des pistes et suscite des questions au lecteur. Il est finalement beaucoup plus facile à lire qu'à résumer. Il contient les premières branches d'une arborescence qui aura, dans les années à venir, de multiples prolongements et ramifications.

Est-ce nécessaire d'ajouter que les enseignants en écoles d'ingénieurs et les concepteurs doivent absolument le lire et que les Presses Polytechniques et Universitaires Romandes ont fait, elles, une sélection d'auteurs remarquable ?

Gérard Beck et Jean-Pierre Michel

Polymer synthesis : theory and practice
Fundamentals - Methods - Experiments

D. Braun, H. Cherdrone et H. Ritter
333 pages, 77,78 €
Springer, 2001



Ce livre, constitué de cinq chapitres, est la traduction en langue anglaise de *Praktikum der Makromolekularen Stoffe*, publié en 1999 et lui-même issu des trois éditions successives de *Praktikum der Makromolekularen Organischen Chemie* (1966-1971-1979). Le premier chapitre, baptisé « Introduction », présente rapidement quelques notions de base sur les différents niveaux de structure des polymères ainsi qu'un ensemble d'informations qui vont des abréviations relatives aux principaux polymères industriels, jusqu'à la description exhaustive de la littérature scientifique et technique relative aux polymères.

Dans le second chapitre, les auteurs passent en revue les différentes méthodes et techniques qui sont couramment mises en œuvre pour la synthèse des polymères, leur modification chimique, ainsi que la caractérisation de leurs propriétés structurales, physico-chimiques et mécaniques. On y trouve aussi trois tableaux - s'étendant sur 9 pages - dans lesquels les auteurs présentent l'ensemble des structures macromoléculaires dont la synthèse est décrite dans l'ouvrage. Quelques pages sont aussi réservées à la description des principales techniques de mise en forme des polymères, ce qui est logique puisque certaines réactions de polymérisation ou de modification chimique sont effectuées lors de ces opérations.

Les chapitres trois et quatre forment le cœur de l'ouvrage et sont construits selon un même schéma : après une présentation des principes de base se rapportant à un type de polymérisation, une succession d'exemples judicieusement sélectionnés illustrent la multiplicité des structures accessibles au moyen d'une méthode choisie. Ainsi, sont successivement abordées les polymérisations en chaîne radicalaire, ionique, coordinative, ainsi que les copolymérisations correspondantes. Les descriptions sont exhaustives, les schémas réactionnels bien représentés et, lorsque cela est nécessaire, des figures bien claires représentant des

montages facilitent la compréhension du texte. Chaque exemple est précédé d'une mise en garde relative aux problèmes de sécurité que pourraient générer l'expérience décrite, ce qui est une heureuse et inhabituelle initiative.

A la fin de chaque chapitre, une bibliographie générale contenant une liste d'ouvrages et de mises au point permet de remonter à une présentation détaillée des principes de base mis en œuvre, et permet au lecteur de ne pas se noyer dans la jungle des publications primaires. La même présentation prévaut pour le chapitre relatif aux différents types de polymérisations par étapes ; il convient de souligner que, judicieusement, les auteurs font la différence entre les réactions de polycondensation (avec élimination d'une petite molécule) et celles qui font intervenir des polyadditions par étapes.

Le cinquième et dernier chapitre est relatif à la modification des substances macromoléculaires, soit par voie chimique, soit par formulation ; il traite, en particulier, des réactions qui modifient le squelette macromoléculaire : dégradations et réticulations.

Un index combinant les noms génériques des structures accessibles et les mots se rapportant aux notions de base termine l'ouvrage.

Tout cela forme un ensemble particulièrement bien construit, avec une indiscutable logique de l'enchaînement des différentes parties. Les exemples retenus sont choisis avec discernement, bien décrits, et font appel à des méthodes et techniques éprouvées pour la production au laboratoire. Les auteurs ont manifestement réussi à trouver le bon compromis entre la recette de laboratoire et une présentation « désincarnée » de l'accès à une structure macromoléculaire donnée.

Il faut cependant noter que les avancées récentes de la synthèse des polymères ne sont pas toutes prises en compte. C'est le cas, en particulier, pour celles qui utilisent les polymérisations coordinatives amorcées par les métaux de transition « mous », les polymérisations radicalaires contrôlées, etc. Il n'en demeure pas moins que cet ouvrage doit impérativement figurer dans la bibliothèque de tout laboratoire concerné par la synthèse macromoléculaire. Il pourra aussi aider efficacement au renouvellement des travaux pratiques en synthèse, dans les filières de formation en chimie et chimie-physique.

Michel Fontanille