

15

CHIMIE DES MATÉRIAUX, NANOMATÉRIAUX ET PROCÉDÉS

Président de la section

Marc DRILLON

Membres de la section

Jean-François BEAUMARD

Claude BERNARD

Jean-Claude BOIVIN

Claude DELMAS

Henri FRANCILLETTE

Sophie GUILLEMET

François GUILLEN

Maryline GUILLOUX-VIRY

Julien HAINES

Marie-France JOUBERT

Michel LATROCHE

Philippe LEONE

Antoine MAIGNAN

Anne-Marie MARIE

Guy MATZEN

Francis MAURY

Michel MORTIER

Clément SANCHEZ

Pierre STEINMETZ

Jackie VIGNERON

La section 15 compte **397 chercheurs** rattachés à des unités qui relèvent majoritairement du département Chimie, ainsi que des départements MPPU et Ingénierie, auxquels s'ajoutent **565 enseignants-chercheurs** et **390 ingénieurs et techniciens**. Elle couvre les champs disciplinaires **Chimie des matériaux, nanomatériaux et procédés** incluant tout à la fois la chimie de la matière condensée et des matériaux, la chimie des hybrides et des matériaux bio-inspirés, enfin la thermodynamique et les sciences métallurgiques. Si ces domaines d'activité reposent en premier lieu sur la transformation de la matière pour créer des matériaux innovants, les modélisations, et en premier lieu celles basées sur les méthodes DFT, y jouent également un rôle essentiel.

Une répartition des personnels par grands domaines d'activité est donnée à la fin de ce document.

La chimie du solide et les sciences métallurgiques, dans lesquelles s'inscrivent plusieurs laboratoires de la section 15 jouissant d'une forte reconnaissance internationale, ont permis à la France de jouer un rôle leader dans de nombreux domaines des technologies avancées (aéronautique et spatial, nucléaire, stockage d'énergie, etc.). L'interface entre chimie et physique du solide y est fortement représentée, comme l'attestent les nombreuses actions transverses soutenues par le CNRS ou le Ministère de la recherche (ACI, GDR, Écoles thématiques, etc.).

Les développements dans le domaine des matériaux hybrides, par essence pluridisciplinaires, sont plus récents. Une véritable ingénierie de matériaux à échelles multiples a vu le jour, permettant de concevoir des nanomatériaux multifonctionnels originaux. En quelques années, l'émergence de fortes compétences identifiées dans plusieurs laboratoires appartenant à la Section 15 mais aussi à d'autres sections du Comité National ont positionné la France parmi les leaders mondiaux de ce domaine.

Dans tous ces secteurs, le développement accéléré des nanosciences au niveau national et international n'a fait que renforcer les interactions avec les disciplines connexes, la physique et la biologie. Au niveau européen, il faut de plus souligner les succès remarquables rencontrés dans les appels à projets du 6^e PCRD, avec le pilotage de 4 réseaux d'excellence par des scientifiques relevant de la section 15.

1 – CHIMIE DU SOLIDE ET MATÉRIAUX FONCTIONNELS

La chimie du solide et des matériaux est majoritaire dans plusieurs grandes unités de recherche (une dizaine d'UPR et UMR) qui ont véritablement donné à cette discipline ses lettres de noblesse, et représente aujourd'hui plus de 200 chercheurs et 350 enseignants-chercheurs. Elle est à la base de nombreuses classes de matériaux, dont la synthèse repose sur une connaissance approfondie de la liaison chimique et de la structure électronique des éléments constitutifs. Ces matériaux, qui diffèrent des autres types de solides (métalliques, organiques, polymères) par la nature iono-covalente de la liaison chimique, peuvent être classés suivant le type d'anions (oxydes, fluorures, anions mixtes, etc.) ou de propriétés qu'ils sous-tendent. Contrairement à la chimie moléculaire, la notion de non stœchiométrie

joue ici un rôle important, la présence de quelques lacunes cationiques pouvant induire une modification importante des propriétés physiques (isolant/métal ou non-magnétique/magnétique, par exemple).

Les nanomatériaux ne sont pas abordés dans cette partie de façon spécifique (voir le chapitre « Matériaux hybrides »); il est clair cependant que les effets de taille, de surface, de structure et d'auto-organisation des nanocristaux jouent un rôle essentiel dans l'optimisation des propriétés, voire dans la mise en évidence de phénomènes nouveaux, et qu'en conséquence leur importance est grandissante en chimie du solide. De la même manière, l'influence de la microstructure sur les propriétés physiques fait actuellement l'objet d'études systématiques, soutenues au plan national par la création d'une plate-forme de frittage flash à Toulouse.

1.1 MATÉRIAUX DE FONCTION

Les oxydes constituent le cœur de l'activité « chimie du solide » en termes de synthèse, de caractérisation structurale ou d'étude des propriétés physiques. De nouvelles structures, dérivées de structures existantes, sont régulièrement découvertes.

À la fin des années 80, l'aventure des supraconducteurs à haut T_c a ouvert de nouveaux horizons pour les oxydes, permettant entre autre de resserrer les liens avec la physique du solide. L'avènement des matériaux à magnéto-résistance géante, puis plus récemment des nanomatériaux et de l'électronique de spin permettent aujourd'hui de concevoir de nouvelles applications pour les oxydes de métaux de transition. Dans cette perspective, l'élaboration de couches minces est souvent devenue un mode de préparation incontournable.

L'étude des propriétés électroniques est à la base de nombreux succès des oxydes de métaux de transition : la transition métal/isolant (phénomènes d'échange et de corrélation,

configuration électronique particulière de l'ion Co^{3+} , ordre de spin, ordre de charge), les matériaux à propriétés magnétiques ou optiques ainsi que les matériaux pour le stockage d'énergie constituent des priorités de nombreuses équipes. De même, les travaux sur les matériaux ferroélectriques (composants passifs) piézoélectriques ou thermoélectriques font référence. L'effort du chimiste porte aujourd'hui sur l'optimisation des compositions intrinsèques pour améliorer les propriétés, ou encore sur la réalisation de nanostructures complexes (par exemple multicouches, nanoparticules cœur-écorce) pour promouvoir de nouvelles propriétés.

D'autres fonctionnalités importantes étudiées dans le solide s'appuient sur le savoir-faire du chimiste de l'état solide. Ainsi, en optique, l'élaboration de films minces, de cristaux massifs et de fibres monocristallines vise les propriétés photo-réfractives, l'ONL et la recherche de nouveaux matériaux laser ou scintillateur (détection de neutrons, γ , etc.). La mise en œuvre de céramiques transparentes devrait conduire à une rupture technologique majeure, sous réserve que les efforts naissants sur ce sujet soient suffisamment soutenus. Enfin, de nombreux travaux portent sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux pigments, absorbeurs UV, matériaux luminescents et phosphorescents, matériaux thermochromes, photochromes et piézochromes.

Dans l'évolution actuelle, l'accent mis sur la préparation de couches minces d'oxydes ne doit pas cacher les besoins en matériaux massifs, et la recherche de nouvelles compositions et de nouvelles structures à la base du métier du chimiste doit être systématiquement poursuivie.

Corrélativement, le développement de la chimie des halogénures et en particulier des fluorures et des chlorures, a permis d'identifier de nouvelles classes de matériaux fonctionnels. Ainsi, bien que limitée à quelques équipes de recherche en France, la chimie du fluor s'avère particulièrement bien adaptée pour deux types d'applications : la fluoration de surfaces par plasma radio-fréquence et la préparation de nouveaux matériaux fluorés à pro-

priétés catalytiques ou optiques (pigments colorés, anti-UV).

Une alternative aux halogènes est de réaliser l'équilibre des charges au moyen d'un anion plus complexe (borate, phosphate, vanadate, etc.) permettant d'obtenir des squelettes cristallins inédits. Bien que ces matériaux aient été très étudiés dans le passé, les travaux récents montrent les potentialités structurales de tels systèmes.

De même, la chimie des matériaux à anions mixtes (oxyfluorures, oxychalcogénures, etc.) tend à favoriser la diversification des structures (par exemple structures incommensurables), conduisant *in fine* à des propriétés souvent originales. La substitution d'un anion par un polyanion – oxyphosphates, oxyvanadates, oxymolybdates ou oxytungstates – conduit à des matériaux innovants pour le confinement nucléaire, mais aussi comme composants passifs pour l'électronique.

1.2 VERRES ET AMORPHES

Les verres et amorphes constituent une classe à part en chimie des matériaux. Les études sont généralement centrées sur une meilleure compréhension de la structure des verres et notamment des relations verre/liquide et verre/matériau cristallisé. L'étude par RMN de l'ordre local et la modélisation jouent ici un rôle essentiel. Les études de propriétés mécaniques, thermiques et d'état de surface, prennent une importance considérable pour de nombreuses applications, notamment pour le développement des lasers de puissance ou le stockage des déchets radioactifs.

Par ailleurs, les systèmes vitreux capables de donner naissance à des systèmes biphasés de type vitrocéramiques sont l'objet d'un intérêt croissant ces dernières années tant pour la compréhension des mécanismes de séparation de phase que pour les propriétés remarquables liées à leur structure.

Parmi les grandes familles de verres on peut citer :

- les verres oxydes, chalcogénures, oxysulfures, oxyphosphures, et oxynitrides pour les microbatteries tout solide et les capteurs ;

- les verres oxydes, fluorures, chalcogénures et oxysulfures pour l'optique linéaire et non linéaire ;

- enfin les verres métalliques, qui restent peu étudiés, malgré l'intérêt suscité lors de leur découverte, probablement en raison d'un support industriel inexistant en France.

1.3 MATÉRIAUX POUR L'ÉNERGIE

Les matériaux relevant de l'énergie constituent une autre grande famille de composés qui recouvre les matériaux pour la conversion et le stockage d'énergie et les matériaux de structure dédiés en particulier à la filière nucléaire. Il faut souligner ici que ce thème qui implique de nombreuses équipes de Chimie du solide concerne également pour partie la communauté des Sciences métallurgiques, notamment pour le volet « matériaux de structure », qui nécessitent des savoir-faire en métallurgie des poudres, réactivité des surfaces, relations micro-nanostructures, ou encore analyse et modélisation des défauts.

Conversion d'énergie

La non-stoechiométrie en oxygène dans certaines structures conduit à une mobilité de l'oxygène qui peut être importante, même à température modérée. Elle donne lieu à des applications remarquables telles que des membranes pour la séparation de l'oxygène, pour les applications catalytiques ou encore pour le transfert de l'oxygène dans les piles à combustibles SOFC (« Solid Oxide Fuel Cells »). Ces applications suscitent un intérêt considérable, lié aux enjeux industriels, qui ont conduit à une structuration de la communauté au sein de

deux GDR sur « les Piles à Combustible tout solide pour températures intermédiaires » et sur « les Piles à Combustible à électrolyte membrane ».

Les difficultés rencontrées dans le cas des SOFC sont considérables : les électrolytes solides doivent être tout à la fois bons conducteurs ioniques de l'oxygène, des isolants électroniques, capables de résister à des milieux oxydants et réducteurs, stables à haute température et susceptibles de donner des membranes denses à faible coefficient de dilatation thermique.

L'évolution actuelle des SOFC, qui favorise de plus faibles températures de fonctionnement, nécessite de disposer à la cathode d'oxydes conducteurs mixtes, électronique et ionique (ion O^{2-}). Une douzaine d'équipes de recherche françaises travaillent sur ce thème.

Les études sur les matériaux thermo-électriques sont également en pleine expansion, notamment celles sur les cobaltites et les skutterudites lacunaires de terres rares. Dans tous les cas, les recherches s'orientent vers une réduction de la taille des cellules (couches minces, cellules ultra minces). Ces matériaux présentent de plus un intérêt sur le plan fondamental en tant que systèmes à électrons fortement corrélés. Quelques laboratoires français très en pointe sur le sujet sont en train de se structurer en créant un GDR.

Enfin, une activité importante est consacrée aux matériaux et nanomatériaux semi-conducteurs sous de nouvelles formes (poreuses, couches minces) pour les applications photovoltaïques.

Stockage d'énergie

Les équipes françaises ont une excellente lisibilité dans le domaine des matériaux d'électrodes pour batteries, sujet très en vogue depuis une dizaine d'années. La communauté est bien structurée, en particulier au sein du Réseau d'Excellence ALISTORE. De manière générale, cette communauté a développé des interactions fortes avec l'industrie.

Ce thème se retrouve dans une dizaine de laboratoires avec une priorité sur le développement des batteries au lithium, et en particulier sur les matériaux d'électrodes (positives ou négatives). L'accent est mis sur des oxydes lamellaires, des composés à base d'oxydes d'étain, des spinelles, des dérivés azotés, des phosphates, des matériaux carbonés ainsi que des hydrures métalliques.

Les travaux qui, à l'origine, concernaient le phénomène d'intercalation se sont étendus à la compréhension des réactions d'échange, de conversion et de déplacement. L'objectif d'amélioration des performances des matériaux d'électrodes a suscité une nouvelle approche de la chimie du solide à température ambiante. La sensibilité des études électrochimiques à toutes les modifications structurales lors du processus d'intercalation a conduit les équipes françaises à s'investir profondément dans la caractérisation des processus fondamentaux.

Les composés intermétalliques, combinant, par définition, deux ou plusieurs éléments métalliques (éléments d ou f), entre eux ou avec des éléments métalloïdes (groupe p), continuent à faire l'objet d'études fondamentales en vue d'applications dans le domaine du stockage d'hydrogène ou du développement d'aimants permanents. Leur capacité d'hydruration et en particulier de stockage réversible de l'hydrogène – par exemple, dans des phases de Laves, des hydrures de magnésium ou des solutions solides à base de titane et de vanadium – leur confère des perspectives intéressantes comme réservoirs pour piles à combustible.

Matériaux de structure

L'évolution de l'industrie nucléaire suscite un regain d'intérêt pour les matériaux intermétalliques, tant pour la recherche de combustibles non proliférants, que pour de nouveaux matériaux de structure. Ces derniers s'avèrent particulièrement importants dans la filière nucléaire (alliages métalliques, matériaux haute température, gainage de combustible) avec

des études portant sur les effets de corrosion, d'endommagement et de vieillissement sous irradiation.

Pour les applications haute température, des matériaux tels que les superalliages ou les composites SiC/SiC étudiés au sein de la section 15 devraient connaître un regain d'intérêt, notamment dans le cadre du projet ITER.

Par ailleurs, l'économie d'énergie dans le secteur aéronautique est un challenge constant qui passe par l'allègement des matériaux de structure et cela suscite également le développement de nouveaux composites, notamment à matrice céramique pour la résistance à haute température. Plusieurs programmes impulsés par les pôles de compétitivité qui se mettent en place portent sur cette thématique.

1.4 MATÉRIAUX HYBRIDES

- L'activité **Matériaux hybrides** connaît une croissance régulière ces dernières années au sein de laboratoires de la section 15. Elle intéresse aujourd'hui environ 120 chercheurs et enseignants-chercheurs au total, répartis dans environ 1/3 des laboratoires de la section, et constitue un domaine d'excellence en France. Notons d'ailleurs que plusieurs recrutements récents ont été effectués dans ce domaine, tant au niveau des chercheurs que des enseignants-chercheurs.

Les compétences des équipes s'exercent dans des domaines tels que les matériaux multifonctionnels à propriétés couplées (optique, magnétique, électriques, etc.), les nanocomposites hybrides, les matériaux méso et microporeux, les matériaux à structures hiérarchiques (nano-méso-macro), enfin les matériaux biomimétiques et/ou bio-inspirés. Cette activité concerne des demandes sociétales dans des secteurs tels que l'énergie, l'environnement, l'information ou la santé (par exemple, les cellules photovoltaïques, les piles à combustibles, les nouveaux photocatalyseurs, les capteurs chimiques et biologiques, les systèmes photo- ou

électro-luminescents, les membranes pour nanofiltration, les nouveaux vecteurs thérapeutiques et l'imagerie médicale). Bien que divers aspects fondamentaux soient en pleine exploration, certains matériaux hybrides commencent déjà à être une réalité industrielle.

- Les stratégies de synthèse développées relèvent à la fois de la chimie du solide en présence de « template » organiques, de la nanochimie et de la « chimie douce hybridante » qui permettent de marier à l'échelle nanométrique des composants minéraux, organiques, voire biologiques. L'ingénierie des nanomatériaux hybrides permet d'établir une science utilisant les règles fixées par la chimie traditionnelle pour aller vers de nouvelles formes de la matière (on parle de légo-chimie).

Outre la génération de nouveaux composés, les travaux sur les hybrides organiques/inorganiques visent également à créer de nouveaux précurseurs, notamment pour maîtriser la micro-, voire la nanostructure, stabiliser des phases métastables, accéder à des procédés de mise en forme (fibres, membranes, films minces, etc.), pour générer des matériaux solides ou des dispositifs à structures ou propriétés spécifiques.

Les études sur les matériaux hybrides se développent aux interfaces chimie/physique, chimie/biologie, tout en faisant appel à différents domaines de la chimie. Ainsi des laboratoires émergeant dans les sections 11, 12, 14 et 15 sont concernés de façon privilégiée par ces activités.

1.5 MATÉRIAUX À STRUCTURE HIÉRARCHIQUE

- Un des enjeux de ces prochaines années est l'élaboration contrôlée de matériaux à structures hiérarchisées, matériaux organisés et texturés sur plusieurs échelles de taille (nanoscopique, mésoscopique voire micro-nique). Les synthèses sol-gel avec ou sans agent structurant à base moléculaire pré-orga-

nisé – tensioactif, organo-gélateur, latex, etc. – ont montré leur efficacité et leur intérêt. La construction de l'édifice hybride est réalisée par synergie entre un précurseur inorganique ou hybride (précurseur fonctionnalisé pouvant développer à la fois des réseaux minéraux et des réseaux organiques), et une entité organique servant de « gabarit » (tensioactifs, polymères à blocs amphiphiles, organo-gélateurs, etc.).

Il s'ensuit que l'élaboration de ces nouveaux solides hybrides ou minéraux, denses ou poreux nécessite une bonne connaissance des processus chimiques et physico-chimiques qui prévalent lors de l'étape d'auto-assemblage.

Plusieurs voies de synthèse sont actuellement explorées par les équipes de la section :

- la *transcription*, en utilisant des gabarits moléculaires, supramoléculaires ou macromoléculaires, pré-organisés ou auto-assemblés ;

- l'*assemblage en synergie*, en co-assemblant *in situ* dans des architectures organisées des précurseurs et des agents texturants (gabarits) ;

- la *morphosynthèse* en utilisant des transformations chimiques en milieu confiné (micro-émulsions, micelles, vésicules, etc.) ;

- la *synthèse intégrative* dans laquelle les méthodes précédentes sont combinées afin de générer des matériaux à structure hiérarchisée.

- En particulier, les solides poreux ainsi construits trouvent naturellement leurs champs d'application dans des domaines tels que l'adsorption et la séparation de gaz, les capteurs chimiques, ou encore la catalyse, etc. Ils s'avèrent être des candidats potentiels pour de nouvelles applications, jusque là peu explorées, telles que les piles à combustibles, les photovoltaïques ou les nanomatériaux pour la spintronique, etc.

- L'approche « bioinspirée » ouvre également un chemin prometteur pour la conception de matériaux originaux. L'exemple des diatomées est un modèle de biominéralisation particulièrement intéressant, la construction de

l'édifice ayant lieu sur un front de matière qui se déplace à travers le volume d'une matrice. Les nouveaux modes de fabrication de céramiques et de composites par stéréolithographie, multicouche, impression en 3D, frittage sélectif par laser, etc. devraient permettre de développer des procédés similaires, adaptés à la formation de films et pièces massives composites de grande taille. Une croissance par couches successives conduirait à une plus grande flexibilité d'ajustement des propriétés du matériau, en incorporant par exemple des fonctions en cours d'élaboration, en vue d'applications, ou encore de suivre les divers stades de fabrication.

Dans la construction de nombreux systèmes biominéraux ou hybrides à structure hiérarchique complexe, il est encore difficile de différencier les contributions des effets d'empreintes de ceux provenant de phénomènes de structuration initiés par modulation de la concentration, et contrôlés par la diffusion. Ces processus ouvrent une autre voie de nature mécano-chimique. L'utilisation d'un milieu non plus inerte mais réactif, sensible à l'environnement chimique comme certains poly-électrolytes, permettrait de coupler les processus réactionnels avec la réponse du matériau (une déformation mécanique par exemple) et d'élaborer des matériaux développant spontanément des formes propagatives (valves intelligentes, actionneurs autonomes, relargage de médicaments).

1.6 HYBRIDES LAMELLAIRES

L'étude de matériaux capables de combiner le magnétisme avec une ou plusieurs autres propriétés, telles que conductivité électronique, activité optique linéaire ou non-linéaire, est un axe de recherche en plein essor. Depuis le début des années 90, les recherches entreprises sur les matériaux hybrides à structure bidimensionnelle ont démontré la grande flexibilité de ces systèmes, tant au plan structural avec une capacité remarquable de « gonfle-

ment » des structures, que des propriétés collectives chimiques ou physiques.

L'objectif généralement poursuivi lors de l'intercalation d'espèces moléculaires au sein d'un réseau inorganique périodique est de promouvoir des matériaux bifonctionnels, en vue d'applications très variées (stockage et transfert d'énergie, capteurs chimiques et bio-capteurs, matériaux électro-luminescents, actionneurs, etc.). Il est montré que la synergie entre propriétés (magnétiques, optiques, de transport, catalytiques) est étroitement liée à l'architecture des sous-réseaux (organiques et inorganiques), mais aussi à la nature de la liaison chimique – forte de type covalent, ou faible de type Van der Waals ou hydrogène – entre composantes. La variété des associations possibles au sein de systèmes hybrides périodiques ouvre ainsi un champ étendu d'applications nouvelles.

Les travaux actuels les plus représentatifs concernent les familles suivantes :

- les hydroxydes lamellaires (HL) à structure brucite et les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), dont les feuillettes inorganiques chargés positivement sont contrebalancés par des espèces anioniques localisées dans l'espace interfeuillet. L'interaction entre feuillettes peut être ionique ou covalente et les anions intercalés de nature très variée (polyoxoanions, complexes métalliques, anions radicalaires, chaînes aliphatiques, etc.). La modification à la demande de la composition chimique des feuillettes peut engendrer des propriétés magnétiques et électroniques ou bien une réactivité chimique spécifique (catalyse basique et redox). Un exemple remarquable est l'obtention de catalyseurs supportés par précipitation in situ de clusters métalliques ou l'immobilisation de biomolécules au sein d'une matrice HDL.

Un des objectifs actuels est de stabiliser des systèmes photomagnétiques, dont les propriétés magnétiques puissent être contrôlées à haute température par voie optique. En phase solide, la photocommutation est potentiellement intéressante pour le traitement et le stockage, holographique ou magnéto-optique de l'information.

Ces phases lamellaires sont également utilisées sous forme exfoliée comme charges fonctionnelles dans des composites à base de polymères ;

- les phosphonates lamellaires de métaux de transition. Les ligands phosphonates sont aisément fonctionnalisables par des groupes tels que $-NH_2$, $-CO_2H$, $-SH$, $-PO_3H_2$ qui jouent un rôle important sur la structuration des solides. De nombreux composés de basse dimensionalité ont ainsi été obtenus qui trouvent leur application en catalyse (mésoporeux), en magnétisme ou dans la réalisation de bio-capteurs ;

- les oxalates lamellaires de métaux de transition 3d. Ces composés, formés de couches inorganiques magnétiques, peuvent accueillir des molécules ONL ou des molécules organiques à transfert de charge constituant un sous-réseau conducteur ;

- les composés de type MPS_3 (M est un métal de transition divalent) au sein desquels l'insertion de complexes organiques cationiques est rendue possible par création de lacunes dans les feuillet inorganiques. Ces composés ont permis de réaliser des composés magnétiques optiquement actifs avec une mise en ordre des molécules ONL induite par la structure d'accueil inorganique.

Au plan national, la nature de ces recherches explique le positionnement des équipes qui sont identifiées en section 14 ou 15.

1.7 NANOMATÉRIAUX

Dès la fin des années 80, les études de réduction de précurseurs organométalliques ont démontré l'intérêt de cette démarche pour contrôler la synthèse « bottom up » de nanoparticules métalliques. La libération en solution et dans des conditions douces (température ambiante) des atomes métalliques favorise leur condensation et *in fine* leur protection contre l'oxydation par les molécules présentes (solvant, polymères, ligands, etc.).

Les applications de cette chimie concernent au moins autant la physique (nanoélectronique, magnétisme, optique, etc.) que la chimie (capteurs chimiques, catalyse, etc.).

La préparation de nanoparticules d'oxydes repose pour une large part sur la condensation de précurseurs moléculaires – ions métalliques, alcoxydes métalliques, etc. – en solution aqueuse ou organique. Parmi les approches utilisées, certaines consistent à découpler les étapes cinétiques de nucléation et de croissance du phénomène de précipitation. D'autres visent à limiter la croissance de l'objet à l'aide de complexants qui jouent le rôle d'inhibiteurs et de stabilisants, le rapport précurseur/inhibiteur permettant de régler le rapport surface/volume et donc de contrôler la taille des nanoparticules.

Dans certaines conditions (précipitation des nano-oxydes), la variation de composition chimique ainsi que le développement de la charge de surface des particules peuvent alors conduire à un abaissement significatif de la tension interfaciale solide-solution et par conséquent permettre de moduler l'étendue de l'interface par les conditions physico-chimiques du milieu de synthèse. En modifiant les contraintes imposées au système (pH, force ionique), en particulier la charge électrostatique de surface, celui-ci réagit en modifiant l'étendue de l'interface, c'est-à-dire la taille des domaines cristallins et donc des nanoparticules. Ces particules sont stables du point de vue dimensionnel si la surface est électrostatiquement saturée. Cette condition permet de diminuer suffisamment la tension interfaciale pour que la réduction de l'étendue de l'interface par dissolution-cristallisation n'ait pas lieu. Ces modes de synthèse permettent si besoin est d'éviter la présence de composantes organiques.

Les surfaces des nanoparticules obtenues par processus de « chimie douce » sont différentes de celles obtenues par voie conventionnelle. En solution, l'introduction de ligands minéraux ou organiques, polymères, agents tensioactifs permet de contrôler la taille et de stabiliser les nano-objets. L'inhibition sélective de la croissance de certaines faces cristallines (l'affinité des molécules pour une face donnée

dépend notamment de la nature et de la coordination du métal, de la charge de surface, de la compétition avec les autres ligands présents, etc.) permet d'induire des anisotropies et de nouvelles textures. Ces principes, souvent utilisés empiriquement, sont encore très mal compris au niveau fondamental et ne sont donc pas du tout rationalisés. Bien que la présence de molécules organiques fonctionnelles puisse aussi entraîner des problèmes de contamination ou de récupération du solide ultradivisé, leur utilisation astucieuse permet de créer des nanocomposites hybrides organique-inorganique possédant de nouvelles propriétés chimiques et physiques. Ces fonctions organiques variées permettent l'assemblage des nano-objets (particules, clusters, etc.) par l'intermédiaire de réactions diverses (couplage, polymérisation, hydrosilylation, etc.) au moyen de sollicitations chimiques, thermiques ou photoniques.

Le caractère fortement multidisciplinaire de ces recherches sur les matériaux hybride nécessite des moyens spécifiques (GDR et réseaux) afin de favoriser les interactions entre communautés, rationaliser les efforts et gagner en efficacité face à la compétition internationale. Les chercheurs de la section sont parmi les fondateurs de cette nouvelle « école de pensée » en science des matériaux et participent activement au rayonnement de ce thème. Leurs nombreuses actions structurantes permettent à de jeunes collègues appartenant aux diverses sections de Chimie et de Physique d'évoluer rapidement au meilleur niveau sur la scène nationale et internationale.

2 – SCIENCE ET GÉNIE MÉTALLURGIQUE

La métallurgie est une discipline scientifique mature dont l'impact économique est très fort, les progrès importants, et dont la contribution à l'interdisciplinarité est significative,

notamment à travers 2 des axes prioritaires du CAP-CNRS 2002-2005 :

- i) environnement, énergie, développement durable ;
- ii) nano-sciences, nanotechnologies et nanomatériaux.

Elle représente un potentiel de 135 chercheurs et enseignants-chercheurs, soit environ 17% de la section 15.

La discipline a essaimé de nombreux concepts et savoir-faire dans tout le domaine de la science des matériaux (céramiques, semi-conducteurs, composites, etc.) et elle poursuit son développement en étroite collaboration avec le secteur industriel. Les recherches, souvent moins médiatisées que dans d'autres secteurs, visent principalement à satisfaire une demande croissante de performances des produits/systèmes et une demande sociétale de respect de l'environnement et de développement durable.

L'amélioration des performances des matériaux de structure en terme de propriétés d'usage justifie pleinement une recherche soutenue sur l'obtention de nouveaux matériaux et sur l'optimisation de matériaux connus, via par exemple une meilleure compréhension des processus fondamentaux ou le traitement de surface de ces matériaux pour leur conférer de nouvelles fonctionnalités.

À cela s'ajoutent des travaux répondant à une demande sociétale de développement durable, parmi lesquels :

- la protection de l'environnement : utilisation de matériaux non toxiques, alternative aux métaux lourds (Pb, Cd, Cr^{VI}, etc.) ;
- le développement de procédés propres (sans solvants, etc.) ;
- l'analyse du cycle de vie des produits (innocuité, recyclabilité) ;
- l'économie d'énergie durant la fabrication, l'utilisation et le recyclage des produits : meilleurs rendements des procédés d'élaboration/transformation, allègement des matériaux de structure, etc.

Globalement, l'intérêt se porte donc sur de nouveaux matériaux (aciers, alliages spécifiques, composites) et sur leurs procédés d'élaboration, de mise en forme et d'assemblage ainsi que sur l'étude de leur comportement dans les conditions d'usage. L'étude des relations procédé – structure – propriétés est toujours la démarche de base avec, ces dernières années, plusieurs priorités parmi lesquelles :

- l'étude des micro- et nanostructures et de leur effet sur les propriétés (importance accrue de l'échelle nano) ;

- l'ingénierie et le traitement des surfaces (protection-fonctionnalisation) pour satisfaire le besoin en matériaux multifonctionnels ;

- la modélisation multi-échelle et multi-physique (microstructure/mécanique sous irradiation, tribo-corrosion, biomécanique, etc.).

Les secteurs d'application relèvent de plus en plus des hautes technologies, que ce soit dans les domaines du transport terrestre, de l'aéronautique ou du spatial, de l'énergie nucléaire ou de la microélectronique.

Les principaux travaux ont trait aux problématiques suivantes :

- nouveaux matériaux métalliques (quasi-cristaux et approximants, intermétalliques et hydrures métalliques, superalliages) ;

- modélisation, simulation (analyse des défauts, des interfaces et des processus fondamentaux, modélisation multi-échelle) ;

- durabilité (optimisation des micro- et nanostructures, transformation de phase, précipitation, ségrégation, relations micro-nanostructure/comportement mécanique/environnement) ;

- ingénierie et traitement des surfaces (revêtements nanostructurés, protection contre la corrosion, adhésion) ;

- réactivité des surfaces (haute température, effet d'irradiation, endommagement par l'hydrogène) ;

- procédés d'élaboration, de transformation et de mise en forme ;

- métallurgie électronique (ractivité aux interfaces, nanostructuration).

Ces activités sont essentiellement développées dans cinq grands pôles en France. L'ouverture vers d'autres départements (MPPU, Ingénierie) constitue une force des sciences métallurgiques en lui apportant un éclairage sur un large spectre d'applications, tout en constituant un handicap en termes de lisibilité de la discipline.

Malgré un savoir-faire incontestable et une reconnaissance de la science française dans ce domaine, il faut ici souligner la désaffection des jeunes chercheurs pour les sciences métallurgiques. Il s'ensuit une perte de savoir-faire et de compétences dans des domaines tels que la microscopie électronique à haute résolution, l'élaboration de matériaux haute température (pyrométallurgie), la métallurgie des poudres ou encore la détermination des diagrammes de phase. La disparition de l'enseignement de la métallurgie constitue également un handicap pour l'avenir de cette discipline.

3 – THERMODYNAMIQUE

Bien que cataloguée comme science vieillissante, avec une décroissance alarmante du nombre de chercheurs (environ 40 chercheurs et enseignants-chercheurs), la thermodynamique métallurgique a connu un développement important au cours des 25 dernières années en thermodynamique numérique, calcul *ab initio* et thermodynamique expérimentale.

La première a profité de l'introduction des techniques numériques et de leur évolution dans le calcul des équilibres de phases, notamment pour :

- les réactions chimiques en phase gazeuse, les équilibres gaz/liquide et gaz/solide ;

– les équilibres dans des phases condensées liquides et solides.

Ces travaux se sont appuyés sur le développement de logiciels pour le calcul des états d'équilibre et le développement de bases de données permettant de décrire les fonctions thermodynamiques par des expressions analytiques. Dans le cas des systèmes condensés, les activités se sont concentrées sur les calculs de diagrammes de phases. La méthode de calcul CALPHAD ainsi que les banques de données SGTE, qui sont devenues des références mondiales, ont été impulsées en bonne partie par la France.

Les calculs *ab initio* ont également profité de l'évolution des moyens et des codes de calcul. Ils permettent de déduire l'énergie des systèmes de manière de plus en plus précise, tandis que l'efficacité des algorithmes de type dynamique moléculaire et Monte Carlo, donnant accès aux grandeurs thermodynamiques, progresse de jour en jour.

La thermodynamique expérimentale, bien qu'aussi importante, est pour sa part bien mal en point. Parmi les données expérimentales, ce sont surtout les mesures d'activité (forces électromotrices, pressions de vapeur), de calorimétrie (chaleur spécifique, enthalpies de formation) et de diagrammes de phases qui donnent une information pertinente. Or, les spécialistes de ces techniques, telles que la spectrométrie de masse, la calorimétrie, l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermogravimétrique, sont bien souvent à la retraite ou alors très isolés.

Les modélisations multiéchelles (temps, espace et complexité chimique) ont beaucoup progressé ces dernières années en incluant des couplages thermodynamique/équations de transport ou cinétique/équation de transport. Dans cette dynamique est apparue une nouvelle méthode dite du champ de phase qui pourrait se révéler très prometteuse pour traiter, de façon numérique, tous les aspects des transitions de phase se produisant au cours de l'élaboration. Malgré la forte implication des laboratoires français dans l'étude des procédés, la diminution du nombre de laboratoires et de

chercheurs de la discipline a entraîné une perte de compétence dans un certain nombre de domaines ou de procédés (haute température, sels fondus, poudres).

L'étude détaillée des forces en présence suggère la fédération des composantes dans le cadre d'un réseau. Une politique de soutien de l'activité expérimentale (spectrométrie de masse, calorimétrie, etc.) étant relativement lourde, il serait souhaitable d'étendre un tel réseau aux autres domaines de la chimie pratique des approches similaires (chimie organique – polymères).

Si certains procédés, comme l'élaboration de films minces ou épais à partir de la phase vapeur par exemple, est très bien étudiée à l'heure actuelle, le développement ou tout simplement le maintien des compétences dans d'autres domaines d'élaboration ont été négligés. La mise en œuvre de projets matériaux lourds, comme ITER par exemple, pourrait révéler ce type de carence. Il faut donc se poser rapidement la question au cas par cas du bien-fondé de leur relance. En cas de réponse positive, le soutien devra porter, en dehors du potentiel humain indispensable, sur :

– les moyens d'élaboration et de caractérisation qui doivent être performants pour revaloriser la discipline aux yeux des jeunes chercheurs ;

– la mise à disposition à des prix compétitifs des bases de données et des banques d'informations bibliographiques, actuellement de bonne qualité mais trop chères pour le chercheur et donc peu utilisées.

4 – MODÉLISATION – APPROCHE DFT

Les deux grandes communautés représentées au sein de la commission 15 partagent une stratégie de recherche axée sur la synthèse et la caractérisation de systèmes à plusieurs

composants, dans l'objectif d'obtenir des propriétés physico-chimiques bien déterminées. Une approche théorique à l'échelle atomique, basée sur le calcul fiable des interactions entre les atomes, apparaît pleinement complémentaire de l'expérimentation et indispensable pour promouvoir une véritable démarche prédictive. Cette activité est portée en section 15 par environ 40 chercheurs et enseignants-chercheurs, qui partagent très souvent leur expérience lors de réunions scientifiques avec des chercheurs des sections 5, 6, 8 et 13.

La théorie de la fonctionnelle de densité et ses applications ont connu depuis dix ans des avancées remarquables dans le domaine des matériaux. Cette approche, combinée à la puissance accrue des ordinateurs désormais disponibles, à la fois au plan local et national, rend possible l'étude de matériaux complexes par le biais des lois fondamentales régissant l'interaction entre les ions et les électrons. Il en résulte que la présence dans les laboratoires de taille critique de spécialistes en calcul de structure électronique apparaît fort souhaitable, voire dans certains cas indispensable.

En analysant les activités de recherche propres à notre communauté, les considérations qui suivent suggèrent que la connaissance, l'exploitation et l'impact des méthodes DFT y sont globalement insuffisants. D'une part, le nombre de chercheurs impliqués dans ce type d'activité est très restreint ; d'autre part, il existe très peu de groupes structurés de théoriciens à l'intérieur des laboratoires pour épauler l'activité expérimentale et développer des actions autonomes d'étude des matériaux. Néanmoins, un certain nombre de travaux théoriques faisant appel à la DFT méritent d'être mentionnés, notamment :

– les études de structure électronique des matériaux (oxydes de métaux de transition, intermétalliques et alliages), caractérisés par des effets de corrélation importants, et l'interprétation des données de spectroscopie. Diverses familles de composés ont été étudiées par méthode DFT ;

– d'autres opérations très lisibles, allant au-delà d'une simple utilisation des codes de calcul DFT, concernent l'application de la dynamique moléculaire basée sur la DFT aux systèmes désordonnés et aux nanostructures ;

– l'application de la DFT au calcul des interactions d'échange dans des systèmes magnétiques inorganiques ou hybrides ;

– l'étude de la dynamique des verres.

Au-delà de ces études, qui impliquent au plan national environ 20 chercheurs et enseignants-chercheurs, l'impact de l'approche DFT sur la communauté matériaux et métallurgie-chimie du solide se limite à quelques initiatives individuelles d'utilisation des codes de calcul les plus répandus et à la participation à certains GDR. Parmi ces derniers, les plus courus sont ceux ayant vocation de forum de discussion sur la liaison chimique (comme le GDR NEEM consacré aux oxydes supraconducteurs). L'absence de théoriciens utilisant les méthodes modernes de calcul de type DFT, apparaît singulière au niveau de laboratoires constitués de plusieurs dizaines de chercheurs et opérant avec succès dans le contexte international.

La mise en place de thématiques d'intérêt commun, conjuguée à l'encadrement d'étudiants en cotutelle de thèse, pourrait aboutir à la formation d'une nouvelle génération de théoriciens, censée intégrer les laboratoires français après des séjours post-doctoraux en France ou à l'étranger. Tout en étant conscient que l'ouverture vers d'autres communautés de théoriciens (physiciens de l'état solide, chimistes du moléculaire) reste toujours souhaitable, la science des matériaux se trouvera renforcée par toute approche concertée combinant expérience et calculs de haut niveau. Une première étape dans cette direction a été réalisée avec la création du GDR DFT en 2001 et la création d'ateliers, permettant aux expérimentateurs de prendre connaissance des possibilités de modélisation DFT existantes dans leur domaine.

Tableau 1 : Répartition (en %) des personnels par thématiques

Thème	Chercheurs	Enseign.-chercheurs	ITA	IATOS
Chimie du solide et matériaux fonctionnels	63,0	62,4	67,1	63,3
Matériaux hybrides	10,0	15,3	5,9	5,3
Science et génie métallurgique	16,7	14,3	20,7	27,5
Thermodynamique	5,6	3,9	4,7	3,1
Modélisation – approche DFT	4,7	4,1	1,6	0,8
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

