

FR 95 00266

EP-PMC-KA-1988

Rapport  
d'activité  
1988

PHYSIQUE  
DE LA  
MATIERE  
CONDENSEE

ECOLE POLYTECHNIQUE

**E**n 1794, à l'instigation de Gaspard MONGE et de Lazare CARNOT, la Convention crée, en pleine période révolutionnaire, l'Ecole Polytechnique destinée « à former des ingénieurs en tous genres, à rétablir l'enseignement des sciences exactes et à donner une haute formation scientifique à des jeunes gens, soit pour être employés par le Gouvernement aux travaux de la République, soit pour reporter dans leur foyer l'instruction qu'ils auront reçue et y prodiguer les connaissances utiles ».

Dans un environnement aujourd'hui bien différent notre mission demeure ; le monde a changé et de si considérable façon que notre tâche est plus vaste et plus complexe.

L'Ecole Polytechnique c'est environ sept cent cinquante élèves présents à Palaiseau, plus de deux cents enseignants, près de neuf cents chercheurs, ingénieurs ou techniciens dans les laboratoires, environ cinq cents militaires et civils se consacrant à la formation des élèves et à la marche générale de l'établissement.

De cette longue tradition nous avons hérité deux principes qui guident notre action :

- l'excellence à rechercher sans cesse,
- la pluridisciplinarité pour rester ouvert aux formes multiples du savoir.

Maurice BERNARD  
Directeur de l'Enseignement  
et de la Recherche

# PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE

Directeur : **Bernard SAPOVAL**

Directeur de Recherche au CNRS

Unité de Recherche associée au CNRS D 1254

Téléphone : (33) (1) 60 19 41 73

EP - PMC - RA - 1988

## SOMMAIRE

<b>PERSONNEL DE RECHERCHE</b>	<b>2</b>
<b>EXPOSE GENERAL</b>	<b>4</b>
<b>EXPOSE ANALYTIQUE</b>	<b>6</b>
I - PHOTOEMISSION ET SPECTROSCOPIE DES SEMI-CONDUCTEURS	6
II - INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR/ELECTROLYTE	8
III - SILICIUM ET ALLIAGES AMORPHES	8
IV - PHYSIQUE DES FRACTALES	9
V - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	11
VI - CHIMIE DU SOLIDE	12
<b>PUBLICATIONS</b>	
REVUES SCIENTIFIQUES	14
COMMUNICATIONS A DES CONGRES	16
CONFERENCES SUR INVITATIONS	18
THESES	20
LIVRE	21
BREVETS	21

## PERSONNEL DE RECHERCHE

### CHERCHEURS

Bernard	SAPOVAL	Docteur ès-Sciences - ESPCI, Directeur de Recherche CNRS Directeur du Laboratoire
Henri	BENISTY	D.E.A., E.N.S. Ulm, Bourse CNRS (Thèse)
Jean-Pierre	BOILOT	Agrégé, Docteur ès-Sciences Maître de Conférences à l'Ecole Polytechnique
Philippe	BRECHET	D.E.A., E.N.S. Ulm, Agrégé de Physique (Thèse)
Frédéric	CHAPUT	Docteur en Sciences (Université de Limoges) Allocataire de recherche Ecole Polytechnique
Jean-Noël	CHAZALVIEL	Docteur ès-Sciences - X 67, Directeur de Recherche CNRS Maître de Conférences à l'Ecole Polytechnique
Philippe	COLOMBAN	Docteur ès-Sciences, E.N.S. Céramique Industrielle Chargé de Recherche CNRS
François	DEVREUX	Docteur ès-Sciences, Chargé de Recherche CNRS
Henri-Jean	DROUHIN	Docteur ès-Sciences - X 76, Ingénieur de l'Armement Professeur à l'ENSTA
Vincent	FLEURY	D.E.A. - X 84, Allocataire de Recherche Ecole Polytechnique
Thierry	GOBRON	Docteur en Physique ( Paris XI) - X 79, Chargé de Recherche CNRS
Jean-François	GOUYET	Docteur ès-Sciences - ENST, Chargé de Recherche CNRS
Claudine	HERMANN	Agrégée, Docteur ès-Sciences - ENSJF Maître de Conférences à l'Ecole Polytechnique Directrice-adjointe du Laboratoire
Max	KOLB	Docteur ès-Sciences, Maître de Recherche à l'Ecole Polytechnique
Jean-Pierre	KORB	Docteur ès-Sciences, Directeur de Recherche CNRS
Georges	LAMPEL	Docteur ès-Sciences - X 59, Directeur de Recherche CNRS
Yves	LASSAILLY	Docteur ès-Sciences, Chargé de Recherche CNRS
Jean-Luc	LE GALL	D.E.A. - Elève E.N.S. Ulm
François	OZANAM	Docteur ès-Sciences (Paris XI) - X 81 Chargé de Recherche CNRS
Daniel	PAGET	Docteur ès-Sciences - X 70, Chargé de Recherche CNRS
Dominique	PETIT	Docteur ès-Sciences, ingénieur ESE, Chargé de Recherche CNRS
Jacques	PERETTI	DEA, Boursier MRT (Thèse)
Michel	ROSSO	Docteur ès-Sciences - X 69, Chargé de Recherche CNRS
Monique	SMAIHI	D.E.A., Bourse CIFRE (Thèse)
Jonel	SOLOMON	Ph. D. - X 49, Directeur de Recherche H.C. CNRS
Hai	TRAN QUOC	Ingénieur-Docteur, Détaché de l'Industrie

### STAGIAIRES

Manoj	BHATNAGAR	Stagiaire de D.E.A., Bourse du Ministère des Affaires Etrangères
Xavier	DENNERY	X 85, Elève optionnaire
Bruno	DEFRANOUX	Stagiaire de D.E.A.
Quang-Thanh	DOAN	Elève EFREI
Hervé	DUGAY	Elève EFREI
Romuald	HOUDPE	Docteur en Physique (Paris XI), Ingénieur ESE, départ mars 88

Tahar	MHIRI	Maître Assistant Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Sfax (Tunisie) (Thèse)
Fang	MING	D.E.A. - Stagiaire de recherche, Boursier du Gouvernement français - C.I.E.S. (Thèse)

### VISITEURS

Yahia	BOUGHALEB	Professeur à l'Université Hassan II, Casablanca (Maroc)
Elisabeth	CHASSAING	Chargé de Recherche CNRS Centre d'Etudes Métallurgiques du CNRS, Vitry.
Pietro	CHIARADIA	Professeur à l'Université de Rome (Italie),
Franco	CICCACCI	Professeur à l'Université de Milan (Italie)
Schlomo	HAVLIN	Professeur à l' Université de Tel-Aviv (Israël)
Neeraj	KHARE	Chercheur à l'Université de Banaras Hindu, Banaras (Inde)
Ingo	PESCHEL	Professeur à l'Université libre de Berlin (R.F.A.)
Sheldon	FRIEDLANDER	Professeur à l'Université de Californie, Los Angeles (U.S.A.)
Jacques	PEYRIERE	Professeur à l'Université d'Orsay, Paris XI
Sergio	RODRIGUEZ	Professeur à l'Université Purdue, Lafayette (U.S.A.)
Roland	HERINO	Ingénieur au CNET de Meylan
Guillermo	BOMCHIL	Ingénieur au CNET de Meylan
Jean-Pierre	COHEN-ADDAD	Professeur à l'Université de Grenoble

### INGENIEURS, TECHNICIENS, ADMINISTRATIFS

Zdenek	ADAM	Ingénieur d'Etudes, CNRS
Nicole	BLANCHARD	Assistant-Ingénieur, CNRS
Annick	CHANTEBOUT	Attaché de Gestion, Ecole Polytechnique à mi-temps
Anne-Marie	HERNECQ	Secrétaire, Ecole Polytechnique
Anne-Marie	JONQUERES	Secrétaire, Ecole Polytechnique
Jeannette	LEPAGE	Secrétaire, CNRS
Gérard	MAIZERAY	Agent Technique Principal, Ecole Polytechnique
Daniel	MARION	Ingénieur-Electronicien, Ecole Polytechnique
Christian	VASSEUR	Mécanicien, CNRS

## EXPOSE GENERAL

### 1- DOMAINES DE RECHERCHE

Le laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique est une unité de recherche associée au C.N.R.S. Il regroupe une quarantaine de chercheurs, stagiaires et visiteurs travaillant dans des voies diversifiées. De nombreux contacts et échanges existent avec l'extérieur. La grande majorité du personnel chercheur appartient au C.N.R.S. La moitié du personnel ITA dépend du C.N.R.S., l'autre moitié de l'Ecole Polytechnique. Nous poursuivons notre effort de formation, comme en témoigne le nombre de chercheurs non permanents. Le laboratoire est fortement lié à l'enseignement de l'Ecole Polytechnique puisque trois chercheurs, dont deux à temps complet, y participent dans deux disciplines, la Physique et la Chimie : Jean-Pierre BOILOT, Jean-Noël CHAZALVIEL et Claudine HERMANN.

En termes généraux nos activités portent sur la physique des semi-conducteurs d'une part et sur la physique du désordre d'autre part. Sont étudiées les propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs, des conducteurs mixtes, des conducteurs superioniques et des céramiques et les interfaces de ces systèmes ainsi que les phénomènes de polymérisation inorganique sol-gel. Le laboratoire dispose d'une compétence toute particulière dans la mise en oeuvre de nombreuses techniques expérimentales : conductivité continue et alternative, effets de transport photo-induits et notamment la photoémission, photoluminescence, résonance magnétique nucléaire ou électronique, analyse thermique différentielle, rayons X, spectroscopie infrarouge, techniques du vide et de l'ultra-vide, électrochimie. Des travaux théoriques et d'autres expériences sont consacrés au mouvement des ions dans les solides, à la physique des fractales et des électrodes, et à la percolation. Certains des matériaux étudiés sont synthétisés et caractérisés au laboratoire : c'est le cas des céramiques et des aérogels, centres d'intérêt de l'équipe de Chimie du Solide, et des alliages semi-conducteurs amorphes.

Plusieurs de ces matériaux ou systèmes présentent des potentialités industrielles : le silicium amorphe est couramment utilisé dans les applications photovoltaïques, divers capteurs chimiques mettent en oeuvre les conducteurs superioniques, certaines fractales permettent de décrire les géométries observées lors de l'extraction du pétrole dans les roches poreuses. Dans ce cadre les collaborations avec l'industrie sont nombreuses. En plus des liens très privilégiés avec SOLEMS pour le silicium amorphe, nous avons des relations suivies (consultations, contrats) avec Thomson-CSF, CGR, Elf-Aquitaine, Saint-Gobain, Doll-Schlumberger.

Nous cherchons à maintenir dans nos activités un équilibre entre les recherches portant sur des systèmes "réels" tels que le silicium amorphe ou l'interface semi-conducteur-électrolyte et l'étude de systèmes plus modélisés "a priori" : électrons polarisés dans le vide, structures fractales des interfaces de diffusion et leur relation avec la percolation...

### 2 - RESULTATS MARQUANTS OBTENUS EN 1988

#### Transistor à effet de champ électrochimique

Des couches d'inversion géantes ont pu être réalisées par H. Bénisty à l'interface silicium de type p/électrolyte-polymère en utilisant une géométrie de transistor à effet de champ. Ceci constitue la première réalisation d'un "transistor à effet de champ électrochimique". L'étude de la réponse temporelle de ce dispositif à différentes températures montre des relaxations très lentes et non exponentielles, et permet une étude fine de la dynamique interfaciale de l'électrolyte-polymère à l'approche de la transition vitreuse. Ceci montre enfin la possibilité de "geler" très facilement une couche d'inversion géante, par exemple en vue d'études à très basse température sur ce système physique original. Par ailleurs, l'analyse des mesures de mobilité en fonction de la densité accumulée et de la température a conduit H. Bénisty à proposer un nouveau mécanisme théorique, spécifique des couches géantes, pour les collisions électroniques par interaction électron-phonon (processus "d'ordre supérieur en  $k.p$ ").

### **Cathodoluminescence et émission d'électrons secondaires à basse énergie**

En focalisant les électrons issus d'une photocathode d'arséniure de gallium (GaAs) sur un autre échantillon de semi-conducteur cible, Ph. Bréchet et G. Lampel étudient l'interaction d'électrons de basse énergie (entre 0 et 400 eV) avec cette cible. Dans cette expérience originale, on mesure à la fois le courant total  $I_t$  de la cible et la cathodoluminescence  $L$  due aux électrons injectés. De cette façon on peut étudier en détail d'une part la création de paires électron-trou et d'autre part la réémission d'électrons secondaires pour différents états d'affinité de la cible.

Cette méthode a été appliquée à une cible constituée d'un échantillon de GaAs que l'on peut activer par coadsorption de césium et d'oxygène en ultra-vide. Quand l'énergie  $E$  est suffisante pour créer des paires d'électron-trou par ionisation par impact, le nombre d'électrons dans la cible croît avec l'énergie et l'on observe une augmentation corrélée de la luminescence. On met ainsi en évidence les seuils successifs  $E_n$  qui correspondent aux nombres  $n$  de paires électron-trou créées ( $E_1=3,2$  eV). Le courant cible  $I_t$  inclut à la fois les électrons incidents et les électrons secondaires émis. Quand l'affinité électronique décroît, la probabilité d'émission d'électrons secondaires augmente. Un modèle simple présentant l'affinité électronique comme une barrière quantique en surface rend bien compte de cet effet. Enfin la corrélation de  $I_t$  et  $L$  nous permet de déterminer la valeur de l'affinité électronique dans le cas où celle-ci est négative ; en effet les électrons d'énergie cinétique nulle sont injectés dans la région de courbure de bande où ils ne peuvent pas se recombiner par manque de trous ; il faut que leur énergie excède celle du bas de la bande de conduction dans le volume, pour qu'ils rencontrent des trous, et puissent produire de la luminescence. Cette expérience est parfaitement bien adaptée à l'étude précise des mécanismes gouvernant l'émission secondaire et leur compréhension doit permettre de développer les dispositifs utilisables comme des dynodes performantes dans les étages amplificateurs des photomultiplicateurs. Il est encore trop tôt pour dire si une percée technologique notable sera faite mais les résultats déjà obtenus sont particulièrement prometteurs.

### **Fluctuations d'un contact diffusé à deux dimensions**

J.-F. Gouyet, B. Sapoval, M. Rosso et Y. Boughaleb ont étudié par simulation Monte-Carlo sur réseau les fluctuations temporelles des fronts de diffusion à deux dimensions. Le front ou interface de diffusion est la dernière ligne d'atomes "connectés" à la source de diffusion. On observe que le bruit géométrique (fluctuations de la longueur de l'interface) a un comportement en  $1/f^2$  à haute fréquence et en  $1/f$  à basse fréquence. La fréquence de transition entre les deux régimes suit une loi de puissance en fonction de la longueur de diffusion. Ces phénomènes présentent la caractéristique très remarquable que les fluctuations existent à des fréquences bien supérieures aux fréquences de saut moyen des particules. Qualitativement, on peut dire qu'un contact obtenu par diffusion, que l'on peut considérer comme trempé parce que le temps de saut atomique à température ordinaire est de l'ordre, par exemple, d'un million d'années, pourrait néanmoins présenter des bruits et fluctuations à l'échelle de la seconde. Deux phénomènes expliquent ce comportement : pour observer une fluctuation, il suffit qu'une particule de l'interface saute et connecte par exemple un amas isolé. Le temps à attendre est donc de l'ordre du temps de saut divisé par le nombre de particules de l'interface. Mais ce nombre est très grand car le front est fractal. Le mécanisme ci-dessus peut être une source de bruit en  $1/f$  dans certains dispositifs solides inhomogènes.

### **Aérogels**

Les gels monolithiques obtenus à température voisine de l'ambiante peuvent être considérés comme des milieux biphasés constitués par un solide et le solvant ayant servi à la synthèse. Le rapport du volume de matière (ou phase solide) au volume total est faible, typiquement 1/10. L'expulsion du solvant sans dégradation de la structure de la phase solide peut s'opérer dans des conditions où la tension superficielle du solvant est nulle (conditions critiques). On prépare alors des matériaux de structure très peu compacte, par exemple des aluminosilicates, dont la densité ( $50 \text{ kg/m}^3$ ) est intermédiaire entre celle d'un gaz (de l'ordre du  $\text{kg/m}^3$ ) et celle d'un liquide ou d'un solide (de l'ordre de  $1000 \text{ kg/m}^3$ ). De tels matériaux ultra-légers sont appelés aérogels et leurs propriétés particulières (par exemple, le très grand pouvoir d'isolation thermique) sont liés directement à leur structure fractale.

La structure des aérogels aluminosilicates a été étudiée par F. Chaput et J.-P. Boilot

par diffusion centrale des rayons X, en collaboration avec A. Dauger et A. Lecomte de l'ENSCI de Limoges. Pour des échantillons de différentes densités, on observe un régime à deux lois de puissance, qui correspondent à la région de Porod proprement dite (pente de Porod -4) pour les "briques" de base, et au domaine fractal (pente -1,85) pour l'association de ces briques. L'intersection des deux demi-droites est approximativement la même pour tous les échantillons et correspond à une longueur de 1,3 nm. C'est la taille caractéristique des particules élémentaires.

Il ressort de cette étude que la structure poreuse et très ouverte de l'aérogel peut être décrite par l'agrégation de ces particules selon une structure fractale en masse (dimension fractale -1,85). La loi de croissance fractale identique pour les différents échantillons met en évidence une loi de similarité interne des aérogels dans un large domaine de densité.

## EXPOSE ANALYTIQUE

### I - PHOTOEMISSION ET SPECTROSCOPIE DES SEMI-CONDUCTEURS :

Georges LAMPEL, Philippe BRECHET, Henri-Jean DROUHIN, Claudine HERMANN, Yves LASSAILLY, Jean-Luc LE GALL, Daniel PAGET, Jacques PERETTI.

Dans les semi-conducteurs, il faut fournir plusieurs électron-volts pour faire sortir les électrons du solide vers le vide. Cependant par coadsorption de césium et d'oxygène sur une surface d'arséniure de gallium (GaAs), ou de silicium, dopé de type p, on peut abaisser le niveau du vide jusqu'à ce que son énergie soit inférieure à celle du bas de la bande de conduction du solide massif. Cette situation, dite "d'affinité électronique négative" (AEN), est couramment utilisée dans les photomultiplicateurs commerciaux GaAs à haut rendement ; sur le plan de la physique fondamentale, elle permet l'étude par photoémission des propriétés spectroscopiques et dynamiques des états de conduction des semi-conducteurs.

#### Précession de spin dans le champ magnétique interne de GaAs

Par pompage optique on crée dans la bande de conduction de GaAs une population électronique polarisée de spin. L'absence de symétrie d'inversion dans GaAs entraîne l'existence, pour les électrons de conduction, d'un champ magnétique effectif intrinsèque dépendant du module et de l'orientation par rapport aux axes cristallographiques de la vitesse des électrons. L'amplitude de ce champ autour duquel les spins précessent croît avec l'énergie cinétique des électrons ; elle est donc particulièrement importante dans la région de courbure de bande proche de la surface dans laquelle les électrons gagnent une énergie cinétique de l'ordre de 0,5 eV.

Cl. Hermann et H.-J. Drouhin, en collaboration avec H. Riechert (Siemens AG Munich) ont poursuivi l'analyse de la précession de spin des électrons émis par une surface de GaAs parallèle au plan cristallographique (110). Ce travail les a conduits, sur le plan théorique, à développer un formalisme très général décrivant le pompage optique des électrons dans les diverses bandes de conduction. De leurs mesures ils ont déduit un encadrement du libre parcours électronique, de l'ordre de 100 nm. Ils ont également étudié les effets de précession liés à la levée de la dégénérescence de spin dans les vallées latérales de la bande de conduction. Autour des points L et X de la zone de Brillouin, les effets du champ magnétique interne, liés à la symétrie, sont qualitativement très différents, alors que les propriétés de transports sont semblables.

#### Photoémission d'hétérostructures

A la suite de leurs études sur la photoémission de puits quantiques GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As et d'hétérojonctions de ces mêmes matériaux, Cl. Hermann, G. Lampel, en collaboration avec F. Ciccacci de l'Université de Milan, avaient proposé une structure semi-conductrice particulière comme source commode et intense d'électrons polarisés. Ils ont fait fabriquer cet échantillon par épitaxie par jets moléculaires (Aixtron, Aachen R.F.A.) et en ont étudié les propriétés.

La structure est constituée d'une couche épaisse de Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As dont la bande interdite est adaptée pour l'excitation d'électrons par un laser He-Ne (hν = 1,96 eV). Cet alliage est recouvert



d'une fine couche superficielle d'épaisseur  $d$  (100 ou 10 nm) de GaAs, ce qui permet l'activation en AEN. Les électrons sont créés dans le  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  près du bas de la bande de conduction et sont injectés dans la couche de GaAs, qu'ils traversent avant d'être émis dans le vide. Si la lumière excitatrice est polarisée circulairement les électrons sont polarisés de spin. Pendant le transfert vers la surface ils perdent éventuellement de l'énergie et leur polarisation peut être réduite. Ces relaxations dépendent crucialement de la valeur de l'épaisseur  $d$  par rapport au libre parcours moyen. En particulier pour l'échantillon où  $d=10$  nm la mesure de la répartition en énergie des électrons photoémis fait apparaître une faible thermalisation dans la couche de GaAs ; cette répartition est relativement uniforme de sorte que le courant total de photoémission est beaucoup moins sensible à la position du niveau du vide, et donc au vieillissement, que celui d'une photocathode de GaAs pur. Par ailleurs la polarisation de spin reste pratiquement constante et élevée (32-42%) dans toute la distribution. Ces deux propriétés sont très favorables à la réalisation d'une source d'électrons polarisés commode, puisqu'adaptée à une source lumineuse courante, et peu sensible au vieillissement.

#### Photoémission près de la bande interdite du silicium cristallin (100)

Cl. Hermann, G. Lampel, Y. Lassailly, en collaboration avec P. Chiaradia de l'Université de Rome, ont poursuivi l'étude de la photoémission de la face (100) du silicium cristallin, activé par dépôt de césium et d'oxygène. En utilisant les différentes raies du laser krypton (du proche infrarouge à l'ultraviolet) ils ont pu réaliser une excitation qui va du domaine de la bande interdite indirecte à 1,15 eV jusqu'au-delà de la bande interdite directe à 3,3 eV. Cette expérience fournit une mesure directe de la position en énergie du minimum secondaire  $L_1^C$  de la bande de conduction.

Pour cette étude, ils ont réalisé une porte échantillon qui permet, en ultra-vide, de nettoyer la surface par chauffage ohmique jusqu'à 1000°C et de refroidir l'échantillon jusqu'à la température de l'hélium liquide. La mesure de la distribution en énergie des électrons émis s'est effectuée à 90 K sur deux échantillons, l'un fortement dopé ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) l'autre faiblement dopé ( $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) de façon à s'affranchir des effets de courbure de bande. Elle révèle une structure à  $2,05 \pm 0,05$  eV au dessus du maximum de la bande de valence, qui, peu visible pour des photons de 2,18 eV, apparaît nettement résolue pour  $h\nu=3,53$  eV par suite de l'augmentation du coefficient d'absorption. Cette structure correspond à des électrons de conduction qui se sont accumulés au point  $L_1^C$  après perte d'énergie. Bien que la structure de bande du silicium ait été étudiée expérimentalement et théoriquement de façon intensive, la position précise en énergie du minimum secondaire  $L_1^C$  restait paradoxalement controversée (de 1,6 à 2,4 eV). De plus on déduit une courbure de bande de 0,40 eV du système Si/Cs-O (pour Si dopé  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Cette dernière valeur contraste avec les 0,7 eV communément proposés pour Si/Cs.

#### Photoémission assistée par champ électrique

H.-J. Drouhin, D. Paget et J. Peretti ont poursuivi l'étude de la photoémission assistée par champ électrique de structures métal/semi-conducteur césiées. Ils ont montré que l'analyse en énergie des électrons photoémis dans le vide permet d'étudier de manière directe le transport en fort champ électrique. Dans la zone de charge d'espace située à l'interface entre le métal et le semi-conducteur règne un champ électrique intense, de l'ordre de plusieurs dizaines de kV par cm, dont la valeur peut être modifiée par application d'une tension de polarisation à la structure. Les électrons créés par excitation lumineuse dans le volume du semi-conducteur sont accélérés dans ce champ électrique et on analyse leur énergie après l'émission dans le vide. L'étude de la répartition en énergie des électrons photoémis en fonction de la tension de polarisation appliquée à la structure met en évidence plusieurs phénomènes de relaxation des électrons par émission de phonons, et notamment les transferts intervallées. Ces phénomènes, qui avaient jusqu'à présent été étudiés de manière indirecte, jouent un rôle crucial pour la mise au point de composants électroniques ultra-rapides.

Ce travail permet également de mieux comprendre les mécanismes physiques de la photoémission infrarouge. Il offre des perspectives séduisantes d'application à la détection de lumière de longueur d'onde supérieure à  $1 \mu\text{m}$  à l'aide de photoémetteurs de ce type, sensibles et permettant l'imagerie de manière très simple. En effet, contrairement à GaAs ou InP de type p, un semi-conducteur de bande interdite inférieure à 1 eV ne peut pas être mis en AEN par la procédure

d'activation ; les expériences de photoémission assistée par champ montrent qu'en appliquant une tension de polarisation à une structure métal/semi-conducteur de petite bande interdite, on devrait obtenir une situation équivalente à l'AEN et donc un rendement de photoémission important. Les résultats des expériences ci-dessus permettent de concevoir les systèmes ou hétérostructures bien adaptés à la photoémission au delà de 1  $\mu\text{m}$ .

## II - INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR/ELECTROLYTE : Jean-Noël CHAZALVIEL, Henri BENISTY, François OZANAM.

### Spectroscopie Infrarouge de l'interface semi-conducteur/électrolyte

F. Ozanam et J.-N. Chazalviel ont effectué une étude systématique de la spectroscopie vibrationnelle de diverses interfaces silicium [111]/électrolyte organique en utilisant l'arrangement de spectroscopie infrarouge électromodulée et à transformée de Fourier récemment mis au point. L'utilisation de lumière polarisée a permis de préciser les attributions des pics vibrationnels observés. Ces expériences montrent de façon indiscutable (par la détection du mode de déformation "en ciseaux" de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ ) que l'eau résiduelle contenue dans l'électrolyte organique se physisorbe à la surface du silicium. La longue durée de vie (plusieurs heures) de cet état physisorbé démontre une fois de plus l'étonnante stabilité de la surface du silicium lorsqu'elle a été hydrogénée par ringage dans HF. Le comportement des modes de vibration Si-H au cours du temps permet de déduire que l'oxydation de la surface du silicium s'effectue en îlots. Enfin, l'observation des modes de vibrations Si-O-Si dans la région  $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  permet de distinguer les vibrations parallèles et perpendiculaires à la surface. L'écart entre ces deux modes croît avec l'oxydation de la surface. Un modèle simple permet, à partir de ce comportement, d'estimer les dimensions des îlots d'oxyde, typiquement une à deux monocouches sur des dimensions latérales de l'ordre de 2 nm. Ce travail a constitué l'essentiel de la thèse de F. Ozanam.

## III - SILICIUM ET ALLIAGES AMORPHES : Ionel SOLOMON, Manoj BHATNAGAR, Ming FANG, Hai TRAN QUOC

L'activité du groupe "Silicium amorphe et couches minces" concerne surtout des problèmes fondamentaux mais les applications industrielles ne sont jamais très éloignées. En continuité avec les années précédentes, I. Solomon, M. Bhatnagar, M. Fang et H. Tran Quoc ont étudié systématiquement les alliages à base de silicium amorphe élaborés par décharge lumineuse dans un plasma. En changeant les composants de ces alliages, il est possible de faire des matériaux "sur mesure" en vue d'applications particulières. Du côté des matériaux ayant une bande interdite large (1,8 à 2,9 eV), il a été possible de fabriquer des couches minces de silicium-carbone  $\text{Si}_x\text{-C}_{1-x}$  ayant d'excellentes propriétés semi-conductrices. Les alliages silicium-azote sont plus complexes mais des résultats préliminaires prometteurs ont déjà été obtenus. Du côté des matériaux ayant une bande interdite faible (1,1 à 1,7 eV), intéressants pour les applications photo-voltaiques, l'étude des alliages silicium-germanium est en cours, et devrait déboucher à terme sur des photodiodes solaires à rendement élevé.

L'activité photovoltaïque a été surtout marquée par l'organisation par notre groupe, en collaboration avec B. Eguer, du laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, du grand Congrès Européen (à Florence, Italie) qui a été, en 1988, le plus important congrès photovoltaïque mondial, surpassant même son concurrent américain organisé par l'IEEE.

Enfin une étude, qui peut avoir des retombées importantes dans le domaine des affichages, a été entreprise en collaboration avec le CNET, Bagnex (responsable : P. Thioulouse) ; il s'agit du couplage d'une couche de silicium amorphe avec un élément électroluminescent, l'ensemble ayant d'intéressantes propriétés de mémoire optique. L'affichage obtenu avec ce dispositif possède un contraste élevé pour une consommation très inférieure à celle des dispositifs électroluminescents classiques.

**IV - PHYSIQUE DES FRACTALES** : Bernard SAPOVAL, Jean-Noël CHAZALVIEL, Vincent FLEURY, Thierry GOBRON, Jean-François GOUYET, Max KOLB, Jean-Pierre KORB, Michel ROSSO.

L'activité du laboratoire dans ce domaine porte plus particulièrement sur l'étude des croissances d'objets fractals, diffusion, invasion, coagulation, percolation et sur l'étude des propriétés d'échanges sur des interfaces fractales.

#### **Détermination de la valeur du seuil de percolation continue à deux dimensions**

M. Rosso a étendu la méthode de la percolation dans un gradient à l'étude de la percolation continue à deux dimensions. Il s'agit ici de la percolation de disques de diamètre fixe, pouvant se recouvrir. La valeur du seuil de percolation est obtenue avec une précision inégalée à ce jour. D'autre part, M. Rosso a étudié l'accessibilité de l'amas de percolation par un disque test (figurant par exemple une molécule) de taille variable, pouvant se déplacer dans le plan. Le résultat qualitatif tout-à-fait surprenant est que l'accessibilité de cet amas dépend très fortement de la taille du disque test, même si celui-ci est beaucoup plus petit que les disques constituant l'amas. Ce résultat apporte une lumière nouvelle à l'étude d'une surface irrégulière (par exemple poreuse) par adsorption de particules.

#### **Simulation Monte-Carlo de la décomposition spinodale à deux dimensions**

La décomposition spinodale est la séparation spontanée des phases A et B qui apparaît dans certains cas quand on trempe une phase désordonnée AB existant à haute température. M. Kolb, T. Gobron, J.-F. Gouyet, et B. Sapoval étudient la décomposition spinodale dans un gradient de concentration. Ils ont observé par simulation numérique de type Monte-Carlo une croissance de domaines ordonnés après une trempe initiale d'une phase désordonnée unique. En imposant un gradient de concentration dans une des directions, l'homogénéité de l'espace est brisée. Les calculs montrent que la décomposition se fait dans l'équilibre local : le profil de concentration initialement imposé ne change pas au cours du temps. Donc globalement il n'y a pas de transport de matière dû aux inhomogénéités. Par ailleurs une nouvelle interprétation est proposée pour la structure des domaines, utilisant la théorie de la percolation. Les résultats numériques confirment que l'épaisseur du front de diffusion varie comme  $R^{1/(1+\nu)}$  où  $\nu$  est l'exposant critique de la longueur de corrélation à deux dimensions et vaut  $4/3$  et où  $R$  est la distance de corrélation (taille des amas), qui croît avec le temps en  $t^{1/3}$ . Le nombre de particules sur le front varie comme  $R^{-1/(1+\nu)}$ . Ces résultats sont compatibles avec la répartition de domaines métalliques dans un film de polyimide, réalisé par S. Mazur au laboratoire de Du Pont de Nemours, étudiée par R.P. Wool à l'Université d'Urbana.

#### **Diffusion de particules en interaction : approche de type champ moyen**

La dynamique des particules classiques en interaction sur un réseau a été étudiée d'un point de vue analytique par T. Gobron. Dans une approximation de type champ moyen, la densité moyenne en chaque site du réseau décrit l'état du système dont l'évolution est régie par des équations non linéaires couplées. A haute température, le modèle ainsi construit permet d'étudier l'effet des interactions sur le profil de diffusion des particules et de calculer un coefficient de diffusion comparable à celui donné par des simulations Monte-Carlo pour une large plage de concentrations. A basse température, ce système représente un modèle simple de la dynamique de séparation de phases dans un mélange binaire. En effet, pour certains choix des fréquences de saut du modèle de gaz sur réseau initial, le système d'équations est partiellement soluble et l'expression analytique de certaines des solutions stationnaires (non homogènes) a pu être calculée. Ceci donne alors un moyen d'étudier la stabilité des domaines, leur coalescence ainsi que le rôle de la géométrie de l'interface entre les deux phases. Ce travail est mené en collaboration avec M. Kolb pour la comparaison avec les données des simulations numériques.

#### **Simulation numérique de la diffusion par un algorithme déterministe**

La diffusion est le prototype d'un mécanisme aléatoire. Pour des simulations numériques il est indispensable de disposer d'algorithmes qui soient ergodiques et numériquement efficaces.

M. Kolb, en collaboration avec B. Chopard et M. Droz (Université de Genève), a développé des règles déterministes pour modéliser la diffusion sur réseau. L'idée de base est de coupler un réseau de particules en diffusion avec un gaz sur réseau, mobile, dont l'évolution suit les lois de la mécanique et est donc déterministe. Ce gaz sert de générateur de mouvement, supposé aléatoire, pour les particules de l'autre réseau : la configuration autour d'un site du réseau du gaz hydrodynamique détermine la direction dans laquelle saute la particule sur le site correspondant du réseau des particules en diffusion. Ce procédé est particulièrement bien adapté aux ordinateurs parallèles (du type automate cellulaire). L'ergodicité a été partiellement testée en comparant les résultats obtenus par simulation sur une machine CAM (Cellular Automate Machine) avec des résultats obtenus à partir d'un générateur aléatoire standard. Pour un système de particules qui diffusent d'une source vers un puits on trouve un bon accord pour l'évolution du profil de diffusion et pour les propriétés fractales des interfaces. L'intérêt est ici de fournir une méthode de génération très rapide de configurations aléatoires.

### **Coagulation critique**

Les figures de soufflé (dépôts de gouttes sur une plaque, condensation de rosée) sont un exemple classique de processus de croissance irréversible. Suivant le régime de mouillage les gouttelettes sont soit sphériques, soit aplaties (J.-F. Joanny, P.G. de Gennes). La dynamique de la coagulation a été étudiée par M. Kolb à l'aide d'une analyse du type champ moyen et de simulations. Les résultats distinguent un régime où les fluctuations peuvent être négligées et un régime critique dominé par les fluctuations. Le premier régime correspond aux gouttelettes volumiques, le deuxième à la limite des gouttelettes planes. Ce deuxième cas a toutes les caractéristiques d'un point critique : les répartitions du nombre de gouttelettes coagulées et du nombre d'étapes de coagulation successives sont critiques (en lois d'échelle). Cet exemple montre qu'un système de croissance peut s'organiser spontanément dans un état critique.

### **Réponse continue d'une électrode fractale.**

B. Sapoval et J.-N. Chazalviel ont étendu leur théorie de la réponse en fréquence des électrodes poreuses à la réponse en continu par l'utilisation de la théorie de la réponse linéaire. Ils ont montré notamment que si une électrode avait, en fonction de la fréquence, une admittance  $Y = A\omega^\eta$  (réponse dite C.P.A. : Constant Phase Angle) alors la réponse en continu de cette même électrode était de la forme  $Y = Ar^{-\eta}\rho^{\eta-1}$  où  $r$  est la résistance faradique d'interface et  $\rho$  la résistivité de l'électrolyte. Ceci pourrait avoir des implications directes dans l'étude des processus faradiques : si  $r$  suit une loi d'Arrhenius en fonction de la température avec une énergie d'activation  $E$ , alors l'admittance d'une électrode poreuse suit une loi activée mais avec une énergie d'activation "apparente"  $\eta E$ . De nombreuses mesures d'énergie d'activation de processus faradiques sur des électrodes réelles sont à revoir à la lumière de cette prédiction théorique puisqu'on ne mesure que le produit  $\eta E$ .

### **Détermination expérimentale d'une longueur d'échelle pour une électrode ramifiée**

B. Sapoval a étudié en collaboration avec E. Chassaing, du Centre d'Etudes Métallurgiques du CNRS à Vitry, le comportement expérimental d'électrodes ramifiées, "fractales en première approximation". Ces objets, qui sont des moulages en alliage de Wood de figures de propagation de l'eau à travers du plâtre, sont réalisées par G. Daccord et R. Lenormand dans les laboratoires de Doll-Schlumberger à Saint-Etienne. L'étude expérimentale de l'impédance d'une électrode fractale ramifiée a permis de démontrer qu'il existe une longueur d'échelle  $\Lambda(\omega) = (\rho\gamma\omega)^{-1}$  où  $\rho$  est la résistivité de l'électrode,  $\gamma$  la capacitance spécifique de l'interface et  $\omega$  la fréquence ; de plus si l'impédance varie avec la fréquence selon une loi de puissance, ceci implique qu'elle varie également comme une puissance de la résistivité de l'électrolyte. Ce phénomène inconnu jusqu'à présent a été vérifié expérimentalement.

### **Electrodéposition fractale**

M. Rosso et V. Fleury ont entrepris l'étude expérimentale du dépôt cathodique de cuivre sous fort champ électrique à partir d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre. Ils ont mis en

évidence dans certains régimes des structures fractales. Ils ont d'ores et déjà observé la progression linéaire dans le temps de fronts de croissance dans le cas de géométries où les électrodes sont parallèles. Le but est ici l'étude quantitative de l'ensemble du système électrolytique. Les objets électrodéposés ont des propriétés tout-à-fait remarquables (grande surface, densité très faible) mais ils sont très fragiles : un contrat avec le Centre National d'Etudes Spatiales devrait permettre de les fabriquer et les étudier en microgravité.

**V - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE** : François DEVREUX, Jean-Pierre KORB, Dominique PETIT, Bernard SAPOVAL.

#### **RMN multi-quanta**

Les techniques de RMN multi-quanta dans les solides ont été mises en oeuvre pour la première fois, à notre connaissance, sur un spectromètre Bruker MSL commercial par F. Devreux. Cela a nécessité la modification des séquences d'impulsions publiées pour les rendre compatibles avec les possibilités d'un appareil standard. De plus, alors que la séquence de Baum et al. sélectionne les quanta de rang pair, une séquence originale donnant les quanta de rang impair ou la superposition des deux a été mise au point. Ces séquences ont été testées sur un échantillon de référence, l'adamantane, où les cohérences multi-quanta peuvent se propager sans limite dans le réseau régulier. A l'opposé, dans le silicium amorphe hydrogéné, la propagation est limitée du fait de l'existence d'amas isolés d'atomes d'hydrogène, donnant ainsi accès à des informations structurales sur ce type de matériau désordonné. Toutefois, l'exploitation quantitative des résultats est rendue difficile par une perte de cohérence parasite, attribuée à l'inhomogénéité du champ magnétique. L'équipement prochain de l'aimant avec des bobines correctrices devrait pallier cette difficulté.

#### **Résonance magnétique nucléaire dans les milieux poreux**

L'étude de la "diffusion" et de la relaxation de spins dans les milieux poreux a débuté cette année avec l'installation du spectromètre RMN Bruker MSL 360 MHz. L'état des premiers travaux théoriques et expérimentaux sur ce sujet est résumé ci-dessous.

#### **Relaxation nucléaire et structure fractale dans les gels polymères réticulés**

En collaboration avec C. Chachaty (Saclay), J.-P. Korb et B. Sapoval se sont intéressés à la diffusion et à la relaxation de spins de solvants (méthanol et nitrométhane) adsorbés sur une résine de poly-4-vinyl-pyridine (P4VP) réticulée par des ions paramagnétiques  $VO^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  ou par des ions diamagnétiques  $Cd^{2+}$ . Ils ont étudié la relaxation longitudinale du deutérium et du  $^{13}C$  de ces solvants pour obtenir des informations dynamiques (vitesses de relaxation spin-réseau) et structurales (dimension fractale) sur ce système organique désordonné. Les dépendances en fréquence et en température de ces vitesses ont pu être expliquées par des mécanismes de réorientation et de diffusion translationnelle du solvant dans la matrice rigide.

#### **Etude théorique de la relaxation de spin nucléaire dans les milieux poreux**

J.-P. Korb et B. Sapoval ont commencé une étude théorique de la relaxation de spin nucléaire dans des systèmes poreux qui tient compte des processus de diffusion et de relaxation de surface. Ils ont considéré le cas d'une vitesse de relaxation de surface finie par opposition au cas limite, mais peu courant, d'une vitesse infinie considéré préalablement par de Gennes. Dans la limite des temps courts où la longueur de diffusion  $(Dt)^{1/2}$  est inférieure aux plus petits rayons de courbure de l'interface, ils ont montré qu'il existe, au voisinage des parois approximativement planes, un profil d'aimantation inhomogène dont la valeur est finie sur les parois. Ce résultat donne une décroissance temporelle de l'aimantation intégrée proportionnelle à  $1-At$  ( $A$  étant proportionnel à la surface spécifique du poreux) différente de celle proportionnelle à  $1-At^{1/2}$  proposée par de Gennes pour une vitesse infinie de relaxation à la surface.

#### **Relaxation de spin nucléaire dans les milieux poreux**

Une étude préliminaire de spectroscopie RMN et de relaxation nucléaire a été effectuée par F. Devreux et J.-P. Korb sur de l'eau adsorbée dans un verre poreux, le Vycor 7930, et dans

des aérogels. Ce travail met en évidence un déplacement de fréquence, en fonction de la quantité d'eau adsorbée, probablement dû à la formation de liaisons hydrogènes. Cet effet devrait permettre de suivre de manière microscopique la cinétique d'adsorption. Par ailleurs, dans des échantillons contenant des impuretés paramagnétiques, des relaxations non-exponentielles très rapides (quelques ms) et des formes de raies "pathologiques" (hyper-lorentziennes) ont été observées. Ceci pourrait être relié aux propriétés de diffusion contrainte par la géométrie du milieu (structure hiérarchique des pores, surface à caractère fractal).

**VI - CHIMIE DU SOLIDE** : Jean-Pierre BOILOT, Frédéric CHAPUT, Philippe COLOMBAN, Dominique PETIT, Monique SMAIHI

#### Précurseurs sol-gel pour céramiques ferroélectriques

Ce travail, objet de la thèse de F. Chaput, est centré sur la synthèse de diélectriques pour condensateurs multicouches. Deux types de matériaux ont été étudiés : le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  (pur ou dopé) et les pérovskites au plomb de type  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ . Dans le cas du titanate de baryum, l'objectif était de réaliser à basse température des céramiques denses à grains fins qui présentent une constante diélectrique élevée à température ambiante. Lors de la synthèse, le problème principal est d'éviter la condensation entre espèces Ti-OH, source d'hétérogénéités entre les atomes Ti et Ba. Le procédé consiste à hydrolyser en milieu fortement basique un alkoxyde de titane par un hydroxyde de baryum. On forme les espèces  $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-} \text{Ba}^{2+}$ . La condensation interne conduit directement à la phase pérovskite  $\text{BaTiO}_3$ .

Nous avons montré la possibilité de réaliser complètement la condensation interne en utilisant un alkoxyde de titane monomérique et un hydroxyde de baryum hydraté pulvérulent. On obtient à basse température (60-150°C) une poudre cristallisée de titanate de baryum. On peut appliquer cette technique à un système complexe :  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{Ti}_u\text{Zr}_v\text{Hf}_{1-(u+v)})\text{O}_3$ , ce qui permet l'ajustement des caractéristiques électriques (aplatissement ou déplacement du pic de Curie). L'intérêt des céramiques résultant du traitement thermique de ces poudres a été démontré. Dans le cas du titanate de baryum stoechiométrique, des valeurs importantes de la constante diélectrique ont été atteintes (supérieures à 5000 à 20°C) pour une température de frittage de 1150°C. Cette nouvelle technique a fait l'objet d'un brevet d'invention.

Une autre technique permet l'obtention de gel de titanate de baryum, à partir d'alkoxyde de titane et d'acétate de baryum, par hydrolyse contrôlée en milieu acétique. Des gels monolithiques, optiquement clairs de titanate de baryum, ont été synthétisés. Le contrôle de la viscosité des solutions permet le dépôt de film mince amorphe. Le traitement thermique à 800°C conduit à une phase pérovskite pure.

#### Céramiques superconductrices ioniques

Les études par diffraction des rayons X et RMN de  $^{31}\text{P}$  et  $^7\text{Li}$  avec rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning : MAS), réalisées sur des céramiques conductrices au lithium de composition  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  par D. Petit, F. Sudreau et J.-P. Boilot, ont mis en évidence deux formes structurales : d'une part une forme, préparée à 1200°C, qui présente une structure type NASICON (Na Super Ionic Conductor) et une transition structurale à 40°C où la symétrie passe de monoclinique à rhomboédrique avec mise en mouvement des ions lithium et changement de leur énergie d'activation (0,60 eV  $\rightarrow$  0,34 eV) ; d'autre part une forme, préparée à 900°C, qui présente une structure type  $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et une transition structurale à 300°C. La symétrie de cette deuxième forme passe de monoclinique à orthorhombique, avec variation de l'énergie d'activation de 0,91 eV à 0,28 eV. Ces structures sont formées d'octaèdres  $\text{ZrO}_6(\text{O})$  séparés par des tétraèdres  $\text{PO}_4(\text{T})$ . Elles diffèrent par l'orientation relative des unités  $\text{O}_2\text{T}_3$  qui forment un squelette 3D dans lequel diffusent les ions  $\text{Li}^+$ . Les spectres RMN MAS  $^{31}\text{P}$  ont, en outre, permis le dosage des phases dans les échantillons diphasés que nous étudions en conductivité. Les mécanismes de diffusion des ions lithium ont été étudiés par RMN au dessus de la transition de phase dans la forme NASICON.

Des céramiques conductrices au sodium monophasées de  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  et  $\text{Na}_5\text{GdSi}_4\text{O}_{12}$  ont été préparées par technique sol-gel par N. Blanchard et J.P. Boilot, en collaboration avec

N. Bourguiba de la Faculté des Sciences de Tunis. Une transformation structurale  $R32 \rightarrow R\bar{3}c$  a été mise en évidence à 150°C entraînant une variation de l'énergie d'activation de la conduction ionique (0,31 eV  $\rightarrow$  0,23 eV).

### Céramiques tritigènes

Ce sont des matériaux au lithium utilisés pour produire du tritium qui est un combustible dans les réacteurs à fusion nucléaire. Le lithium se transforme en tritium par bombardement de neutrons, ce tritium est à son tour libéré sous forme gazeuse par chauffage. L'aptitude d'un matériau à relâcher le tritium gazeux ainsi que les lois gouvernant sa sortie sont assez mal connues. On sait qu'il existe une corrélation empirique entre la mobilité des ions  $Li^+$  et la vitesse de sortie du tritium. Parmi les matériaux candidats se trouve l'orthosilicate de lithium  $Li_4SiO_4$  qui présente une teneur élevée en lithium (0,5 g/cm<sup>3</sup>). On peut augmenter cette densité en substituant des atomes de silicium par des atomes d'aluminium ; la charge monovalente manquante étant comblée par un atome de lithium. On obtient ainsi la formule  $Li_{4+x}Al_xSi_{1-x}O_4$ . Le composé  $Li_4SiO_4$  ainsi que son dérivé  $Li_{4,4}Al_{0,4}Si_{0,6}O_4$  ont été élaborés par la méthode sol-gel. Des essais sont en cours pour corrélérer ces compositions à la mobilité ionique des ions  $Li^+$ . Cette étude constitue le travail de thèse de M. Smahi.

### Origine de l'incommensurabilité dans $NH_4HSeO_4$

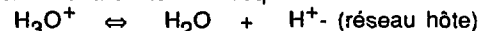
Les composés  $NH_4HSeO_4$  et  $ND_4DSeO_4$  ont fait l'objet de nombreuses études car ils présentent plusieurs propriétés remarquables : ferroélectricité, superconduction ionique, existence d'une phase incommensurable.

Ph. Colomban, en collaboration avec A. Novak (CNRS, Thiais), I. Alexandrova (Institute of Physics, Krasnoyarsk, URSS) et J.C. Badot (ENSCP, Paris), a établi le diagramme de phases de ces composés. L'analyse d'une centaine d'échantillons par calorimétrie différentielle à balayage a permis de mesurer l'influence de l'histoire des échantillons et de préciser le domaine d'apparition des phases incommensurables en relation avec les mesures de diffusion des neutrons. A la transition de phase incommensurable l'enthalpie est très faible ( $\leq 0,05$  kcal/mole) alors que celles de la transition superconductrice et de la fusion atteignent 10 kcal/mole. Les phases incommensurables appartiennent à une séquence métastable liée à l'augmentation continue du désordre d'orientation des ions  $NH_4^+$  et  $HSeO_4^-$  jusqu'à atteindre un état plastique et superconducteur ionique, en liaison avec un affaiblissement régulier de la liaison hydrogène, comme le montrent les études par diffusion Raman et par absorption IR.

L'analyse des propriétés diélectriques complexes entre 1 kHz et 20 GHz permet de déterminer les différentes relaxations, à savoir celles dues aux réorientations des espèces protoniques et au saut de proton. On en déduit les temps caractéristiques des mouvements, ainsi que leur énergie d'activation, et on peut également décrire le mécanisme de transfert protonique. On relie ainsi l'existence de l'incommensurabilité à la différence de 20 K existant entre la température de disparition de l'ordre ferroélectrique (dipôles d'orientation) des deux sous-réseaux formés par  $NH_4^+$  et  $HSeO_4^-$ , en accord avec le faible effet isotopique observé à la substitution H/D. L'hypothèse souvent avancée d'un ordre des protons le long des chaînes  $HSeO_4$  comme origine de la ferroélectricité est ainsi réfutée.

### Des défauts localisés aux gels

Le phosphate acide de zirconium a une structure intermédiaire entre celles des NASICON et de HUP (phosphate d'uranyle hydraté  $H_3OUO_2PO_4 \cdot 3H_2O$ ). Il présente de plus, d'après la littérature, la faculté d'exister sous forme amorphe ou cristalline avec des états intermédiaires. Ce composé est très utilisé comme échangeur d'ions (filère nucléaire, reins artificiels...). Mais l'étude de la nature et de la localisation des espèces protoniques avait été négligée. Ph. Colomban a montré que le passage de la forme amorphe à la forme cristalline n'était pas seulement dû à un effet d'ordre mais aussi à une modification de la nature des espèces protoniques, avec un déplacement dans le phosphate acide de zirconium de l'équilibre



en fonction de la température et/ou de la stoechiométrie en eau, déplacement déjà connu pour les acides antimoniques et qui se produit aussi pour HUP.

**PUBLICATIONS****REVUES SCIENTIFIQUES**

J.-N. CHAZALVIEL

Experimental techniques for the study of the semiconductor/electrolyte interface.

*Electrochimica Acta* (1988) 33, 4, 461.

F. CICCACCI, H.-J. DROUHIN, C. HERMANN, R. HOUDRE, G. LAMPEL, F. ALEXANDRE

Energy and spin polarization analysis of near band gap photoemission in AlGaAs/GaAs heterostructures.

*Solid State Electronics* (1988) 31, 3/4, 489.

J.-F. GOUYET, M. ROSSO, B. SAPOVAL

Fractal structure of diffusion and invasion fronts in 3D lattices, through gradient percolation approach.

*Physical Review B* (1988) 37, 4, 1832.

J.-F. GOUYET

Some general relations between dressed self avoiding walks and percolation perimeters on lattices.

*Journal of Physics A* (1988) 21, 501.

Y. JIN, M. ROSSO

Electrical polarization and ionic reduction in the mixed conductor  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$ .

*Journal of the Electrochemical Society : Solid State Science and Technology.*

(1988) 135, 1, 239.

F. OZANAM, J.-N. CHAZALVIEL

Fourier transform, electromodulated, infrared spectrometer for studies at the electrochemical interface.

*Review of Scientific Instruments* (1988) 59 (2).

D. PETIT, J.-P. KORB

Fictitious spin 1/2 operators and multitransition nuclear relaxation in solids : general theory.

*Physical Review B* (1988) 37, 10, 5761.

J.-P. KORB, J.-F. GOUYET

Diffusion and spin correlation in fractal percolation clusters

*Physical Review B* (1988) 38, 493.

Y. JIN, M. ROSSO

A simple measure of the ionic diffusion coefficient in the mixed conductor  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$ .

*Solid State Ionics* 26 (1988) 237.

J.-F. GOUYET, S. HAVLIN

Probability density of the 2D percolation cluster perimeter.

*Journal of Physics A* (1988) 21, 1921.

B. SAPOVAL, J.-N. CHAZALVIEL, J. PEYRIERE

Electrical response of fractal and porous interfaces.

*Physical Review A* (1988) 38, 11.



I. SOLOMON, M.-P. SCHMIDT, H. TRAN QUOC

Selective low-power plasma decomposition of silane-methane mixtures for the preparation of methylated amorphous silicon.

Physical Review B (1988) 38, 14, 9895.

H. RIECHERT, H.-J. DROUHIN, C. HERMANN

Energy-resolved study of the spin precession in photoemission from activated (110) GaAs.

Physical Review B (1988) 38, 6, 4136.

J.-P. HULIN, C. BAUDET, J.-F. GOUYET, M. ROSSO

A quantitative analysis of an invading fluid invasion front under gravity.

Physical Review Letters (1988) 61, 333.

H.-J. DROUHIN, D. PAGET, J. PERETTI

Photoémission assistée par champ de structures métal/semi-conducteur : la physique de la photoémission infra-rouge.

Revue Scientifique et Technique de la Défense, Octobre 1988, 41.

J. TREHOUX, F. ABRAHAM, D. THOMAS, C. DOREMIEUX-MORIN, H. ARRIBART

Neutron diffraction and  $^1\text{H}$  rigid lattice wide-line NMR studies of powder  $(\text{K,Bi}^{\text{III}}, \text{Bi}^{\text{V}})$  pyrochlores.

Journal of Solid State Chemistry (1988) 73, 80.

C. CHACHATY, J.-P. KORB

Paramagnetically enhanced nuclear relaxation in lyotropic lamellar phases. Application to double-tailed surfactants.

Journal of Physical Chemistry (1988) 92, 2834.

C. CHACHATY, J.-P. KORB

Paramagnetic nuclear relaxation study of the structure and dynamics of lyotropic lamellar phases

Liquid Crystals (1988) 3, 6 and 7, 807.

F. CHAPUT, J.-P. BOILOT

Sintering and dielectric properties of sol-gel Ba/Sr titanate ceramics.

Science of Ceramics (1988) 14, 133.

Ph. COLOMBAN, A. ROZYCKI, A. NOVAK

Calorimetric (DSC) study of phase transition in  $\text{NH}_4\text{HSeO}_4$  and  $\text{ND}_4\text{DSeO}_4$  crystals.

Solid State Communications (1988) 67, 969.

Ph. COLOMBAN, A. NOVAK

Proton transfer and superionic conductivity in solids and gels.

Journal of Molecular Structure (1988) 177, 277.

J.-C. POUXVIEL, J.-P. BOILOT, A. DAUGER, A. WRIGHT

Gelation study of alumino-silicates by small-angle neutron scattering

Journal of non-crystalline solids (1988) 103, 331.

J.-P. BOILOT, G. COLLIN, Ph. COLOMBAN

Relation structure-fast ion conduction in the NASICON solid solution.

Journal of Solid State Chemistry (1988) 73, 160.

Ph. COLOMBAN

La diffusion Raman : un outil efficace pour les céramistes.

L'Industrie Céramique (1988) 831, 709.

N. FAKHAR-BOURGUIBA, N. GHARBI, L. SMIRI-DOGGUY, J.-P. BOILOT  
Sol-gel preparation, phase transition and ionic conductivity in  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ .  
Materials Research Bulletin (1988) 23, 1185.

J.-M. DURAND, J.-P. BOILOT  
Low microwaves loss, high permittivity temperature stable ceramic dielectrics in the  
 $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  system.  
Science of Ceramics (1988) 14, 1009.

J.-C. POUXVIEL, J.-P. BOILOT, M. SMAIHI, A. DAUGER  
Structural study of aluminosilicate sols and gels by small angle X-Ray and neutron scattering  
Journal of non-crystalline Solids (1988) 106, 147.

Ph. COLOMBAN  
Raman study of the formation of transition alumina single crystal from protonic  $\beta/\beta''$  aluminas.  
Journal of Materials Science Letters 7 (1988) 1324.

Ph. COLOMBAN, A. NOVAK  
Journal of Molecular Structure (1988) 177, 277.

J.C. CANIT, J.-N. CHAZALVIEL  
Photoelastic modulator for the infrared.  
Applied Optics, 26, 1, janvier 1987.

## COMMUNICATIONS A DES CONGRES

Ph. COLOMBAN  
La conductivité ionique : modèles et mécanismes.  
Actes des conférences CNRS Formation "Méthodes d'études des conducteurs et semi-conducteurs".  
Thiais, 20-30 mars 1987.

J.-C. BADOT, A. FOURRIER-LAMER, N. BAFFIER, Ph. COLOMBAN  
Mise en évidence par absorption diélectrique ( $10^5\text{-}10^{10}\text{Hz}$ ) d'une transition para-ferroélectrique à  
270 K dans le phosphate d'uranyle hydrate HUP)  
Proceedings of the XI<sup>th</sup> meeting Hertzian Optics & Dielectrics, Pise (Italie) 2-4 septembre 1987.

I. SOLOMON  
"Preparation and properties of electronically viable a-Si alloys".  
Proceedings of the Materials Research Society (M.R.S.), Winter European Course on Amorphous  
Silicon, Folgoria (Italie) 8-13 février 1988, distributed by TASK Ricerca, 21027 Ispra (Italie).

P.-V. HUONG, C. PREBENDE, I. SOLOMON  
Hydrogenated and hydrogen-free amorphous carbon silicon alloys studied by infrared and  
micro-Raman spectroscopy.  
E-MRS Meeting, Strasbourg, Juin 1987, Les Editions de Physique, (1987) Vol. XVII, 457.

Ph. COLOMBAN  
Structure of alumina, mullite and zirconia gels and glasses using Raman microprobe.  
Proceedings of the XI<sup>th</sup> International Conference on Raman spectroscopy ICORS - LONDON'88,  
Londres (Grande Bretagne) 5-9 septembre 1988, ed. J. Wiley (1988) 507.

F. OZANAM, J.-N. CHAZALVIEL  
In-situ vibrational study of the n-Si/electrolyte interface using Fourier-transform  
electrochemically modulated IR spectroscopy.  
International Conference on Chemistry and Physics of electrified interfaces. Solid/electrolyte and  
biological systems, Bologne (Italie) 29 août-2 septembre 1988, p. 159.

J.-N. CHAZALVIEL

Electromodulated infrared spectroscopy : a promising technique for the in-situ study of semiconductor/electrolyte interface.

Proceedings of the Symposium on Photoelectrochemistry and Electrosynthesis on semiconducting materials, Honolulu (Hawaii) 18-23 octobre 1987, ed. Electrochemical society (1988) vol. 88-14, 477.

T. GOBRON

Diffusion fronts of interacting particles

Proceedings in Physics 32, Universalities in condensed matter, Les Houches 15-24 mars 1988 Springer-Verlag 1988 p. 106.

J.-F. GOUYET, T. GOBRON, M. KOLB, B. SAPOVAL

Density fluctuations for spinodal decomposition in a concentration gradient.

Material Research Society, Fall meeting, Boston (U.S.A.) 28 novembre-2 décembre 1988.

J.-N. CHAZALVIEL, B. SAPOVAL, J. PEYRIERE

Electrical response of fractal and porous electrodes

Proceedings of the International conference on chemistry and physics of electrified interfaces, Bologne (Italie) 29 août-2 septembre 1988, p. 348.

I. SOLOMON

Amorphous silicon solar cells.

Euroforum new energies congress, Saarbrücken (R.F.A.) 24-28 octobre 1988.

I. SOLOMON, P. THIOULOUSE

Electroluminescence display with memory.

2<sup>nd</sup> International symposium on physics and applications of amorphous semiconductors, Turin (Italie) 12-16 septembre 1988.

J.-C. POUXVIEL, J.-P. BOILOT

Growth process of  $Al_2O_3$  -  $SiO_2$  gels. Ultrastructure processing of advanced ceramics.

3<sup>ème</sup> Conference on Ultrastructure processing of advanced ceramics, San Diego (U.S.A.) février 1987, edited by John D. Mackenzie, D. R. Ulrich, John Wiley Interscience 1988, p. 197.

Ph. COLOMBAN, F. DENOYER, N. LE CALVE, A. NOVAK, B. PASQUIER, A. ROZYCKI

Phase transitions in ammonium hydrogen selenates  $NH_4HSeO_4$  and  $ND_4DSeO_4$ .

10<sup>th</sup> Ampere summer school and symposium "Magnetic resonance and relaxation", Fortoroz (Yougoslavie) 4-10 septembre 1988 editeur R. Blinc.

J.C. BADOT, N. BAFFIER, A. FOURIER-LAMER, Ph. COLOMBAN

Dielectric relaxation : a new technique to study protonic transfer in superionic conductors.

Solid State Ionics 28-30 (1988) 1617.

Proceedings of the 6<sup>th</sup> International conference on solid state ionics, Garmisch-Partenkirchen (RFA) 6-11 septembre 1987.

J.-F. GOUYET

Structure of diffusion fronts in systems of interacting particles.

Solid State Ionics 28-30 (1988) 72.

Proceedings of the 6<sup>th</sup> International conference on solid state ionics, Garmisch-Partenkirchen (RFA) 6-11 septembre 1987.

F. CHAPUT, J.-P. BOILOT, R. PAPIERNIK, L.G. HUBERT-PFALZGRAFT, O. BOUQUIN, M. LEJEUNE

Synthèse de poudres diélectriques (PMN) par voie sol-gel.

Colloque : nouvelles poudres, nouveaux produits en métallurgie des poudres et céramiques spéciales, Paris, 14-16 mars 1988.

J.-P. BOILOT, J.-C. POUXVIEL, A. DAUGER, A. WRIGHT

Growth and structure of aluminosilicate polymers

Proceedings of the Materials Research Society Symposium, Reno (U.S.A.) 5-9 avril 1988, 12.

J.-C. POUXVIEL, J.-P. BOILOT

Kinetics study of the acidic catalyzed polymerization of tetraethoxysilane by  $^{29}\text{Si}$  NMR.

Proceedings of the Materials Research Society Symposium, Reno (U.S.A.) 5-9 avril 1988, 121.

B. SAPOVAL

Experimental determination of a frequency dependent scale-length for a blocking "fractal" electrode.  
Material Research Society, Fall meeting, Boston (U.S.A.) 28 novembre-2 décembre 1988. Extended abstract.

J.-P. KORB

Spin correlation in randomly diluted fractal clusters

Proceedings of XXIV<sup>th</sup> congress Ampere, "Magnetic resonance and related phenomena", Poznan (Pologne) 27 août-3 septembre 1988, A 36.

J.-P. KORB

Relaxation de spin dans les fractales.

SFC88, 3<sup>ème</sup> Congrès national de la Société Française de Chimie, Nice, 5-8 septembre 1988.

G. COLLIN, R. COMES, J.-P. BOILOT, Ph. COLOMBAN

Nasicon analog  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$  : thermal behaviour of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  types, structure, correlations and transitions.

Solid State Ionics 28-30 (1988) 437.

Proceedings of the 6<sup>th</sup> International conference on solid state ionics, Garmisch-Partenkirchen (R.F.A.) 6-11 septembre 1987.

G. COLLIN, R. COMES, J.-P. BOILOT, Ph. COLOMBAN

The monoclinic phase of true nasicon : structure, correlations and transition.

Solid State Ionics 28-30 (1988) 427.

Proceedings of the 6<sup>th</sup> International conference on solid state ionics, Garmisch-Partenkirchen (R.F.A.) 6-11 septembre 1987.

F. CHAPUT, J.-P. BOILOT, N.-E. EL KHOKH, R. PAPIERNIK, L.-G. HUBERT

Préparation de poudre céramique YBaCuO par méthode sol-gel.

SFC88 3<sup>ème</sup> Congrès national de la Société Française de Chimie, Nice, 5-8 septembre 1988.

F. CHAPUT, A. LECOMPTE, A. DAUGER, J.-P. BOILOT

Aluminosilicate aerogels

2<sup>nd</sup> International Symposium on Aerogels, Montpellier, 21-23 septembre 1988.

R. PAPIERNIK, L.-G. HUBERT, M.-C. MASSIANI, F. CHAPUT, J.-P. BOILOT, O. BOUQUIN, M. LEJEUNE

Heavy main group molecular precursors of oxides lead (II) alkoxides and oxoalkoxides.

American Chemical Society Meeting, Los Angeles (U.S.A.), 24-30 septembre 1988.

## CONFERENCES SUR INVITATIONS

B. SAPOVAL

Random fractals build by diffusion and percolation : intercalation and invasion noise

"Third workshop on disordered systems : new perspectives".

Andalo (Italie) 7-9 mars 1988.

**B. SAPOVAL**

D.C. and A.C. flux across fractal surfaces as a model of natural processes and non-integer integration or derivation analogous circuits.

"12<sup>th</sup> IMACS congress on scientific computation".

Paris, 18-22 juillet 1988.

**B. SAPOVAL**

Flux across fractal interfaces, electrodes, membranes. Gordon conference on fractals.

Tilton, New Hampshire (U.S.A.) 8-12 août 1988.

**B. SAPOVAL**

Exchange across fractal and porous interfaces : electrodes and membranes "ETOPIM2 : electrical transport and optical properties in inhomogeneous media".

Paris, 29 août-4 septembre 1988.

**B. SAPOVAL**

Fractal surfaces "Surfaces and interfaces of ceramic materials"

Nato advances institute. Oleron 4-16 septembre 1988.

**B. SAPOVAL**

Diffusion front of interacting particles. "Special seminar on fractals".

Erice (Italie) 9-15 octobre 1988.

**B. SAPOVAL**

Transport across fractal surfaces, "Fractals in the natural sciences".

Discussion meeting of the Royal society, Londres (Grande-Bretagne) 19-21 octobre 1988.

**J.-P. KORB**

Relaxation de spin en dimension restreinte

Proceedings du Colloque du GERM "La RMN des phases adsorbées", Autrans, 1988.

**D. PAGET, H.-J. DROUHIN, J. PERETTI**

Field-assisted photoemission of cesiated metal-semiconductor structures.

International school on the physics of semiconductor, Jaszowiecz (Pologne) avril 1988.

**J.-P. BOILOT**

Sol-gel ceramics

Electroceramics II, second international conference, Université libre de Bruxelles (Belgique)

27-29 septembre 1988.

**G. COLLIN, R. COMES, J.P. BOILOT, Ph. COLOMBAN**

Structure, ion-ion correlation and compensation mechanisms in  $\beta$  and  $\beta'$  - Alumina.

Solid State Ionics 28-30 (1988) 324.

Proceedings of the 6<sup>th</sup> international conference on solid state ionics, Garmisch-Partenkirchen (RFA)

6-11 septembre 1987.

**J.-P. BOILOT, Ph. COLOMBAN, G. COLLIN**

Stoichiometry-structure - Fast ion conduction in the Nasicon solid solution.

Solid State Ionics 28-30 (1988) 403.

Proceedings of the 6<sup>th</sup> International conference on solid state ionics, Garmisch-Partenkirchen (RFA)

6-11 septembre 1987.

**H.-J. DROUHIN, D. PAGET, J. PERETTI**

Field-assisted infrared photoemission of metal-semiconductor structures.

10<sup>th</sup> european conference on semiconductor surfaces, Bologne (Italie) septembre 1988.

**D. PAGET, H.-J. DROUHIN, J. PERETTI**

Infrared field assisted photoemission of metal semiconductor structures.

2<sup>nd</sup> International conference on the formation of semiconductor interfaces, Takarazuka (Japon) novembre 1988.

**H.-J. DROUHIN, D. PAGET, J. PERETTI**

Photoemission assistée par champ électrique de structures métal/semi-conducteur : vers la photoémission infra-rouge.

Journée thématique infra-rouge de la DRET, ETCA, Paris, 8 octobre 1988.

**I. SOLOMON**

Commutation dynamique par couches minces de silicium amorphe à zéro niveau de masquage.

5<sup>ème</sup> Journées nationales d'études sur les techniques d'affichage et de visualisation (VISU 88), 14-17 novembre 1988.

**B. SAPOVAL**

Fronts de diffusion.

Participation Ecoles CEA-EDF-INRIA, 14 janvier 1988.

**Ph. COLOMBAN**

Supercondensateurs & microgénérateurs

Colloque "Bilan composants passifs", MRES, 6-8 décembre 1988.

**Ph. COLOMBAN, J.-C. BADOT, M. PHAM-THI, A. NOVAK**

Défauts, transitions de phase et désordre dynamique dans les superconducteurs protoniques HUP et  $C_5H_5SO_4$ .

Colloque "Transition de phase dans les matériaux", Orcières-Merlette, 10-16 janvier 1988.

**Ph. COLOMBAN**

Le microstockage de l'Energie

Colloque Composants Passifs et Interconnection, MRT, Paris, 6-7 décembre 1988.

**B. SAPOVAL, J.-N. CHAZALVIEL, J. PEYRIERE**

Effective impedance of a non blocking fractal electrode.

Solid State Ionics 28-30 (1988) 1441.

Proceedings of the 6<sup>th</sup> International conference on solid state ionics, Garmisch-Partenkirchen (RFA), 6-11 septembre 1987.

**G. LAMPEL**

Workshop on polarized electron sources and electron polarimetry.

8<sup>th</sup> International Symposium on High Energy spin Physics, University of Minnesota (U.S.A.) 12-17 septembre 1988.

## **THESES**

**M. HALLERDT**

Courants limités par une charge d'espace dans des couches minces de silicium amorphe hydrogéné : quasi-équilibre et effets transitoires.

Thèse de docteur en science de l'Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 3 février 1988.

**F. OZANAM**

Spectroscopie infrarouge de l'interface semi-conducteur/électrolyte associant modulation de potentiel et transformée de Fourier.

Thèse de Docteur en Science de l'Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 9 juin 1988.

**F. CHAPUT**

Précurseurs sol-gel pour l'élaboration de céramiques diélectriques  
Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, 26 septembre 1988.

**A. ROZYCKI**

Incommensurabilité et Superconduction Ionique dans les selenates acides.  
Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 30 septembre 1988.

**LIVRE**

**J.-P. BOILOT, Ph. COLOMBAN**

Superionic conductors from the sol-gel process  
Sol-gel technologie for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes.  
Edited by Lisa C. Klein, Noyes publications, chapitre 15 (1988).

**BREVETS**

**F. CHAPUT, J.-P. BOILOT**

Brevet n° 88 11498 "Procédé de fabrication de matériau céramique par voie chimique hybride et matériau obtenu".

F. CHAPUT et CEHESS Technologie, Brevet n° 88 143 25 "Fusible électrique thermiquement isolé ayant une bonne tenue aux surcharges temporaires".

# LABORATOIRES DE RECHERCHE

## DIRECTION DES LABORATOIRES

### BIOLOGIE

Biochimie (BIOC)

### CHIMIE

Chimie Fine (DCFI)

Phosphore & Métaux Transition (DCPH)

Calculs Scientifiques (DCCS)

Synthèse Organique (DCSO)

Mécanismes Réactionnels (DCMR)

### MECANIQUE

Mécanique des Solides (LMS)

Météorologie Dynamique (LMD)

### PHYSIQUE

Solides Irradiés (SESI)

Optique Appliquée (LOA)

Optique Quantique (OPTQ)

Interfaces et Couches Minces (PICM)

Matière Condensée (PMC)

Biophysique (BIOP)

Milieus Ionisés (PMI)

Physique Théorique (CPHT)

Physique Nucléaire Hautes Energies (PNHE)

Utilisation des Lasers Intenses (LULI)

### MATHEMATIQUES

Mathématiques (MAT)

Mathématiques Appliquées (MAP)

### SCIENCES HUMAINES

Econométrie (CECO)

Epistémologie (CREA)

Recherche en Gestion (CRG)

### INFORMATIQUE

Informatique (LIX)



## QUELQUES DECOUVERTES DU LABORATOIRE DEPUIS 5 ANS.

Synthèse par le procédé sol- gel de nouveaux composés amorphes de type NASICON à grande conductivité ionique.

Absorption "géante" du rayonnement infrarouge par accumulation "géante" des électrons libres à l'interface silicium/électrolyte.

Première analyse complète de la relaxation de spin et de l'énergie dans l'arséniure de gallium, grâce à la photoémission en affinité négative.

Découverte de la structure fractale d'un front de diffusion.

Première observation in-situ de la structure chimique de l'interface semi-conducteur/électrolyte obtenue pour le couple silicium/acétonitrile.

Mise en évidence de l'insertion du carbone sous forme de maillon paraffinique  $-CH_2-$ , et non sous forme tétraédrale, dans le composé  $Si_xC_{1-x}$  hydrogéné obtenu par décharge de plasma.

Première observation de la photoémission à partir de puits quantiques et de super-réseaux semi-conducteurs.

Découverte de la structure poreuse idéale d'un front de diffusion à 3 dimensions : un solide massif dont tous les atomes sont à la surface.

Record de précision sur le seuil de percolation du réseau carré.

Mise en évidence expérimentale de la géométrie fractale des petits agrégats obtenus au cours de la polymérisation sol-gel.

Théorie de la réponse des électrodes poreuses fractales.

Mise en évidence de l'influence des transitions multiples dans la résonance magnétique des noyaux quadripolaires de solides.

Premier transistor à effet de champ électrochimique.