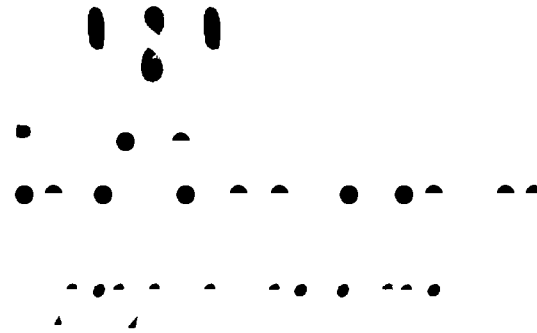


Ecole polytechnique  
Centre de recherche

---

## RAPPORT D'ACTIVITÉ



**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 ».

Aujourd'hui 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 notre longue tradition nous avons hérité deux principes qui guident notre action :

- viser l'excellence, sans cesse,
- cultiver la pluridisciplinarité, nécessaire aux formes multiples du savoir et du savoir-faire.

Dans un environnement aujourd'hui bien différent, notre mission demeure. Le monde a changé de si considérable façon que notre tâche est plus vaste et plus complexe. Et notre ambition doit s'étendre au-delà de l'hexagone.

**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*

Tél. (33) (1) 60 19 41 73

## SOMMAIRE

PERSONNEL DE RECHERCHE	2
EXPOSE GENERAL	4
I - DOMAINES DE RECHERCHE	4
II - RESULTATS MARQUANTS EN 1989	5
EXPOSE ANALYTIQUE	7
I - PHOTOEMISSION ET SPECTROSCOPIE DES SEMI-CONDUCTEURS	7
II - INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR/ELECTROLYTE	10
III - COUCHES MINCES DE SEMI-CONDUCTEURS	11
IV - PHYSIQUE DES FRACTALES	12
V - CHIMIE DU SOLIDE	15
VI - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	17
PUBLICATIONS	19
REVUES SCIENTIFIQUES	19
COMMUNICATIONS A DES CONGRES	22
CONFERENCES SUR INVITATIONS	24
THESE	24
LIVRTEES	24

## PERSONNEL DE RECHERCHE

### ■ CHERCHEURS

<b>Bernard</b>	<b>SAPOVAL</b>	Docteur ès-Sciences - ESPCI, Directeur de Recherche CNRS, Directeur du Laboratoire
<b>Venkateswara Rao</b>	<b>AMIRISETTY</b>	Ph.D-Chargé de Recherche à l'Ecole Polytech. (février à mai 1989)
<b>Henri</b>	<b>BENISTY</b>	D.E.A., E.N.S. Ulm, Bourse CNRS (Thèse)
<b>Jean-Pierre</b>	<b>BOILOT</b>	Agrégé, Docteur ès-Sciences, Maître de Conférences à temps complet à l'Ecole Polytechnique
<b>Philippe</b>	<b>BRECHET</b>	D.E.A., E.N.S. Ulm, Agrégé de Physique (Thèse)
<b>Frédéric</b>	<b>CHAPUT</b>	Docteur en Sciences (Université de Limoges) Allocataire de Recherche Ecole Polytechnique - Chargé de Recherche CNRS (à partir du 1.10.1989)
<b>Jean-Noël</b>	<b>CHAZALVIEL</b>	Docteur ès-Sciences - X 67, Directeur de Recherche CNRS, Maître de Conférences à l'Ecole Polytechnique
<b>Phillippe</b>	<b>COLOMBAN</b>	Docteur ès-Sciences, E.N.S. Céramique Industrielle, Chargé de Recherche CNRS (en détachement, ONERA)
<b>François</b>	<b>DEVREUX</b>	Docteur ès-Sciences, Chargé de Recherche CNRS
<b>Henri-Jean</b>	<b>DROUHIN</b>	Docteur ès-Sciences - X 76, Ingénieur de l'Armement, Professeur à l'ENSTA
<b>Vincent</b>	<b>FLEURY</b>	D.E.A. - X 84, Allocataire de Recherche Ecole Polytechnique
<b>Thierry</b>	<b>GOBRON</b>	Docteur en Physique (Paris XI) - X79, Chargé de Recherche CNRS
<b>Jean-François</b>	<b>GOUYET</b>	Docteur ès-Sciences - ENST, Directeur de Recherche CNRS
<b>Claudine</b>	<b>HERMANN</b>	Agrégée, Docteur ès-Sciences - ENSJF Maître de Conférences à temps complet à l'Ecole Polytechnique, Directrice-adjointe du Laboratoire
<b>Max</b>	<b>KOLB</b>	Ph.D, Directeur de Recherche CNRS
<b>Jean-Pierre</b>	<b>KORB</b>	Docteur ès-Sciences, Directeur de Recherche CNRS
<b>Georges</b>	<b>LAMPEL</b>	Docteur ès-Sciences - X 59, Directeur de Recherche CNRS
<b>Yves</b>	<b>LASSAILLY</b>	Docteur ès-Sciences, Chargé de Recherche CNRS
<b>Krishnia</b>	<b>MANDAL</b>	Ph.D, Chargé de Recherche à l'Ecole Pol. à partir du 1.10.1989
<b>Alla</b>	<b>MARGOLINA</b>	Ph.D, Maître de Recherche à l'Ecole Pol. à partir du 1.09.1989
<b>François</b>	<b>OZANAM</b>	Docteur en Sciences (Paris XI) - X 81, Chargé de Recherche CNRS, Attaché de Travaux Pratiques à l'Ecole Polytechnique
<b>Daniel</b>	<b>PAGET</b>	Docteur ès-Sciences - X 70, Chargé de Recherche CNRS
<b>Dominique</b>	<b>PETIT</b>	Docteur ès-Sciences, ingénieur ESE, Chargé de Recherche CNRS
<b>Jacques</b>	<b>PERETTI</b>	D.E.A, Boursier MRT (Thèse)
<b>Michel</b>	<b>ROSSO</b>	Docteur ès-Sciences - X 69, Chargé de Recherche CNRS
<b>Monique</b>	<b>SMAIHI</b>	D.E.A., Bourse CIFRE (Thèse)
<b>Ionel</b>	<b>SOLOMON</b>	Ph. D. - X 49, Directeur de Recherche H.C. CNRS

## ■ STAGIAIRES

<b>Manoj</b>	<b>BHATNAGAR</b>	D.E.A., Bourse du Ministère des Affaires Etrangères, (Thèse)
<b>Thierry</b>	<b>BREDEL</b>	D.E.A. (Thèse)
<b>Olivier</b>	<b>CHAUVET</b>	Boursier Rhône-Poulenc (également au Laboratoire des Solides Irradiés) (Thèse)
<b>Ming</b>	<b>FANG</b>	D.E.A. - Stagiaire de recherche, Boursier du Gouvernement Français - C.I.E.S. (Thèse)
<b>Jean-Luc</b>	<b>LE GALL</b>	D.E.A., Elève ENS Ulm (jusqu'en juillet 1989)
<b>Tahar</b>	<b>MHIRI</b>	Maître-Assistant Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Sfax, (Tunisie) (Thèse)
<b>Olivier</b>	<b>RENOULT</b>	Stagiaire ENSCI

## ■ VISITEURS

<b>Nicole</b>	<b>BEHAR</b>	Chercheur-analyste, ORSAN
<b>Yahia</b>	<b>BOUGHALEB</b>	Professeur à l'Université Hassan II, Casablanca (Maroc)
<b>Claude</b>	<b>CHACHATY</b>	Directeur de Recherche C.E.A.
<b>D. Murray</b>	<b>CAMPBELL</b>	Professeur à l'Université d'Edimbourg (Grande Bretagne)
<b>Elisabeth</b>	<b>CHASSAING</b>	Chargé de Recherche CNRS, Centre d'Etudes Métallurgiques du CNRS, Vitry
<b>Ido</b>	<b>DAYAN</b>	Professeur à l'Université Bar Ilan, Tel-Aviv (Israël)
<b>Fereydoun</b>	<b>FAMILY</b>	Professeur, Emory University, Atlanta (U.S.A.)
<b>Abdallah</b>	<b>HEKKOURI</b>	Maître-assistant à l'Université de Casablanca (Maroc)
<b>John-Mike</b>	<b>KOSTERLITZ</b>	Professeur, Brown University, Providence, Rhode Island (U.S.A.)
<b>Michel</b>	<b>LAPIDUS</b>	Professeur à l'University of Georgia (U.S.A.),
<b>Sam</b>	<b>H. LIU</b>	Physicien, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (U.S.A.)
<b>Viatcheslave</b>	<b>SAFAROV</b>	Professeur à l'Institut Ioffe, Leningrad (URSS)
<b>Eugene H.</b>	<b>STANLEY</b>	Professeur, Boston University, Massachusetts (U.S.A.)
<b>Misha</b>	<b>TOMKIEWICZ</b>	Professeur, Brooklyn College, New-York (U.S.A.)

## ■ INGENIEURS, TECHNICIENS, ADMINISTRATIFS

<b>Zdenek</b>	<b>ADAM</b>	Ingénieur d'Etudes, CNRS (jusqu'au 30.9.1989)
<b>Nicole</b>	<b>BLANCHARD</b>	Assistant-Ingénieur, CNRS
<b>Annick</b>	<b>CHANTEBOUT</b>	Attaché de Gestion, Ecole Polytechnique, à mi-temps
<b>Michel</b>	<b>GLADIEUX</b>	Ingénieur-mécanicien, CNRS
<b>Anne-Marie</b>	<b>HERNECQ</b>	Secrétaire, Ecole Polytechnique
<b>Anne-Marie</b>	<b>JONQUERES</b>	Secrétaire, Ecole Polytechnique
<b>Jeannette</b>	<b>LEPAGE</b>	Secrétaire, CNRS, à mi-temps
<b>Gérard</b>	<b>MAIZERAY</b>	Agent Technique Principal, Ecole Polytechnique
<b>Daniel</b>	<b>MARION</b>	Ingénieur-Electronicien, Ecole Polytechnique
<b>Christlan</b>	<b>VASSEUR</b>	Mécanicien, CNRS

# EXPOSE GENERAL

## I- 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. 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. Le laboratoire participe largement à l'enseignement de l'Ecole Polytechnique puisque deux enseignants à temps complet, J.-P. Boilot et Cl. Hermann, et deux enseignants à temps partiel, Fr. Ozanam et J.-N. Chazalviel y participent dans deux disciplines, la Physique et la Chimie .

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.

On remarquera dans la suite le nombre important de chercheurs qui participent simultanément à plusieurs opérations scientifiques.

De nombreux contacts et échanges existent avec l'extérieur, tant dans le monde universitaire que dans le monde industriel. En effet, plusieurs des matériaux ou systèmes auxquels nous nous intéressons 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, X-Recherche.

Nous cherchons à maintenir dans nos activités un équilibre entre les recherches portant sur des systèmes «réels» tels que le silicium amorphe, l'interface semi-conducteur-électrolyte ou les morphologies de l'électrodéposition, 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...

## II- RESULTATS MARQUANTS EN 1989

### **Détermination par résonance magnétique nucléaire de la dimension fractale dans des aérogels de silice**

La géométrie microscopique des milieux solides très désordonnés et dilués comme les aérogels est très mal connue. Or les noyaux des atomes participant à la structure possèdent des spins nucléaires. Ces aimants nucléaires sont en interaction dipolaire avec les impuretés magnétiques présentes, éventuellement volontairement ajoutées à la fabrication. Ce sont ces interactions qui causent le retour à l'équilibre, avec une vitesse dépendant de la distance entre noyaux et impuretés, donc de la géométrie.

Le retour à l'équilibre de l'aimantation nucléaire de  $^{29}\text{Si}$  après saturation a été mesuré par J.P. Boilot, F. Chaput, F. Devreux et B. Sapoval dans des aérogels de silice dopés avec des impuretés paramagnétiques. L'aimantation suit une loi de puissance sur une très grande échelle de temps (jusqu'à cinq ordres de grandeur en temps). Cette relaxation non-exponentielle  $M(t) \sim t^\alpha$  reflète la distribution de masse dans l'échantillon:

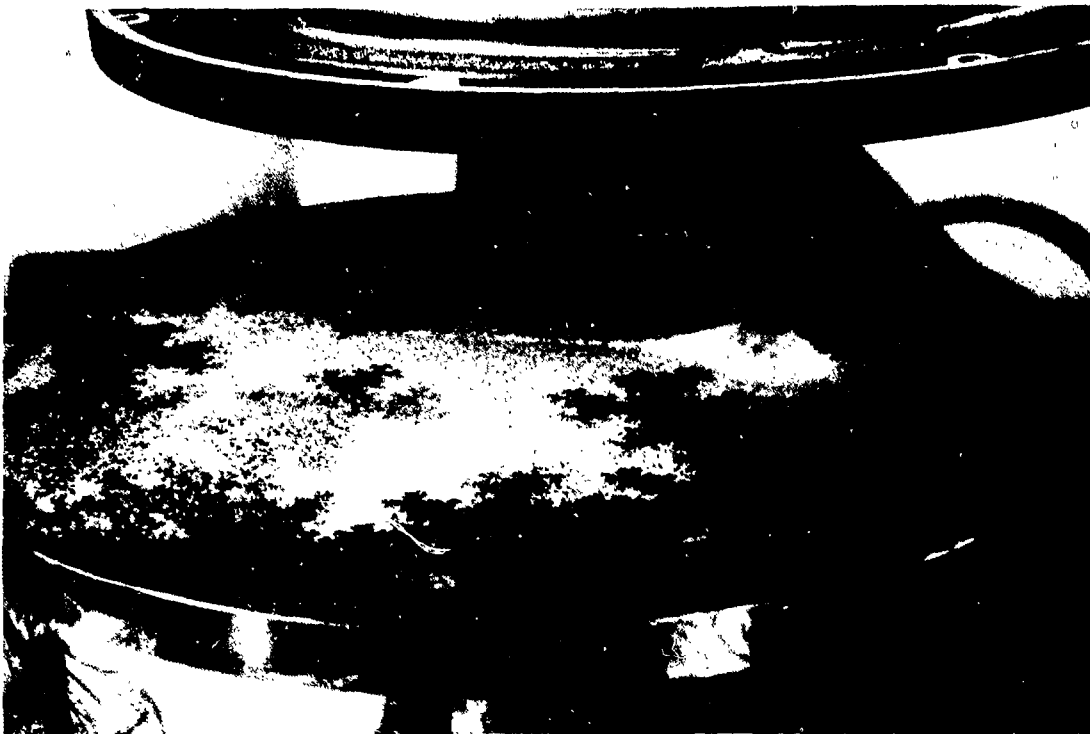
$M(r) \sim r^{-D}$  avec  $\alpha=D/6$ . La dimension fractale obtenue  $D=2,2$  est en excellent accord avec celle mesurée par les techniques de diffusion aux petits angles sur les mêmes échantillons. Par ailleurs, il a été vérifié qu'après frittage une valeur de  $D$  égale à 3 était effectivement observée dans les aérogels densifiés. L'analyse des résultats montre que la coupure de la loi de puissance aux temps longs est due au recouvrement des sphères d'influence des spins électroniques responsables de la relaxation et que la diffusion de spins nucléaires est négligeable.

## Vibrations localisées d'un tambour fractal.

B. Sapoval a pu mettre en évidence certains modes de vibration d'une membrane tendue sur un périmètre fractal. C'est l'équivalent de l'étude des vibrations d'un tambour dont le pourtour serait fractal. En observant visuellement les vibrations acoustiques de la membrane on remarque deux faits. Tout d'abord il existe des modes localisés dans lesquels, par exemple, seule une région (voir la photographie) de la membrane vibre, le reste de la surface de la membrane demeurant pratiquement au repos. D'autre part, il existe des points où la déformation de

la membrane vibrante présente des singularités, c'est-à-dire des elongations et donc des tensions très importantes. Ces points sont certains des points «réentrants» de la structure.

L'amortissement par ces structures géométriques est probablement très efficace car les résonateurs fractals présentent par définition des «défauts» à toute échelle. Les objets fractals seront de mauvais résonateurs, souvent non linéaires en pratique. Ceci pourrait expliquer la stabilité de certaines des structures fractales observées dans la nature et dont l'origine reste inconnue, par exemple les côtes fractales.



*Observation expérimentale d'une vibration localisée de la membrane d'un tambour fractal. Une membrane transparente est tendue sur la plaque. Pour «photographier» les vibrations on a disposé sur la membrane une poudre fine qui est agitée par la vibration verticale de la membrane. La vibration est induite par un haut-parleur envoyant une onde sonore dans l'air à une fréquence appropriée.*



# 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 solides, il faut fournir aux électrons du solide une énergie de plusieurs électron-volts pour les faire sortir 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. La photoémission de semi-conducteurs en affinité électronique négative a mené à la mise au point de tubes photomultiplicateurs, détecteurs de lumière extrêmement sensibles qui permettent l'imagerie dans le domaine du visible et du proche infrarouge.

### Photoémission d'hétérostructures

Cl. Hermann a analysé les résultats de polarisation de spin obtenus avec G. Lampel, en collaboration avec F. Ciccacci de l'Université de Milan, sur des hétérojonctions GaAs/Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As. Ce type de structure est constitué d'une couche épaisse de Al<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As, matériau «barrière» de grande bande interdite, recouvert d'une fine couche superficielle d'épaisseur d (100 ou 10 nm) de GaAs, de bande

interdite plus petite, qui permet l'activation en AEN (affinité électronique négative). Si la lumière excitatrice est polarisée circulairement les électrons sont polarisés de spin. En comparant les polarisations électroniques de ces systèmes avec celles obtenues dans les mêmes conditions d'excitation dans du GaAs massif on peut séparer les processus de relaxation de spin dans la barrière et dans le GaAs de surface. En particulier on observe que la dépolarisation de spin, qui se fait en deux étapes dans l'hétérostructure (d'abord dans la barrière, ensuite dans la couche de surface) est moins efficace, à énergie d'excitation donnée, que dans du GaAs massif. Ceci provient du fait que les énergies cinétiques en jeu sont moins grandes dans la barrière de plus grande bande interdite et également de ce que les porteurs quittent la couche superficielle avant d'avoir eu le temps d'être dépolarisés.

### Vers des sources semi-conductrices d'électrons totalement polarisées ?

Aussi bien autour des accélérateurs d'électrons qu'en Physique Atomique et en Physique du Solide, la communauté scientifique internationale est à la recherche de faisceaux d'électrons polarisés de spin à 100 %, produits de manière commode. Il y a actuellement concurrence entre une source à gaz hélium, qui atteint des taux de polarisation de spin de 90% pour de faibles courants, et la source à GaAs en affinité électronique négative, qui peut délivrer de forts courants mais de par son principe ne peut dépasser une polarisation de 50%.

Lorsque l'on dépose du GaAs en couche mince sur du silicium, la différence des coefficients de dilatation thermique induit des contraintes dans GaAs. Celles-ci lèvent la dégénérescence de la bande de valence et créent ainsi les conditions favorables à une polarisation de 100%. En collaboration avec A. Muñoz-Yagüe et C. Fontaine du Laboratoire d'Automatique et d'Analyse des Systèmes, Toulouse, et du groupe du laboratoire de Physique des Solides

de l'Université de Toulouse animé par G. Bacquet, notre groupe a d'abord étudié les propriétés de polarisation circulaire de la luminescence dans de tels échantillons et mesuré à 77K des polarisations de 70%, ce qui laisse présager la possibilité d'extraire des électrons très fortement polarisés. Des études de photoémission sont actuellement en cours. La courbe du rendement de photoémission en fonction de l'énergie d'excitation met clairement en évidence la levée de dégénérescence de la bande de valence. D'autres sources possibles émettrices d'électrons polarisés sont envisagées. Les expériences de luminescence sur les superréseaux InAs/GaAs et GaAlAs/GaInAs élaborés par J.-M. Gérard du CNET Bagneux ont révélé une polarisation environ 10 fois plus faible que celle mesurée avec GaAs épitaxié sur Si.

### **Elargissement de la distribution des photoélectrons.**

H.-J. Drouhin et Ph. Bréchet ont étudié théoriquement la distribution en énergie des électrons émis par une photocathode excitée par des impulsions lumineuses de courte durée ( $10^{-10}$ s). Les paquets d'électrons sont déformés sous l'action du champ électrique induit, ce qui provoque un élargissement de la répartition en énergie de ces électrons. Cet effet est probablement à l'origine des élargissements anormaux en énergie, observés dans de nombreux laboratoires lors du développement de sources intenses et monochromatiques d'électrons en A.E.N. (affinité électronique négative)

### **Emission d'électrons secondaires à basse énergie**

En focalisant les électrons issus d'une photocathode d'arséniure de gallium sur un autre échantillon de semi-conducteur cible, on peut étudier l'interaction d'électrons de basse énergie (entre 0 et

400 eV) avec cette cible. Cette expérience a été initiée au laboratoire par G. Lampel et D. Paget, en collaboration avec D.M. Campbell, de l'Université d'Edimbourg. Elle s'est poursuivie avec le travail de thèse de Ph. Bréchet ; J.-L. Le Gall y a participé. Des résultats intéressants ont été obtenus en 1989, où le rendement de photoémission secondaire d'une cible en GaAs activée en A.E.N. a été mesuré en fonction de l'énergie  $E_0$  des électrons primaires pour  $0 \leq E_0 \leq 200$  eV. Ce rendement est proportionnel à  $E_0$  et varie exponentiellement avec l'affinité électronique. On peut interpréter ce résultat dans un modèle simple qui prend en compte les différents chemins de relaxation de l'énergie des électrons primaires et le transport vers la surface des électrons secondaires. En situation d'affinité électronique négative environ 20 électrons secondaires sont émis pour un électron primaire d'énergie 200 eV. Par ailleurs, des expériences de cathodoluminescence effectuées dans les mêmes conditions permettent de déduire une énergie moyenne de création de paire par ionisation par impact de l'ordre de 4 eV, de sorte que l'on estime la probabilité d'échappement à 40 %. Ce sujet est très prometteur tant du point de vue fondamental que sur le plan des applications éventuelles (dynodes à haut rendement).

### **Etude par photoémission de la structure de bandes de InP**

H.-J. Drouhin, D. Paget et J. Peretti ont étudié la répartition en énergie des photoélectrons émis à partir d'échantillons de InP de type p fortement dopés, activés en affinité électronique réduite, sous excitation lumineuse visible. L'étude de InP s'est avérée beaucoup plus délicate que celle de GaAs et ce pour deux raisons : tout d'abord, le couplage spin-orbite étant plus faible dans InP, les bandes de valence sont proches en énergie, il est alors difficile de résoudre les structures qui leur sont associées; ensuite et pour des raisons encore mal comprises,

la préparation de la surface d'InP influe fortement sur la forme des spectres émis. Des structures ont finalement été obtenues avec des échantillons, dont la surface était parfaitement propre ou recouverte, immédiatement après nettoyage, d'une couche mince d'argent, maintenus sous une pression résiduelle de  $10^{-11}$  Torr.

L'analyse de la position des structures observées en fonction de l'énergie d'excitation lumineuse a permis de déterminer la position en énergie des vallées  $X_6$  et L de la première bande de conduction, de la vallée  $X_7$  de la deuxième bande de conduction, ainsi que celle des bandes de valence de trous lourds, de trous légers et de la bande de valence dé-couplée par interaction spin-orbite.

### **Photoémission assistée par champ électrique**

La photoémission assistée par champ électrique permet d'étendre l'étude de la structure de bandes et de la dynamique des électrons dans cette structure de bandes au-delà de la première bande de conduction. Pour cela, on réalise une jonction Schottky en déposant, à la surface d'un semi-conducteur faiblement dopé p, une couche métallique mince dont on abaisse le travail de sortie par coadsorption de césium et d'oxygène. L'énergie d'excitation lumineuse est constante et choisie égale à la bande interdite, de sorte que les photoélectrons sont créés à énergie cinétique nulle, dans le volume du semi-conducteur. Ils sont injectés dans la zone de charge d'espace de largeur  $W$  où règne un champ électrique intense  $E$ .  $W$  et  $E$  sont déterminés par la tension  $V$  appliquée à la jonction et la hauteur de la barrière à l'interface métal/semi-conducteur. Les électrons sont alors accélérés par  $E$ , devenant «chauds», jusqu'à la surface d'où ils sont émis. L'évolution de la courbe de répartition en énergie des électrons émis, en fonction de  $V$  permet de suivre le transport des électrons à l'intérieur du semi-conducteur lors de leur «chauffage» dans la bande de conduction. H.-J. Drouhin, D. Paget et

J. Peretti ont réalisé ces expériences sur une structure Schottky modèle Ag/InP. Les conditions expérimentales (basse température, faible taux de dopage, faible densité électronique, basse énergie) sont telles que l'émission de phonons est le mécanisme prédominant de relaxation de l'énergie. Les modèles simples développés pour décrire le transport électronique sous champ intense, en excellent accord avec les résultats expérimentaux, ont permis la détermination, dans InP, des temps caractéristiques des processus suivants : émission de phonons dans la vallée  $\Gamma$ , transfert intervallée  $\Gamma$ - $X_6$ , émission de phonons dans la vallée  $X_6$ , émission de phonons au voisinage de la vallée  $X_7$  de la deuxième bande de conduction.

Ces phénomènes jouent un rôle direct dans le fonctionnement de composants électroniques ultra-rapides à électrons balistiques dont l'importance technologique est croissante.

### **Photoémission infra-rouge jusque 1,6 $\mu\text{m}$**

L'extension du domaine de la photoémission au-delà de 1  $\mu\text{m}$  ne peut être réalisée de manière directe car, contrairement à GaAs ou InP dont la bande interdite excède 1eV, un semi-conducteur de bande interdite inférieure à 1eV ne peut être mis en affinité électronique négative. Dans ce cas, l'application de tension de polarisation inverse à une structure métal/semi-conducteur permet de diminuer l'affinité et d'obtenir des conditions d'affinité apparente négative.

H.-J. Drouhin, D. Paget et J. Peretti ont obtenu, en utilisant ces principes, un rendement de photoémission de l'ordre de 1 % jusqu'à 1,6  $\mu\text{m}$  en utilisant une couche épitaxiée de  $\text{Ga}_{0,53}\text{In}_{0,47}\text{As}$ . Ce rendement est comparable à celui de la cathode  $S_1$ , qui est le photoémetteur commercial s'étendant le plus vers l'infrarouge (jusqu'à environ 1  $\mu\text{m}$ ). Des résultats comparables ont été obtenus à l'aide d'une hétérostructure métallisée  $\text{Ga}_{0,53}\text{In}_{0,47}\text{As}/\text{InP}$ , la présence d'une couche mince d'InP en surface permettant de

diminuer le courant d'obscurité de plus d'un ordre de grandeur. Ces deux structures particulières ont été fabriquées au Laboratoire Central de Recherches Thomson-CSF (Corbeville).

### **Autres activités:**

#### **Photoémission près de la bande interdite du silicium cristallin**

Le travail entrepris par Cl. Hermann, G. Lampel, Y. Lassailly, en collaboration avec P. Chiaradia de l'Université de Rome, sur la photoémission du silicium cristallin, activé par dépôt de césium et d'oxygène s'est achevé cette année. En plus de leur mesure directe de la position en énergie du minimum secondaire de conduction  $L_1$ , ils ont observé la transition correspondant à la bande interdite directe, en centre de zone, à une énergie de 3,10 eV. Cette valeur est différente de la valeur obtenue par électroréflexance, méthode nécessitant une analyse mathématique plus complexe de la forme de raie.

#### **Détecteur de Mott**

La polarisation de spin d'électrons dans le vide se mesure couramment à l'aide d'un détecteur de Mott, dont le seul exemplaire français actuel est implanté dans notre laboratoire. Nous mettons au point un détecteur de Mott d'un type nouveau, en collaboration avec D.M. Campbell de l'Université d'Edimbourg (avec lequel le laboratoire est lié par un contrat européen), avec également P. Thiry du Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique d'Orsay, et maintenant l'équipe de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay chargée de mettre en oeuvre la source et le détecteur d'électrons polarisés du nouvel accélérateur européen. Pour le LURE, il s'agit d'implanter un détecteur de Mott miniature pour étudier la photoémission polarisée de spin dans les expériences autour du rayonnement synchrotron. Pour l'IPN, il s'agit de contrôler la polarisation des électrons issus d'une source à hélium.

## **II - INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR/ELECTROLYTE**

Jean-Noël CHAZALVIEL, Henri BENISTY,  
Krishna MANDAL, François OZANAM,  
Amirisetty VENKATESWARA RAO

#### **Spectroscopie infrarouge de l'interface silicium/acide fluorhydrique**

L'interface silicium/acide fluorhydrique présente un intérêt technologique bien connu. La dissolution anodique du silicium dans ce type de milieu peut conduire à la fabrication de silicium poreux, matériau donnant lieu à des applications dans le domaine de la microélectronique. Les mécanismes élémentaires menant à sa formation restent toutefois largement incompris. Une étude in-situ de l'interface silicium/acide fluorhydrique a été entreprise, en utilisant la technique d'absorption infrarouge électromodulée, dans les conditions de formation du silicium poreux ainsi que dans des conditions où l'intégrité de la surface initiale du silicium est préservée. Les premiers résultats font apparaître, de façon non ambiguë, que la surface du silicium en milieu fluorhydrique est recouverte d'hydrogène *dans toute la gamme de potentiels*. Le spectre d'élongation des liaisons Si-H peut apparaître soit sous la forme d'une bande large (2100  $\text{cm}^{-1}$ , largeur 50  $\text{cm}^{-1}$ ), soit sous la forme de trois pics plus étroits (2080, 2115, 2140  $\text{cm}^{-1}$ ) lorsque le potentiel est choisi dans la région où un dégagement d'hydrogène a lieu. Ces mêmes pics étroits sont observés par absorption infrarouge standard lorsque l'échantillon est retiré de la solution. L'élargissement de ces pics au contact de l'électrolyte résulte de l'interaction entre un vibreur situé à l'interface et les espèces de l'électrolyte adjacent. Il apporte la preuve que les groupements SiH observés sont bien des espèces *superficielles*, et non des espèces situées dans la masse, comme l'avaient suggéré d'autres expérimentateurs. Enfin, la recherche d'une espèce intermédiaire hypothétique

du type  $\text{SiHF}_3$ , proposée par certains modèles théoriques, a pour l'instant fourni des résultats négatifs, ce qui permet de donner à sa durée de vie une borne supérieure de 0,3 ms.

### **Spectroscopie infrarouge de l'interface arséniure de gallium/électrolyte**

Le comportement électrochimique de l'arséniure de gallium dépend fortement du solvant de l'électrolyte et ceci de manière mal comprise. Cette situation nous a poussé à étudier ces systèmes par spectroscopie infrarouge électromodulée.

Les premiers résultats obtenus sur les systèmes n-GaAs/acétonitrile et n-GaAs/méthanol indiquent une certaine insensibilité de la surface vis-à-vis des conditions de préparation, ainsi que l'absence de groupements OH, en contraste avec le cas du silicium. De même, les liaisons Ga-H ou As-H, qu'on pourrait attendre pour des polarisations très négatives de l'électrode, n'apparaissent pas dans ces milieux peu protiques.

#### **Autres activités:**

##### **Gaz d'électrons à deux dimensions à l'interface silicium/électrolyte polymère**

H. Benisty a conclu sa thèse sur les couches d'accumulation électronique géante à l'interface silicium/électrolyte polymère. Des couches d'inversion ont été obtenues dans une géométrie de transistor à effet de champ. Ces dispositifs peuvent être utilisés comme outil dans l'étude de la dynamique interfaciale de l'électrolyte polymère à l'approche de la transition vitreuse.

## **III - COUCHES MINCES DE SEMI-CONDUCTEURS**

Ionel SOLOMON, Manoj BHATNAGAR,  
Olivier CHAUVET, Ming FANG.

L'étude de couches minces de semi-conducteurs polycristallins ou amorphes fait appel à une large gamme de méthodes expérimentales. L'optique, depuis l'infrarouge lointain jusqu'au proche ultraviolet, se révèle un outil indispensable pour l'étude de la structure de bandes des semi-conducteurs : des méthodes efficaces ont été mises au point dans notre groupe pour la détermination non seulement des paramètres habituels, largeur de bande interdite et indice de réfraction, mais aussi des largeurs des bandes de valence et de conduction («gap de Penn»). Des études fines de la transmission, directe ou en technique d'ellipsométrie, permettent de déterminer les propriétés de couches très minces (moins de 1000 Å) ou d'interfaces (oxydes superficiels) et de comparer la nature de ces couches très minces avec celles du matériau massif. Les mesures de transport dans les matériaux semi-isolants (silicium amorphe et alliages, composés II-VI à larges bandes interdites) présentent des problèmes particuliers, tant au point de vue théorique qu'expérimental. L'injection d'électrons dans ces matériaux, à partir d'électrodes appropriées, nous a permis de déterminer la structure des états (défauts, dislocations, désordre) dans la bande interdite. Ces études sont effectuées soit en statique (conduction limitée par charge d'espace) soit en dynamique, où des temps de piégeage et dépiégeage très longs (plusieurs jours !) peuvent exister même à température ordinaire.

Ces techniques sont employées systématiquement pour l'étude de matériaux désordonnés, ayant des propriétés pratiques intéressantes, mais ayant, en général, une structure très complexe. En particulier, la présence de O. Chauvet, boursier de thèse de Rhône-Poulenc, nous permet d'étudier, en collaboration avec L. Zuppiroli (du Laboratoire des Solides

Irradiés) une grande variété de matériaux silicium-carboné, y compris sous forme de fibres à propriétés mécaniques particulièrement intéressantes. Beaucoup de ces matériaux ont des propriétés photovoltaïques utiles et la recherche dans ce domaine continue, mais d'un point de vue très fondamental. Le développement industriel se poursuit surtout à SOLEMS (Palaiseau) qui a été rejoint d'une manière permanente par H. Tran Quoc. Signalons également, que dans ce domaine photovoltaïque, nous participons à une Ecole d'Eté annuelle, qui se tient à Paris dans le cadre de l'UNESCO et est destinée à des étudiants de différents pays en voie de développement (cette année à l'Afrique francophone).

## IV - PHYSIQUE DES FRACTALES

Bernard SAPOVAL, Jean-Noël CHAZALVIEL,  
Vincent FLEURY, Thierry GOBRON,  
Jean-François GOUYET, Max KOLB,  
Jean-Pierre KORB, Alla MARGOLINA,  
Michel ROSSO

### **Etude expérimentale des objets fractals obtenus par dépôt électrolytique**

Par dépôt électrolytique sous fort champ électrique, on obtient à partir d'une solution aqueuse de  $\text{CuSO}_4$  des agrégats de cuivre de morphologies très irrégulières présentant entre autres des structures fractales. Plusieurs équipes dans le monde se sont déjà attachées à décrire la morphologie de ces agrégats mais jusqu'ici il n'existe, paradoxalement aucune étude du processus électrochimique qui donne lieu à leur croissance, alors même que la croissance est responsable de la morphologie. V. Fleury et M. Rosso ont observé que la vitesse des fronts de croissance est contrôlée directement par le champ électrique, et non par la dynamique directe de la

diffusion comme il était admis jusqu'ici. Les mesures d'impédance montrent l'augmentation spectaculaire de la surface de la cathode dès les premiers instants de la croissance électrolytique, révélée par la mesure de son impédance complexe.

### **Accessibilité d'une surface fractale et propriété dynamique des fronts de diffusion**

Le problème de l'accessibilité d'une surface fractale est très important à la fois pour la compréhension de la structure de ces surfaces, et pour de nombreuses applications (adsorption de particules sur une surface fractale, analyse d'images de contours, etc...) M. Kolb et M. Rosso poursuivent actuellement l'étude de la partie du front de diffusion accessible à des particules de différentes tailles. Les simulations montrent que la dimension fractale de la surface accessible dépend de la taille des particules adsorbées.

Le problème de la surface accessible est directement lié à celui des fluctuations dans le temps des fronts de diffusion. Disons pour simplifier que les «anfractuosités» du front qui sont inaccessibles à l'adsorption de particules d'une certaine taille font partie de celles qui sont susceptibles de se combler lors du mouvement d'une des particules du front. La compréhension de ces deux phénomènes est donc étroitement liée.

### **Adsorption de particules sur des surfaces rugueuses à caractère fractal**

De nombreuses expériences d'adsorption de particules sur des surfaces rugueuses ont été interprétées à l'aide de la notion de structure fractale. Les dimensions fractales sont mesurées par l'adsorption de molécules de taille variable. La plage limitée de tailles de molécules disponibles influence-t-elle

la dimension fractale mesurée ? M.Kolb a étudié l'adsorption de particules sur une interface fractale modèle avec une plage variable de comportement fractal. Les résultats montrent qu'il faut un comportement fractal sur deux ordres de grandeur pour identifier un exposant fractal avec une précision de quelques pour-cent. Dans ce cas les mesures par adsorption monocouche ou par adsorption multicouche donnent le même résultat.

### **Diffusion aux petits angles par des frontières de diffusion fractales**

M. Rosso et B. Sapoval ont entrepris, en collaboration avec l'équipe de A. Naudon, de l'Université de Poitiers, une analyse des résultats de diffusion X aux petits angles du silicium poreux en terme de géométrie fractale. Dans certaines conditions de dopage, les échantillons de silicium poreux obtenus au CNET Meylan présentent en effet des propriétés qui pourraient les apparenter aux fronts de diffusion à trois dimensions que nous avons étudiés. Nous avons vérifié quantitativement cette analogie, qui devrait nous éclairer sur les mécanismes de préparation du silicium poreux et sur sa structure microscopique.

On peut aussi penser que ce sont des fronts de diffusion internes qui sont la cause de la présence de fractales de dimension 2,5 dans des phases solides partiellement démixées. Cette dimension est observée fréquemment par diffusion aux petits angles de phases mixtes.

### **Théorie de la dynamique de séparation de phases**

Dans le cadre général d'une étude sur les systèmes de particules classiques en interaction et sur la formation des interfaces, T. Gobron a poursuivi ses travaux sur le comportement dynamique des mélanges binaires lors d'une séparation de phases.

Pour un modèle particulier sur réseau, il a pu déterminer, pour toutes les valeurs de concentrations moyennes et de température, l'ensemble des solutions stationnaires de l'équation régissant l'évolution du profil de concentration.

Par ailleurs, des calculs numériques ont permis d'étudier l'évolution dynamique, en particulier la séparation en deux phases d'un système initialement dans une configuration homogène instable. En particulier, il a été montré qu'après leur formation, les différents domaines qui coalescent progressivement peuvent être caractérisés de façon précise en terme d'«énergie» et de «potentiel chimique» grâce aux solutions stationnaires précédemment trouvées. Cette étude menée jusqu'ici sur des systèmes unidimensionnels sera bientôt étendue aux cas bi- et tridimensionnel plus réalistes, les résultats précédents leur étant directement transposables. Nous espérons ainsi pouvoir mettre en lumière certains aspects non linéaires de la séparation de phases jusqu'ici inaccessibles.

### **Fluctuations de volume d'un fluide injecté dans un milieu poreux**

Une extension nouvelle des travaux antérieurs sur les fluctuations d'un contact concerne l'étude de l'injection très lente d'un fluide non mouillant dans un milieu poreux. Des expériences ont en effet montré l'existence de fluctuations lors de l'injection du fluide (en particulier des fluctuations de conductivité ont été très précisément étudiées). J.-F. Gouyet a calculé les fluctuations de volume injecté lorsque la variation de pression d'injection est imposée. Ces fluctuations peuvent se déterminer à partir des seuls exposants statiques de la percolation. Cette étude à la fois numérique et théorique généralise à ce problème de percolation d'invasion une approche précédente (B. Sapoval, J.-F. Gouyet, M. Rosso, Y. Boughaleb) concernant les fluctuations de fronts de diffusion.

## Comportement critique de la percolation en milieu stratifié

J.F. Gouyet a étudié, en collaboration avec S. Havlin et I. Dayan de l'Université de Bar Ilan (Israël), le comportement critique de la percolation dans un milieu stratifié formé de couches d'épaisseur finie, constituées chacune d'une distribution désordonnée de particules de concentrations  $p_1$  et  $p_2$  alternées. Ce milieu possède une ligne critique. Pour chaque valeur de  $p_2$ , il existe un seuil de percolation  $p_{c1}$  qui dépend de l'épaisseur des couches. On a montré que si les couches sont d'égale épaisseur le système appartient comme prévu à la même classe d'universalité que la percolation : même classe d'universalité signifie que par exemple la taille moyenne des amas croît lorsqu'on se rapproche de  $p_{c1}$  avec la même loi de puissance que la percolation ordinaire. Au contraire pour une distribution aléatoire d'épaisseurs, une nouvelle classe d'universalité apparaît. Les exposants critiques transversaux et longitudinaux de cette percolation en milieu stratifié sont distincts. Ils ont été déterminés numériquement en utilisant deux approches différentes, la percolation en gradient et les marches sans recouvrement. Les relations existantes entre exposants ont été également établies. Les lignes critiques de seuil de percolation ont été obtenues numériquement avec une bonne précision. Les seuils restent isotropes pour les deux choix des couches alternées étudiées (égale épaisseur et distribution de Poisson).

## Gélification de biopolymères et percolation scalaire

Lors de la transition sol-gel un fluide viscoélastique passe de l'état visqueux à l'état élastique. Le comportement est singulier au voisinage de la transition: la viscosité diverge côté fluide et le module élastique croît à partir de zéro côté solide, avec des lois de puissance universelles. M. Kolb et M. Axelos (INRA, Nantes) ont effectué et analysé des mesu-

res rhéologiques du système pectine/calcium en régime semi-dilué au voisinage du seuil de gélification. Des fonctions universelles et des exposants universels ont été déterminés à partir de mesures dynamiques du module élastique et de la viscosité. Les résultats montrent que la théorie scalaire, basée sur une analogie entre conductivité (version électrique de la percolation) et module élastique (version viscoélastique de la percolation), s'applique à des polymères thermoréversibles et faiblement enchevêtrés.

## Structure des molécules adsorbées sur la surface d'un catalyseur métallique lors de la réaction $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

L'efficacité d'une réaction catalytique sur support métallique dépend de la manière dont la surface est couverte par les agents de la réaction. L'effet le plus spectaculaire est que sous certaines conditions il y a empoisonnement, ce qui empêche toute activité catalytique. Pour mieux comprendre ce phénomène M. Kolb et Y. Boudeville (Institut de Recherche sur la catalyse, Villeurbanne) ont étudié par des simulations numériques la réaction :  $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  dans le cadre d'un modèle simplifié introduit par Ziff. Dans ce modèle la réaction catalytique se réduit à trois étapes : i) adsorption du CO, ii) adsorption/dissociation du  $\text{O}_2$ , iii) réaction/désorption du  $\text{CO}_2$ . On trouve que dans l'état stationnaire l'empoisonnement est directement lié à la taille et à la forme des îlots de CO et de O adsorbés. Plus on approche de la transition entre un état actif et un état empoisonné, plus le système relaxe lentement vers l'équilibre.

## Autres activités :

### Diffusion de particules en interaction

L'étude des fronts de diffusion de particules en interaction attractive a fait l'objet de plusieurs travaux au sein de notre groupe les années précédentes. Un second volet important, pour l'étude entre



autres de l'intercalation d'ions dans les superconducteurs ioniques, concerne le cas des interactions répulsives. Ce travail a été entrepris par A. Hekkouri (thésard marocain), J.F. Gouyet et M. Kolb. Dans un premier temps, la dynamique de diffusion a été étudiée en champ moyen, à partir d'un système d'équations couplées introduites par Th. Gobron (existence de plusieurs phases dans la région ordonnée), et comparée à l'approche Monte-Carlo.

#### **Electrodéposition dans un électrolyte binaire sous fort courant :**

J.-N. Chazalviel s'est attaqué à la résolution des équations de transport dans un électrolyte binaire sous champ fort dans le but de comprendre les mécanismes de l'électrodéposition d'objets de morphologie fractale. Les résultats préliminaires mettent en lumière le rôle dominant de l'existence des anions, rôle dont l'importance est totalement méconnue jusqu'à présent.

#### **Approche «gradient de concentration» de la percolation continue en 3 dimensions :**

Michel Rosso a entrepris avec Alla Margolina, durant son séjour au laboratoire, l'étude de la percolation continue en 3 dimensions. L'approche du «gradient de concentration» devrait permettre une meilleure compréhension de ce problème difficile. Il est dans ce cas intéressant d'étudier la «partie visible» de l'amas de percolation : cette notion, plus restrictive que celle de partie «accessible», concerne toutes les particules «visibles» à partir de la région de faible concentration. Cette étude devrait apporter des résultats intéressants à deux titres :

– on peut montrer que la position moyenne des particules visibles tend asymptotiquement vers le seuil de percolation quand le gradient tend vers zéro, d'où une méthode de mesure originale et probablement très précise de ce seuil.

– l'amas de percolation est extrêmement tortueux et on s'attend que certaines de ses propriétés physico-chimiques soient dues à cette seule partie «visible».

## **V - CHIMIE DU SOLIDE**

Jean-Pierre BOILOT, Frédéric CHAPUT,  
Philippe COLOMBAN, Dominique PETIT,  
Monique SMAIHI

### **Aérogels**

F. Chaput, J.P. Boilot et F. Devreux, en collaboration avec A. Dauger de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) de Limoges et A. de Geyer de l'Institut Laue-Langevin (Grenoble), ont poursuivi l'étude structurale des aérogels d'alumino-silicate par diffusion des neutrons. Ces matériaux, dont la densité est intermédiaire entre celle d'un gaz et celle d'un liquide, sont obtenus par séchage hypercritique d'un gel préparé à partir d'un précurseur organique complexe  $(\text{BuO})_2\text{Al-O-Si}(\text{OEt})_3$  (où  $\text{Bu}=\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{Et}=\text{C}_2\text{H}_5$ ). Pour trois séries d'échantillons traités à différentes températures, les données de diffusion de neutrons montrent clairement que les aérogels présentent une structure fractale avec auto-similarité mutuelle dans un large domaine pour des échantillons de densités  $\omega$  variées ( $\omega=40-160 \text{ kg/m}^3$ ). Chaque échantillon est caractérisé par deux longueurs :

– la première ( $r_0=1,3\text{nm}$ ), correspondant à la taille des unités élémentaires, est indépendante de la température d'élaboration (200-800°C) et de la densité apparente de l'aérogel. L'analyse du signal RMN du  $^{29}\text{Si}$  est compatible avec l'existence d'unités compactes formées principalement de liaisons Al-O-Al;

– la deuxième longueur ( $\xi=10-40\text{nm}$ ) correspond à la taille des agrégats fractals. Cette taille diminue en même temps que la densité apparente augmente : un aérogel de densité  $\omega$  apparaît donc comme un assemblage homogène d'agrégats fractals formés de particules élémentaires, de densité  $\rho_0$ , suivant une loi de type  $\omega/\rho_0=(\xi/r_0)^{D-3}$ , où D est la dimension fractale. La dimension fractale D est voisine de 2,1 pour chaque échantillon et semble en accord avec

un modèle d'agrégation amas-amas limitée par la réactivité chimique. Des échantillons aérogels différents sont identiques aux échelles de longueur où ils sont fractals, et les variations de densité résultent de modifications de  $x$  lorsque la concentration du précurseur augmente, pendant la préparation du gel ou par chauffage de l'aérogel à 800°C.

## Céramiques au lithium

Un problème majeur pour l'industrialisation d'un réacteur de fusion deutérium-tritium est l'approvisionnement et l'entretien du tritium mis en jeu. Il est prévu de renouveler le tritium ayant réagi au moyen d'éléments «breeder» tel que le lithium 6. Les couvertures solides pourraient être alors composées de céramiques lithiées : oxyde de lithium  $\text{Li}_2\text{O}$ , aluminat  $\text{LiAlO}_2$ , orthosilicate  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , .... Le travail de thèse de M.Smaïhi consiste à élaborer et étudier des silicates de lithium par voie sol-gel.

Les gels lithiés (rapport Li/Si de 1 à 4) sont obtenus à partir du mélange liquide TEOS [ tétraéthoxysilane  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  ] /  $\text{LiNO}_3$  / eau / Ethanol. Le temps de gel diminue très rapidement avec l'augmentation de la concentration en ions lithium. M.Smaïhi, D.Petit et J.P.Boilot ont étudié la cinétique de croissance et la structure des polymères sol-gel par diffusion des neutrons aux petits angles et par RMN du  $^{29}\text{Si}$ . La vitesse de condensation (formation de liaisons siloxanes Si-O-Si) augmente avec le rapport lithium/silicium; par contre la structure des polymères reste identique quelle que soit la concentration en lithium de la solution. Ces variations sont dues au caractère électrophile marqué des ions lithium. Pour compenser les différentes vitesses d'hydrolyse des précurseurs organiques du lithium et du silicium, on peut procéder à une préhydrolyse du TEOS contrôlée par RMN du  $^{29}\text{Si}$ . Dans ce cas, on ajoute le précurseur du lithium au moment où les polymères de silicium commencent à se condenser. Les atomes de lithium sont alors emprisonnés dans les cavités du réseau silicaté. Après séchage

du gel visqueux, la poudre obtenue est amorphe et très dispersée. La mise en forme par pressage isostatique et le frittage direct à 600-700°C conduisent à des céramiques denses, monophasées et à microstructure uniforme. Rappelons que l'élaboration classique (voie solide) de céramiques d'orthosilicate de lithium nécessite une succession de broyages polluants et de traitements thermiques à 1000°C.

Les céramiques sol-gel d'orthosilicate ont été caractérisées en particulier par spectroscopie d'impédance complexe (1Hz-10MHz) à différentes températures (100-500°C) : la conductivité ionique à 400°C est d'environ  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  et l'énergie d'activation de 0,9eV. L'étude des cinétiques de relâchement du tritium est en cours.

## Autres activités:

### Précurseurs sol-gel pour céramiques

En collaboration avec R. Papiernick et L.G. Hubert de l'Université de Nice, F. Chaput et J.P. Boilot ont poursuivi le développement des procédés de synthèse de poudres par voie chimique pour le matériau ferroélectrique  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) et pour le composé supraconducteur YBaCuO. Dans les deux cas, le séchage hypercritique du gel, résultant de l'hydrolyse d'un mélange d'alkoxydes, conduit à des poudres réactives cristallisées. Les phases de type pérovskite sont préparées pures à basse température: 700°C pour PMN et 800°C pour YBaCuO.

## VI - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

François DEVREUX, Jean-Pierre BOILOT,  
Frédéric CHAPUT, Jean-Pierre KORB,  
Dominique PETIT, Bernard SAPOVAL

### Cinétique de polymérisation sol-gel d'alkoxydes de silice

Une étude complète par RMN du  $^{29}\text{Si}$  de la cinétique de condensation de trois alkoxydes de silicium a été effectuée par J.P. Boilot, F. Chaput et F. Devreux. Le composé tétravalent TEOS gèle en quelques semaines, tandis que les composés trivalents méthylé MTEOS et vinylé VTEOS ne gèlent pas. Les conditions choisies (eau en excès, catalyse acide) permettent de séparer nettement l'hydrolyse initiale de la longue phase de condensation, au cours de laquelle les différentes espèces de silicium ayant formé un, deux, trois ou quatre ponts siloxanes sont suivies par RMN. Une analyse quantitative des résultats montre que la première étape de la condensation consiste à former par réarrangements successifs des petites unités polyédrales d'une dizaine d'atomes. Ceci rend compte des valeurs très élevées atteintes par les taux de condensation (jusqu'à 90%), de l'absence de gel dans les systèmes trivalents et du caractère très lent de la cinétique (le taux de condensation augmente comme une fonction logarithmique du temps). A cette étape succède, pour le composé tétravalent TEOS, une phase d'agrégation des petites unités ainsi formées, qui a été suivie à la fois par RMN et par diffusion des rayons X aux petits angles (collaboration avec l'ENSCI, Limoges). La dimension fractale observée  $D=1,9$  et la cinétique de croissance (augmentation de l'extension spatiale des amas en fonction linéaire du temps) peuvent s'expliquer par un mécanisme d'agrégation amas-amas, limité par la réactivité chimique avec une réactivité préférentielle sur les sites externes des amas. Enfin, la comparaison des spectres RMN obtenus en stati-

que et en rotation à l'angle magique, après le temps de gel, permet d'observer la transformation progressive de la phase sol mobile en une phase gel statique.

### Structure fractale de résines de polymères organiques réticulés

J.-P. Korb et B. Sapoval, en collaboration avec C. Chachaty (Saclay), ont poursuivi l'étude de la relaxation nucléaire de solvants adsorbés sur une résine de poly-4-vinyl-pyridine (P4VP) réticulée par des ions métalliques paramagnétiques  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et diamagnétiques  $\text{Cd}^{2+}$ . Un modèle d'échange rapide entre deux populations de solvants (adsorbé et libre) a été utilisé. Le calcul théorique de la décroissance de l'aimantation longitudinale pour une distribution fractale hiérarchique de pores jusqu'à  $1\mu\text{m}$  a permis d'interpréter les résultats de relaxation par une dimension fractale de surface  $D_f$ ,  $\sim 2,6-2,7$  dans le cas des échantillons paramagnétiques. Des techniques complémentaires ont été utilisées pour confirmer cette dimension fractale et les coefficients de diffusion trouvés dans ce milieu organique désordonné. La RPE a permis d'estimer le degré de rigidité des matrices et la nature des liaisons des points de réticulation aux unités monomères. La microscopie électronique par balayage a permis d'apprécier la taille des gros pores ( $\sim 1\mu\text{m}$ ) et la polydispersité de ces derniers. Grâce à la diffusion des rayons X aux petits angles on a précisé la distribution hiérarchique des tailles de pores par une dimension fractale de surface  $D_f$ ,  $\sim 2,5-2,6$  entre 40 et 170 angströms et par une distribution dense entre 10 et 40Å. Les mesures faites en gradients de champs pulsés ont confirmé la distribution hiérarchique et la dimension fractale de surface précédente  $D_f$ ,  $\sim 2,5-2,6$  entre 1 et  $20\mu\text{m}$ . Le fait d'observer sur ce matériau organique la même dimension fractale de surface sur quatre ordres de grandeur (40Å -  $20\mu\text{m}$ ) pourrait être intéressant pour des études de diffusion et de cinétique chimique en milieu hétérogène.

### **Théorie de relaxation dipolaire dans les systèmes lamellaires : application aux cristaux liquides lyotropes**

J.-P. Korb, en collaboration avec Th. Bredel et C. Chachaty (Saclay), a proposé une théorie de la relaxation dipolaire hétéronucléaire adaptée à la géométrie lamellaire dans laquelle une des espèces de spins diffuse dans un plan infini et l'autre diffuse dans une couche d'épaisseur finie. Des expressions analytiques des densités spectrales et des vitesses de relaxation spin-réseau ont été données. Il apparaît que les variations en fréquence de ces vitesses dépendent de manière cruciale de l'anisotropie de diffusion et de l'épaisseur de la couche étudiée. Ces résultats théoriques sont intermédiaires entre les cas limites de diffusion à deux et trois dimensions. Une application de cette théorie à un cristal liquide d'octylphosphate de pyridinium (OCTP/pyridine/eau) a été proposée. Les paramètres structuraux de ces bicouches ont été obtenus par rayons X. Les coefficients absolus de diffusion du surfactant et de l'ion pyridinium ont été obtenus par échos de spins en gradient de champ pulsé. La contribution intermoléculaire entre les  $^{31}\text{P}$  et  $^1\text{H}$  de

la pyridine a pu être extraite par la méthode de dilution isotopique dans le système OCTP/Pyridine/ $\text{D}_2\text{O}$  en variant le degré de deutériation de la pyridine. L'étude des variations en fréquence des vitesses de relaxation spin-réseau du  $^{31}\text{P}$  du surfactant a permis d'obtenir la distribution spatiale du contre-ion pyridinium dans la couche polaire interstitielle. Ceci a donné des informations sur l'interaction ion/contre-ion et sur le degré d'hydratation du groupe phosphate.

### **Spin fictif 1/2 et relaxation quadrupolaire dans les solides**

D. Petit et J.-P. Korb se sont intéressés à la description de la relaxation d'un système quantique à plusieurs niveaux. Ils ont montré que la description utilisant les spins 1/2 fictifs permettait d'atteindre une bonne compréhension physique de cette relaxation. Ces concepts généraux ont été illustrés par le traitement de la relaxation nucléaire d'un spin 3/2 en présence d'interaction quadrupolaire résiduelle. Dans ce cas la correspondance avec les autres représentations (tenseurs irréductibles, matrices de Dirac) a été précisée.

## PUBLICATIONS

### ■ REVUES SCIENTIFIQUES

T. GOBRON, J.-F. GOUYET

*Correlated random walks on lattices : a solvable alternative to Fokker-Planck equations in periodic potentials*

Physical Review B, 39 (1989) 12189

Ph. COLOMBAN

*Gel-glass-mullite transition and microstructure as a function of powder preparation stoichiometry and Zr(Ti) addition*

Ceramic Powder Science and Technology

Proceedings of the 2nd International Conference on Powder Science and Technology

Eds. G.D. Messing, E.R. Fuller and H. Hausner, American Ceramic Society 1989, 85

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

*Field-assisted infrared photoemission of metal-semiconductor structures.*

Surface Science 211 (1989) 593

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

*Field-assisted photoemission of cesiated metal-semiconductors structures.*

Acta Physica Polonica Vol. A 75 (1989) 233

J.-F. GOUYET, B. SAPOVAL, Y. BOUGHALEB et M. ROSSO

*Structure of noise generated on diffusion fronts*

Physica A 157 (1989) 620

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

*Spin-polarized photoemission from AlGaAs/GaAs heterojunction : A very convenient highly polarized electron source.*

Applied Physics Letters 54, (1989) 632

M. ROSSO

*Concentration gradient approach to continuum percolation in two dimensions*

Journal of Physics A : Mathematical and General, 22 (1989) L131

H.J. DROUHIN, C. HERMANN, R. HOUDRE, G. LAMPEL

*Emission dans le vide d'électrons photoexcités dans des puits quantiques et des superréseaux semi-conducteurs*

«Images de la Physique» - Le courrier du CNRS, supplément au n° 74 (1989) 62

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

*Infrared field assisted photoemission of metal-semiconductor structures.*

Applied Surface Science 41, 38 (1989)

Elsevier (North-Holland)

J.-F. GOUYET, Y. BOUGHALEB

*Structure of noise generated on diffusion fronts*

Physical Review B, Vol. 40, N° 7 (1989) 4760

J. P. KORB

*Diffusion et relaxation de spin dans les fractales*

Journal de Chimie Physique 86 n°5 (1989) 989

F. OZANAM, J.-N. CHAZALVIEL

*In-situ infrared vibrational study of the early stages of silicon oxidation at the interface with a non-aqueous electrolyte*

Journal of Electroanalytical Chemistry 269 (1989) 251

B. SAPOVAL

*Exchange across fractal and porous interfaces : electrodes*

Materials Science 1989, Vol. 19

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

*Defects, phase transitions and dynamical disorder in superionic protonic conductors  $H_3OPO_4 \cdot 3H_2O$*

- and  $CsHSO_4$   
Phase Transitions, Gordon and Breach Science Publishers, Inc. Vol. 14 (1989) 55
- T. MHIRI, A. DAOUD, Ph. COLOMBAN  
*Phase transitions and electrical properties of  $Cs_{1-x}M_xHSO_4$  «glassy crystals» and solid solutions*  
Phase Transitions, Gordon and Breach Science Publishers, Inc. Vol. 14 (1989) 233
- Ph. COLOMBAN  
*Gel technology in ceramics, glass-ceramics and ceramic-ceramic composites*  
Ceramics International 15 (1989) 23
- Ph. COLOMBAN  
*Céramiques Sol-Gel «Auto-Composite»: Cristallinité, Microdureté et Optimisation des Propriétés Physiques d'un électrolyte Soli-Je (NASICON)*  
Silicates Industriels 1-2 (1989)17
- S. CHORLET, Ph. COLOMBAN  
*Relations conductivité/microstructure dans les céramiques composites superconducteur ionique (Nasicon)/verre isolant*  
Silicates Industriels 1-2 (1989) 11
- F. CHAPUT, A. LECOMTE, A. DAUGER, J.P. BOLLLOT  
*Preparation and structure of aluminosilicate aerogels*  
Chemistry of Materials, vol. 1, N° 2 (1989) 199
- J.F. GOUYET, M. ROSSO, E. CLEMENT, C. BAUDET, J.P. HULIN  
*Invasion of a porous medium under gravity : a quantitative analysis*  
Physica A 157 (1989) 497
- H.J. DROUHIN, M. PICARD, D. PAGET  
*Ultrahigh vacuum sample transfer device with broad temperature range*  
Review of Scientific Instruments 60 (6) (1989) 1167
- I.P. ALEKSANDROVA, Ph. COLOMBAN, F. DENOYER, N. LE CALVE, A. NOVAK, B. PASQUIER, A. ROZYCKI  
*Phase transitions in Ammonium hydrogen selenates  $NH_4HSeSO_4$  and  $ND_4DSeO_4$*   
Physica Status Solidi (a) 114 (1989) 531
- Y. BOUGHALEB, M.A. RATNER  
*Fluctuations, structure factors and correlations : ionic transport in framework electrolytes*  
Superionic Solids and Solid Electrolytes pp. 515-551 Eds. Laskar et Chandra - Academic Press 1989
- J.P. KORB, C. CHACHATY  
*Diffusion and nuclear relaxation of solvent in a crosslinked polymer*  
Proceedings of the ISMAR Congress (1989)  
Bulletin of Magnetic Resonance - Vol. 11, issue 3/4 (1989)
- B. SAPOVAL, M. ROSSO, J.F. GOUYET  
*Fractal physics and superionic conductors*  
Superionic Solids and Solid Electrolytes pp. 473 - Ed. Laskar et Chandra - Academic Press 1989
- Ph. COLOMBAN  
*Structure of oxide gels and glasses by infrared and Raman scattering - Part 2 - Mullites*  
Journal of Materials Science 24 (1989) 3011
- Ph. COLOMBAN  
*Structure of oxide gels and glasses by infrared and Raman scattering - Part 1 - Alumina*  
Journal of Materials Science 24 (1989) 3002
- T. MHIRI, Ph. COLOMBAN  
*Spread of the conductivity jump in mixed alkali acid sulphates  $Cs_{1-x}M_xHSO_4$*   
Solid State Ionics 35 (1989) 99
- J.C. BADOT, Ph. COLOMBAN  
*RF-microwave dielectric relaxations and phase*

- transitions in superionic protonic acid sulphates (selenates)*  
Solid State Ionics 35 (1989)143
- G. COLLIN, J.P. BOILOT  
*Nasicon Materials*  
Superionic Solids and Solid Electrolytes pp. 227 Ed. Laskar et Chandra - Academic Press 1989
- F. CHAPUT, A. LECOMTE, A. DAUGER, J.P. BOILOT  
*Alumino-silicate aerogels*  
Revue de Physique Appliquée  
Colloque C4, supplément au n° 4, Tome 24 (1989) 137
- Ph. COLOMBAN, A. NOVAK  
*Nature of the protonic species and the gel-crystal transition in hydrated zirconium phosphate*  
Journal of Molecular Structure, 198 (1989) 277
- J.C. POUXVIEL, J.P. BOILOT  
*Gels from a double alkoxide : (BuO)<sub>2</sub>-Al-O-Si-(OEt)<sub>3</sub>*  
Journal of Materials Science 24 (1989) 321
- F. FABRE, G. BACQUET, J. FRANDON, J. BANDET, R. TAOUINT, D. PAGET  
*Optical pumping study of Mn-doped GaAs epilayers*  
Solid State Communications 71, 9, (1989) 717
- D. PETIT, J.P. KORB  
*Multitransition nuclear relaxation in presence of static quadrupolar interactions*  
Bulletin of Magnetic Resonance, Vol. 11, 3/4 (1989)
- O. BOUQUIN, M. LEJEUNE, J.P. BOILOT  
*Low firing dielectric materials based on Pb[Mg<sub>11</sub>,<sub>3</sub>Nb<sub>23</sub>]O<sub>3</sub>*  
British ceramic proceedings n° 41 - Electroceramics Ed. The Institute of Ceramics 131 (1989)
- Ph. COLOMBAN, C. DOREMIEUX-MORIN, Y. PIFFARD, M.H. LIMAGE, A. NOVAK  
*Equilibrium between protonic species and conductivity mechanism in antimononic acid, H<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>O<sub>11</sub>.nH<sub>2</sub>O*  
Journal of Molecular Structure, 213 (1989) 83
- F. CHAPUT, J.P. BOILOT, M. LEJEUNE, R. PAPIERNIK, L.G. HUBERT-PFALZGRAF  
*Low-temperature route to lead magnesium niobate*  
Journal of the American Ceramic Society 72 (8) (1989) 1355
- N. EL KHOKH, R. PAPIERNIK, L.G. HUBERT-PFALZGRAF, F. CHAPUT, J.P. BOILOT  
*Preparation of YBaCuO powder by sol-gel techniques using molecular precursors*  
Journal of Materials Science, Letters 8 (1989) 762
- F. SUDREAU, D. PETIT, J.P. BOILOT  
*Dimorphism, phase transitions, and transport properties in LiZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>*  
Journal of Solid State Chemistry 83 (1989) 78
- J.P. BOILOT, F. CHAPUT, J.C. POUXVIEL  
*Sol-gel ceramics - Céramiques sol-gel*  
Silicates industriels 11-12 (1989) 187-1
- B. SAPOVAL, M. ROSSO, J.-F. GOUYET, Y. BOUGHALEB  
*Diffusion, intercalation and invasion noise*  
Proceedings of the special seminar on Fractals, Erice, Trapani, Italy. Ed. L. Pietronero, Plenum Publishing Company, New York (1989)
- F. CHAPUT, J.-P. BOILOT  
*Ferroelectric ceramics prepared from a sol/gel route*  
Electroceramics, British Ceramic Proceedings N° 41 (1989) p. 21
- J.P. BOILOT, F. CHAPUT  
*Céramiques pour l'électronique et technique sol-gel Précurseurs moléculaires de Matériaux Inorganiques*  
Proceedings d'Ecole d'Eté : GRECO - La Grande Motte, octobre 1989, Tome II, p. 3

F. CHAPUT, J.-P. BOILOT  
*Sol-gel preparation of complex perovskite ceramics*  
Euro-Ceramics, 1 (1989) 1.62  
Edited by G. de With, R.A. Terpstra, R. Metselaar  
Elsevier Applied Science

F. CHAPUT, J.-P. BOILOT  
*Barium titanate monolithic gels*  
Euro-Ceramics, 1 (1989) 1.67  
Edited by G. de With, R.A. Terpstra, R. Metselaar  
Elsevier Applied Science

B. SAPOVAL, E. CHASSAING  
*Exchange across fractal and porous interfaces :  
experimental determination of a frequency dependent  
scale-length for a blocking electrode*  
Physica A 157 (1989) 610

B. SAPOVAL, M. ROSSO, J.-F. GOUYET  
*Fractal interfaces in diffusion, invasion and corrosion*  
Fractal approach to heterogeneous chemistry  
(Surfaces, colloids, polymers) Ed. by D. Avnir,  
John Wiley and sons (1989) 227

B. SAPOVAL  
*Random fractals built by diffusion and percolation :  
intercalation and invasion noise*  
Philosophical Magazine B. 59 N° 1 (1989) 75

B. SAPOVAL  
*Experimental observation of local modes in fractal  
drums*  
Physica D 38 (1989) 296

I. SOLOMON, M.P. SCHMIDT, C. SENEMAUD, M.  
DRISS KHODJA  
*Band structure of carbonated amorphous silicon  
studied by optical, photoelectron and X-ray spec-  
troscopy.*  
Physical Review B 38 (1988) 13263

## ■ COMMUNICATIONS A DES CONGRES

175th meeting of the Electrochemical Society, Los  
Angeles (U.S.A.) mai 1989

J.-N. CHAZALVIEL, H. BENISTY  
*Surface stabilization of silicon for realizing giant-  
density, electrochemically induced, two-dimensio-  
nal electron gases*

Special seminar on Fractals, Erice, Trapani, Italy.  
New York (1989)

B. SAPOVAL, M. ROSSO, J.-F. GOUYET, Y. BOU-  
GHALEB  
*Diffusion, intercalation and invasion noise*

STATPHYS 17 -17TH IUAP International Confe-  
rence on

*Thermodynamics and Statistical Mechanics*  
Rio de Janeiro (Brésil) 1989

B. SAPOVAL, M. ROSSO, J.-F. GOUYET  
*Scaling properties of diffusion and invasion noise in  
d=2*

1st Conference on Impedance Spectroscopy,  
Bombannes (France) 1989

E. CHASSAING, B. SAPOVAL, G. DACCORD, R.  
LENORMAND  
*Experimental study of the impedance of blocking  
quasi-fractal and rough electrodes*

Materials Research Society Fall meeting, Boston  
(U.S.A.) 27 nov.-1er Déc. 1989

M. ROSSO, B. SAPOVAL  
*Small-angle X-ray and neutron scattering from a  
fractal diffusion front*

«Physique en Herbe», Strasbourg, juin 1989  
V. FLEURY, M. ROSSO, J.N. CHAZALVIEL, B.  
SAPOVAL  
*Aspects de la croissance d'agrégats de cuivre obte-  
nus par électrodéposition*



- Meeting on disorder in molecular solids, Garchy (France) July 5-7, 1989  
- T. MHIRI, Ph. COLOMBAN  
*Effect of static and dynamic disorder on superionic phase transition in protonic conductors  $Cs_{1-x}M_xHSO_4$*   
- Ph. COLOMBAN, D.J. JONES, J. ROZIERE  
*EXAFS and XANES study of molecular disorder on the transitions gel-glass-crystalline ionic conductor in  $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  and NASICON  $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$*
- 2ème Conférence Internationale sur les Composites Céramique-Céramique - Mons (Belgique) 17-19 octobre 1989  
Ph. COLOMBAN, L. MAZEROLLES  
*Submicronic mullite-zirconia (Titania) composites through alkoxide hydrolysis gel route*
- XIX European Conference on Molecular Spectroscopy  
Sept. 1989 - Dresden (R.D.A.)  
U. MIOC, Ph. COLOMBAN, A. NOVAK  
*Infrared and Raman study of some heteropolyacid hydrates*
- 6th Conference on Hot Carriers in Semiconductors Phoenix (U.S.A.) July 1989  
J. PERETTI, D. PAGET, H.-J. DROUHIN  
*Photoemission of metal-semiconductor structures : Novel spectroscopy for high field transport.*
- First European Ceramic Society Conference (ECERS'89)  
Maastricht (Pays-Bas) 18-23 juin 1989  
- F. CHAPUT, J.-P. BOILOT  
*Sol-gel preparation of complex perovskite ceramics*  
Maastricht (Pays-Bas) 18-23 juin 1989  
- F. CHAPUT, J.-P. BOILOT  
*Barium titanate monolithic gels*
- 91st Annual Meeting of the American Ceramic Society  
April 23-27, 1989, Indianapolis, Indiana.  
- M. SMAIHI, J.P. BOILOT, P. BERGEZ, M.-J. BONCOEUR  
*Sol-gel preparation and transport properties of lithium aluminosilicate ceramics*  
April 23-27, 1989, Indianapolis, Indiana (U.S.A.)  
- M. SMAIHI, J.-P. BOILOT, D. PETIT, P. BERGEZ, M.-J. BONCOEUR  
*Lithium silicate gels : growth, structure and thermal evolution*
- Eurogel'89 Advanced Materials and Processes by Sol-Gel Technique.  
European Conference on Sol Gel Technology, Colmar, December 4-5, 1989  
N. BLANCHARD, J.-P. BOILOT, F. CHAPUT, F. DEVREUX, D. PETIT, M. SMAIHI  
*Better ceramics through chemistry : ferroelectrics ceramics*
- 10th International Conference on Noise in Physical Systems,  
Budapest (Hongrie) 21-25 August 1989  
J.F. GOUYET, B. SAPOVAL, Y. BOUGHALEB, M. ROSSO  
*Noise in diffusion and intercalation*
- 9ème rencontre de Physique Statistique, Paris, Janvier 1989  
- T. GOBRON  
*Dynamics of phase separation on a lattice*  
- J.F. GOUYET, M. KOUB, B. SAPOVAL  
*Spinodal decomposition in a gradient*
- 2nd International Conference on Powder Science and Technology - Berchtesgaden 12-14 Oct. 1988  
Ph. COLOMBAN  
*Gel-glass-mullite transition and microstructure as a function of powder preparation stoichiometry and Zr(Ti) addition*  
Ceramic Powder Science and Technology
- Ecole «Rayonnement Synchrotron Polarisé Electrons Polarisés et Magnétisme»  
Mittelwihr (France) 12-18 mars 1989

G. LAMPEL

*Détecteurs et sources d'électrons polarisés*

10 th meeting ISMAR July 16-21 1989, Morzine (France)

D. PETIT, J.-P. KORB

*Multitransition nuclear relaxation and quadrupolar interactions*

M. ROSSO

*Instabilité des interfaces liées à la diffusion*

International Conference «Fractal in Physics» honouring Benoit Mandelbrot, Vence (France) 1-4 Octobre 1989

B. SAPOVAL

*Experimental observation of local modes in fractal drums*

## ■ CONFERENCES SUR INVITATION

Ecole d'Eté : GRECO - La Grande Motte , octobre 1989

J.P. BOILOT, F. CHAPUT

*Céramiques pour l'électronique et technique sol-gel  
Précurseurs moléculaires de matériaux inorganiques*

Séminaire Galerne 25-29 septembre 1989 - La Turballe (France)

M. ROSSO

*Transition de percolation*

Cours à l'école d'hiver DIF89 «Diffusion in Materials»

NATO ASI, Aussois Mars 1989

J.-F. GOUYET

*Diffusion in heterogeneous materials*

1st International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy

Bombannes, mai 1989

J.N. CHAZALVIEL

*Impedance studies at semiconductor electrodes : classical and more exotic techniques*

ISMAR Congress, Morzine, juillet 1989

J.P. KORB

*Diffusion and nuclear relaxation of solvent in a crosslinked polymer*

Séminaire «Morphologie des Interfaces en évolution». 18-19 mai 1989 - Fontenay aux Roses

Champion H. Mathewson Lecture in Materials

Yale University, New Haven (U.S.A.) November 1989

B. SAPOVAL

*Fractal diffusion fronts and gradient percolation*

9th European photovoltaic solar energy conference

Fribourg (R.F.A.) 25-29 septembre 1989

I. SOLOMON

*Progress in thin films solar cells*

*Electricité solaire pour les zones rurales et isolées*

UNESCO, Paris, 3-28 juillet 1989

I. SOLOMON

## ■ THESE

H. BENISTY

*Couches d'accumulation géantes à diverses interfaces silicium/électrolyte solide ; effet de champ par voie électrochimique.*

thèse de doctorat de l'Université PARIS 6.

Spécialité physique - 17 janvier 1989

## ■ OUVRAGES

B. SAPOVAL

*Les Fractales*

X-Formation 1989

B. SAPOVAL, C. HERMANN

*Cours de physique des semi-conducteurs*

Editions de l'Ecole polytechnique 1989

# LABORATOIRES DE RECHERCHE

## **BIOLOGIE**

Biochimie (BIOC)

## **CHIMIE**

Chimie Fine (DCFI)

Phosphore & Métaux Transition (DCPH)

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)

Milieux 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)

Ecole Polytechnique - Palaiseau - Tél. : 33 (1) 69 41 82 00

**PMC** - 91128 Palaiseau Cedex  
Tél. (33)(1) 60 19 41 73 - Télex 601.596 F - Télécopieur 69.41.81.33