

# Département de Physique

## Master International :

### Physique Appliquée et Ingénierie Physique

# Nanomatériaux pour les technologies émergentes

## Abdelhai Rahmani

Année universitaire 2019-2020

- 1. Introduction au nanomonde**
- 2. Nanomatériaux à base de carbone**
- 3. Dopage de nanotube de carbone**
- 4. Peapods: C60@Nanotubes**
- 5. Nanomatériaux manufacturés**
- 6. Applications nanotechnologiques**
- 7. Matériaux ferroélectriques**
- 8. Nanomagnétisme**

## Introduction au nanomonde :

- Historique
- Définitions
- Techniques de fabrication

## Du macroscopique au nanomonde :

- Lois d'échelle
- Prédominance des surfaces et interfaces
- Les principaux phénomènes physiques

## Domaines d'applications :

- Industrie de l'électronique
- Stockage d'énergie
- Nanomatériaux pour la conversion photovoltaïque

# ECHELLE NANOSCOPIQUE

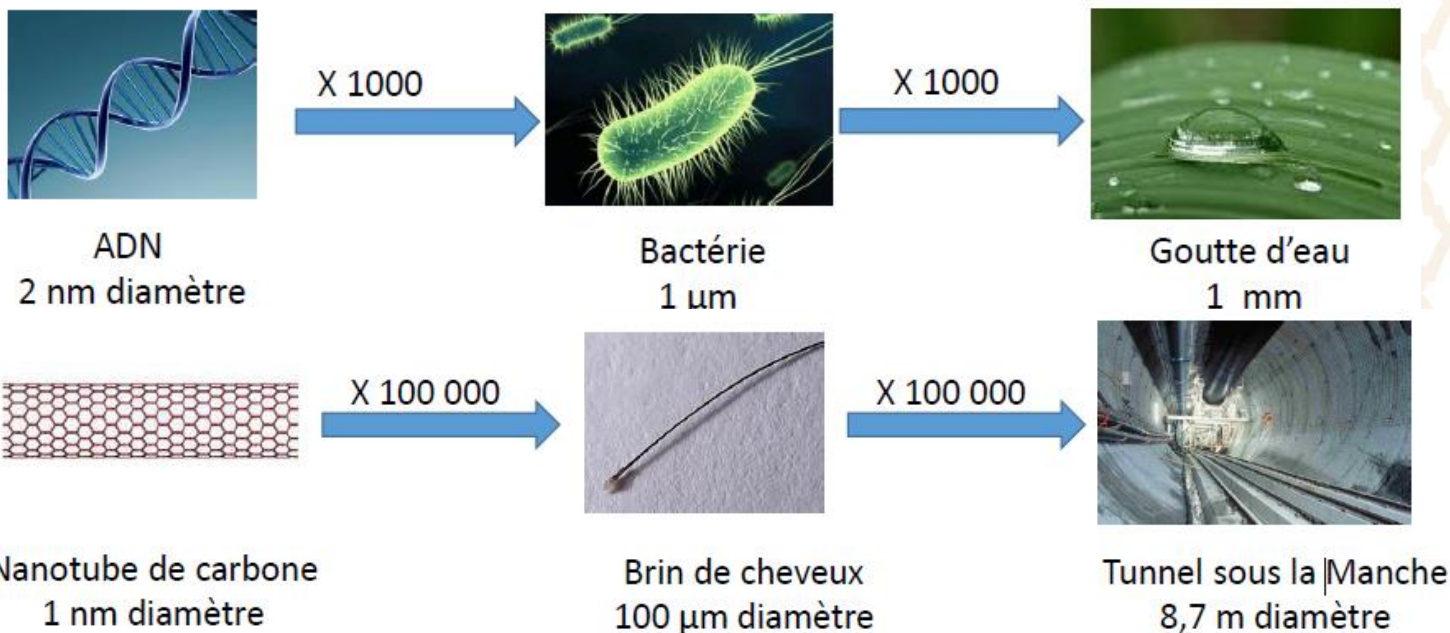
L'unité de référence du **nanomonde** est le **nanomètre** (noté en abrégé nm). Le préfixe nano vient du grec nanos qui signifie nain. Un nanomètre équivaut à un milliardième de mètre ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 0,000000001 \text{ m}$ ) soit approximativement 1/50 000 de l'épaisseur d'un cheveu humain.





# ECHELLE NANOSCOPIQUE

## L'échelle nanoscopique, ça correspond à quoi ??

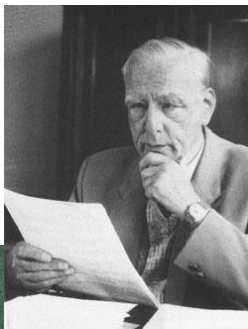


# UNE HISTOIRE RÉTRO ACTIVE



Jean Perrin

L'atome n'est pas insécable



Ernst Ruska

Le microscope électronique



F. Crick,  
J. Watson,  
M. Wilkins  
R. Franklin

Structure de l'ADN



R. Feynmann

Le discours



E. Drexler

Assembleurs



S. Ijima

Nanotube



NNI



H. Rohrer



G. Binig

Microscope tunnel



Gelée grise

1900

1950

2000

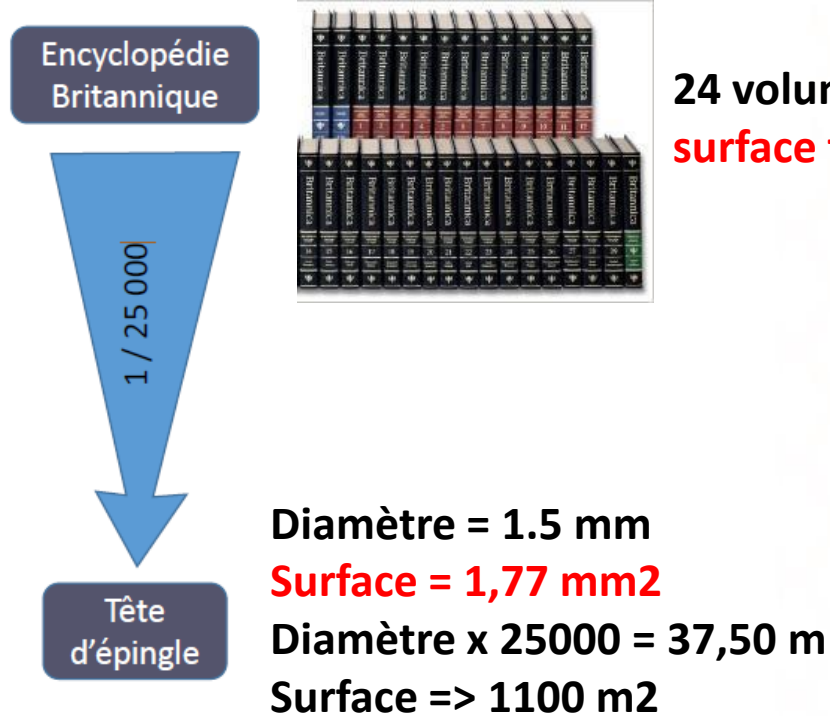
**1959:** Naissance de la nanotechnologie moléculaire.

« **There's plenty of room at the bottom** »

« **Il y a plein de place en bas** »

"Que se passerait-il si nous pouvions déplacer des atomes, un à un, et les assembler de la façon voulue ?".

*Peut-on imprimer l' Encyclopédie Britannique sur la tête d'une épingle?*



Richard Feynman –  
physicien théorique  
connu pour ses travaux  
sur l'électrodynamique  
quantique relativiste,  
les quarks et l'hélium  
superfluide.

Richard P. Feynman ,  
Sin-Itiro Tomonaga,  
Julian Schwinger –  
*prix Nobel de Physique  
en 1965 pour leurs  
travaux en  
électrodynamique  
quantique*



- ❖ 1981 : Invention du microscope à Effet Tunnel (**G.K. Binnig et H. Rohrer, d'IBM, prix Nobel de Physique en 1986**).
- ❖ 1989 : Découverte des fullerènes (**prix Nobel de Chimie à R. Smalley, H. Kroto et R. Curl**).
- ❖ 1990 : Ecriture du sigle « IBM » avec 25 atomes de xénon sur une surface de nickel (**D. Eigler et E. Schweizer**).
- ❖ 1991 : Découverte des nanotubes de carbone (**S. Ijima**).
- ❖ 1996 : Premier transistor uni-moléculaire formé d'un nanotube de carbone.



**Nanoscience** : Etude de phénomènes et manipulation de matériaux aux échelles atomiques, moléculaires et macromoléculaires, dont les propriétés sont différentes aux échelles macroscopiques.

**Nanotechnologies** : Outils de conception, caractérisation, production de structures, systèmes à l'échelle nanométrique. Elles incluent la recherche et le développement technique dans le domaine compris entre 1 et 100 nanomètres (nm).

**Nanomatériau** : Matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 nm.

**Trois paramètres qui définissent un nanomatériau:**

1. Une surface spécifique ( $> 60 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ )
2. Sa taille (une ou plusieurs dimensions externes se situent entre 1 et 100 nm)
3. Sa distribution granulométrique (50 % de particules dans la répartition numériques présentent 1 ou plusieurs dimensions entre 1 et 100 nm)

Depuis des siècles, l'Homme fait des nanosciences... sans le savoir

## Origines des nanomatériaux

### Origine naturelle

- Fumées d'incendies
- Poussières volcaniques
- Virus
- Bactéries

### Production humaine

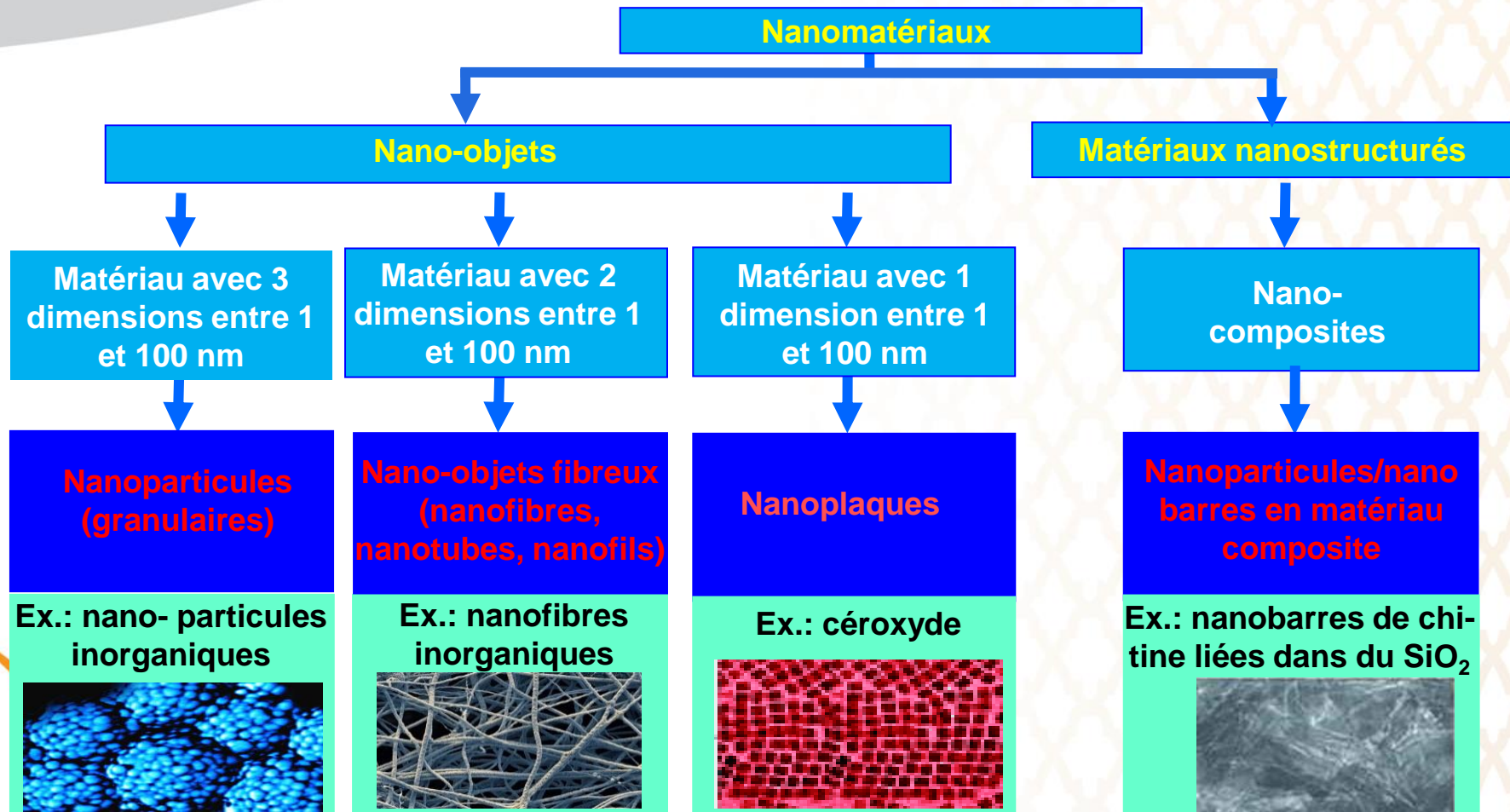
#### Non intentionnel : particules ultrafines

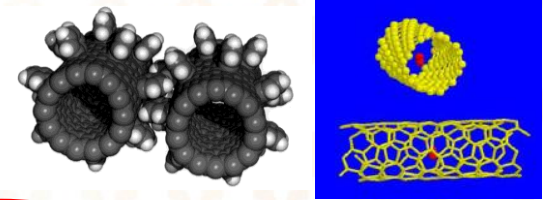
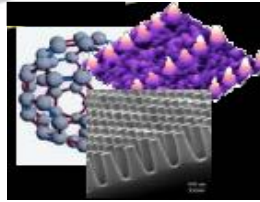
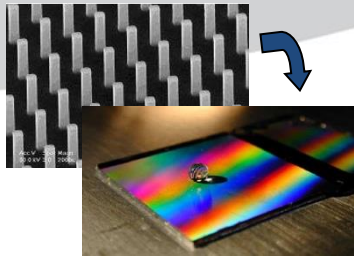
- Fumées de tabac
- Rejets industriels
- Fumées de métaux
- Echappement de voitures

#### Intentionnel : nanoparticules manufacturées

- Nanoparticules, Nanotubes
- Nanofilms
- Métaux, Semi-conducteurs
- Oxydes métalliques

# NANOMATÉRIAUX ET LEUR CLASSEMENT





**Synthèse  
mise en forme**

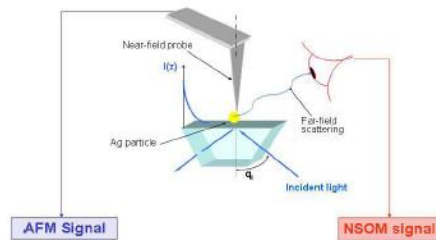
**Théorie,  
modélisation  
et simulation**

- Elaboration de structures à l'échelle du nanomètre
- Approches :  
« Top down »  
« Bottom up »

- Interprétation des caractérisation et images
- Prédictions
- Design de anomatériaux

**nanosciences**

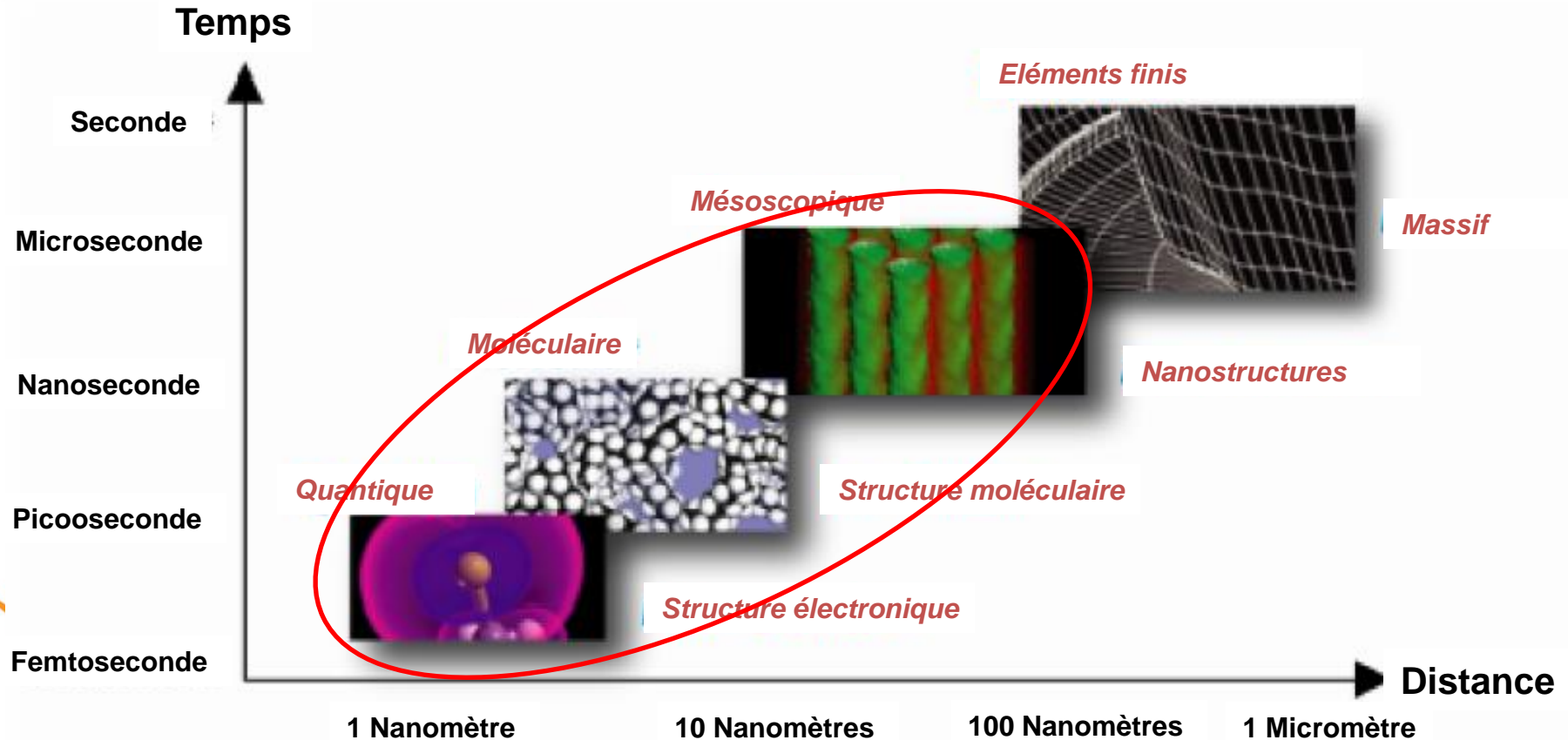
**Caractérisation  
Visualisation  
tests**





# ÉCHELLES ET MÉTHODES

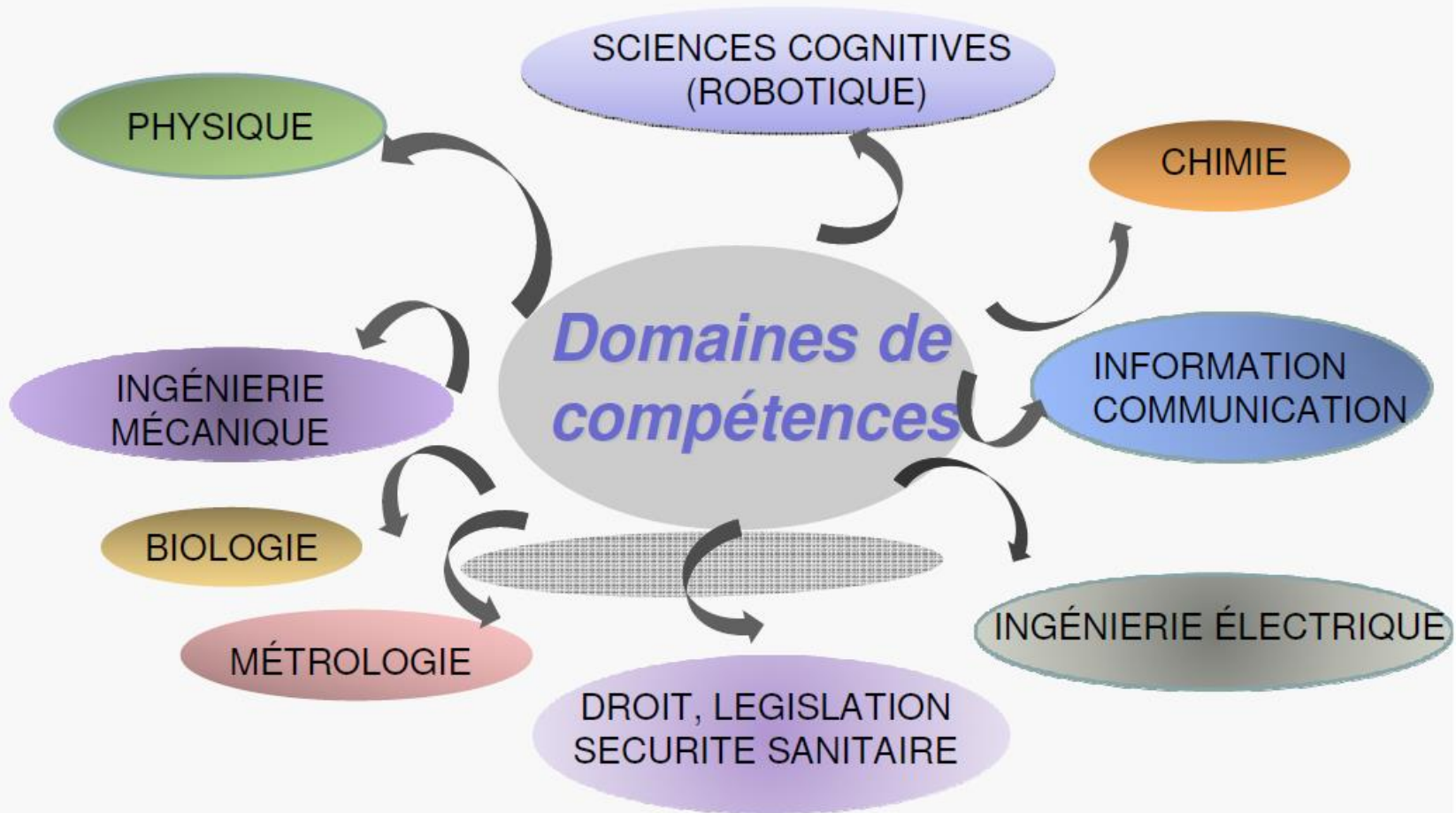
Chaque méthode est spécifique à un domaine spatio-temporel



Nanomatériaux : approches multi-échelles

Structure électronique  Propriétés et design des nanomatériaux

## Pluridisciplinarité et Interdisciplinarité :



# LA PERCEPTION DES OBJETS NANOMETRIQUES

Ils sont plus petits que la longueur d'onde de la lumière visible (0,4-0,8  $\mu\text{m}$ ): donc inobservables par des moyens optiques classiques.

**On ne peut pas « voir » des objets plus petits que  $\sim 1\mu\text{m}$  avec de la lumière**

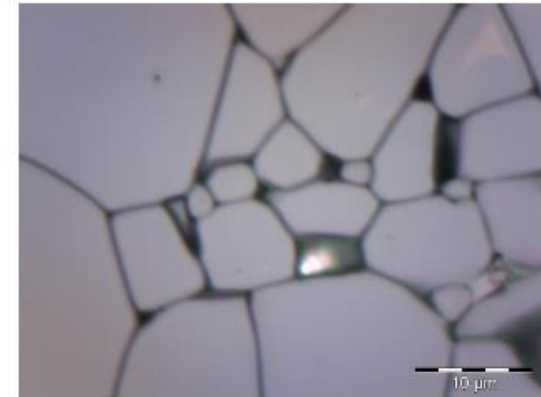


L'œil humain: Limite de résolution  $d \sim 0.2 \text{ mm} = 200\,000 \text{ nm}$

Microscope optique :

Limite de résolution  $d \sim 1 \mu\text{m} = 1000 \text{ nm}$

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin(\theta)}$$



Surface  
d'une  
céramique  
CCTO

**Solution : utiliser des électrons pour visualiser les nanomatériaux!**

CEN ISO/TS 27687

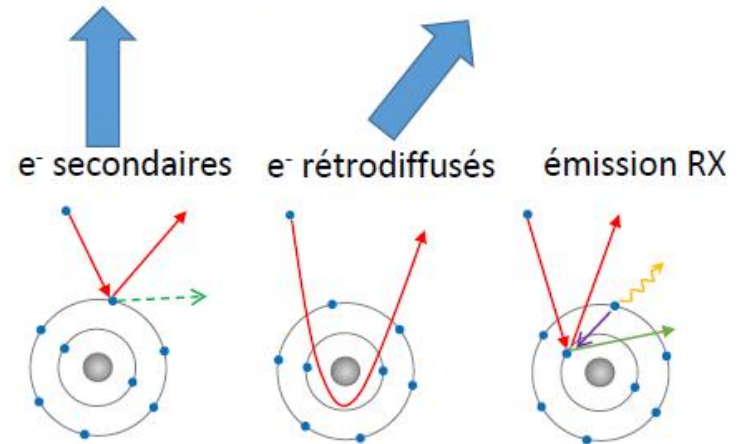
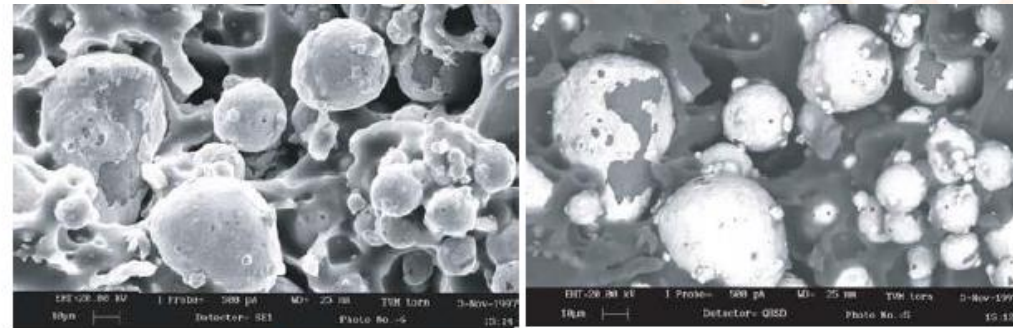
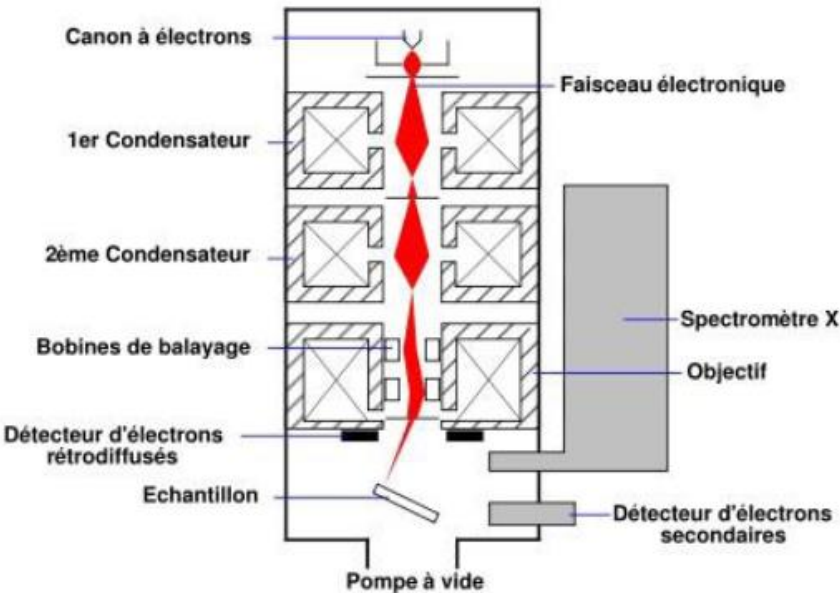


# UTILISER LES ÉLECTRONS POUR VOIR

La nature ondulatoire des électrons est utilisée pour l'imagerie haute résolution

Outils de mesure / visualisation / manipulation

## Microscope électronique de balayage

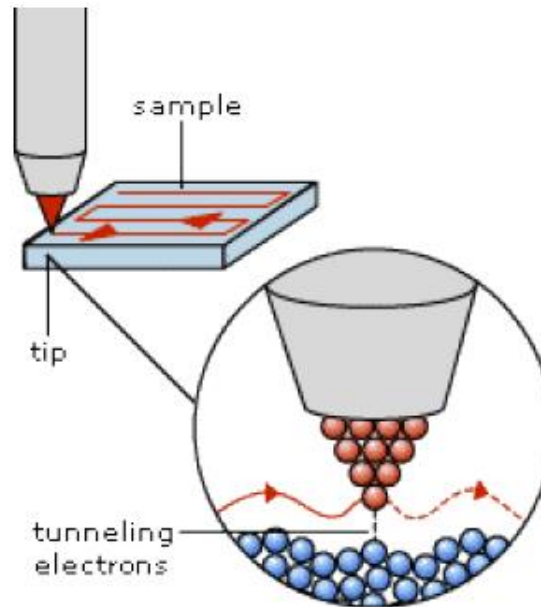
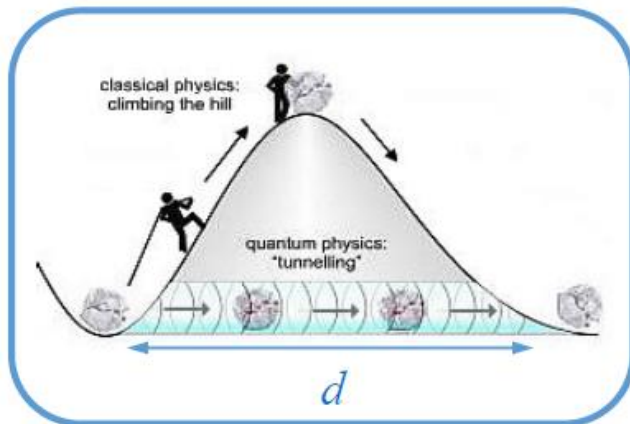


1938 - Manfred von Ardenne : premier MEB de laboratoire



## Outils de mesure / visualisation / manipulation Microscope à effet tunnel

Effet tunnel quantique :  
une propriété spécifique aux  
objets de taille nanométrique!

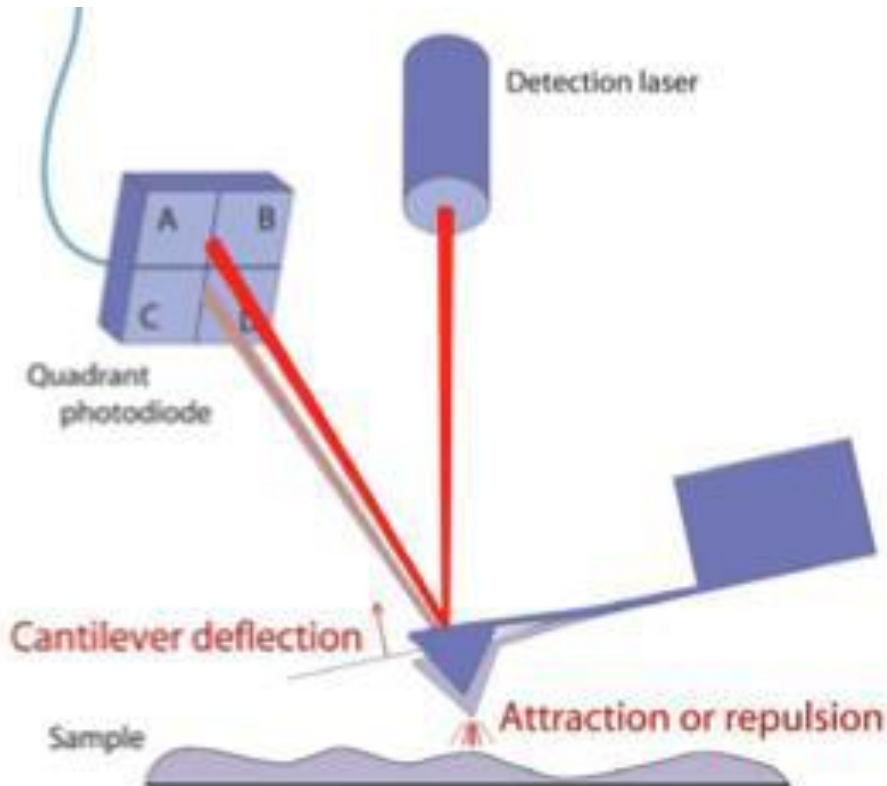


Heinrich Rohrer et Gerd Binnig

Le STM a été développé  
en 1981 par Binnig,  
Rohrer et Weibel à IBM  
Zurich.

En 1986 Rohrer et  
Binnig ont reçu le Prix  
Nobel de Physique pour  
cette découverte, prix  
partagé avec Ernst  
Ruska pour ses travaux  
sur le microscope  
électronique .

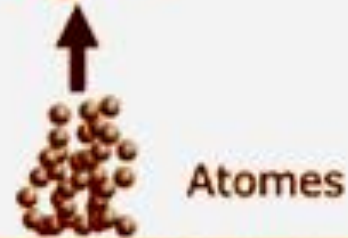
## Outils de mesure / visualisation / manipulation Microscope à effet tunnel



Le AFM a été développé en 1986 par Gerd Binnig, Calvin Quate et Christoph Gerber (IBM & Stanford University). La même année G. Binnig a reçu le prix Nobel pour l'invention du STM

# COMMENT FABRIQUER DES NANO-OBJETS ?

## Approche « descendante » (top-down)



## Approche « ascendante » (bottom-up)





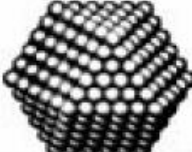
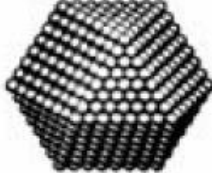
Mécano-synthèse  
Consolidation et densification  
Techniques de forte déformation

Pyrolyse laser  
Évaporation/condensation  
Plasma thermique  
Techniques sol-gel  
Réactions en phase vapeur (CVD)



# POURQUOI L'ÉCHELLE NANO ?

Le nombre d'atomes en surface devient non négligeable vis-à-vis de ceux en volume. Le comportement de la matière donne alors lieu à de nouvelles propriétés physiques, chimiques, et même biologiques.

		Nombre total d'atomes	Atomes en surface (%)
Un motif		13	92
Deux motifs		55	76
Trois motifs		147	63
Quatre motifs		309	52
Cinq motifs		561	45
Sept motifs		1415	35

Evolution du pourcentage d'atomes situés en surface en fraction du nombre d'atomes constituant la nanoparticule (Schmidt, 2001)



Les nanoparticules démontrent des propriétés qui diffèrent des matériaux en vrac desquels ils proviennent. En général, l'intégration de nanoparticules visera la modification de propriétés électriques, mécaniques, magnétiques, optiques ou chimiques. (Hett, 2004).

Pour comprendre comment le comportement de la matière diffère de celui que nous connaissons à l'échelle macroscopique, examinons comment les propriétés de la matière évoluent lorsque l'on passe progressivement de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique.

## Lois d'échelle

Grandeur	Définition	$L^n$	Remarques
Force de gravitation	$F_{gr} = mg$	$L^3$	
Pression sur le sol	$p_{gr} = F_{gr}/S$	$L$	
Force d'adhésion	$F_{vdw}$	$L^2$	Van der Waals
Force de frottement macroscopique	$F_{fr} = \mu F_{gr} = \mu mg$	$L^3$	
Force de striction microscopique	$F_{str}$	$L^2$	

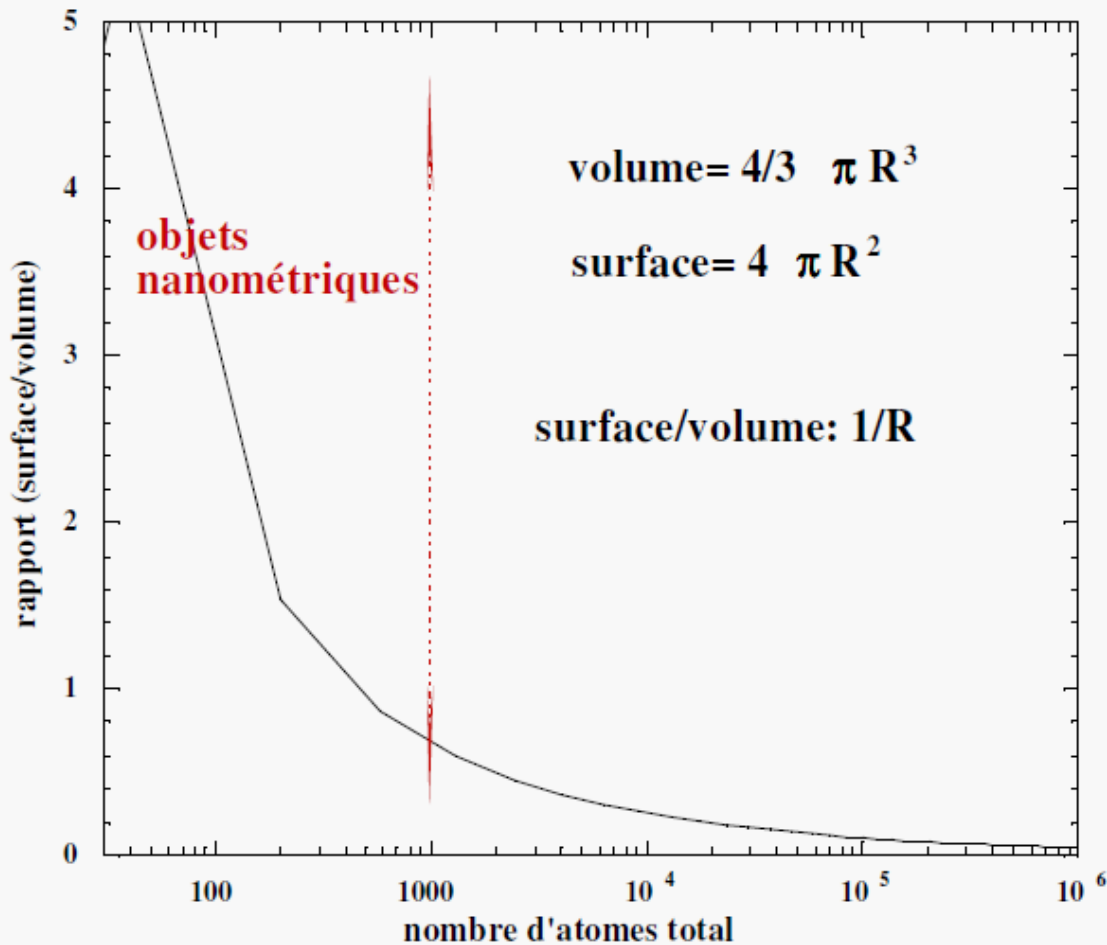
Lorsque les dimensions caractéristiques des éléments diminuent du macroscopique au microscopique (quelques micromètres), des effets prépondérants à notre échelle deviennent négligeables, alors que d'autres deviennent très importants.

**On distingue finalement 3 types d'effets typiques des structures de dimensions nanométriques :**

- 1. les effets de surface (rapport volume/surface)**
- 2. Les effets de bord liés aux échanges énergétiques entre les électrons périphériques**
- 3. Les effets quantiques notamment sous l'effet de rayonnements.**

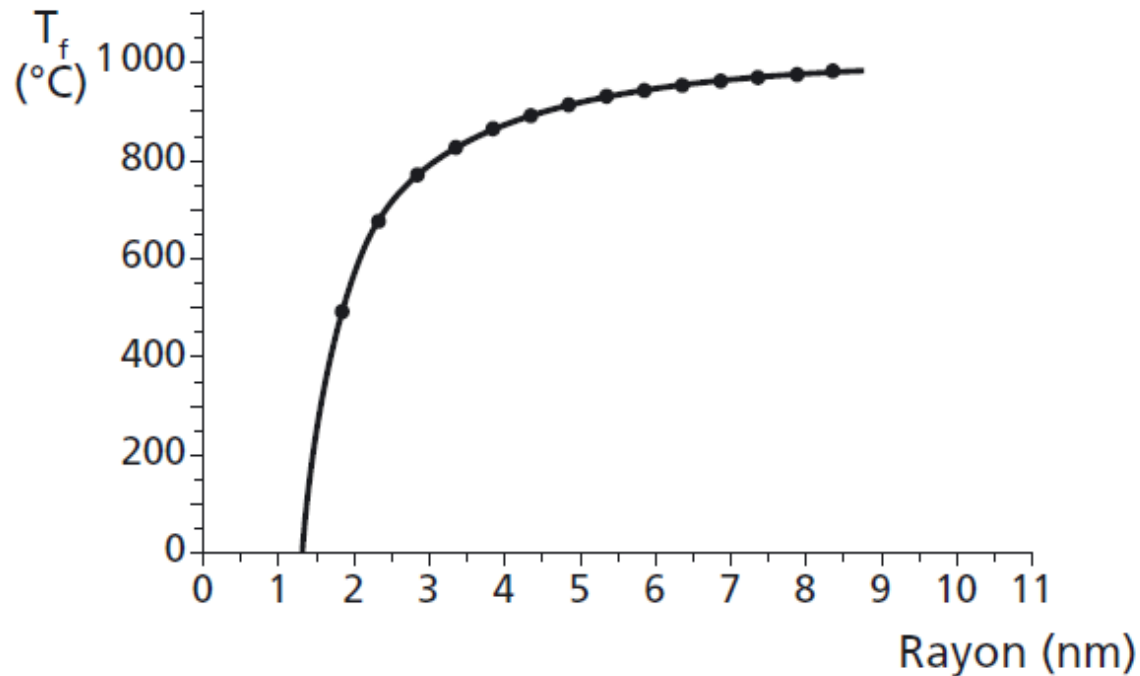
# DES EFFETS DE SURFACE

Facteur géométrique → grand rapport de surface/volume



# PRÉDOMINANCE DES SURFACES ET INTERFACES

Cette prédominance des surfaces et interfaces dans un matériau nanostructuré affecte de nombreuses caractéristiques, et notamment les propriétés mécaniques, l'énergie de surface et la stabilité thermodynamique, la réactivité, la conductivité thermique, la diffusivité des gaz et des liquides ou encore les propriétés diélectriques...



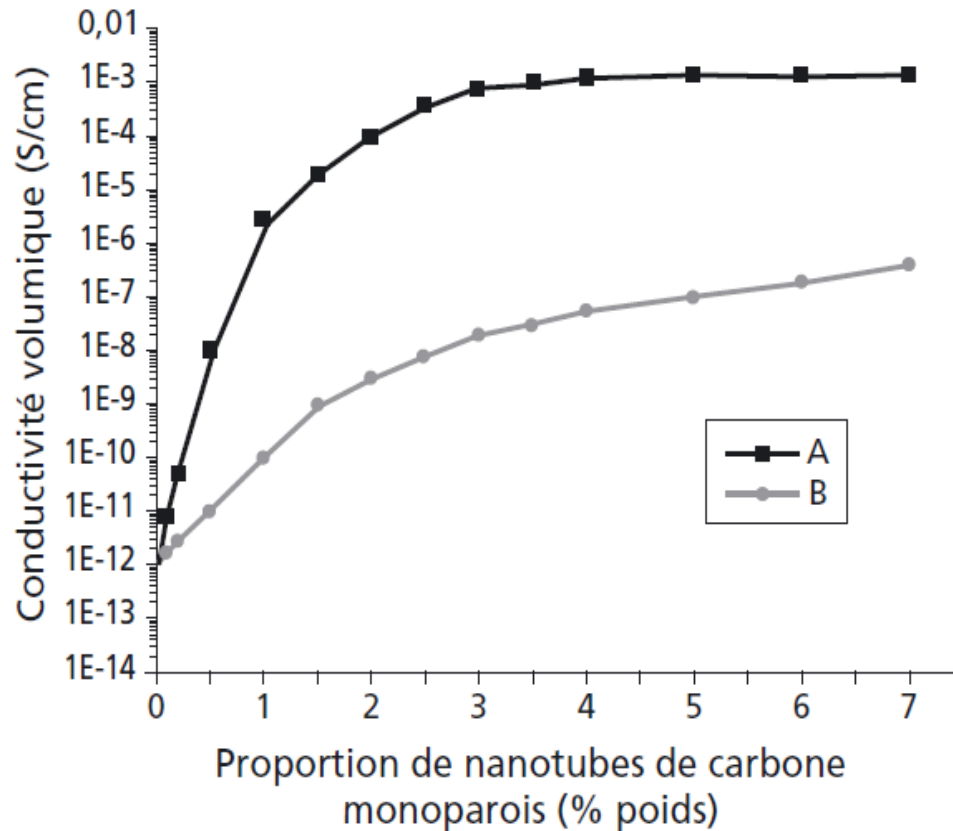
Effet de la taille de la particule sur la température de fusion de l'or (d'après Labastie, 2006)



# PRÉDOMINANCE DES SURFACES ET INTERFACES

Évolution de la conductivité électrique du polyméthacrylate de méthyle en fonction de la fraction en poids de nanotubes de carbone monofeuillets.

A) parallèle à l'alignement des nanotubes; B) perpendiculaire à l'alignement des nanotubes.



Effet de nanotubes sur la conductivité électrique du polyméthacrylate de méthyle.

# QUELQUES EFFETS DE BORD

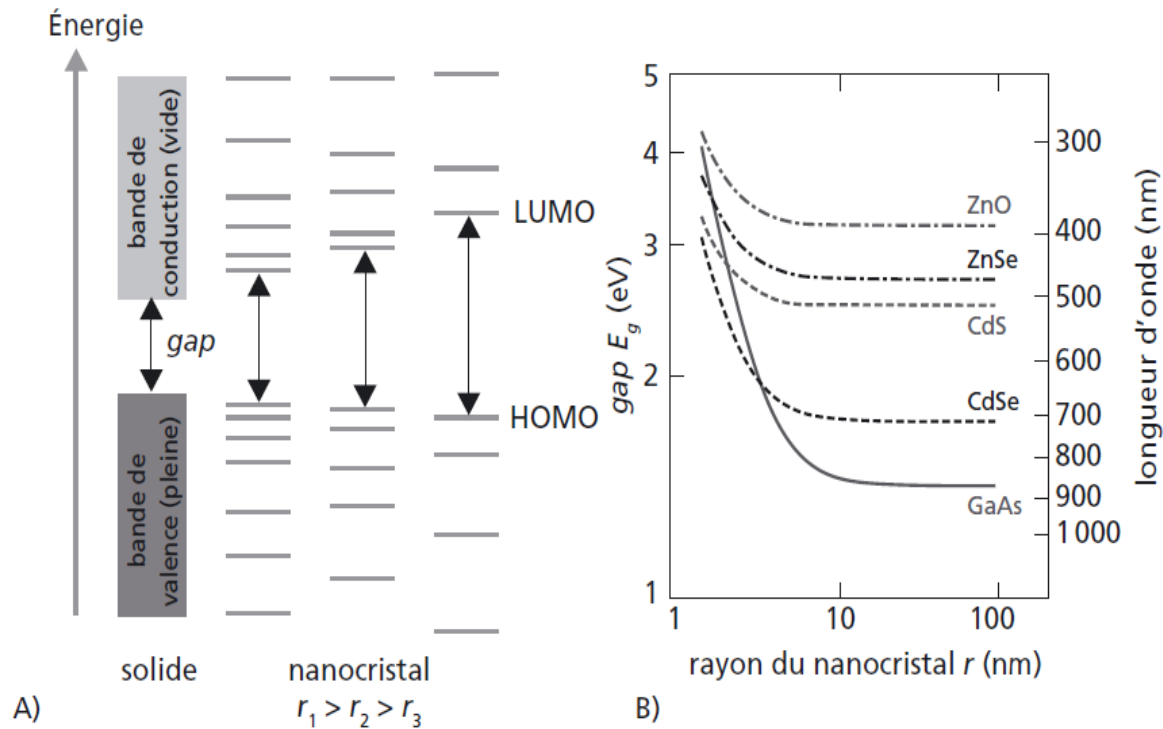
- **ANTIAGGLOMERANT** : des oxydes métalliques nano dans le café, le sel, les épices en poudre ... absorbent l'eau à leur surface en formant des liaisons hydrogène avec le liquide
- **ANTIBACTERIEN** : des ions d'argent incorporés dans un emballage ou un liquide bloquent le métabolisme des bactéries et les détruisent
- **PROTECTION DES ALIMENTS** : oxyde et nitrure de titane Intégrés dans un emballage d'épaisseur nanométrique absorbent les rayonnements ou l'eau, évitent l'oxydation
- **INCORPORATION** (vitamines, oméga 3, arômes) utilisant des molécules tensioactives, biodégradables, retenant et libérant l'additif et favorisant son assimilation
- **BIODISPONIBILITE** : sous certaines formes, certains métaux utilisant la propriété précédente peuvent franchir une barrière biologique et transporter un principe médical actif là où c'est utile

# DES EFFETS QUANTIQUES

Lorsqu'au moins une des dimensions d'un matériau devient nanométrique, la structure électronique et les modes de vibrations des atomes, qui sont des fonctions quantifiées, sont modifiées par la taille de l'objet. Il en résulte que :

**A) la fonction de densité d'états se discrétise progressivement lorsque la dimensionnalité diminue**

**B) la largeur de la bande interdite des matériaux semi-conducteurs varie avec la taille**



Effet de la taille sur le comportement électronique de nanocristaux (d'après Chandezon, 2005).

# DES CARACTERISTIQUES TRES INHABITUELLES

- ✓ Des produits inertes comme le charbon acquièrent des propriétés électro-optiques quand ils sont sous la forme de Fluorènes ou de nanotubes, tout en étant plus résistants et 4 fois moins lourds que l'acier.
- ✓ Le silicium de propriétés optiques médiocres devient sous la forme de nanocristaux le composant essentiel de diodes laser tandis que des nanoparticules de dioxyde de titane ou d'oxyde de zinc entrent dans la composition de crèmes solaires, cosmétiques et peintures ou vernis.
- ✓ L'oxyde de Cerium, un matériau très dur utilisé en poudre pour le polissage du verre devient sous forme nanométrique un catalyseur de réactions d'oxydation et un réducteur de  $\text{CO}_2$  dans la combustion des carburants.
- ✓ Par leurs « effets de bord », pratiquement tous leurs atomes étant à la périphérie du « grain » constitué de peu de molécules, voire une seule, certains composants nanométriques ont des affinités considérables avec des molécules, des enzymes voire des cellules humaines d'où certaines utilisations avérées ou envisagées dans la transformation des aliments (exhausteurs de goût, antioxydants), en biologie médicale (marqueurs biologiques entre autres) ou en thérapie génique (traitement des cancers, certains types de chimiothérapies),



# NANOSCIENCES ET NANOTECHNOLOGIES QUELLES APPLICATIONS?

**Matériaux**  
(**matériaux nanostructurés, matériaux composites, matériaux chargés, catalyseurs...**)

**Pharmaceutique, biotechnologie, santé**  
(**thérapie cellulaire, diagnostic *in vivo*, domotique, biopuces...**)

**Electronique et communication**  
(**réduction des tailles et augmentation de la puissance de calcul, écrans plats...**)



**Automobile, aéronautique et espace**  
(**peinture insalissable, plastiques ininflammables, verres auto-nettoyants textiles autoréparables, capteurs, matériaux résistants et légers...**)

**Développement durable**  
(**nanosources d'énergie, traitement de l'eau & nanofiltres...**)

**Défense et Sécurité**  
(**détecteurs et correcteurs d'agents chimiques et biologiques ...**)