

République Algérienne Démocratique et Populaire.
Université Mohamed Boudiaf - M'sila.

Faculté des Sciences

Département de Physique

Cours

Nanomatériaux et ses applications

Abdelhafid Mahroug



Deuxième année Master
Physique Appliquée



République Algérienne Démocratique et Populaire.

Université Mohamed Boudiaf de M'sila.

Faculté des Sciences.

Département de Physique

Année Universitaire 2021/ 2022.

Deuxième année Master :

Physique Appliquée.

Cours: Nanomatériaux et ses applications.

Objectifs de l'enseignement

L'enseignement de cette matière permet à l'étudiant d'apprendre :

Le concept de nanomatériau.

Les procédés d'élaboration et caractérisation des nanomatériaux.

Les applications des nanomatériaux dans divers secteurs très porteurs de l'industrie et de la recherche.

Connaissances préalables recommandées

- ✓ *Notions des bases en physique.*
- ✓ *Notions des bases en mathématique.*
- ✓ *Physique de solide : propriétés physiques des matériaux ; Transformations de phase ; Défauts...etc.*
- ✓ *Cristallographie*
- ✓ *Procèdes d'élaboration des matériaux multifonctionnels.*

Fiche de Contact

Faculté : Sciences

Département : Physique

Intitulé du Master : Physique Appliquée

Semestre :03

Intitulé de l'UE : Fondamentale

Intitulé de la matière : Nanomatériaux et ses applications

Crédits : 04

Coefficients:02

Volume : 3h (1h30cours et 1h30 TD)

Enseignant: Mahroug Abdelhafid

Email : abdelhafid.mahroug@univ-msila.dz

Contenu de la matière

- ✓ *Introduction aux nanomatériaux.*
- ✓ *Classement des nanomatériaux.*
- ✓ *Les 2 approches d'élaboration des nano-objets et des nanomatériaux manufacturés.*
- ✓ *Les techniques de fabrication des nanomatériaux : Physiques ; Chimiques ; Mécaniques.*
- ✓ *Caractérisation des nanomatériaux.*
- ✓ *Les applications des nanomatériaux.*

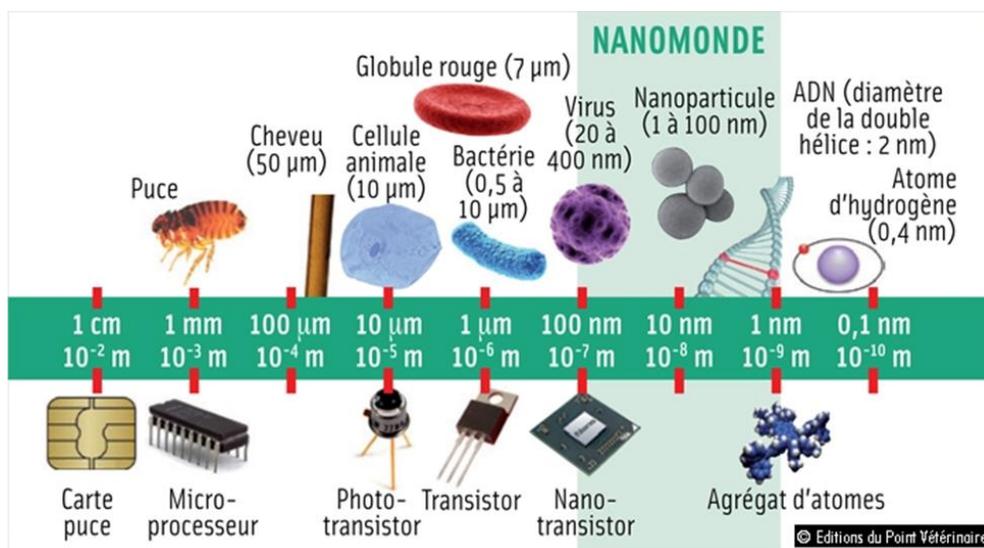
1. Introduction : Matériaux et nanomatériaux

Le concept de matériau désigne la matière à l'état solide dotée de propriétés exploitables pour des applications pratiques. C'est en effet à l'état solide que la matière possède la meilleure résistance mécanique et la plus grande inertie chimique qui lui confèrent solidité et pérennité. C'est aussi à l'état solide que se manifestent nombre de propriétés, par exemple optiques, électriques, magnétiques, qui ont donné lieu à de considérables développements technologiques. Un solide possède des propriétés qui dépendent directement de sa composition chimique, de sa structure cristalline, de sa structure électronique, de sa texture et aussi de sa morphologie ou de sa mise en forme.

Le nanomonde

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.

Le domaine étudié est celui de l'infiniment petit. L'échelle caractéristique varie approximativement de 1 à 100 nanomètres (nm).



matériaux massifs (bulk materials):

Matériaux en grande quantité ou qui présentent un volume important et des formes ramassées.

Les nanomatériaux

Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau ».

La Commission européenne a proposé en octobre 2011, dans le cadre d'une recommandation, une définition pour le terme « nanomatériau ». Un nanomatériau est un 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 nm et 100 nm. Est également mentionné dans cette recommandation, que tout matériau est à considérer comme relevant de la définition mentionnée ci-dessus dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique, Et qui présente la particularité d'avoir des caractéristiques différentes par rapport au même matériau à l'échelle macro.

Le passage de la matière à des dimensions nanométriques fait apparaître des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique, notamment en terme de résistance mécanique, de réactivité chimique, de conductivité électrique et de fluorescence. Les nanotechnologies conduisent donc à l'élaboration de matériaux (dont les dimensions sont comprises entre 1 et 1 000 nanomètres) dont les propriétés fondamentales (chimiques, mécaniques, optiques, biologiques, etc.) peuvent être modifiées.

Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les céramiques, les diélectriques, les oxydes magnétiques, les polymères, les carbones,..... etc. Du fait de leurs propriétés variées, les nanomatériaux recèlent de potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives.

La nanoscience

La nanoscience est définie comme l'étude des phénomènes et la manipulation de matériaux aux échelles atomiques, moléculaires ou macromoléculaires, où les propriétés diffèrent significativement de celles observées à plus grande échelle.

Les nanotechnologies

Les nanotechnologies recouvrent la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, de dispositifs et de systèmes par un contrôle de la forme et de la taille exercé à l'échelle nanométrique.

Les termes nanoscience et nanotechnologie englobent un ensemble de connaissances et de technologies communes à beaucoup de disciplines scientifiques traditionnelles : chimie, physique, science des matériaux, technologie, biosciences, médecine et sciences de l'environnement. L'élément unificateur est la dimension nanométrique des objets étudiés et/ou des outils permettant leur manipulation.

On peut considérer aujourd'hui que l'avènement des nanotechnologies constitue un tournant majeur dans le développement industriel du XXI^e siècle.

Les principaux phénomènes physiques

Les nanotechnologies n'utilisent pas de nouvelles lois physiques, mais des effets et des propriétés, négligeables aux échelles supérieures, qui deviennent importants à l'échelle nanométrique.

a) Prédominance des surfaces et interfaces

La première clé vient de la prédominance des surfaces et interfaces lorsque la matière est divisée à une échelle nanométrique. On peut démontrer aisément que la surface d'un volume divisé en cubes d'arête a croît comme $1/a$ (le rapport surface sur volume augmente). Ainsi, la surface d'une particule millimétrique réduite en particules de 10 nm est multipliée par 100 000. 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...

Dans le cas des matériaux dopés, l'augmentation du rapport surface sur volume entraîne une forte élévation de la probabilité de trouver le dopant en surface. Ce qui augmente de façon notable l'efficacité du dopage.



La surface du grand cube est beaucoup moins importante que les surfaces additionnées de l'ensemble des petits cubes constituant le grand cube.

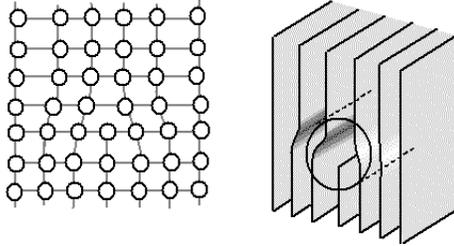
b) Le confinement spatial

Le confinement spatial est un simple effet statistique. Il traduit le fait que la probabilité d'avoir un défaut à l'intérieur d'une particule diminue fortement lorsque la taille devient inférieure à la distance moyenne entre deux défauts dans le matériau massif. De ce fait lorsque dans un matériau il y a une compétition entre un processus faisant intervenir les défauts en volume et un processus intrinsèque au matériau, c'est ce deuxième qui devient prépondérant aux très petites tailles. Un très bon exemple de cet effet est certainement la très forte luminescence du silicium nanocristallin. Dans le silicium une paire « électron-trou » peut se désexciter de deux façons, soit radiativement en émettant un photon d'énergie correspondant au gap du matériau, soit non radiativement sur un défaut du cristal. Dans des nanostructures dont la taille devient inférieure à la distance moyenne entre deux défauts, la probabilité d'avoir une particule sans défaut augmente et ce d'autant plus que la taille est petite. Le processus radiatif n'a alors plus de concurrence et devient prépondérant.

c) Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques et plastiques des matériaux tels que les métaux et alliages dépendent en particulier de la mobilité des dislocations (défauts linéaires du cristal) qui peuvent se déplacer à des contraintes de cisson très inférieures à la valeur théorique pour un cristal parfait. Ces dislocations influent sur la limite d'élasticité du matériau et son comportement

mécanique global. Or, l'amplification d'interfaces des matériaux nanostructurés va renforcer l'ancrage des dislocations sur celles-ci et permettre d'améliorer leur résistance mécanique, leur tenue au fluage et leur dureté. Par ailleurs, ces interfaces peuvent être des sites privilégiés de recombinaison des défauts ponctuels, créés par exemple sous irradiation.



d) Stabilité thermodynamique

La proportion d'atomes qui se trouve en surface d'un matériau devient importante lorsqu'il est nanostructuré, et ceci peut modifier son domaine de stabilité thermodynamique. L'énergie thermodynamique comprend un terme de volume et un terme de surface. Le terme de surface vient de l'excédent d'énergie nécessaire pour créer la surface :

$$\delta W = \gamma \delta A$$

Où dW est le travail pour augmenter la surface de dA et γ la tension superficielle, ou augmentation d'énergie libre par unité de surface.

Comme la surface dans un volume rempli de particules croît en proportion inverse du rayon de ces particules, l'énergie libre d'un nanomatériau est accrue et cela permet un déplacement des limites de stabilité des phases, par rapport à un matériau classique.

Des exemples sont connus depuis longtemps, tels que la transition de la zircone (dioxyde de zirconium ZrO_2 d'une forme monoclinique vers une structure quadratique lorsque la taille de grains diminue, ou encore la variation de la température de fusion de métaux purs avec la taille.

L'augmentation de l'énergie de surface aux petites tailles induit également une contrainte de compression vers l'intérieur de la particule, inversement proportionnelle à sa

taille, et qui peut aboutir à une contraction non négligeable du paramètre de maille. Elle est par exemple de quelques pour cent sur le cuivre pour une taille de l'ordre du nanomètre.

e) Transport de chaleur

Divers effets liés aux interfaces peuvent modifier le transport de chaleur. Rappelons qu'il est assuré, dans un matériau cristallin semi-conducteur, par les porteurs de chaleur que sont les électrons et les phonons. La résistance thermique en régime diffusif provient essentiellement des collisions entre porteurs, et est caractérisée par un libre parcours moyen entre deux collisions. Cependant lorsqu'une des dimensions caractéristiques du matériau devient inférieure au libre parcours moyen, ce ne sont plus les interactions entre porteurs qui prédominent mais celles entre porteurs et interfaces. Il peut en résulter une diminution notable de la conductivité thermique.

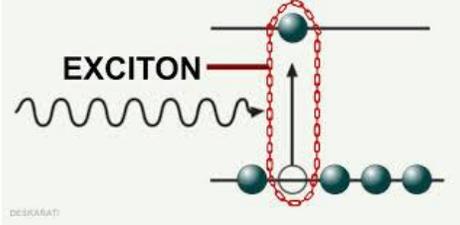
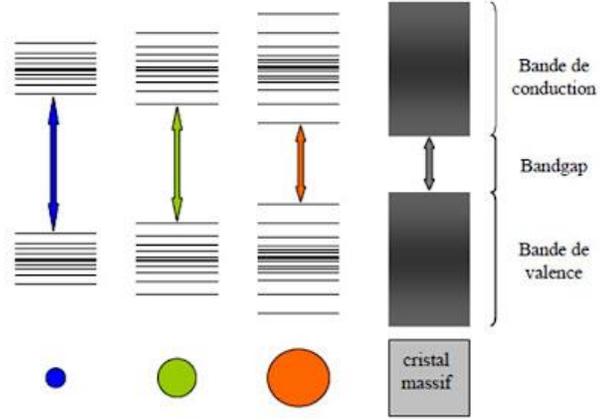
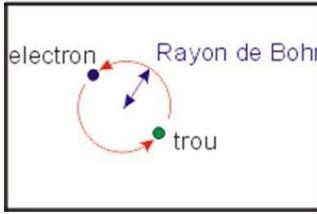
De manière plus générale, tout désordre qui perturbe la périodicité du réseau cristallin – cas des matériaux nanostructurés – gêne la propagation des ondes élastiques et réduit la conductivité thermique.

f) Transfert des propriétés des nanocharges vers la matrice

L'amplification d'interfaces permet également d'améliorer les propriétés d'usage des composites et des polymères nanochargés, par un transfert plus efficace vers la matrice des propriétés physiques d'intérêt : tenue mécanique, conductivité électrique ou thermique, stabilité en température... Les charges sont bien sûr utilisées depuis longtemps, mais le passage à une taille nanométrique permet de réduire fortement les quantités utiles et d'atteindre les effets souhaités à très faible concentration de charges (nanoparticules, nanotubes, nanofils).

g) Effets quantiques

La largeur de la bande interdite des matériaux semi-conducteurs varie avec la taille.



Dans un solide, l'absorption des photons du proche infrarouge à l'ultraviolet est conditionnée par les niveaux d'énergie des électrons dans le matériau. Un photon d'énergie E ne sera absorbé par le matériau que s'il existe un niveau d'énergie vide d'électrons situé à une énergie E d'un niveau d'énergie plein d'électrons. Après absorption, la paire de porteurs créés « électron-trou » peut être assimilée à une particule unique appelée un exciton. Cette particule est caractérisée par son rayon de Bohr qui est la moitié de la distance moyenne entre l'électron et le trou. Lorsque la taille du matériau atteint des tailles de l'ordre du rayon de Bohr de l'exciton, celui-ci doit fatalement diminuer. Or les niveaux d'énergie de l'exciton sont inversement proportionnels au rayon de Bohr. Ceci se traduit en pratique par un décalage aussi bien de l'absorption que de l'émission vers les hautes énergies et donc les petites longueurs d'ondes lorsque la taille des particules diminue. C'est ce que l'on appelle le décalage vers le bleu ou « blue shift » en anglais.

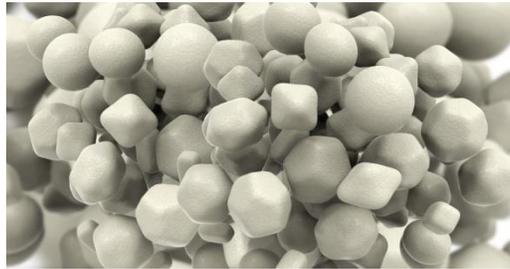
On parle alors de confinement quantique, c'est-à-dire que le déplacement des électrons-trous est limité par les dimensions du matériau. En raison du confinement, les excitons sont contraints d'accepter une énergie plus élevée, ainsi la largeur de la bande interdite augmente.

II. Classement des nanomatériaux

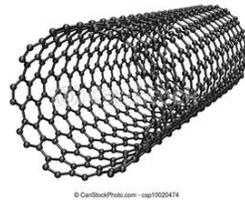
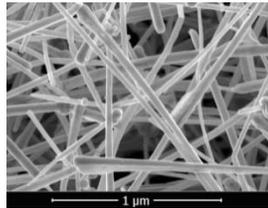
Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

a) **Les nano-objets** qui sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :

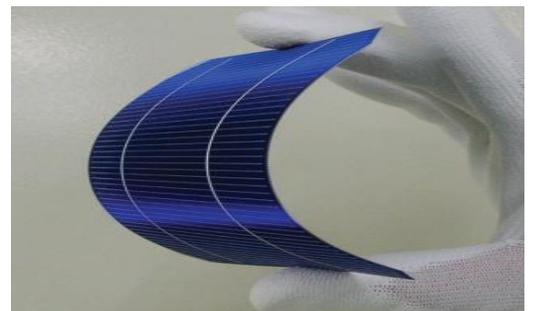
- ✓ **les nanoparticules (de dimension 0 (0D))** qui désignent des nano-objets dont les trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique : nanoparticules d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, de dioxyde de titane....etc .



- ✓ **les nanofibres, nanotubes, nanofils...etc (de dimension 1 (1D))** qui se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension significativement supérieure.



- ✓ **films minces, les nano-feuillets, nano-plats (de dimension 2 (2D))** qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres dimensions sont significativement supérieures.



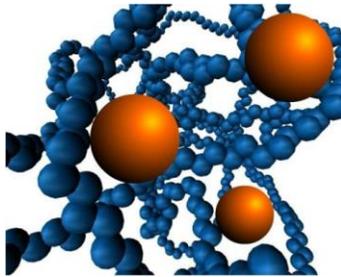
b) Matériaux nanostructurés : Matériaux de toutes dimensions supérieures à 100 nanomètres de dimension 3 (3D)

qui possèdent une structure interne à l'échelle nanométrique constitués ou contenant d'autres matériaux nuls, mono ou bidimensionnels.

- **les agrégats et agglomérats de nano-objets.** Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm.

- Les nanocomposites.

Un nanocomposite est un matériau solide multiphasique dont l'une des phases a une, deux ou trois dimensions inférieures à 100 nm, ayant des propriétés différentes de celles de l'autre phase (matrice). Pour ces matériaux. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, etc. Les polymères chargés de nanotubes de carbone utilisés dans le secteur des équipements sportifs, afin d'améliorer leur résistance mécanique et de diminuer leur poids, constituent un exemple de nanocomposites.



Les nanomatériaux produits de façon intentionnelle par l'Homme à des fins d'applications précises et possédant des propriétés spécifiques sont nommés « **nanomatériaux manufacturés** ».

Nano dispersions en milieu liquide

La dispersion peut être résumée en la répartition uniforme de particules de poudres (phase dispersée) à l'intérieur d'un milieu liquide (phase continue).

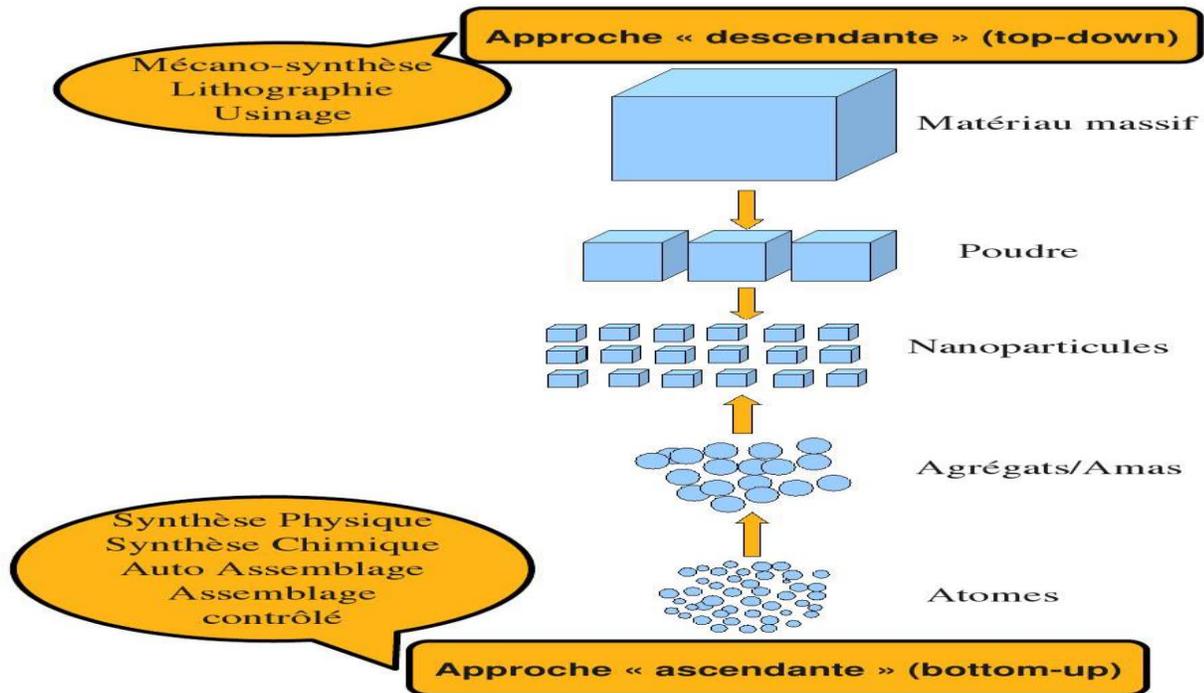
La dispersion de poudres fines en milieu liquide est un procédé mis en œuvre quotidiennement. Pour les industriels, elle est souvent une étape de la fabrication d'un produit. Dans l'industrie pharmaceutique, avant d'intégrer leur forme galénique définitive, nombres de préparations subissent une étape de dispersion en milieu liquide (majorité des antibiotiques : dispersion de médicament avant prise orale), En industrie cosmétique les poudres doivent être réparties uniformément dans les crèmes qu'elles soient nettoyantes, solaires ou autres. Il en est de même pour l'industrie des pigments, peinture... Cette étape doit être optimisée afin d'obtenir une qualité maximale tout en minimisant les coûts de fabrication.

III. Fabrication des nanomatériaux : Les 2 approches d'élaboration des nano-objets et des nanomatériaux manufacturés.

*Les nanomatériaux manufacturés peuvent être synthétisés selon deux approches différentes. On différencie la méthode dite « ascendante » (en anglais **bottom-up**) de la méthode dite « descendante » (**top-down**).*

- ✓ *L'approche « ascendante » vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.*
- ✓ *L'approche « descendante »Le matériau commence dans son état normal puis est décomposé ou réduit à de très petites parties "d'ordre nanomètre». Cette méthode fait appel à des procédés principalement mécaniques.*

de même pour l'industrie des pigments, peinture... Cette étape doit être optimisée afin d'obtenir une qualité maximale tout en minimisant les coûts de fabrication.



IV. Les techniques de fabrication des nanomatériaux

Les procédés actuels permettant la fabrication de nanomatériaux sont classés en trois grandes catégories : procédés par voie physique ; procédés par voie chimique ; procédés par voie mécanique.

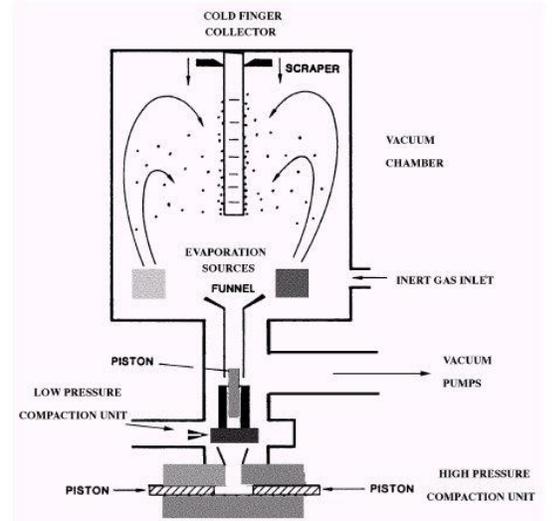
IV.1. Elaboration par voie physique

a) Evaporation / Condensation

Cette méthode consiste à évaporer un métal par chauffage puis à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées.

La figure ci-contre présente le procédé « historique » développé par Gleiter. Il consiste à évaporer un matériau en atmosphère partielle d'un gaz (inerte ou réactif) et à collecter les nano – aggrégats sur un doigt froid. Ce procédé d'évaporation / condensation conduit à l'obtention de nanoparticules.

Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer, fonction de la force de la liaison chimique mais également de l'état de surface (oxydation).



Le Fe, Ni, Co, Cu, Pd, Pt, produisent suffisamment de vapeur par chauffage radiatif (1 200°C) et inductif (2 000°C). 50 à 100 g/h de matière sont produits en laboratoire.

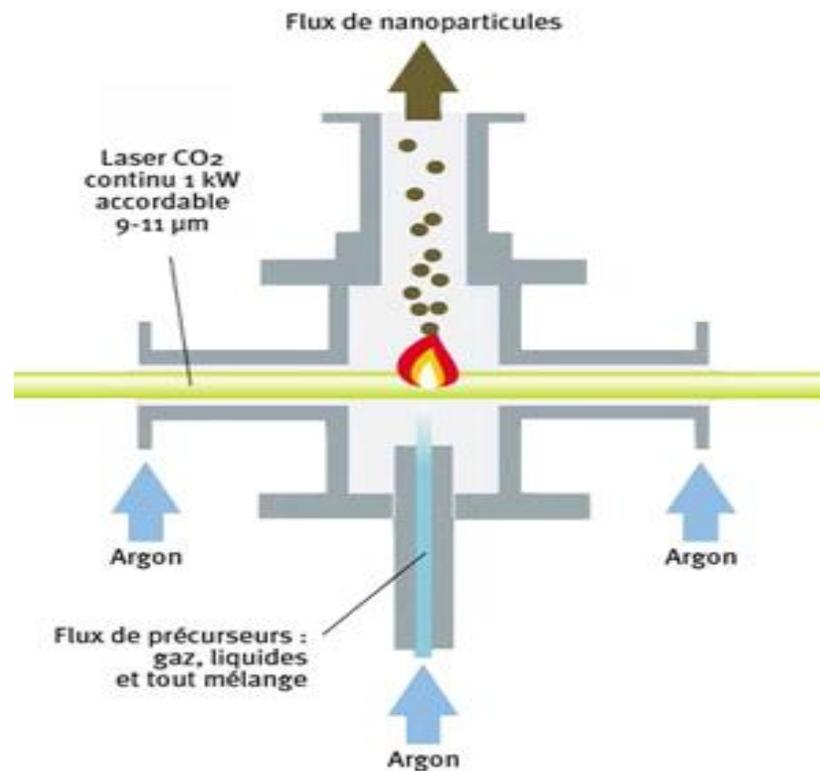
Les métaux avides d'oxygène (Al, Cr, Ti, Zr) et réfractaires (très faible tension de vapeur, Mo, Hf, Ta, W) nécessitent des modes de chauffage plus puissants : chauffage par bombardement électronique (3 000°C), chauffage par plasma inductif ou/et couplé avec l'arc électrique (3 000°C à 14 000°C)

Si les particules métalliques sont placées dans une atmosphère réactive, généralement l'oxygène, après formation, les nanoparticules obtenues sont alors l'oxyde du métal initial après réaction d'oxydation. La difficulté de cette technique est le contrôle de la taille nanométrique. Les nanopoudres seront obtenues par refroidissement très rapide de la vapeur métallique, assurant la formation d'une grande population de particules, puis limitant leur croissance et leur coagulation coalescente.

b) pyrolyse laser

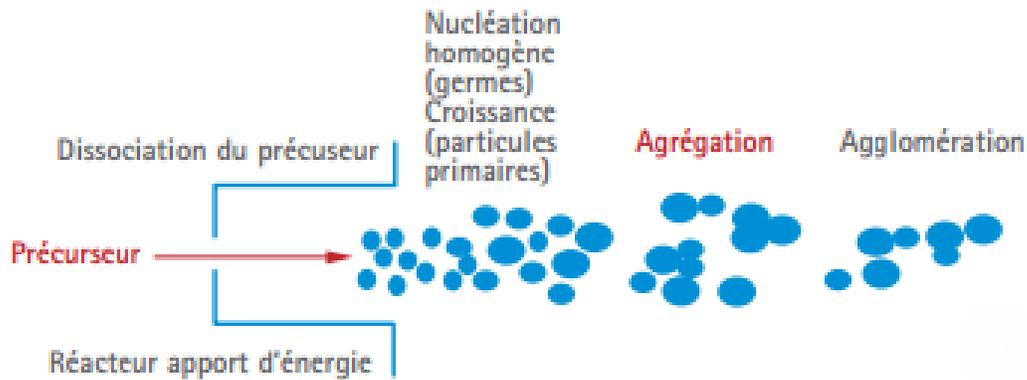
La pyrolyse laser est une méthode souple et efficace de synthèse de poudres nanométriques. Elle repose sur l'interaction en jets croisés entre l'émission d'un laser CO₂ et un flux de réactifs. Le transfert d'énergie résonnant provoque une élévation rapide de température dans la zone de

réaction, les précurseurs sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme. Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone où elles seront collectées.. Les précurseurs peuvent être gazeux ou liquides.



Les étapes du processus sont :

- ✓ *Excitation des états vibrationnels des molécules absorbant le rayonnement infrarouge*
- ✓ *Transfert de l'excitation par collision à toutes les molécules du milieu*
- ✓ *Dissociation des molécules donnant lieu à une vapeur saturée*
- ✓ *Nucléation homogène*
- ✓ *Croissance des nanoparticules*



Cette méthode permet de synthétiser aisément des particules de 15 à 20 nm à un débit de 100 g/h en laboratoire. Parmi les avantages de cette méthode, on peut citer la réaction en flux, une grande pureté chimique des produits, essentiellement limitée par la pureté des réactifs, une bonne homogénéité physique et chimique, une vitesse de trempe rapide et une bonne souplesse d'utilisation.

Les principaux paramètres ajustables sont :

✓ *La nature des précurseurs*

Grâce à cette grande variété de précurseurs, différentes poudres nanostructurées ont déjà été obtenues par pyrolyse laser, par exemple : Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , CrO_2 , etc.

Pour l'obtention de NPs de dioxyde de titane, le précurseur est généralement un alcoxyde de titane comme par exemple le Tetraisopropoxyde de Titane ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$).

✓ *La puissance laser*

Elle permet notamment la maîtrise de la température de flamme et donc de la cristallinité des produits.

✓ *Le débit des réactifs*

Il régit le temps de séjour des réactifs dans la flamme. Il permet ainsi d'ajuster la taille des nanoparticules dans une large gamme.

c) *L'implantation ionique*

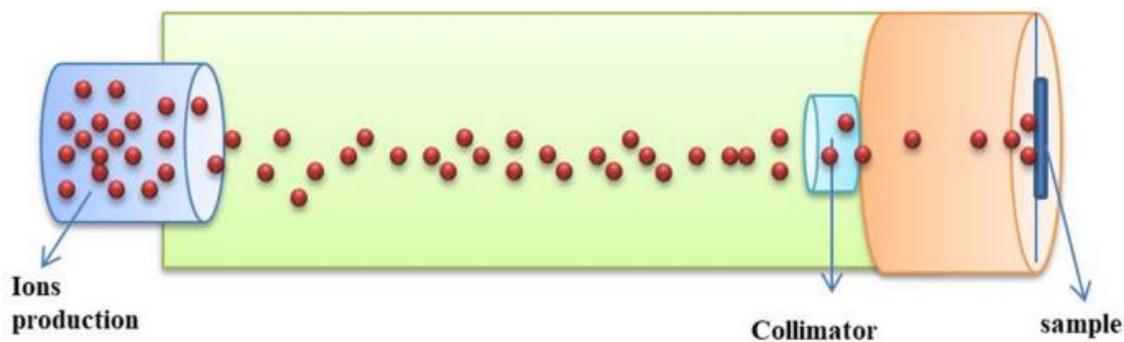
Principe

L'implantation ionique est un procédé qui consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés à une certaine énergie comprise entre quelques kiloélectronvolts et quelques mégaélectronvolts. Les ions accélérés sont projetés sur une cible dont la température peut être contrôlée. Une forte fluence d'implantation permet de créer un état de sursaturation et de provoquer la nucléation de particules dans une région proche de la surface.

Comparé à d'autres techniques d'élaboration de nanoparticules, l'implantation ionique présente un attrait particulier car elle permet de contrôler divers paramètres avec précision :

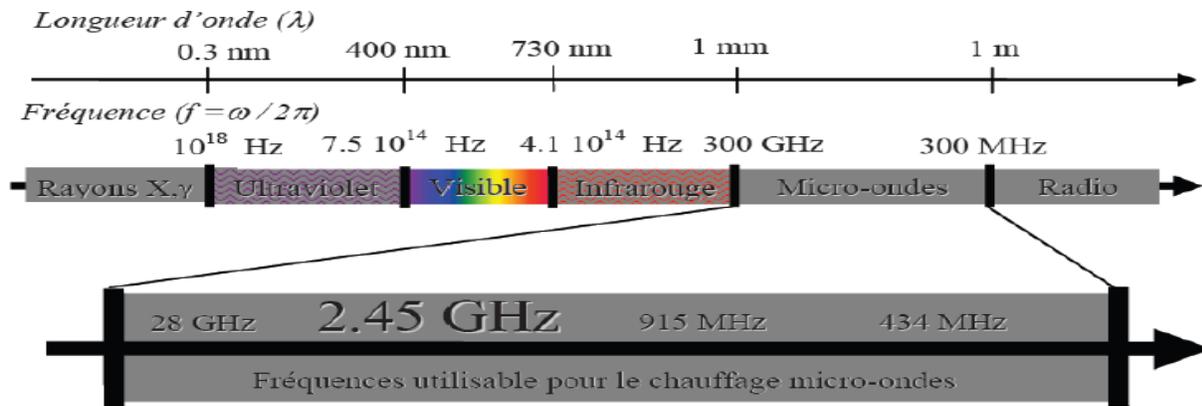
- ✓ *la profondeur moyenne de l'espèce implantée par rapport à la surface en ajustant l'énergie d'accélération des ions,*
- ✓ *la quantité de l'espèce introduite en agissant sur le courant ionique et la durée d'exposition au faisceau,*
- ✓ *le profil de l'espèce implantée en effectuant des implantations multiples à différentes énergies.*

Un autre de ses avantages majeurs réside dans le fait que les précipités formés sont enterrés dans la matrice, et ainsi protégés de l'environnement extérieur.



d) La synthèse micro-onde

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques hyperfréquences comprises entre 300 MHz et 300 GHz, ce qui correspond à des longueurs d'onde allant de 1 mm à 1 m. Dans le spectre électromagnétique, elles se situent entre les ondes radios (10^8 Hz) et l'infrarouge (10^{12} Hz). Les principales bandes utilisables pour le chauffage micro-ondes sont centrées sur : 28 GHz, 2.45 GHz, 915 MHz et 434 MHz. La fréquence couramment utilisée dans les laboratoires pour le chauffage micro-ondes est 2.45 ± 0.5 GHz, avec une longueur d'onde λ d'environ 12,24 cm. L'énergie d'un photon micro-onde associée à cette fréquence est seulement de l'ordre de 1.0×10^{-5} eV, ce qui correspond aux énergies de rotation des molécules. Par conséquent, les procédés de chauffage MW sont basés sur le chauffage diélectrique efficace des matériaux à faible énergie, ce qui est bien évidemment différent de l'excitation électronique et vibrationnelle, à une énergie plus élevée, des molécules par les ondes électromagnétiques dans la partie infrarouge (IR), visible (Vis) et l'ultraviolet (UV) du spectre électromagnétique.



Principe de La synthèse micro-onde

Absorption de l'énergie par l'intérieur du matériau.

Action du champ électrique micro-onde sur

- ✓ Particules chargées : chauffage par conduction (résistance)

- ✓ Moments dipolaires : chauffage diélectrique (alignement des moments)

Grandeurs gouvernant le processus :

- ✓ Constante diélectrique : détermine alignement des dipôles
- ✓ perte diélectrique : régit conversion de l'absorption en chaleur

Les apports de la synthèse micro-onde :

- ✓ temps
- ✓ chauffage par l'intérieur : moins de fissuration

Les problèmes sont résolus par la synthèse micro-onde

- ✓ hétérogénéité
- ✓ températures de réaction

La technique de chauffage par micro-ondes est très appliquée en sciences des matériaux. Les micro-ondes peuvent être considérées comme une source de chaleur qui permet un chauffage volumétrique interne uniforme et très rapide conduisant davantage à un coût de production des matériaux relativement faible.

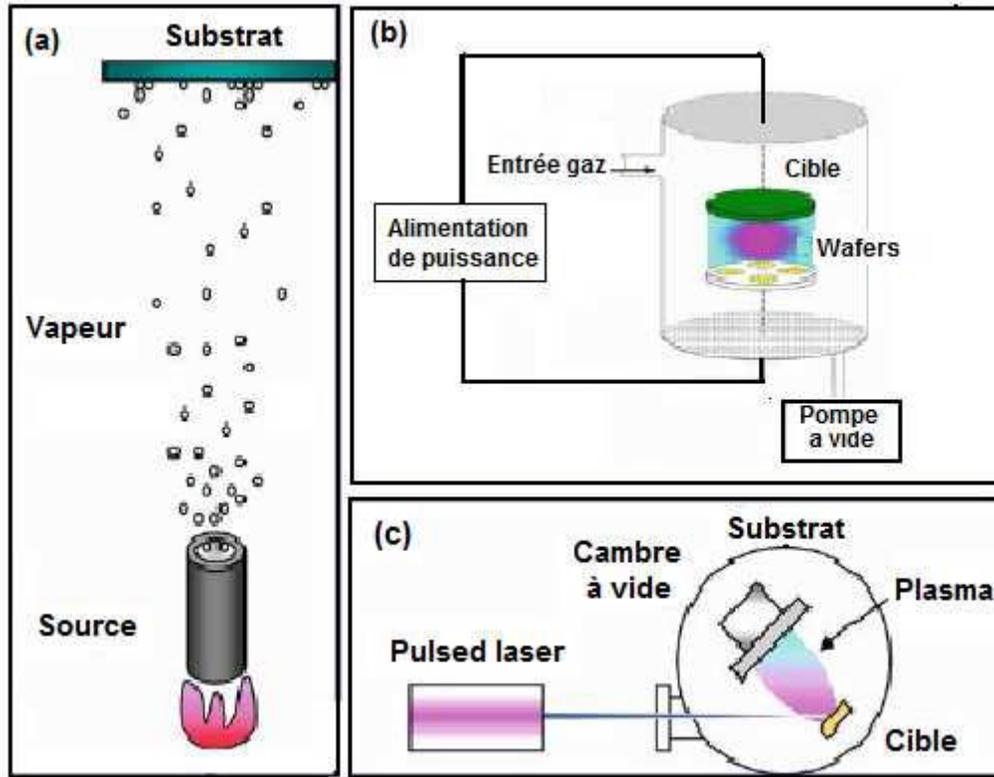
d) dépôt physique en phase vapeur PVD:

L'élaboration des films minces peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage ou par bombardement. Cette technique utilise principalement les procédés suivants :

- ✓ Evaporation par effet Joule ou à l'aide du faisceau d'électrons, figure (a). Pour cette méthode le matériau source à déposer est placé dans un creuset qui peut être chauffé sous un vide, soit par résistance ou par un faisceau d'électron jusqu'à l'obtention de la phase vapeur auquel va être déposé sur le substrat.
- ✓ La Pulvérisation cathodique ((Sputtering): figure (b) c'est une méthode qui met en oeuvre le bombardement d'une cible par des particules. Ces particules sont généralement des ions positifs (Les ions Ar^+) dont l'énergie peut être contrôlée par application d'un potentiel négatif à la cible. Les ions Ar^+ arrachent des atomes de la surface du matériau qui vont se déposer sur le substrat. Cette technique est souvent utilisée pour la

fabrication des multicouches avec des épaisseurs de couche pouvant prendre des valeurs comprises entre 3 et 10 nm

- ✓ L'Ablation Laser: Pulsed laser Deposition figure (c) utilise le même principe que le sputtering sauf que le bombardement ici s'effectue grâce à un laser.



IV.2. Elaboration par voie Chimique

a) Les réactions en phase vapeur

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat qui est lui-même généralement chauffé afin de fournir une énergie d'activation qui est importante au déclenchement de la réaction chimique (de décomposition ou de combinaison), permettant ainsi une mobilité suffisante des atomes pour former la structure désirée.. Les

molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat.

Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum de semiconducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant.

Le procédé de dépôt peut se résumer en 5 phases :

- ✓ Transport du (ou des) espèces réactives gazeuses vers le substrat.
- ✓ Adsorption des réactifs sur la surface.
- ✓ Réaction en phase adsorbée et croissance du film.
- ✓ Désorption des produits secondaires volatils.
- ✓ Transport et évacuation des produits gazeux.

Il existe différents types du procédé CVD comme le procédé MOCVD (MO: Metal Organic Precursor), où utiliser des composés organométalliques, CVD assisté par plasma (PECVD)..etc.

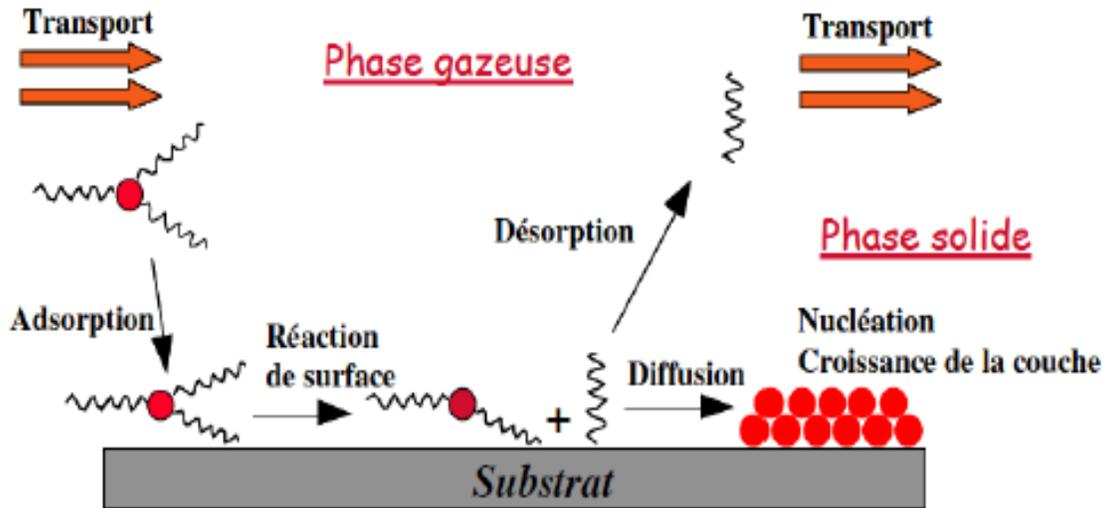


Figure. Principales étapes du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

b) Les réactions en phase liquide

Précipitation, co-précipitation, hydrolyse ; Réactions en fluide supercritique.

Par exemple, la synthèse de NPs de ZnO par précipitation. Une solution contenant comme précurseur l'acétate de zinc et du 2-propanol est ajoutée une solution de soude. La réaction produit de l'oxyde de zinc, sous forme de petites particules, et de l'acétate de sodium :



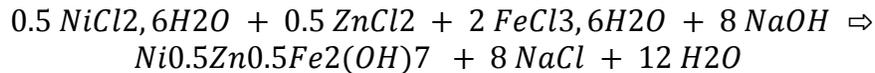
✓ **La co-précipitation chimique.**

Elle est utilisée dans la fabrication d'oxydes complexes tels que BaTiO₃. C'est une technique qui utilise dans un premier temps la dissolution dans un bain d'acide ou de solution aqueuse de certains oxydes (sous l'effet de la température ou non). Avec l'ajout de certains catalyseurs, et sous l'effet de la température on obtient par la suite des précipités recherchés. C'est une technique facile à mettre en oeuvre et la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché.

co-précipitation de sels métalliques par une base formation de précipités de formule générale $\text{M M}' (\text{OH})_x, z \text{H}_2\text{O}$ où les cations sont intimement "mélangés.

Exemple : Préparation du ferrite spinelle mixte: $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Co-précipitation de chlorures par une base :



Traitement thermique

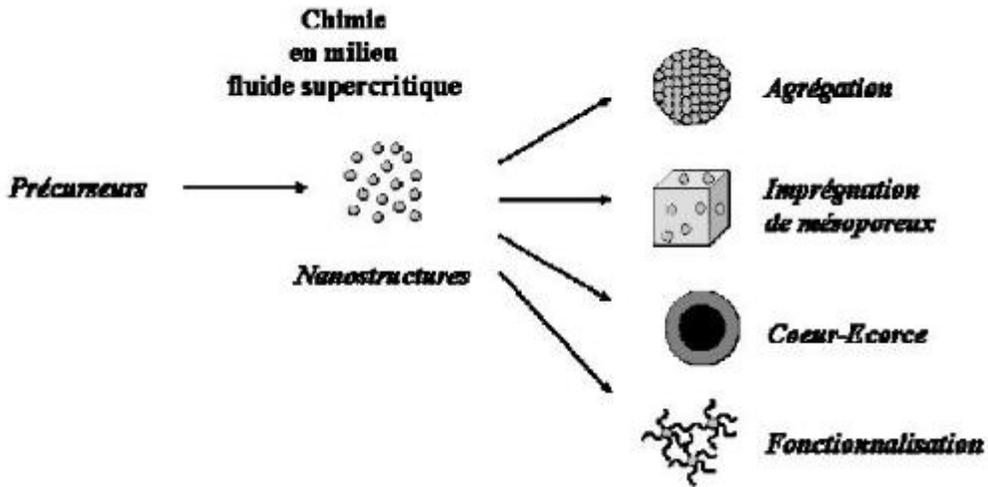


✓ **L'hydrolyse :** est basée sur l'hydrolyse de certains matériaux tels que les sels métalliques en réaction d'olation et d'oxolation sous l'effet d'une température de vieillissement prise comme catalyseur de réaction. L'hydrolyse permettant de produire des particules fines,

sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

✓ **Réactions en fluide supercritique**

L'un des intérêts majeurs de réaliser une transformation chimique en milieu fluide supercritique est de pouvoir ajuster continûment les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel sur une grande échelle par ajustement des paramètres pression et température sur de petites échelles. La maîtrise des propriétés physico-chimiques du milieu permet alors de contrôler la réaction chimique et ainsi l'élaboration du matériau (contrôle de la taille et de la morphologie des nanostructures). Le procédé permet la synthèse de matériaux inorganiques finement divisés : métal, oxyde et nitrure. La figure ci-dessous montre un Schéma de principe des potentialités des milieux fluides supercritiques pour l'élaboration de matériaux finement divisés



Le principe consiste à solubiliser un précurseur dans un milieu supercritique puis à réaliser une réaction chimique qui engendre des processus de germination / croissance au sein du milieu réactionnel.

L'utilisation des fluides supercritiques permet un contrôle de ces réactions chimiques en ajustant les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel. De plus, il est possible de jouer

sur la sursaturation et les phénomènes de germination / croissance. Ainsi, la maîtrise de la cinétique de la réaction chimique mise en œuvre ainsi que des propriétés thermodynamiques du fluide (sursaturation) conduisent à un contrôle des caractéristiques des nanomatériaux élaborés

- **Méthodes hydrothermale; solvothermale**

Définition originale : chauffer réactifs en présence d'eau (hydrothermale) dans un récipient clos appelé autoclave.

P augmente et l'eau reste liquide au-dessus de son point d'ébullition normal.

$T > 100^{\circ}\text{C}$, $P > 1 \text{ bar}$

Réaction par transport chimique

Intérêt : réactifs non solubles dans eau à *P* atm peuvent le devenir dans une eau surchauffée

Autres solvants que l'eau : Méthode "solvothermale"

Pression modérément augmentée et température plus basse que dans d'autres méthodes

Avantages de la méthode hydrothermale (solvothermale)

- ✓ réactions rapides, temps de synthèse abaissés.
- ✓ Augmentation de la vitesse de réaction grâce à une mobilité accrue importante sursaturation qui abaisse la solubilité des produits.
- ✓ Pureté.
- ✓ permet choix de la morphologie et taille des particules.
- ✓ faible dispersion de taille des particules.
- ✓ cristallinité – possibilité d'obtenir des monocristaux.
- ✓ facilement transposable vers de grandes échelles (industrie).

Inconvénients de la méthode hydrothermale (solvothermale)

- ✓ nécessité d'autoclaves assez coûteux, recouverts de téflon.
- ✓ difficulté des études in situ.

c) Procédé Sol gel

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce. Le principe du procédé sol-gel, abréviation de « solution-gélification », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. C'est la méthode la plus utilisée pour générer des oxydes métalliques nanostructures tels que l'oxyde de zinc et le dioxyde de titane.

La voie sol gel consiste à réaliser une solution stable (*sol*) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (*gel*) au sein de laquelle réside le solvant initial, Leur élimination se fait par évaporation. On peut distinguer deux types principaux de précurseurs chimiques : des sels métalliques (chlorures, nitrates, acétates) ou des alcoxydes métalliques de formules générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau.

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

✓ **L'hydrolyse** du précurseur organométallique fait apparaître un groupement alcool ROH.

La réaction se répète sur chaque groupement OR lié à l'atome métallique et peut s'écrire comme suit $M(OR)_n + xH_2O \rightarrow M(OH)_x(OR)_{n-x} + xR-OH$ (Pour les sels (M^{+Z}))

✓ **La réaction de condensation** peut avoir lieu entre les différents groupements. Deux mécanismes entrent alors en concurrence : l'alcoxolation et l'oxolation (formation de ponts M-O-M par les deux mécanismes).

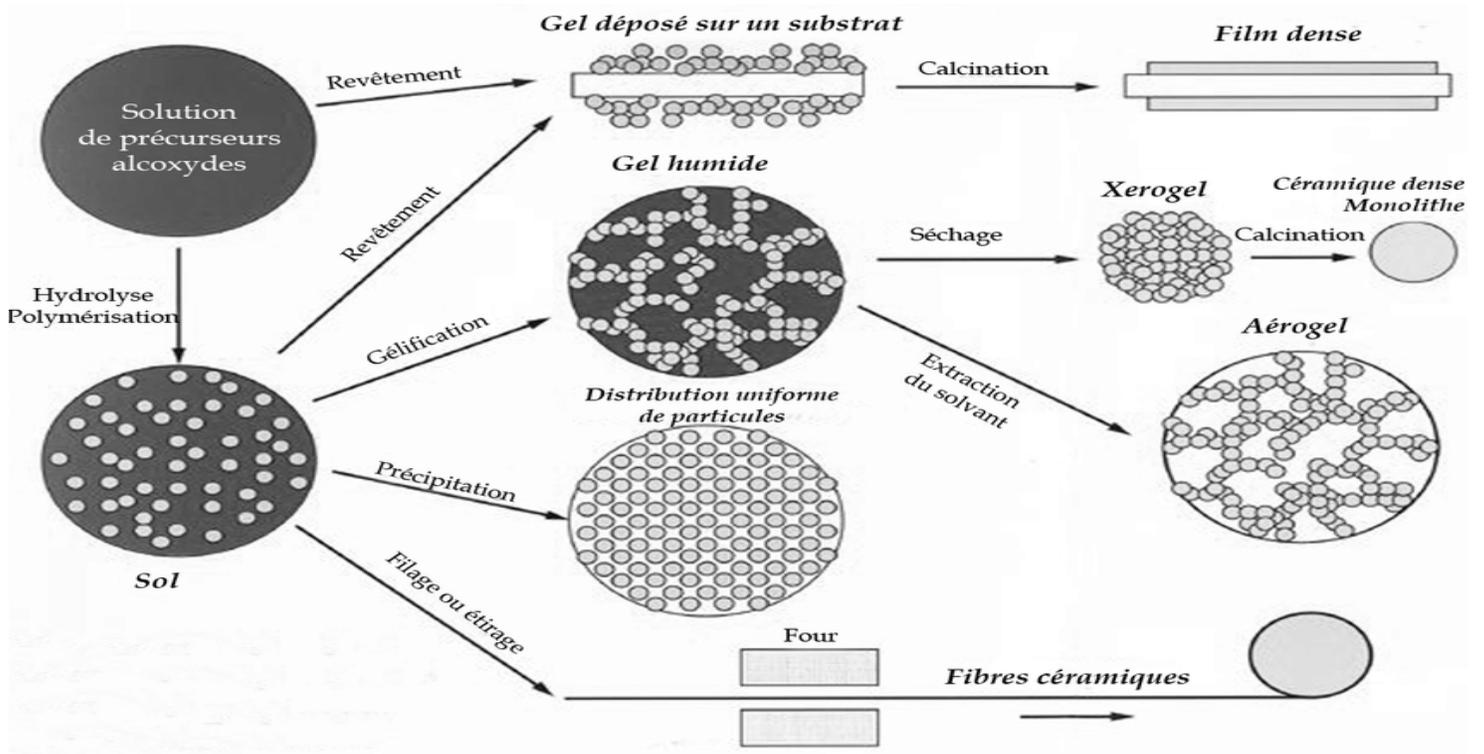
L'alcoxolation : Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé avec élimination d'alcool :



L'oxolation : Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés avec élimination d'eau :



Paramètres d'élaboration sont pH ; température ; concentrations



Avantages et Inconvénients du procédé sol-gel

Avantages :

- ✓ pureté des précurseurs.
- ✓ bonne homogénéité de la distribution des précurseurs.
- ✓ basses températures de préparation.
- ✓ accès à de nouvelles compositions, dopage aisé.
- ✓ possibilité d'obtenir un matériau "sur mesure" par le contrôle de la chimie du procédé.
- ✓ mises en forme particulières (fibres, films, monolithes et poudres) aisées.

Inconvénients :

- ✓ coût élevé des alcoxydes.
- ✓ séchage délicat.
- ✓ changement volumique important durant l'élaboration du matériau.
- ✓ grande porosité résiduelle.
- ✓ carbone résiduel.
- ✓ procédés longs et complexes.

Les principales techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel

Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné. Le choix de la technique dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille ainsi que les propriétés géométriques qu'on veut donner à la couche telle que l'épaisseur.

Les deux méthodes les plus souvent utilisées sont :

- ✓ **Le spin-coating ou centrifugation** : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
- ✓ **Le dip-coating ou trempé** : moins utilisé, il consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

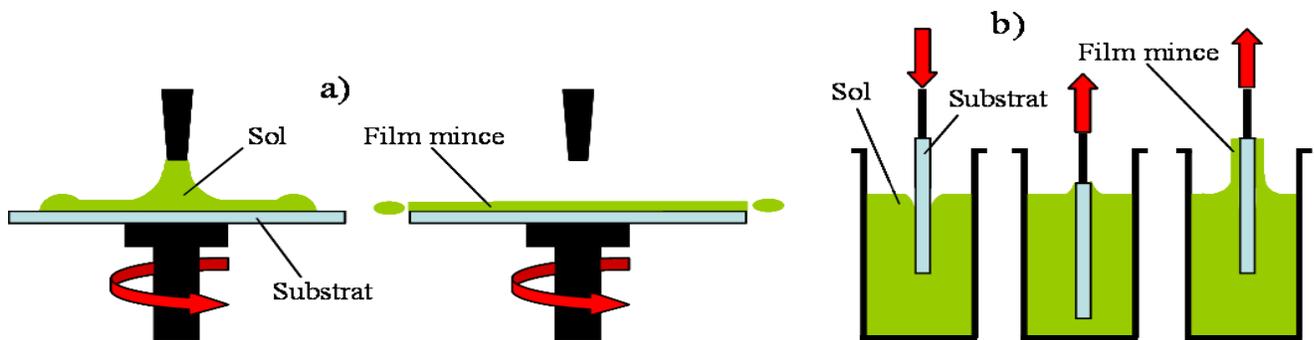


Schéma représentant le principe a) de la spin-coating et b) de la dip-coating pour la préparation de film mince.

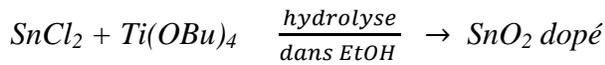
Exemple:

SnO_2 dopé Indium (ITO - Indium Tin Oxide)

Propriétés

SnO_2 : semi conducteur de type n déficient en oxygène

On le dope avec Ti^{4+} ou In^{3+} : ITO pour former des électrodes transparentes



spin coating : films minces (électrodes conductrices transparentes)

IV.3. Méthodes mécaniques

IV.3.1. Mécanosynthèse

Procédé de synthèse de nanomatériaux par broyage à sec ou en présence d'un agent de contrôle du procédé, d'un mélange de poudres d'éléments purs ou pré - alliés dans un broyeur à haute énergie.

Obtenir, à partir d'un mélange de composés solides en poudres, en proportions stoechiométriques, un nouveau produit par un traitement thermique approprié.

La mécanosynthèse consiste à :

- ✓ broyer des poudres micrométriques (1 à 50 μm).
- ✓ les poudres sont introduites dans un container scellé, accompagnées de billes en acier ou en tungstène.
- ✓ L'ensemble est agité fortement, ce qui va permettre une déformation plastique accompagnée d'une usure mécanique de haute énergie.
- ✓ La matière est alors raffinée en continu jusqu'à l'obtention d'une taille nanométrique.
- ✓ La température nécessaire en mécanosynthèse est basse, ce qui permet un grossissement lent des particules formées.

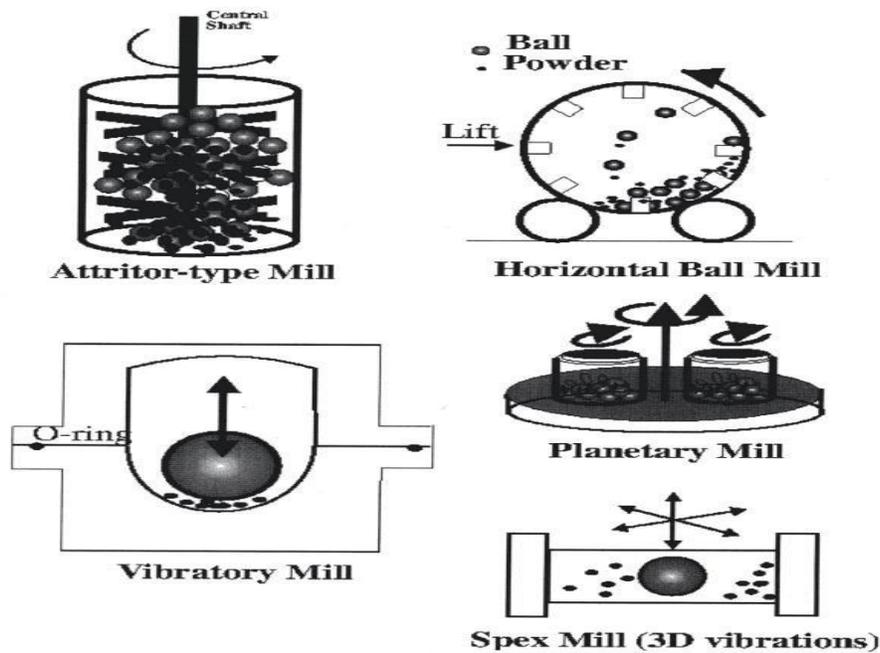


Figure : Les différents types de broyeurs mécaniques

Paramètres influençant la nature du produit obtenu par mécanosynthèse

- ✓ durée de broyage
- ✓ matériaux constituant les containers ainsi que les billes
- la dureté, cela va implicitement affecter la puissance de chocs par un facteur d'efficacité. Il faut toutefois noter qu'un matériau très dur - du type CW - est efficace en terme de critère d'efficacité de transfert de chocs, mais s'abrase très rapidement. Ce phénomène peut entraîner une contamination très importante.
- rapport (nombre de billes/masse de poudre) - fréquence de choc
- masse de billes - puissance de choc
- ✓ nature de la poudre
- la dureté relative de la poudre par rapport à celle des billes et des parois du container va affecter la taille finale des cristallites
- ✓ nature des gaz

IV.3.2. Consolidation et densification

Les techniques de consolidation permettent d'obtenir des pièces massives à partir de matériaux pulvérulents (poudres métalliques, céramiques, semi-conducteurs et organiques).

Actuellement, les procédés développés en laboratoire et se situant dans une phase de transfert à l'échelle industrielle sont les procédés de frittage mettant en oeuvre les micro-ondes ou le frittage flash sous courant pulsé (milliseconde) de fortes intensités (10.000 à 60.000 A). Les pièces massives les plus importantes peuvent présenter des diamètres de 80 cm pour une épaisseur de quelques centimètres.

Frittage

Processus physico-chimique par lequel une poudre de fines particules est consolidé en dessous de sa température de fusion (entre 0,6 et 0,8 T_f) en un matériau massif, résistant, plus ou moins compact.

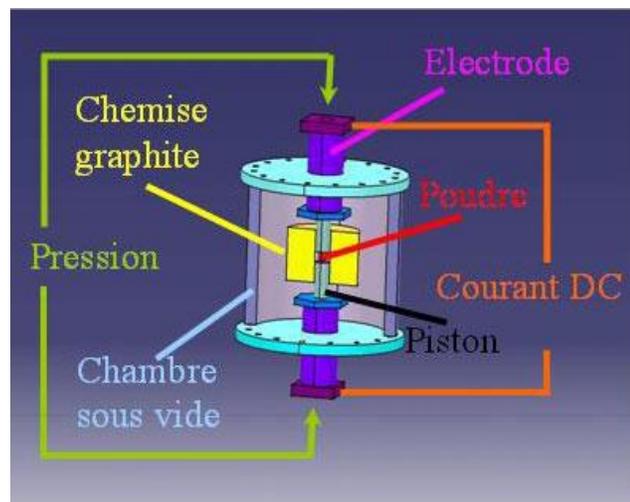


Figure : Schéma d'un dispositif de frittage flash.

IV.3.3.Forte déformation

La forte déformation d'un matériau cristallin (métal, céramique) provoque un raffinement de sa structure jusqu'à obtenir une taille de grains de quelques dizaines de nm. Différentes techniques peuvent être utilisées (par torsion, extrusion...). Ce raffinement permet généralement d'améliorer les propriétés de ténacité et de ductilité du matériau.

Inconvénients de la méthode mécanique

- ✓ **Hautes températures.**
- grandes dépenses d'énergie.

- composé désiré peut être instable à haute T.
- ✓ **Lenteur des réactions.**
- car réaction à l'état solide.
- broyage minutieux pour avoir très fines particules réactives.
- ✓ **possible hétérogénéité de composition du produit.**

V. Caractérisation de nanomatériaux.

La caractérisation des nanomatériaux devient de plus en plus importante dans de nombreux secteurs comme l'électronique, le domaine pharmaceutiqueetc.

La description des nanomatériaux doit comprendre la taille moyenne des particules, la distribution de taille, la morphologie, la nature chimique et coordination à la surface....etc

Principe général d'une méthode de caractérisation

Toute méthode de caractérisation est basée sur un même principe qui consiste d'une part, à envoyer une sonde sur un échantillon afin de créer une interaction sonde-échantillon et d'autre part, une analyse de la réponse que l'on obtient. Donc la sonde joue le rôle d'une excitation qui peut être un faisceau de particules énergétiques, un rayonnement électromagnétique, un champ électrique ou magnétique, un palpeur mécanique, etc. La réponse de l'échantillon à cette excitation peut être externe avec émission d'un rayonnement ou d'une particule ou circulation d'un courant, mais elle peut aussi avoir lieu de manière interne (défauts, les pièges dans les semiconducteurs).

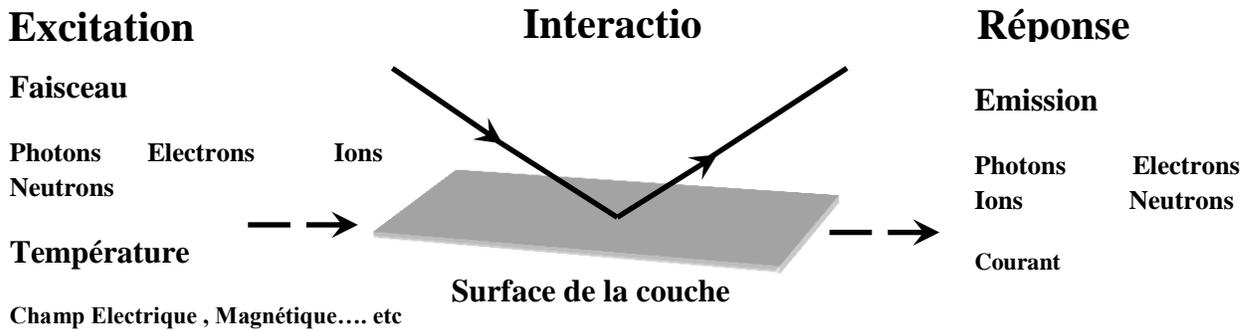


Figure. Principe général des méthodes de caractérisation de surface

V.1. Mesure de la taille, de la distribution de taille et de la morphologie :

La mesure des tailles et de la répartition des tailles dans le cas des nanomatériaux pose fréquemment des difficultés et il n'est pas garanti que des mesures effectuées selon différentes méthodes produisent des résultats comparables. Il convient d'utiliser à défaut les meilleures méthodes disponibles. Les méthodes les plus utilisées sont les méthodes de microscopie électronique et la diffraction de rayon X.

V.1.1. la diffraction de rayon X

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Cette méthode, applicable principalement aux matériaux cristallisés (en poudres, monocristallins ou polycristallins), a pour but de préciser la structure des matériaux élaborés et d'identifier les phases cristallisées présentes en comparaison avec des bases de données JCPDS, de mesurer les paramètres de maille, la taille des cristallites, et la statistique d'orientation des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état de contrainte du réseau. Un matériau polycristallin est composé d'une multitude de grains (domaines cristallisés considérés comme des monocristaux), eux-mêmes constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leur distance interréticulaire d_{hkl} . Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X par le biais de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Avec :

d_{hkl} : Distance interréticulaire, c-à-d distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié. également appelé demi-angle de déviation en géométrie dite θ - 2θ ou diffraction symétrique).

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X. du même ordre de grandeur que les distances sondées.

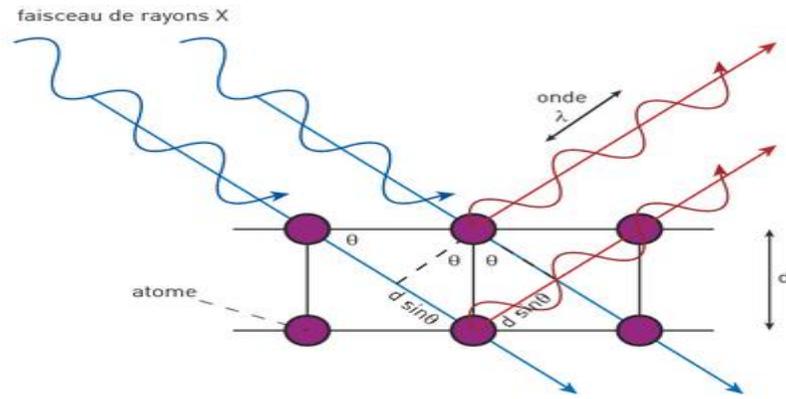


Figure. Principe de la diffraction des rayons X

L'identification structurale:

L'application la plus fréquente de la méthode des poudres est l'identification de l'espèce cristalline étudiée. La recherche des pics de diffraction est effectuée automatiquement à partir des données mises en mémoire dans le calculateur connecté au diffractomètre, par un logiciel.

Par comparaison avec une base de données (fiches JCPDS-ICDD dans lesquels sont répertoriés tous les composés connus avec leur caractéristiques), en utilisant les raies (pics) de diffraction les plus intenses, le logiciel (Ex : High Scor Plus) identifie le composé concerné. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut guider le logiciel en lui indiquant les éléments ou les renseignements structuraux déjà connus.

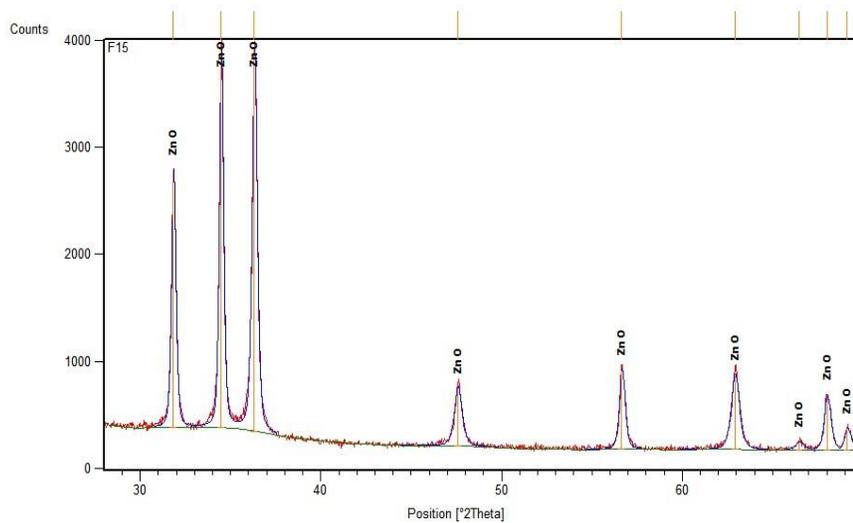


Figure : Exemple d'un traitement de spectre DRX de ZnO par logiciel highscor plus.

Paramètres de maille

Les paramètres de maille désignent la dimension d'une maille élémentaire. Les paramètres de maille ont été calculés à partir des pics prédominants de DRX en utilisant l'expression de la distance interréticulaire et la relation de Bragg.

Exemple : pour la structure hexagonale wurtzite de ZnO:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right]$$

$$\text{Pour } (hkl) = (100) : a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{100}}$$

$$\text{Pour } (hkl) = (002) : c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}}$$

Détermination de la taille de cristallites et la déformation :

Dans un spectre de diffraction des rayons X, l'élargissement propre des raies de diffraction d'un matériau provient principalement d'un effet de taille et d'un effet de micro-distorsions. Dans le cas des micro-distorsions, c'est une variation des distances inter-réticulaires qui est la cause de l'élargissement. La figure ci-dessous représente l'effet de la déformation, uniforme et non uniforme, sur la position du pic, l'élargissement du pic et l'intensité. En général, la détermination de la contribution à l'élargissement due à l'instrument s'effectue en faisant une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon de référence.

L'élargissement due à l'instrument a été corrigé, en utilisant la relation :

$$\beta_{hkl} = [(\beta_{hkl}^2)_{\text{mesuré}} - (\beta_{hkl}^2)_{\text{inst}}]^{1/2}$$

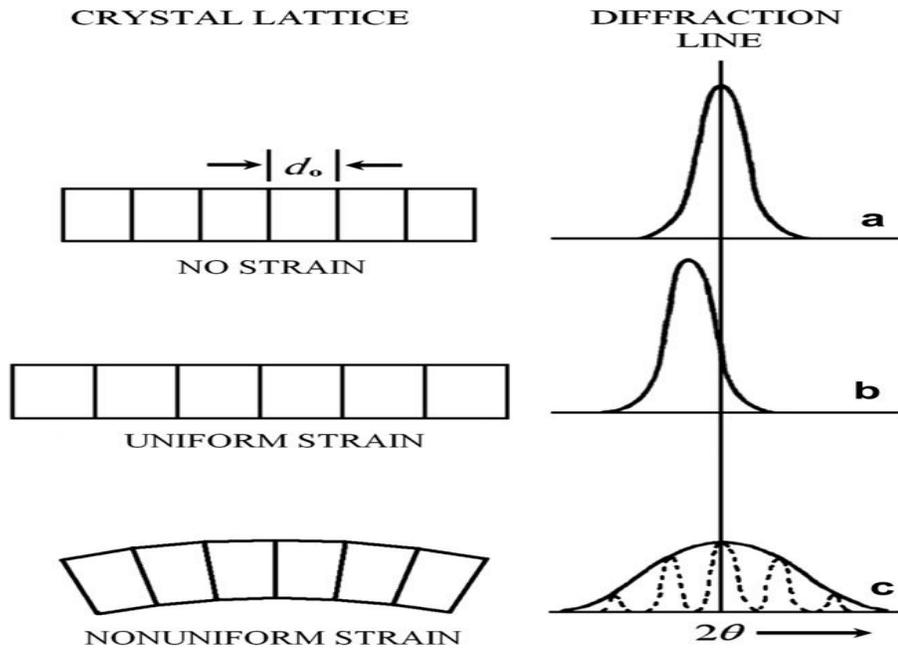


Figure : l'effet de la déformation, uniforme et non uniforme, sur la position, l'élargissement et l'intensité du pic.

Méthode de Scherrer

Dans cette méthode, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense en utilisant la relation de Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

où D est la taille de cristallite, K est une constante de valeur 0.9, θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde du rayonnement incidente et β est largeur à mi-hauteur (en anglais full width at half maximum FWHM) du pic de position θ .

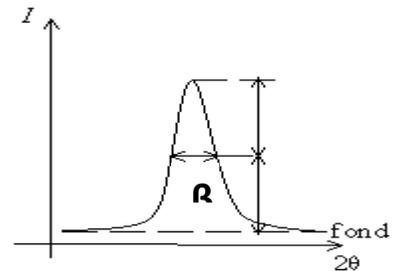


Figure. Largeur à mi-hauteur β d'un pic de diffraction des rayons X.

La déformation due à l'imperfection cristalline a été calculée à l'aide de la formule :

$$\varepsilon = \frac{(\beta_{hkl})_s}{4 \tan \theta_{hkl}}$$

Par conséquent, l'élargissement total est obtenu à partir de :

$$\beta_{hkl} = (\beta_{hkl})_D + (\beta_{hkl})_s$$

Où $(\beta_{hkl})_D$ and $(\beta_{hkl})_s$ sont dus à la contribution de la taille et de la déformation des cristallites respectivement.

Méthode de Williamson-Hall

Cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et la déformation des cristallites.

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta_{hkl}} + 4\varepsilon \tan \theta_{hkl}$$

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta_{hkl}$$

Pour extraire simultanément la valeur de la taille des grains et des micro-distorsions, Il faut donc tracer l'évolution de $\beta \cos \theta$ en fonction de $4 \sin \theta$ (ou $\sin \theta$) pour tous les pics de diffraction du spectre. L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites, $1/D$ (Å), et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de micro-distorsions ε (%).

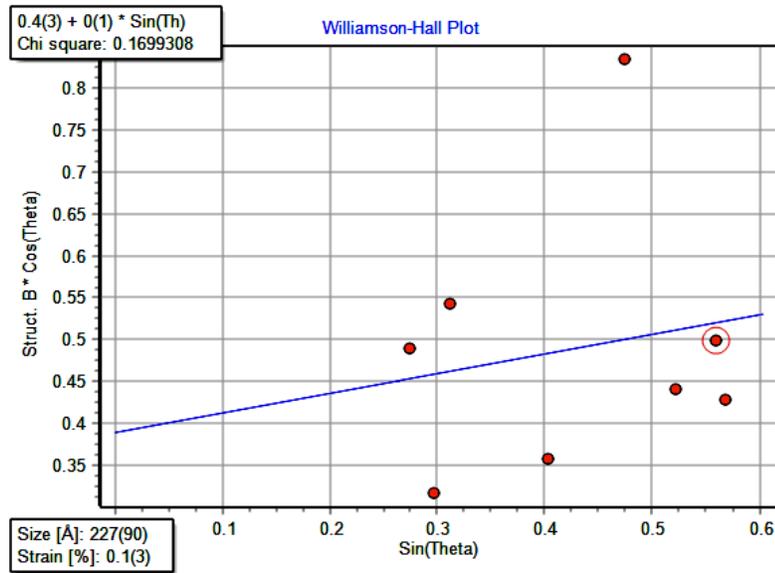


Figure: Courbe de Williamson-Hall de couche mince de ZnO.

V.1.2. Les méthodes microscopiques

La microscopie électronique consiste à utiliser un faisceau d'électron pour visualiser les structures non visibles à l'œil nu ou en microscopie optique. Deux méthodes de microscopie électronique sont principalement utilisées :

- ✓ Microscopie électronique à balayage (MEB)
- ✓ Microscopie électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique à balayage est un outil d'observation et d'analyse de la morphologie d'un matériau. Il apporte des informations sur la structure et la texture d'une poudre mais aussi sur la taille et la forme des grains et leurs agglomérations selon le grossissement choisi. Il permet d'observer la surface d'un échantillon à un grandissement de 10 000 à 30 000 qui constitue une résolution de l'ordre de 10 nm. La microscopie électronique en transmission permet aujourd'hui d'atteindre des résolutions de l'ordre de l'Angström. Cette technique permet de caractériser les échantillons d'un point de vue morphologique (mode image), à une échelle locale de quelques nanomètres, ainsi que d'un point de vue structural (mode diffraction). La microscopie électronique permet de voir la taille, la forme des particules, leur nombre ainsi que leur état (libres, agglomérées, agrégées).

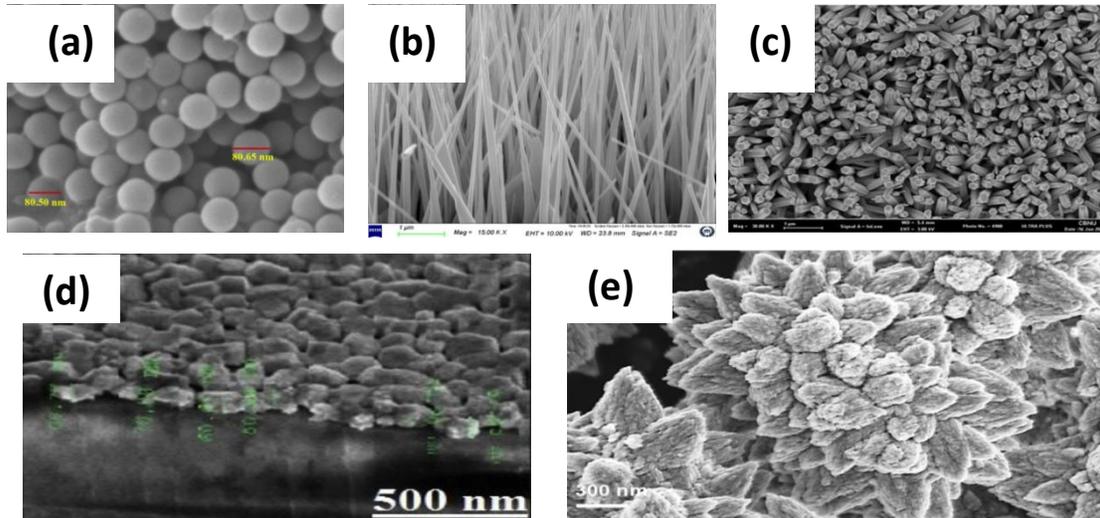


Figure: Différents nanostructures de zinc oxide par MEB, (a) nanoparticules (0D), (b) et (c) nanowires et nanorods (1D), (d) nanofilm (2D), (e) nanoflowers (3D).

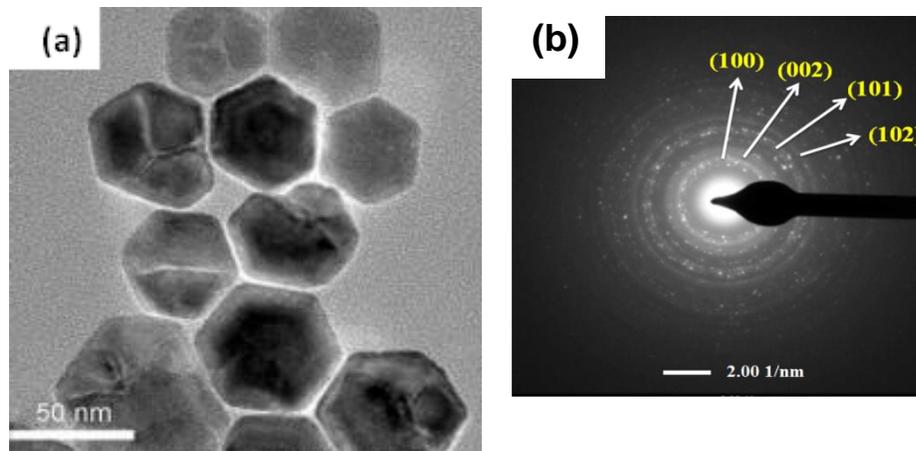


Figure: images TEM de nanoparticules de ZnO avec des nanoparticules de forme hexagonal (a), diffraction électronique en aire sélectionnée (SAED) of ZnO nanostructures(b).

Microscopie à force atomique (MFA)

✓ Principe

Le microscope à force atomique (AFM), s'inscrit dans le cadre de la microscopie à champ proche. Le principe des microscopies à champ proche repose sur l'interaction, contrôlée par une

céramique piézo-électrique, entre une sonde de très petite dimension et la surface d'un échantillon. Dans le cas de l'AFM, c'est une pointe placée à l'extrémité d'un microlevier (« cantilever » en anglais) qui balaye la surface et les forces (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...) s'exerçant entre la pointe et la surface provoquent les déflexions du levier. Ces déflexions sont détectées par un système optique. L'échantillon est monté sur un tube piézo-électrique qui permet des déplacements dans les trois dimensions de l'espace.

✓ **Les modes d'imagerie de l'AFM.**

Le microscope à force atomique est utilisé selon plusieurs modes de fonctionnement. Les techniques classiques (mode contact, non contact, tapping) permettent d'obtenir une topographie de la surface, tandis que d'autres modes permettent d'obtenir diverses informations sur les propriétés physicochimiques de l'échantillon (mode MFM, EFM, LFM...). le mode le plus utilisé est le mode vibrant ou "tapping", dans ce mode un élément piézoélectrique placé à la base du levier induit une vibration du levier à une fréquence proche de la fréquence de résonance de celui-ci.

✓ **Méthode de caractérisation.**

L'étude de l'image obtenue distingue deux étapes d'analyse :

- L'analyse qualitative, ou l'on va comparer l'image de topographie (en 2D et en 3D), éventuellement l'image de déflexion (mode contact) ou de phase (mode tapping).*
- L'analyse quantitative, ou l'on va calculer à l'aide d'un logiciel de traitement d'image (WSxM) certaines caractéristiques de l'échantillon.*

✓ **Détermination de la rugosité**

La rugosité est un paramètre statistique défini sur une ligne ou une aire. On s'intéressera plus particulièrement à l'écart quadratique de rugosité (R_q , S_q) qui est la moyenne de l'écart moyen.

Un histogramme permettra aussi de répertorier le nombre d'évènements (c'est à dire le nombre de points scannés) situés à une altitude relative. Ces paramètres permettent de rendre compte de l'homogénéité de la surface de l'échantillon.

✓ **Taille de grain :**

Par le biais d'une auto-corrélation de l'image on peut calculer la taille moyenne des grains (grain size) qui compose la surface de l'échantillon. La tache centrale de l'image convoluée correspond à une gaussienne dont la largeur à mi hauteur nous donne la taille moyenne d'un grain.

✓ **Profil moyen**

On peut également mettre apprécier l'homogénéité d'un échantillon en traçant sur un graphique la topographie de celui-ci sur une ligne donnée.

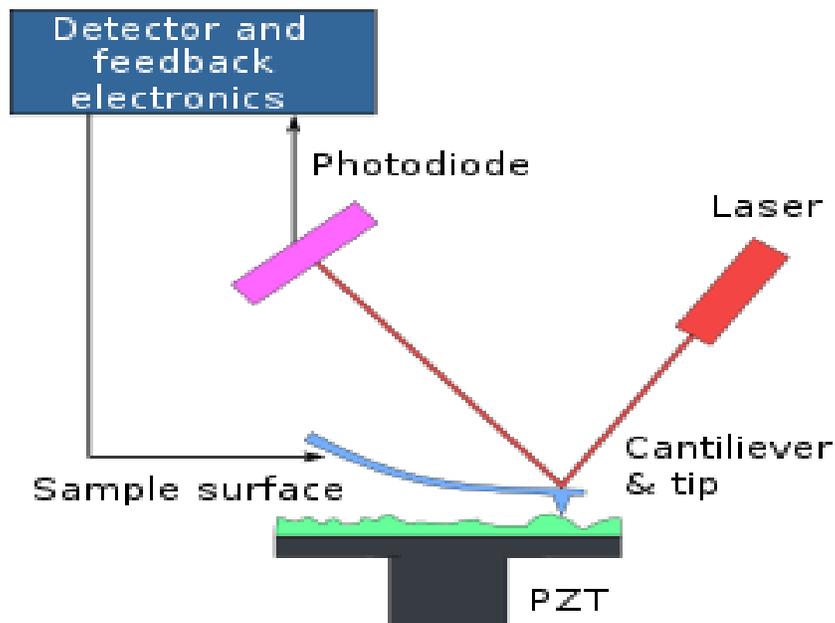


Figure. Principe de base de la microscopie à force atomique

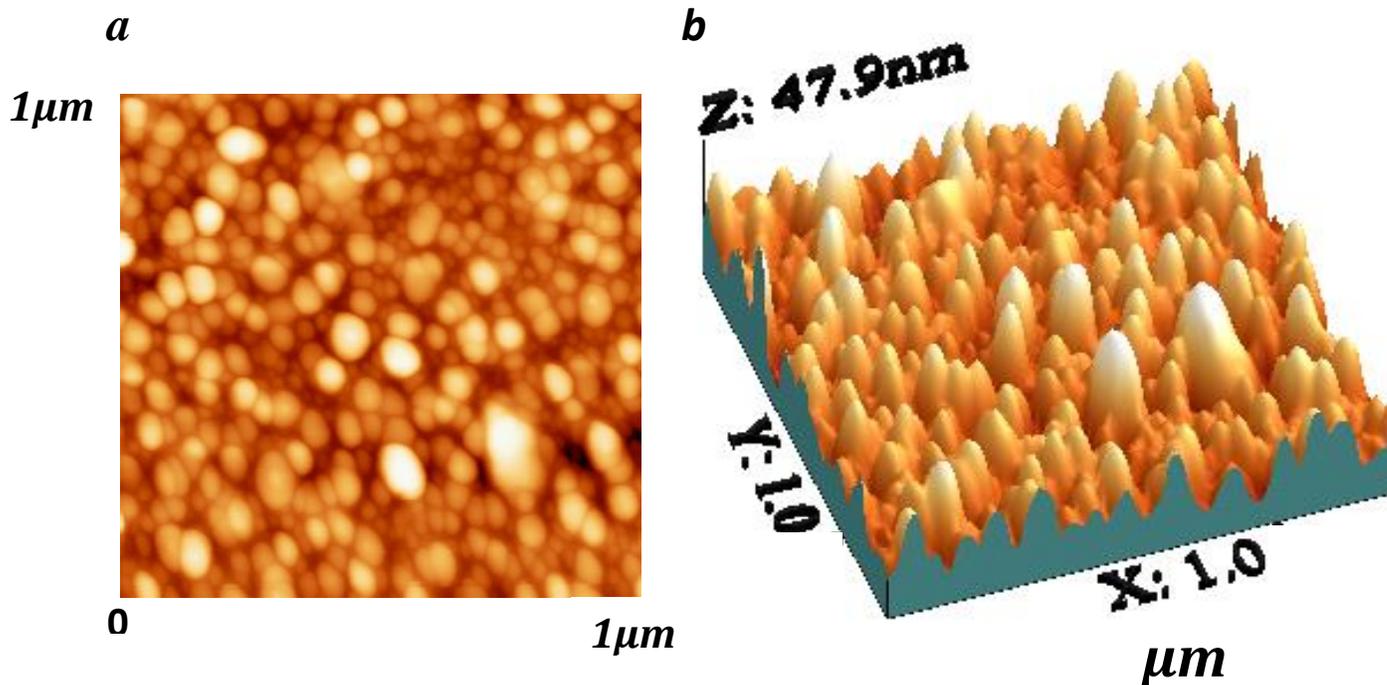


Figure. Images AFM en mode tapping (2D (a) et 3D (b)) de surface ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$), répartition du nombre de points scannés en fonction de leur altitude (histogramme) (c)

V.1.3. Microscopie à effet tunnel

C'est un microscope en champ proche qui utilise un phénomène quantique, l'effet tunnel, pour déterminer la morphologie et la densité d'états électroniques de surfaces conductrices ou semi-conductrices avec une résolution spatiale pouvant être égale ou inférieure à la taille des atomes.

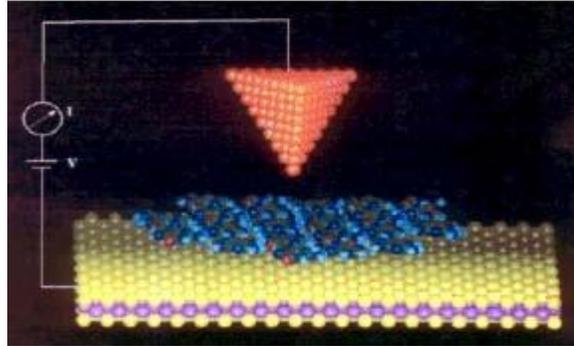
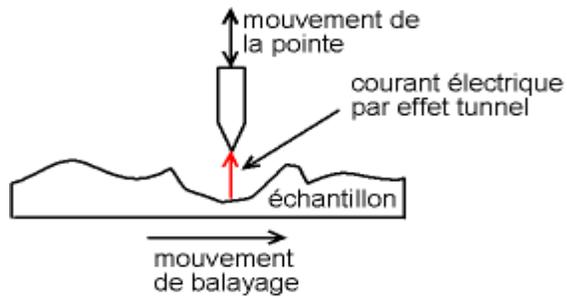


Figure. Schéma de principe du microscope à effet tunnel

Si on approche une pointe métallique à une distance d suffisamment faible d'un échantillon conducteur et si on applique une différence $d. d. p.$ entre la pointe et l'échantillon, les électrons peuvent passer par effet tunnel de l'échantillon à la pointe et engendrer une intensité tunnel mesurable.

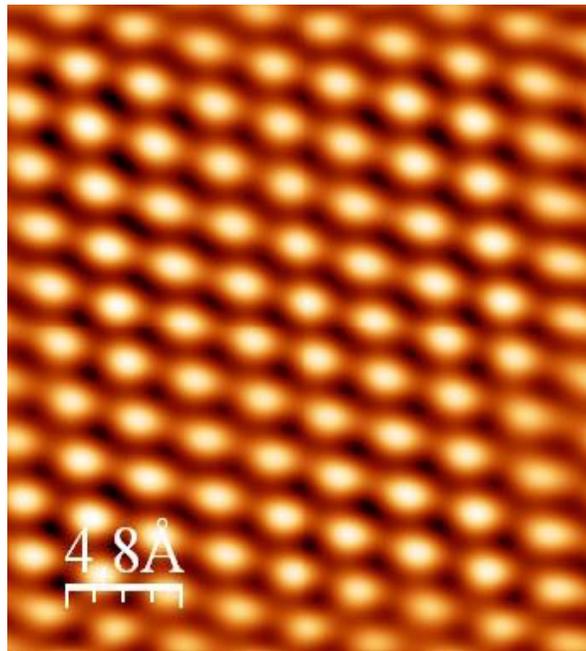


Figure. Image topographique par microscope à effet tunnel jusqu'à la résolution atomique

V.1.4. Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique des nanoparticules est un paramètre important à mesurer. En effet, tout comme la taille, la surface spécifique des particules est en partie responsable de leurs propriétés.

La réglementation exige de connaître la surface spécifique des particules dans les produits cosmétiques. Un matériau devrait être considéré comme rentrant dans cette définition, dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. (Cependant, tout matériau qui, sur la base de sa répartition numérique par taille, constitue un nanomatériau est à considérer comme correspondant à la définition même s'il présente une surface spécifique en volume inférieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.)

La méthode par absorption de l'azote (dite « méthode BET ») permet de mesurer la surface spécifique en volume pour les matériaux solides secs ou les poudres. La surface spécifique peut alors être utilisée aux fins de l'identification d'un nanomatériau potentiel.

Le principe physique utilisé est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Il a été mis en évidence par les travaux de Brunauer, Emmett et Teller en 1938, d'où le nom de la méthode BET. La formation d'une mono-couche sur la surface de la particule est utilisée pour déterminer la surface spécifique. Cette dernière est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous pression atmosphérique normale.

Préparation de l'échantillon : *Seules les poudres peuvent être analysées.*

Le résultat obtenu sera donné m^2/g . Dans la réglementation, la surface spécifique des nanoparticules doit être exprimée en m^2/cm^3 ou en m^2/m^3 . Pour convertir le résultat obtenu avec la méthode BET il faut donc connaître la densité des particules.

La densité des poudres « ultra-fines » n'est pas forcément la même que celle des mêmes matériaux à l'échelle non nanométrique. La vraie densité des nanomatériaux est difficile à déterminer. Le résultat devra donc être donné en prenant en compte la marge d'incertitude.

La surface spécifique des nanoparticules de TiO_2 et de ZnO est variable et elle est fonction de leur procédé d'obtention mais aussi de l'état dans lequel elle se trouve. (Enrobage, agrégation, agglomérats

V.1.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons de vibration du composé étudié.

Principe:

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

V.1.6. Spectroscopie Raman

L'effet RAMAN a été découvert en 1928 par Sir Chandrasekhra Ventaka RAMAN (1888-1970) de nationalité indienne. Sir RAMAN a obtenu le prix Nobel de physique en 1930 pour ses travaux.

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse, largement employée pour étudier les modes de vibration du réseau cristallin. Technique non destructive basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique des matériaux à l'origine de la diffusion.

En principe un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser.

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée :

- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique),
- une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique) : elle représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents. Toutes les photons diffusées de fréquences inférieures à ν_0 sont appelées diffusion Raman Stokes. Et les photons diffusées de fréquences supérieures à ν_0 sont appelées diffusion Raman Anti- Stokes.

Tous les matériaux peuvent être analysés par spectroscopie Raman. Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples:

- ✓ la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon.
- ✓ la largeur des pics à mi-hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon.
- ✓ l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration de l'espèce.
- ✓ le déplacement des pics est en fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

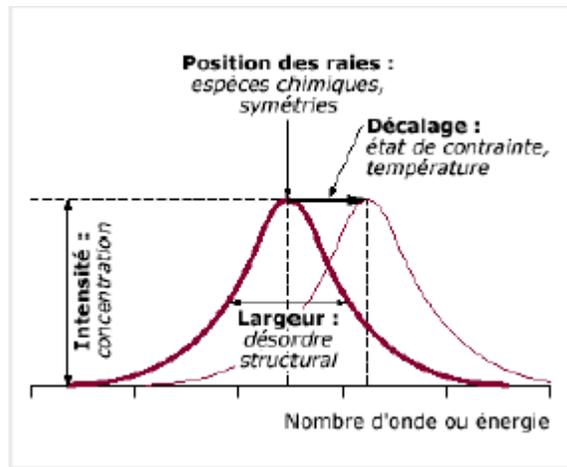


Figure. Informations qualitatives et quantitatives fournies par une raie Raman

V.1.7. Spectrophotométrie UV-Visible

La technique de spectrophotométrie UV-Visible est basé sur les propriétés de la matière et plus particulièrement certains matériaux, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible, où l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie Cette technique nous renseigne sur quelques propriétés optique des matériaux tel que l'estimation du seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, le gap optique et l'indice de réfraction.

V.1.8. Luminescence

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), des rayons X (roentgenoluminescence ou luminescence X), des électrons accélérés (cathodoluminescence), des particules α , β (radioluminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence).

La photoluminescence est une technique efficace pour étudier les propriétés de luminescence du matériau et les différents défauts structuraux par l'identification de divers niveaux de recombinaisons, ce qui est attribué à la recombinaison excitonique et différents états de défauts tels que les lacunes et les interstitiels.

V.1.9. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Cette spectroscopie consiste à analyser en énergie les électrons émis d'un système irradié par un rayonnement électromagnétique X. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des électrons de cœur et de valence fournissant des informations uniques sur la structure chimique et électronique des systèmes étudiés. L'énergie de liaison d'un électron de cœur est spécifique de l'atome concerné, permettant son identification et son dosage pour tous les éléments du tableau périodique à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La distribution en

énergie des électrons de valence renseigne sur la nature des liaisons chimiques et les structures électroniques.

V.1.10. Analyse thermique : Analyse thermogravimétrique (ATG)

***Principe :** L'analyse thermique englobe un ensemble de techniques destinées à mesurer l'évolution d'un matériau minéral ou organique en fonction du temps, de la température et de l'atmosphère. Ces différentes techniques rendent possible l'identification des propriétés physiques des matériaux au cours de leur cycle de vie.*

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais : thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

L'ATG permet d'observer les effets de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, etc. L'ATG permet de qualifier la stabilité thermique de composés. Elle permet également de déterminer les températures auxquelles ont lieu des réactions chimiques. Elle permet aussi de doser certains composés volatils dans un échantillon solide.

VI. Les applications des nanomatériaux

Aujourd'hui, les nanomatériaux sont présents en masse dans des domaines divers et variés. Les paragraphes suivants présentent les principaux secteurs d'activités dans lesquels on retrouve les nanomatériaux ainsi que quelques exemples d'utilisation actuelle.

VI.1. Automobile et aéronautique :

Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables

Les nanomatériaux font aussi l'objet de nombreuses recherches dans le secteur aéronautique et spatial afin, notamment, d'améliorer la performance et de diminuer le poids des matériaux, d'augmenter la durée de vie, de diminuer la consommation et d'améliorer la

performance des moteurs. Pour atteindre ces objectifs, des recherches sont menées notamment pour améliorer les procédés de dépôt de surface sur pièces mécaniques et réaliser des revêtements permettant une protection mécanique, contre la corrosion, contre les agressions chimiques et constituant une barrière thermique.

VI.2. Electronique et communications

Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapide ; technologies sans fil ; écrans plats.

VI.3. Chimie et matériaux

Pigments ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; vitres anti-salissures et autonettoyante ; textiles et revêtements antibactériens et ultra résistants ; membranes pour la séparation des matériaux (traitement de l'eau) ; couches ou multicouches fonctionnelles : isolation thermique.

VI.4. Pharmacie biomédical, biotechnologie et santé

Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles pour implants ; vaccins oraux ; régénération des os et des tissus ; kits d'autodiagnostic

En ce qui concerne les soins de santé, les nanomatériaux permettront de réaliser des moyens de diagnostic miniaturisés implantés afin d'obtenir des diagnostics précoces, en chirurgie d'améliorer l'ingénierie tissulaire et des implants avec des revêtements améliorant la biocompatibilité et la bioactivité, l'analyse d'ADN, la construction d'appareils d'ultraprécision, des systèmes d'analyse et de positionnement, de meilleurs systèmes optiques, des biopuces à haute densité, la biodétection de pathogènes, la détection de protéines, etc.

VI.5. cosmétique

L'industrie cosmétique cherche à améliorer les propriétés des produits cosmétiques telles que la tenue, la transparence, la brillance et les propriétés optiques. A cet effet, des études portent notamment sur l'utilisation de nanoparticules en nano-dispersions et en microémulsions.

Plusieurs types d'applications sont développés par l'industrie cosmétique, notamment : filtration des rayonnements ultraviolets ; tenue des crèmes solaires à l'eau ; adaptation à l'environnement par effet photochromique ; nouveaux effets visuels ; anti-vieillessement de la peau ; crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice plus abrasives ; maquillage et notamment rouge à lèvres avec une meilleure tenue

VI.6. Environnement et écologie

Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; couches non toxiques fonctionnelles de capteurs pour la dépollution environnementale ; récupération et recyclage des ressources existantes ; analyseurs chimiques spécifiques

VI.7. Energie

cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; photosynthèse artificielle (énergie «verte») ; entreposage d'hydrogène combustible ; éclairage plus économique ; lasers à puits quantique ; matériaux isolants plus efficaces. Les nanoparticules sont utilisées en tant que supports de catalyse dans l'industrie automobile, membranes céramiques, piles à combustibles, photocatalyse, propulseurs et explosifs, revêtements anti-rayures, céramiques structurales et revêtement par vaporisation thermique.

VI.8. Céramiques et matériaux de construction

L'industrie des produits céramiques cherche à renforcer les céramiques en introduisant des nanopoudres comme les nanoparticules de nitrure de silicium qui permettent de renforcer l'alumine. L'industrie du bâtiment développe des capteurs miniaturisés qui seront intégrés dans l'habitat afin d'améliorer le confort et la sécurité. Des recherches sont en cours pour réaliser des revêtements plus résistants ou présentant des propriétés anti-salissures ou antidérapantes.

D'autre part, dans le domaine du génie civil et des grands ouvrages, l'amélioration de la sûreté passe par le renforcement des matériaux de construction.

VI.9. Défense

Détecteurs et correcteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes.

VI.10. secteur manufacturier

Ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations de microscopes et d'instruments de mesure et de nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique.

VII. Conclusion

Les nanomatériaux sont étudiés très largement, et ils sont devenus désormais une réalité industrielle avec des enjeux économiques très importants. Un nombre de phénomènes physiques liés à la prédominance des surfaces, à des effets de confinement quantique et au contrôle de topologies complexes à l'échelle nanométrique donne des clés pour un contrôle accru de propriétés à usages très variés.

Ce cours a fourni une introduction à la grande variété de nanomatériaux qui peuvent être synthétisés, les différents techniques de synthèse et a fourni des exemples de certaines applications (Environnement, Energie, Textile, Chimie et matériaux, Cosmétiques, Santé, Automobile, Aéronautique et spatial, Electronique et communications, Verre et articles en verre, Céramiques et matériaux de construction et Nanotubes de carbone...) qui tirent parti de leurs caractéristiques extraordinaires.