

Nanomatériaux

Propriétés et applications

par **Paul COSTA**
Ingénieur général de l'Armement
Haut conseiller à l'Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales (ONERA)

1. Propriétés.....	M 4 027 - 2
1.1 Propriétés mécaniques.....	— 2
1.2 Structure électronique et propriétés de transport	— 3
1.3 Propriétés ferromagnétiques.....	— 4
1.4 Propriétés optiques	— 6
1.5 Réactivité chimique	— 8
2. Familles particulières.....	— 10
2.1 Céramiques	— 10
2.2 Dispersions dans les polymères.....	— 10
2.3 Nanomatériaux biologiques et mimétiques.....	— 11
2.4 Fullerènes et nanotubes de carbone.....	— 12
3. Nanosystèmes.....	— 14
3.1 Nanofabrication de dispositifs électroniques.....	— 14
3.2 Électronique moléculaire	— 15
4. Quelques grandes familles d'applications	— 15
4.1 Électronique et optoélectronique	— 15
4.2 Enregistrement magnétique	— 17
Pour en savoir plus.....	Doc. M 4 028

Avec la mise au point de techniques permettant d'élaborer des matériaux dont les dimensions sont nanométriques, un champ considérable s'est ouvert pour des matériaux nouveaux et des propriétés ont été découvertes qui relèvent de la physique (optique, électronique, magnétisme), avec déjà un ensemble très important d'applications industrielles, de la catalyse ou de la mécanique, avec toutefois, pour les matériaux structuraux, une limitation liée à la difficulté à accéder à des quantités de matière ou à des coûts pertinents. Parallèlement se sont développées des technologies permettant de façonner, par modulation de la composition ou par usinage à l'échelle nanométrique, des systèmes de matériaux et, de là, d'inventer des dispositifs qui sont la clef du futur en microélectronique et en informatique mais qu'il n'est pas possible d'évoquer pleinement ici en raison même de leur étendue.

Dans cet article, on se propose de passer en revue les propriétés et les principales applications des matériaux pour lesquels une phase au moins, déterminante pour certaines propriétés, a des dimensions inférieures à 100 nanomètres.

Les structures et méthodes d'élaboration de ces matériaux sont développées dans l'article *Nanomatériaux. Structure et élaboration* [M 4 026] du même traité auquel le lecteur se reportera.

1. Propriétés

1.1 Propriétés mécaniques

1.1.1 Limite élastique

La limite élastique R_e des matériaux cristallins dépend fortement de la taille de grain. Il s'agit là d'un fait d'expérience de tous temps reconnu, qui est quantifié par une loi qui est sans doute celle qui est la plus généralement observée en métallurgie physique, la **loi de Hall-Petch** :

$$R_e = R_{e0} + k d^{-1/2}$$

avec R_{e0} limite élastique du monocristal,
 k coefficient,
 d diamètre du grain.

Cette croissance de la limite élastique lorsque la taille du grain décroît s'accompagne d'un déplacement vers les hautes températures de la transition fragile-ductile. Le phénomène a été décrit par A.H. Cottrell [31] comme étant la conséquence de l'interaction des dislocations avec les joints de grains qui constituent un obstacle à leur propagation ; des empilements de dislocations se forment jusqu'à ce que la dislocation en tête de l'empilement soit soumise à une contrainte seuil lui permettant de se transmettre au grain voisin. Un phénomène comparable intervient pour les métaux très fortement déformés : il se constitue alors une structure mosaïque de petite dimension dont les parois interviennent de façon analogue.

La question est de savoir si le comportement en $d^{-1/2}$, bien établi dans tout le domaine qui s'étend du millimètre au micromètre, se poursuit pour les cristaux de taille nanométrique.

En fait, pour les tailles les plus faibles la validité du modèle de Cottrell, fondée sur la notion d'empilement, devient floue ; en outre, un autre phénomène intervient qui agit en sens inverse, la **diffusion aux joints de grains**, appelé **fluage de Coble** [32] qui peut s'exprimer selon la relation :

$$\dot{\epsilon} = \frac{B \sigma V e D_j}{d^3 k_B T}$$

avec $\dot{\epsilon}$ vitesse de déformation,
 σ contrainte appliquée,
 V volume atomique,
 e épaisseur du joint de grains,
 D_j coefficient de diffusion aux joints,
 k_B constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$),
 T température,
 d diamètre du grain.

Il s'agit d'un fluage de **type newtonien** ($\dot{\epsilon}$ proportionnel à σ).

Un autre effet conduit également à un adoucissement relatif du matériau pour des tailles de grain nanométriques : le déplacement des dislocations n'est plus limité par le cisaillement de la forêt de dislocations (c'est-à-dire l'intersection par une dislocation mobile des autres dislocations existantes considérées comme fixes) car le **contournement d'Orowan** devient plus facile du fait de la réduction de la portée à grande distance (limitée par la taille des grains) du champ élastique des dislocations.

L'ensemble de ces considérations est en accord avec les observations expérimentales qui donnent, pour les monocristaux nanométriques, des valeurs plus faibles, voire dans certains cas négatives du coefficient k de la loi de Hall-Petch.

1.1.2 Rupture

La contrainte de rupture σ_r d'un matériau en régime élastique linéaire est donnée par la relation :

$$\sigma_r = K_{IC} / E c^{1/2}$$

avec E module d'Young,
 K_{IC} facteur d'intensité de contrainte critique du matériau (ténacité),
 c taille du défaut critique.

Lorsque d décroît, σ_r croît car c a tendance à varier comme la taille de grain.

Ces principes trouvent une application très remarquable dans le domaine des nanocomposites céramiques. À cet égard, les résultats obtenus sur les composites Si_3N_4 -SiC, où Si_3N_4 est la phase majoritaire, avec une taille de grain de l'ordre de $1 \mu\text{m}$, et où SiC se présente à la fois sous la forme de cristallites d'environ $0,3 \mu\text{m}$ aux joints de grains, et de nanoparticules cohérentes à l'intérieur des grains de Si_3N_4 , sont particulièrement éclairants [33] : la ténacité et la contrainte à rupture sont environ 1,5 fois plus élevées que pour les matériaux Si_3N_4 ayant une taille grain analogue (figure 1). Selon les cas les particules agissent soit comme déviateurs de fissure (particules intragranulaires) et ont pour effet d'accroître K_{IC} , soit comme réducteurs de la taille de grain, donc du défaut critique (nanoparticules intergranulaires).

1.1.3 Superplasticité

La réduction de la taille de grain est également de nature à induire un comportement superplastique, c'est-à-dire des déformations sans rupture de l'ordre de 100 %, voire 1 000 %. La superplasticité est en effet un comportement pour lequel le glissement aux joints de grains, accompagné, pour éviter la formation de pores aux points triples entre grains, de diffusion aux joints et à proximité des joints, l'emporte sur la déformation plastique intragranulaire. Elle est donc favorisée par une croissance du rapport surface sur volume des grains.

M.F. Ashby et R.A. Verrall [34] ont formalisé ce type de description par le modèle dit de **grain switching**, qui toutefois ne donne, pour l'état final qu'une déformation de 55 %.

Le modèle de V. Paidar et S. Takeuchi, plus récent [35], dit de **grain rolling**, n'introduit pas au contraire cette limitation (figure 2).

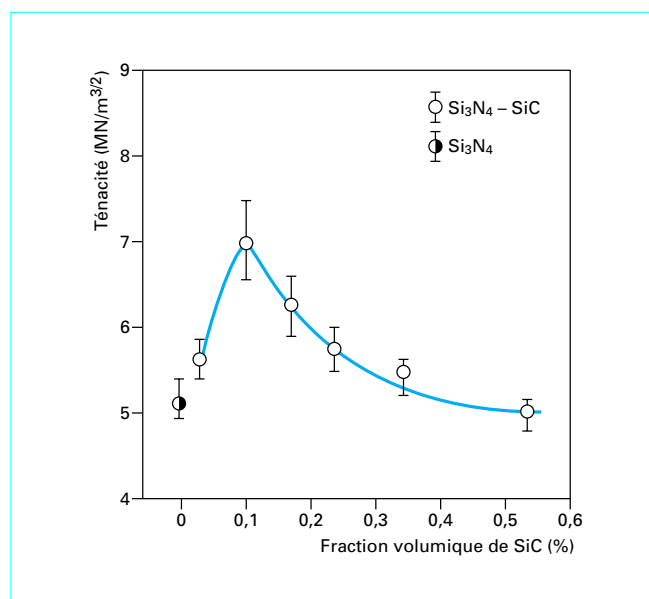


Figure 1 – Variation de la ténacité des composites Si_3N_4 -SiC en fonction du taux de SiC [33]

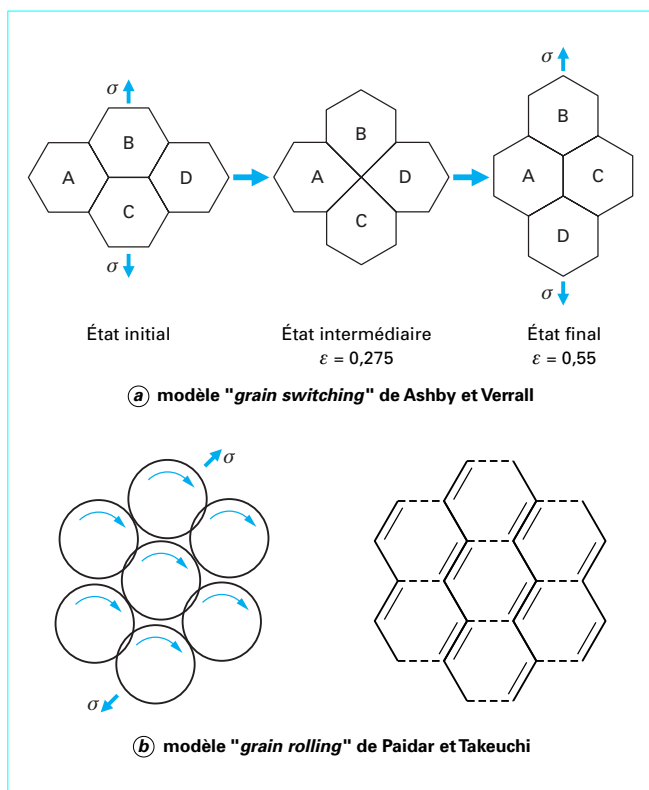


Figure 2 – Mécanismes de déformation à chaud sans modification de la morphologie des grains

Si l'on représente phénoménologiquement la vitesse de déformation par une relation de la forme :

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n d^{-p} \exp(-\Delta G_a / k_B T)$$

avec A coefficient,
 ΔG_a enthalpie libre d'activation de la déformation,
 n exposant de contrainte,
 p coefficient de sensibilité à la taille de grains.

Les différents modèles de déformation peuvent s'exprimer par ce type d'écriture, avec des valeurs de n et de p caractéristiques du modèle. Ainsi par exemple :

- la déformation de Coble correspond à $n = 1$, $p = 3$;
- on admet généralement que l'une des conditions pour qu'apparaisse le comportement superplastique est que n soit inférieur ou égal à 3 ;
- le modèle de Paidar et Takeuchi donne des valeurs de l'ordre de 2 pour n et p , en accord avec la plupart des expériences ;
- le modèle Ashby et Verrall par contre, avec une formulation mathématique plus compliquée, donne $n \approx 1$ à 2 et $p = 1$.

La superplasticité dans le cas des alliages métalliques se manifeste souvent pour des tailles de grain conventionnelles et des températures facilement accessibles (pour les alliages d'aluminium, avec $d \approx 10 \mu\text{m}$ et $T \approx 500^\circ\text{C}$, 1 000 % d'élongation à $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; pour le titane, la mise en œuvre industrielle se fait sur des alliages classiques à des températures de l'ordre de 1000°C), et l'usage de phases à l'échelle nanométrique ne serait nécessaire que pour des déformations à très grande vitesse ($\dot{\epsilon} \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$). Pour les céramiques, les coefficients de diffusion sont beaucoup plus faibles, et il serait nécessaire de descendre à

des tailles beaucoup plus réduites, sans doute nanométriques, pour voir apparaître le phénomène. Peu de données sont bien établies ; citons les mesures en compression sur TiO_2 nanocristallin qui donnent pour n 3,5 et p 1,5, mais la procédure expérimentale ne visait pas à vérifier que les très grandes déformations caractéristiques de la superplasticité étaient accessibles. Les deux seuls cas pour lesquels jusqu'ici le comportement superplastique a été avéré sont la zircone tétragonale stabilisée par des additions d'yttrine, avec des grains de l'ordre de 300 nm, et les nanocomposites $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ cités au paragraphe 1.2, mais pour lesquels les auteurs invoquent la présence d'une phase liquide intergranulaire.

1.2 Structure électronique et propriétés de transport

Plusieurs configurations particulières seront examinées successivement.

1.2.1 Nanoparticules métalliques dispersées dans une matrice isolante

Le comportement de tels matériaux, en général réalisés sous forme de couches minces, est très différent selon que le taux x de phase métallique est inférieur ou supérieur à une valeur x_0 correspondant à la limite de percolation (figure 3).

Pour $x > x_0$, il existe des chemins conducteurs au sein de la structure ; le comportement est métallique, avec une résistivité ρ relativement faible de l'ordre de $10^{-6} \Omega\text{m}$ et un coefficient de résistivité $d\rho/dT$ positif.

Par ailleurs on observe, à des températures de plus en plus élevées à mesure que l'on approche de x_0 , un minimum de résistivité en dessous duquel cette grandeur varie linéairement avec le logarithme de la température, phénomène qui reste mal compris.

Pour $x < x_0$, ces chemins disparaissent, et la conduction se fait par sauts ou par effet tunnel à travers la matrice isolante. La résistivité est alors plus élevée de plusieurs ordres de grandeur (figure 3), et suit une décroissance en température donnée par la loi :

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/2}$$

vérifiée sur tout le champ de température utile.

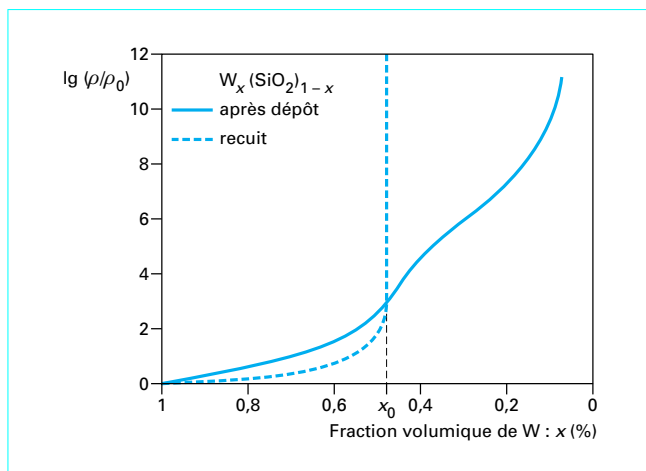


Figure 3 – Variation de la résistivité à la température ambiante de films de $\text{W}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ en fonction de x [36]

1.2.2 Super-réseaux semi-conducteurs

Il s'agit de structures constituées de couches alternées, d'épaisseur nanométrique. Comme ces couches ont des largeurs de bande interdite (*gap*) différentes, il se constitue sur celles qui ont la bande interdite la plus étroite des puits de potentiel quasi infinis dans les deux directions contenues dans le plan des couches et de dimension nanométrique L dans la direction perpendiculaire. Pour des ondes électroniques planes se propageant suivant cette direction, les énergies cinétiques sont quantifiées suivant les valeurs :

$$E - E_c = n^2 h^2 / 8m^* L^2$$

avec n nombre entier,
 h constante de Planck,
 m^* masse effective des électrons,
 E_c énergie du bas de la bande de conduction pour la couche considérée.

Ces valeurs sont obtenues dans l'hypothèse simple d'un puits de profondeur infinie, une approximation qui n'affecte pas qualitativement le raisonnement. La couche considérée confine les électrons dont l'énergie est inférieure à l'énergie E_c du bas de la bande de conductibilité des couches de l'autre type : la figure 4 présente le cas d'un super-réseau GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

On définit ainsi un ensemble de niveaux liés, et il est possible, en jouant sur la dimension L , d'ajuster la valeur de leur énergie. Si en outre la couche de confinement est constituée d'un matériau intrinsèque, c'est-à-dire dépourvu d'impuretés, la mobilité des électrons y sera très grande ; de tels systèmes trouvent leur application dans des dispositifs haute fréquence.

En outre, si les différentes couches apparaissent avec une périodicité $L = L_1 + L_2$ bien définie, cette périodicité induit l'apparition de **zones de Brillouin** supplémentaires et éventuellement celle de nouvelles bandes interdites. Il est donc possible, en jouant sur les deux dimensions L_1 et L_2 , de modifier la répartition des états électroniques. C'est ce que les Anglo-Saxons appellent le « **gap engineering** », sujet de grande importance en microélectronique.

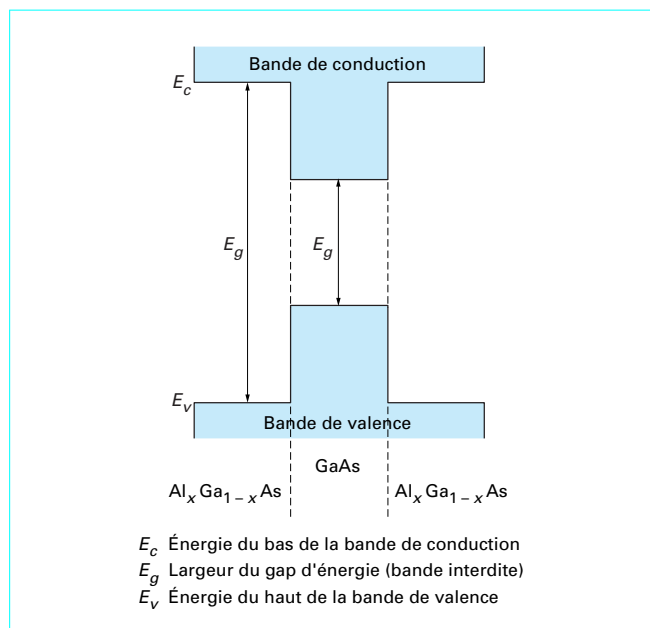


Figure 4 – Puits quantique constitué d'une couche de GaAs comprise entre deux couches de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

1.2.3 Propriété particulière de super-réseaux : la magnétorésistance

La magnétorésistance correspond à la variation de la résistance électrique en la présence d'un champ magnétique.

Des effets très importants ont été observés sur des nanostructures, tout d'abord sur des structures d'empilement alterné de matériau ferromagnétique et de matériau magnétiquement neutre. En l'absence de champ, le couplage magnétique entre couches ferromagnétiques présente un caractère oscillant en fonction de l'épaisseur des couches neutres, et conduit tantôt à l'alignement, tantôt à l'antialignement des moments des diverses couches. Ce caractère oscillant correspond au phénomène, bien connu des physiciens du magnétisme, de polarisation oscillant avec la distance du moment de spin des électrons de conduction (interaction de Ruderman-Kittel – Kasuya-Yoshida ou RKKY), responsable par exemple du couplage indirect à distance des moments des couches 4f pour les métaux de terres rares.

Lorsqu'à champ nul les moments sont antialignés, l'introduction d'un champ magnétique de valeur croissante conduit à l'alignement progressif de ces moments, et induit une forte diminution de la résistance mesurée orthogonalement aux couches :

$$R = R_0 \left(1 - \alpha \frac{M^2}{M_s^2} \right)$$

avec M aimantation,
 M_s aimantation à saturation,
 α coefficient de magnétorésistance.

Le coefficient de magnétorésistance α peut atteindre dans ces structures des valeurs de l'ordre de 40 % à la température ambiante et davantage à basse température (nanocouches alternées Fe-Cr, Co-Cu, Fe-Cu) [37].

Des phénomènes analogues ont été observés sur des systèmes granulaires (Co-Ag...), mais à des niveaux sensiblement plus faibles.

Ces dispositifs ont des applications très importantes, lorsque la coercitivité de l'alliage est faible, dans les technologies de mémoires pour enregistrement magnétique.

1.3 Propriétés ferromagnétiques

1.3.1 Généralités

Les propriétés magnétiques des solides cristallins ferro- ou ferromagnétiques sont très différemment affectées par le caractère micro- ou nanocristallin de la structure selon qu'elles relèvent de phénomènes concernant le **solide parfait de grandes dimensions** ou qu'elles sont au contraire essentiellement déterminées par les **interactions avec les irrégularités ou les défauts**, ce terme étant compris au sens large afin d'inclure les joints de grains.

■ Dans la catégorie des propriétés magnétiques relevant des phénomènes concernant le solide parfait de grandes dimensions, figurent l'aimantation à saturation M_s et la température de Curie T_C ; elles ne seront soumises à variation que dans la mesure où la proportion des atomes situés dans le voisinage immédiat de la surface cristalline (quelques distances interatomiques) devient importante. C'est le cas par exemple des poudres de fer obtenues par évaporation sous gaz inerte et passivées par l'utilisation d'un mélange d'argon et d'air, dont l'aimantation à saturation décroît progressivement pour des tailles inférieures à 10 nm ; à 5 nm la valeur de cette grandeur est divisée par trois environ par rapport au fer massif. La variation ainsi observée est trop importante pour être imputée aux oxydes de fer Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 qui constituent une coque passivante autour des cristallites de fer ; elle implique donc une forte modification de l'aimantation des atomes au voisinage de l'interface fer/oxyde.

■ Dans la catégorie des propriétés magnétiques essentiellement déterminées par les interactions avec les irrégularités ou les défauts figurent notamment la perméabilité magnétique, la coercitivité et le champ rémanent, et plus généralement les propriétés liées au mouvement des parois de Bloch. Il est en effet possible, en jouant sur la taille des cristallites, d'induire des modifications très importantes et très intéressantes de ces propriétés lorsque leur dimension devient inférieure à la taille caractéristique des domaines de Bloch (cristallites monodomaines).

Un matériau ferromagnétique, on le rappelle, est organisé au sein de chaque grain en domaines à l'intérieur desquels les moments magnétiques atomiques sont alignés. D'un domaine au domaine voisin, l'aimantation se retourne progressivement à travers une **paroi de Bloch** (figure 5), dont la dimension transversale δ est définie par deux énergies antagonistes, l'**énergie d'échange** $A(d\theta/dx)^2$, responsable du ferromagnétisme, et l'**énergie magnétocristalline** $K \sin^2 \theta$ que viole ce retournement progressif (θ est l'angle que fait le moment avec la direction de facile aimantation, K la constante d'anisotropie). δ varie comme :

$$\delta \propto \sqrt{\frac{A}{K}}$$

— δ est de l'ordre de 10 à 100 nanomètres. Les grains deviennent monodomaines lorsque leur dimension est de l'ordre de δ .

— Des travaux déjà anciens [38] montrent que le champ coercitif H_c d'une assemblée d'ellipsoïdes monodomaines est de la forme :

$$H_c = 2K/M_s$$

si leurs moments sont indépendants, ce qui est le cas lorsque leur taille d est de l'ordre de δ ou supérieure ; cela conduit à des valeurs de coercitivité pour le fer, lorsque d est voisin de δ , environ 100 fois plus fortes que celles du fer polycristallin.

— Pour des tailles plus faibles, on constate que le champ coercitif varie comme d^6 . Ce comportement s'explique dans un modèle aléatoire où les moments des grains à l'intérieur d'une sphère de diamètre δ sont alignés, avec des directions de facile aimantation réparties de façon aléatoire. Le nombre de grains N dans ce volume est $(\delta/d)^3$; la loi des grands nombres, en $1/\sqrt{N}$, donne alors une anisotropie effective qui prend la valeur $K_{\text{eff}} = Kd^{3/2}$, ce qui conduit pour le champ coercitif à la loi en d^6 recherchée, après une série d'itérations impliquant une redéfinition de δ et de K_{eff} [39] (figure 6).

■ Un autre phénomène caractéristique est l'apparition d'un comportement « superparamagnétique », propre à des cristallites ferromagnétiques indépendants, à des températures T très inférieures à la température de Curie T_C mais très supérieures à la température caractéristique des effets d'anisotropie magnétocristalline :

$$T' = CV/k_B$$

avec C énergie d'anisotropie par unité de volume,
 V volume.

À ces températures, les lois observées sont analogues aux lois du paramagnétisme de Curie, mais les moments en jeu ne sont plus les moments atomiques, mais le moment à saturation total M_s d'une nanoparticule magnétique. La susceptibilité magnétique est :

$$\chi = xVM_s^2/k_B T$$

avec x taux du volume total occupé par les particules superparamagnétiques.

Si l'on veut tenir compte des interactions, en fait non négligeables, entre moments, il faut plutôt utiliser une loi de Curie-Weiss $\chi(T) \propto M_s/(T - T_{sp})$, où T_{sp} est caractéristique des effets de couplage entre moments.

• À plus basse température, pour $T < T_B$ [$T_B = T' \ln(\tau_m/\tau_0)$], où τ_m est un temps caractéristique de la mesure et τ_0 une constante

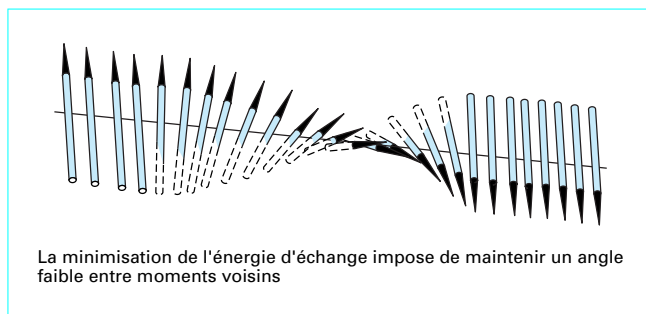


Figure 5 – Schéma d'une paroi de Bloch

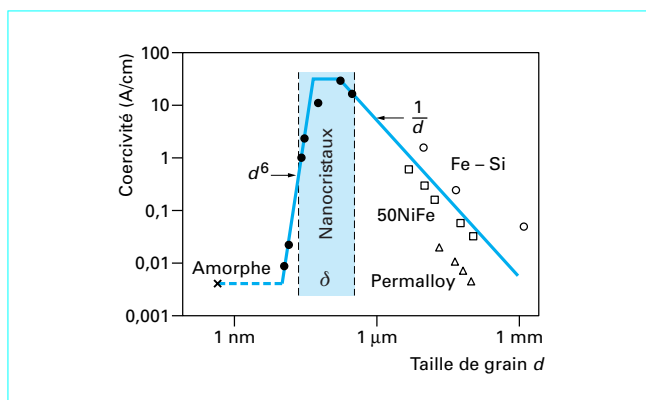


Figure 6 – Variation de la coercitivité de divers alliages ferreux en fonction du diamètre des grains

de l'ordre de 10^{-11} s] le comportement devient complexe et dépend de l'histoire magnétique du matériau. La susceptibilité mesurée du matériau est différente selon qu'il aura été refroidi sous champ ou hors champ. La température T_B est dite **température de blocage**.

1.3.2 Matériaux doux

Il est donc possible, en produisant des nanomatériaux dont la taille de grain est suffisamment faible, d'obtenir des matériaux très doux, ayant, comme les amorphes, une forte perméabilité et un faible champ coercitif, avec l'avantage d'une aimantation à saturation plus élevée. L'exemple le plus connu est celui des **alliages Finemet** (Fe, Si, B, Cu, Nb), nanograins de fer-silicium précipités à partir d'une phase amorphe qui subsiste, mais très minoritairement. Un autre matériau d'intérêt technologique est l'alliage FeTaN, constitué de nanocristaux de 5 nm environ de fer α entourés d'une phase minoritaire de nitrure de fer épinglée par de tout petits cristallites de nitrure de tantalum. Ce matériau est obtenu à partir de couches amorphes formées par pulvérisation, puis recuites pour développer les phases cristallisées. Il présente une bande passante très étendue à haute fréquence, et tout particulièrement lorsqu'il est recuit sous champ.

1.3.3 Matériaux doux-durs

Il est possible de bénéficier à la fois de certains avantages des matériaux doux (perméabilité élevée conduisant à une aimantation élevée) et de la forte coercitivité des aimants durs en associant les deux types de matériaux à l'échelle nanométrique. Les deux

phases sont couplées magnétiquement par échange. La migration des parois dans la phase douce est inhibée par son passage dans la phase dure, et le comportement optimum est obtenu lorsque l'extension de la phase douce permet d'accommoder exactement deux parois sans qu'il y ait pour autant formation d'un domaine (la figure 7 représente les profils de paroi dans une couche douce immédiatement avant passage de la paroi dans la phase dure pour différentes valeurs de d). L'exemple le plus notable est celui de l'alliage amorphe fer-néodyme-bore, au sein duquel on développe par recuit des cristaux de fer α , le matériau étant ensuite broyé et dispersé au sein d'un polymère.

1.3.4 Matériaux durs (basse température)

Les dispersions de cristallites nanométriques métalliques magnétiques au sein d'une phase isolante d'oxyde (alliages Fe-SiO₂ ou Co-SiO₂) sont généralement des matériaux magnétiques durs à basse température. En outre, en dessous de T_B , température de blocage, apparaît un comportement dépendant de l'histoire magnétique du matériau.

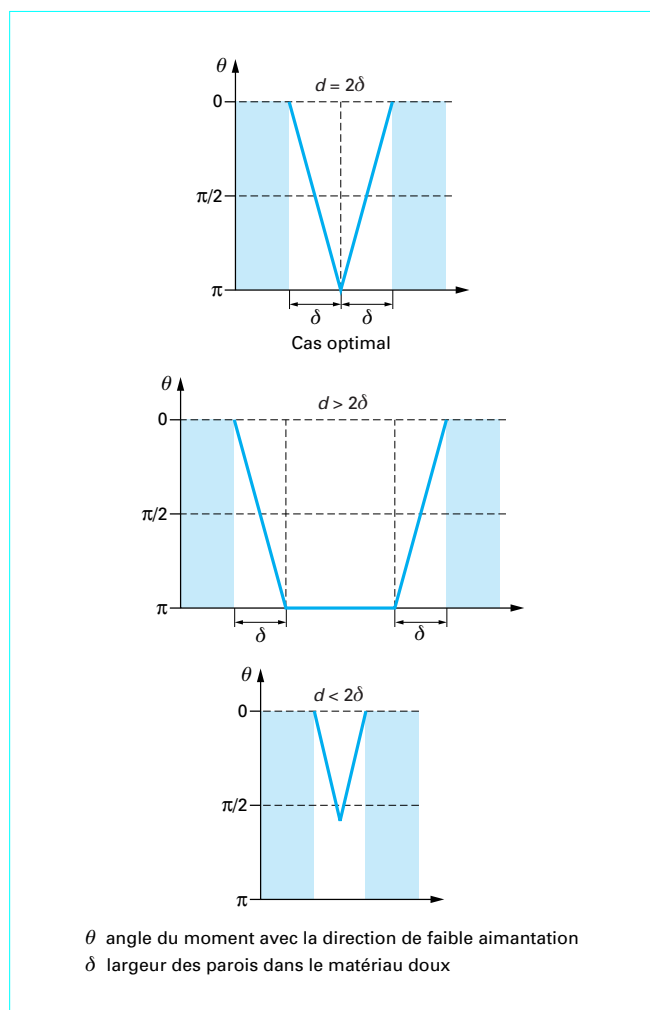


Figure 7 – Parois de Bloch dans un matériau doux-dur δ est la largeur des parois dans le matériau doux [40]

L'alliage Fe-SiO₂ par exemple présente à 2K un champ coercitif de l'ordre de $2 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, plus de 100 fois supérieur à celui du fer massif. Lorsque la température s'élève, tout en restant inférieure à la température de blocage, le champ coercitif décroît approximativement comme l'inverse de la racine carrée de la température.

1.4 Propriétés optiques

1.4.1 Propriétés optiques des semi-conducteurs

■ Photoluminescence des systèmes confinés (puits quantiques)

La photoluminescence est un phénomène qui correspond à l'annihilation d'une paire électron-trou. Les matériaux utilisés à cet effet sont des semi-conducteurs à transitions de bandes directes, c'est-à-dire des transitions qui conservent l'impulsion p , c'est-à-dire le nombre d'onde k ($k = p/\hbar$ avec $\hbar$ constante de Planck réduite). Entrent dans cette catégorie les semi-conducteurs de type III-V et II-VI. Le silicium par contre n'en fait pas partie, la transition entre bande de valence et bande de conductivité étant alors de type indirect ; de ce fait l'émission de lumière associée à la recombinaison électron-trou (annihilation d'un exciton dans le langage quantique) correspond à un rendement très faible, de l'ordre de 10^{-6} .

La photoluminescence correspond à une émission dans le domaine visible, qui se trouve décalée vers les grandes fréquences (déplacement vers le bleu) pour les nanomatériaux. Cet effet se rencontre dès que l'une au moins des dimensions cristallines est nanométrique. En effet, lorsque l'une des dimensions de l'espace de confinement devient inférieure au rayon de Bohr des excitons pour le matériau massif (puits quantique) apparaît une quantification des niveaux analogue à celle qui a été décrite au paragraphe 2.2 et qui est représentée schématiquement sur la figure 8. Un calcul relativement simple de mécanique quantique montre en effet que dans le cas d'une boîte quantique (système dont les trois dimensions sont de nature nanométrique) l'énergie de la paire électron-trou qui s'écrit :

$$\varepsilon = E_g + \hbar^2/2m_e(a_{n_e l_e}/R)^2 + \hbar^2/2m_h(a_{n_h l_h}/R)^2$$

avec n et l nombres quantiques identiques à ceux que l'on connaît pour la structure atomique,

a_i constantes indépendantes des grandeurs relatives au problème traité,

m_e et m_h masses effectives,

e et h indices se référant aux électrons et aux trous respectivement,

R dimension de la boîte.

est supérieure à la largeur de la bande interdite E_g pour le matériau massif, d'une quantité qui varie comme $1/R^2$.

Nota : on remarquera que la règle de quantification $l < n$, propre au potentiel coulombien central, disparaît ici (potentiel constant à l'intérieur d'une sphère).

Pour les raisons citées plus haut, les matériaux utilisés préférentiellement sont des semi-conducteurs II/VI [CdS (figure 9), CdSe, CdTe], soit sous la forme de particules précipitées dans des verres, soit à partir de matériau massif, par nanolithographie (§ 4.1)].

La photoluminescence est un phénomène qui dépend du niveau d'occupation des niveaux. Elle est donc susceptible d'effets non linéaires. Il est possible d'obtenir de fortes luminosités par pompage optique vers des niveaux excités.

Il est fait grand usage de la photoluminescence pour développer des dispositifs optoélectroniques, en particulier pour substituer des connexions optiques aux connexions électriques ou pour produire des diodes à émission de lumière (LED).

■ Photoluminescence du silicium poreux

Il a été dit plus haut que le rendement de photoluminescence était très faible pour le silicium massif. Par contre lorsque ce

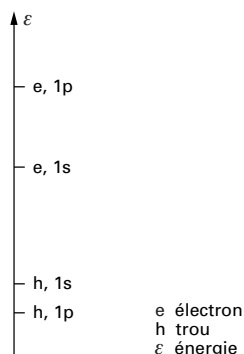
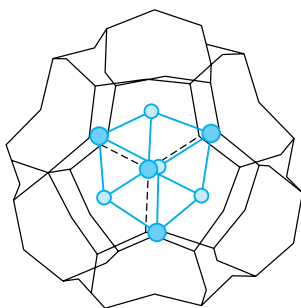
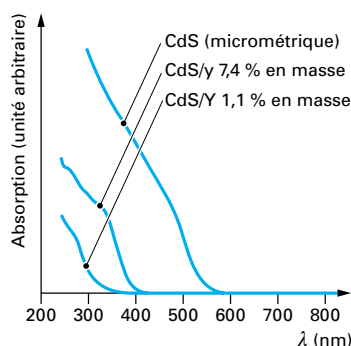


Figure 8 – Schéma des énergies des états électroniques pour le matériau massif et pour une boîte quantique



Cage sodalite de zéolite Y contenant un amas $(\text{CdS}, \text{O})_4$

Figure 9 – Spectres d'absorption comparés de CdS micrométrique et de CdS sous forme de nanocrystallites, formés dans des cages sodalites de zéolites Y, pour deux valeurs du taux de CdS [41]

matériau se trouve sous forme finement divisée — silicium poreux, un matériau qui est obtenu par attaque électrochimique à l'acide fluorhydrique du silicium massif —, ce rendement est multiplié par un facteur de l'ordre de 1 000 (rendement de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1}). Cet effet s'accompagne en outre d'un déplacement vers le bleu de la fréquence d'émission (de 1,1 eV à 1,9 eV environ).

Plusieurs interprétations ont été données de cet effet qui font toutes appel à une rupture locale de la périodicité cristalline [42] [43]. En effet la condition d'invariance du nombre d'onde k ne

s'applique que pour des ondes de Bloch, c'est-à-dire pour un cristal parfait de dimensions très grandes.

La première interprétation est fondée sur l'hypothèse d'un confinement quantique, conséquence d'une structure en fils ou en quasi-fils, ou encore en nanoparticules de silicium cristallin entourées de silicium amorphe ou de silice ; elle est toutefois en désaccord avec le fait que le déplacement vers le bleu ne dépend pas de la taille des particules (ou des filaments).

La seconde hypothèse s'appuie sur une certaine similitude avec l'émission du silicium hydrogéné, mais des contradictions apparaissent lorsque l'on veut établir une corrélation entre la disparition du phénomène et le départ de l'hydrogène.

La dernière interprétation et sans doute la meilleure invoque des états de surface, sans doute chimiquement modifiés.

■ Diffusion de la lumière

Lorsque la taille des cristallites est supérieure ou de l'ordre de la longueur d'onde λ du rayonnement qui interagit avec eux, la diffusion du rayonnement intervient. D'abord faible (diffusion de Rayleigh), elle présente une résonance lorsque la quantité $2\pi Nd/\lambda$ est de l'ordre de l'unité (N : indice moyen du milieu, d taille de grain).

■ Production de la couleur

La couleur d'un matériau est, pour l'essentiel, la conséquence des transitions entre bandes. Néanmoins il est possible de la modifier en jouant sur la contribution du terme de diffusion par le biais de la taille et de la forme des particules. C'est ce qui est fait en particulier en trichromie.

1.4.2 Propriétés optiques des isolants

Les isolants ont une largeur de bande interdite correspondant à une absorption dans l'ultraviolet. À cela près, leur comportement est analogue à celui des semi-conducteurs : les pics d'absorption sont décalés vers les fréquences élevées lorsque la taille des particules se trouve réduite. Ainsi l'utilisation d'oxyde de titane TiO_2 ayant une taille de grain de l'ordre de 20 nm permet de porter le début de la bande d'absorption du matériau à moins de 310 nm ; ceci permet d'atténuer les UVB sans réduire les UVA, ce qui est l'objectif recherché pour les filtres pour protection solaire (figure 10).

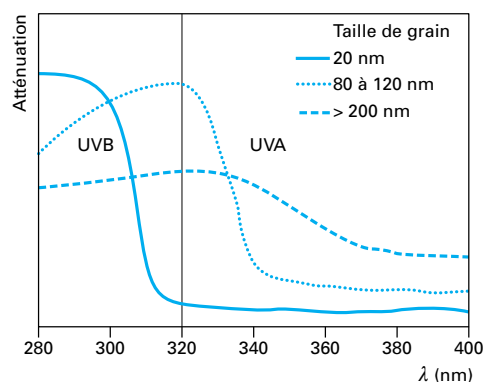


Figure 10 – Limite d'absorption UV pour TiO_2 en fonction de la taille de grain [44]

1.4.3 Propriétés optiques de particules métalliques dispersées dans un milieu isolant

Les effets observés sont pour l'essentiel classiques et dépendent du rapport entre la taille des particules et la longueur d'onde λ du rayonnement.

Pour $r/\lambda \ll 1$, on est dans un domaine de type quasi statique, où l'onde électromagnétique est en interaction dipolaire avec le milieu, polarise le nuage électronique et crée des excitations de ce nuage (plasmons). Dans le cas particulier des nanoparticules se produisent des excitations d'un type particulier (plasmons de surface) dont les caractéristiques dépendent de la constante diélectrique de la matrice, de celle des particules et de la forme de ces dernières. Aux fréquences caractéristiques des plasmons de surface — celles-ci sont multiples si les particules ne sont pas de forme sphérique —, correspondent des bandes d'absorption situées dans le visible et l'infrarouge (figure 11). La réduction de la taille s'accompagne d'une forte augmentation du taux d'absorption (figure 12).

Pour $r \approx \lambda$ et au-delà, la diffusion intervient et s'ajoute à l'absorption.

1.4.4 Réflecteurs de Bragg

Les réflecteurs de Bragg sont des matériaux à couches alternées périodiques constituées chacune de N plans cristallins. Cette périodicité, N fois supérieure à la distance entre plans cristallins, conduit, sur les clichés de diffraction, à des taches satellites. Il est donc possible, si le contraste entre plans, conséquence de la différence entre les densités en électrons, est suffisant, d'utiliser ces matériaux comme miroirs pour rayons X mous. On peut de même, en déposant des couches alternées de polymère d'épaisseur convenable, se déplacer vers des longueurs d'onde plus grandes (UV).

1.5 Réactivité chimique

Il est banal de dire que toute la chimie est gouvernée par des phénomènes d'amorçage et de nucléation qui se produisent à l'échelle du nanomètre et en dessous. Il faut donc annoncer en préambule de ce paragraphe qu'il ne concernera que les phénomènes qui préservent la persistance du caractère nanométrique des structures (c'est-à-dire des matériaux), essentiellement la catalyse.

Les matériaux de taille nanométrique ont des propriétés chimiques qui diffèrent de celles des matériaux massifs : potentiels chimiques et solubilités différents, réactivité accrue, modification en particulier de l'électroaffinité et du potentiel d'ionisation, qui induit une modification du potentiel d'oxydoréduction. Ces variations avec la taille (croissance du potentiel d'ionisation lorsque la taille décroît) sont en outre :

- non monotones pour les plus petites particules ;
- non corrélées avec la stabilité particulière des amas de 8, 20, 40, 52... atomes (voir § 1.3 de l'article *Nanomatériaux. Structure et élaboration* [M 4 026] du même traité).

Plus généralement on peut s'attendre à ce que les propriétés chimiques, comme les propriétés électroniques (§ 1.4), soient sensibles à des effets de confinement quantique, qui en gouverneraient au moins pour une part la modification. Ces considérations seront illustrées par quelques exemples, tirés pour la plupart du volet le plus important de la catalyse hétérogène, qui se rapporte aux métaux de la fin des séries de transition et aux métaux nobles, Ni, Pd, et Pt notamment.

1.5.1 Catalyse hétérogène sur métaux de transition

La catalyse par les métaux s'effectue essentiellement sur des nanomatériaux, ce qui a tout d'abord pour effet d'accroître la surface active ; ce haut degré de dispersion est contrecarré par les

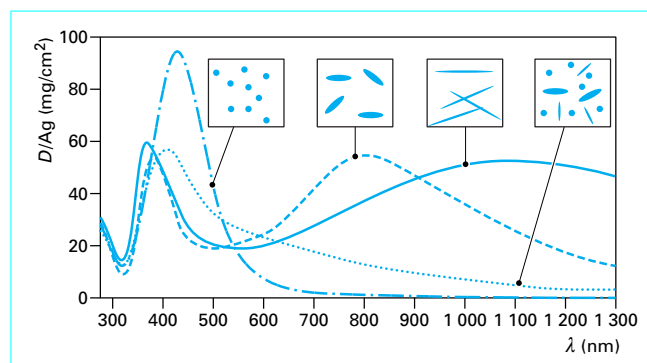


Figure 11 – Spectre d'absorption d'une distribution de particules d'argent en fonction de la forme des particules. Le taux d'argent, exprimé en mg/cm², est le même pour tous les échantillons [45]

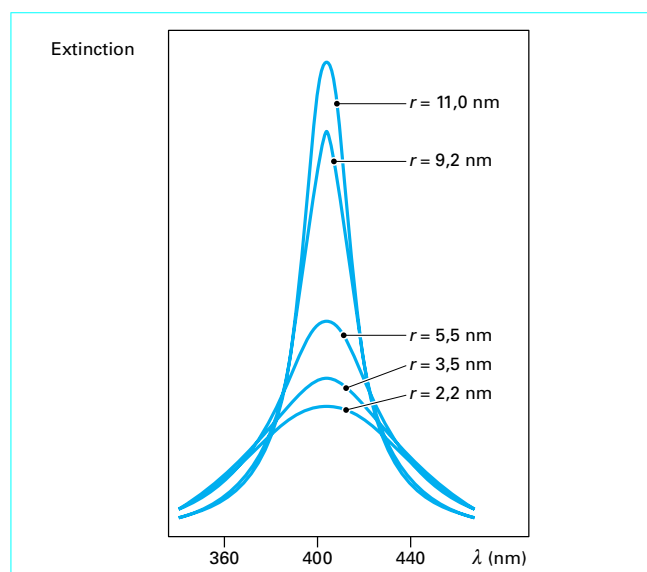


Figure 12 – Coefficient de transmission d'une couche d'argent granulaire en fonction de la taille des particules [46]

phénomènes d'agglomération qu'il convient à tout prix d'éviter. Dans le cas du platine par exemple, on utilise comme support des zéolithes, dont la structure en cavités et en canaux a pour vertu de séparer les amas métalliques, et aussi dans certains cas d'assurer, par des effets stériques jouant sur l'acheminement, un tri des réactants potentiels.

Les amas de catalyseur sont en général formés sur des supports en oxyde, SiO₂ ou MgO par exemple. La nucléation à la surface de l'oxyde conduit à des densités qui atteignent assez rapidement un palier (au bout de temps de l'ordre de la minute pour Pd sur MgO), et qui sont d'autant plus faibles que la température de dépôt est élevée. Pour augmenter la surface spécifique, éviter l'agglomération et optimiser les effets liés au support d'oxyde qui n'est pas neutre dans le processus de catalyse — il intervient par physisorption des réactants —, on cherche aussi à établir des réseaux de sites de nucléation sur la surface du support, par facetage par exemple (figure 13).

Lorsque amas et support sont en épitaxie, il y a, selon les cas et les dimensions, modification du paramètre de maille (pour les petites particules) ou apparition de dislocations d'interface.

Exemple : dans le cas du palladium supporté par MgO, on observe :

- une dilatation de 8 % de la maille pour des tailles inférieures à 2 nm (a) ;
- une déformation de deux ou trois couches atomiques pour des épaisseurs comprises entre 3 et 7 à 10 nanomètres (b) ;
- la conservation du paramètre et l'apparition de dislocations d'interface au-delà (c) (figure 14).

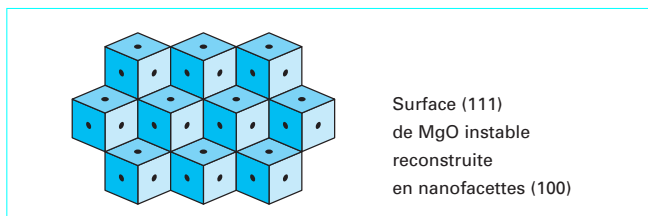


Figure 13 – Reconstruction d'une surface de MgO (111) instable en nanofacettes (100) (Projet Ultimatch, Département SPM, CNRS)

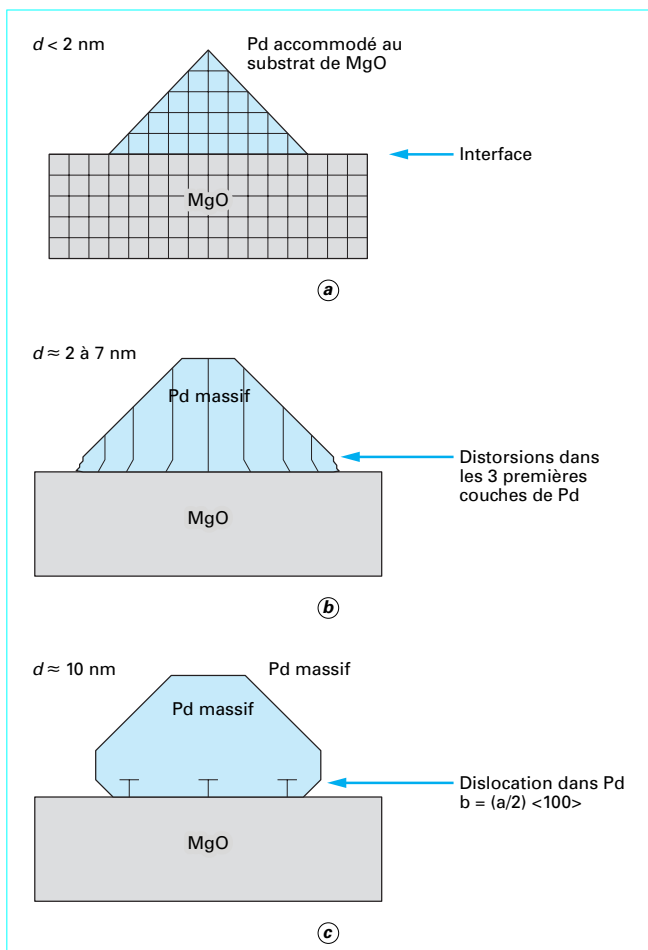


Figure 14 – Amas de palladium en épitaxie sur MgO ; modes d'adaptation à l'interface de l'écart paramétrique selon la taille de l'amas [47]

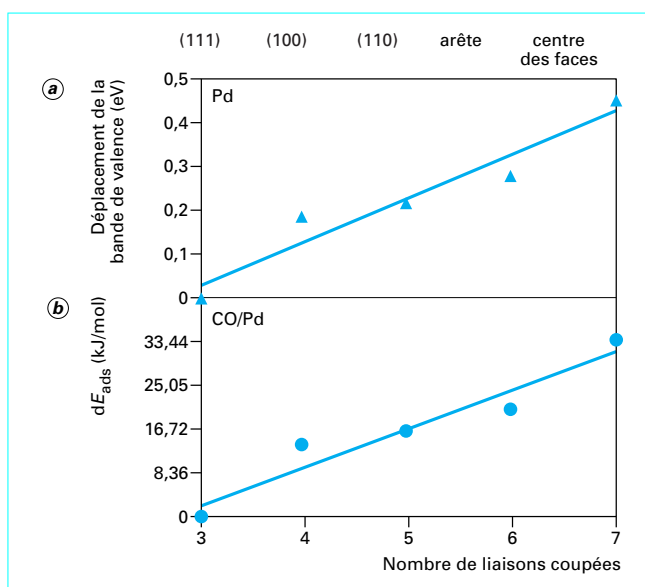


Figure 15 – Déplacement de la bande de valence et variation suivant les sites de surface de l'énergie d'adsorption de CO sur Pd [48]

Si la réaction se fait assez facilement, la réactivité du catalyseur ramenée à l'unité de surface est pour les amas analogue à celle du matériau massif. Pour le platine sur zéolithes par exemple, les seuls problèmes sont des problèmes d'accessibilité, les seuls amas actifs étant ceux qui sont à la surface externe du zéolithe.

Mais pour des réactions plus « pointues », la réactivité dépend aussi de la taille de l'amas et du plan cristallographique sur lequel se développe la réaction. En fait, la réactivité du catalyseur est alors corrélée aux propriétés électroniques des amas : on constate par exemple pour le palladium et le platine des variations parallèles, selon la nature du support, les effets de dilatation de la maille et la taille des amas, du courant électrochimique associé à l'oxydo-réduction de l'hydrogène ou de l'oxygène, et des caractéristiques de photoémission, qui sont directement fonction de la distribution en énergie des niveaux électroniques. Plus précisément on constate une augmentation de l'énergie d'absorption :

- lorsque la coordination en surface décroît (plus faible sur les sommets que sur les arêtes, et sur les arêtes que sur les surfaces) (figure 15b) ;
- lorsque la taille de l'amas décroît (il s'agit en fait du même effet ; voir paragraphe 2.1 de l'article *Nanomatériaux. Structure et élaboration* [M 4 026] dans ce traité) ;
- lorsque le réseau est dilaté, sous l'effet des contraintes créées par l'épitaxie (figure 16).

L'interprétation physique de ce phénomène est la même dans les trois cas : la réduction de la coordination en surface ou l'accroissement de la distance entre atomes voisins conduit à une réduction de la largeur de la bande d . Celle-ci est presque pleine pour ces métaux (Ni, Pd, Pt). Comme l'on doit conserver le nombre d'états vacants dans cette bande, il faut donc en déplacer le point milieu vers le niveau de Fermi (figure 15b). Or l'énergie d'adsorption découle de l'hybridation des états de valence d du métal avec la première orbitale libre de la molécule adsorbée, qui est située au-dessus du niveau de Fermi. Cette hybridation est d'autant plus importante que l'énergie de ce niveau et celles des états d sont proches.

Exemple : stimulation des effets catalytiques du palladium lorsqu'il est sur un support de nickel, pour l'hydrogénation du butadiène en butène, stimulation associée à une dilatation de la maille de 10 %.

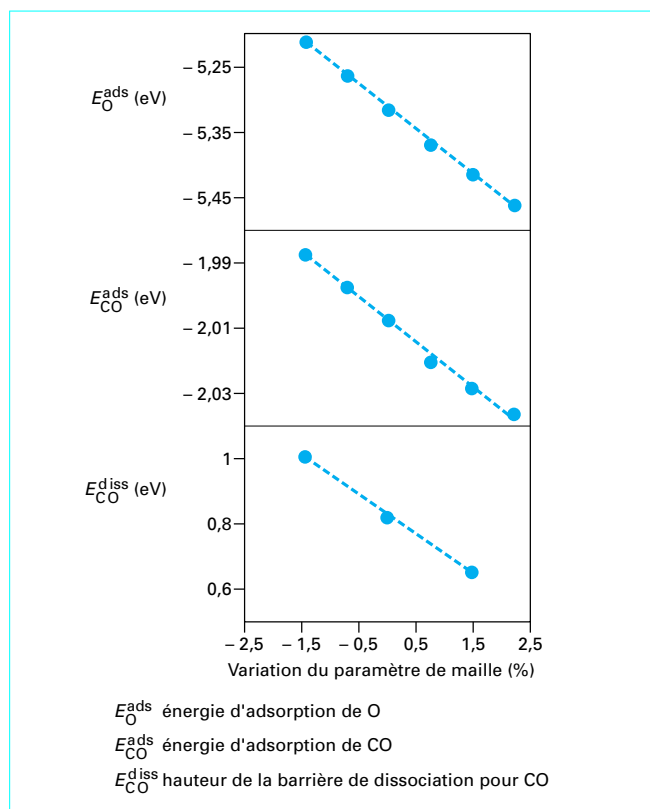


Figure 16 – Variation en fonction du paramètre de maille de l'énergie d'adsorption de O et de CO sur Pd et de la hauteur de la barrière de dissociation [49]

2. Familles particulières

2.1 Céramiques

2.1.1 Matériaux céramiques structuraux

Pendant près de vingt ans des efforts considérables ont été faits pour valider l'utilisation de céramiques, principalement du carbure et du nitrure de silicium, comme matériaux structuraux chauds. Il faut bien reconnaître qu'ils ont échoué, car le problème de la fragilité, associé à la présence de défauts, n'a pas été surmonté à un niveau de prix acceptable.

Les nanomatériaux ne sont pas une voie vers la solution recherchée. Nous avons en effet vu deux effets antagonistes (cf. [M 4 026]) : la réduction de la taille des particules permet bien d'augmenter de façon importante le coefficient de concentration de contraintes critique, mais la déformation facile aux joints de grains provoque une réduction importante de la limite élastique et de la tenue en fluage. Enfin, les technologies de production de poudres, même les moins coûteuses (mécanosynthèse), restent d'un prix incompatible avec les applications mécaniques de grande diffusion.

Quelques applications :

- de haute technologie : la société Lockheed a muni des têtes de missiles de cônes en zircone-alumine, avec une taille de grain à la limite supérieure du domaine nanométrique (200 à 500 nm) ;

- ou de moyenne technologie : la société Bosch a réalisé des têtes d'outils en céramique de taille de grain comparable, à partir de polymères précurseurs des composés du silicium et du bore chargés de particules de SiC, et surtout de vitrocéramiques, qui sont des produits obtenus par cristallisation maîtrisée de verres, avec formation de cristallites de l'ordre de 100 nm ;

- relevons aussi la production de verres métalliques massifs comportant de très petites particules de carbures de métaux de transition réfractaires (ZrC, NbC...), pour des applications en tribologie.

2.1.2 Matériaux céramiques pour condensateurs

L'utilisation de matériaux à grains fins a aussi contribué à la miniaturisation des condensateurs. L'augmentation de la capacité C par unité de volume V d'un condensateur :

$$C/V = \epsilon_r / e^2$$

passé en effet principalement :

- par la réduction de l'épaisseur e ;
- et également par l'augmentation de la permittivité relative ϵ_r .

Ces deux objectifs peuvent être atteints par une réduction de la taille de grain du diélectrique :

- l'utilisation de poudres dont le diamètre moyen est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres permet de réaliser des couches diélectriques ayant quelques microns d'épaisseur tout en ayant plusieurs grains dans l'épaisseur de la couche ;

- la permittivité relative (constante diélectrique) des ferroélectriques présente un maximum qui se situe en dessous du micromètre (vers 0,8 μm pour le titanate de baryum, figure 17) ; on atteint alors des valeurs de la permittivité relative de l'ordre de 6 000, environ trois fois supérieures aux valeurs habituelles. Ce maximum correspond à une modification de l'organisation des domaines ferroélectriques (figure 18).

En effet, lorsque la taille des grains est inférieure à 0,8 μm , les domaines se constituent en lamelles dont les polarisations électriques sont antiparallèles. Au-dessus de 0,8 μm , ces domaines s'organisent à leur tour avec des polarisations orthogonales entre domaines voisins.

2.2 Dispersions dans les polymères

De nombreux matériaux technologiques sont des composites particuliers. Souvent les charges sont constituées de grains dont la taille est sensiblement inférieure au micromètre et, pour certaines applications, nanométriques *stricto sensu*. Les situations et les contraintes sont très diverses selon les cas, et il ne peut être question de les passer toutes en revue. Quelques exemples ont été rencontrés au fil des paragraphes précédents. Nous en ajouterons ici quelques autres qui nous paraissent plus particulièrement intéressants.

■ Élastomères chargés

Les élastomères dont l'utilisation suppose une forte résistance à l'abrasion en addition aux autres propriétés mécaniques d'usage présentent en général en leur sein des nanoparticules solides dont la taille est comprise entre 10 et 100 nm. Le comportement mécanique de ces composites, qui ne peut être réduit au comportement de la matrice, n'est actuellement pas compris.

■ Nanocomposites polymères/particules minérales

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères peut être réalisée en faisant appel à des minéraux smectiques comme renfort. Il s'agit de particules d'argile (montmorillonite) dont les feuillets peuvent être progressivement séparés par pénétration d'un liquide. Cette pénétration, facile dans le cas de solutions

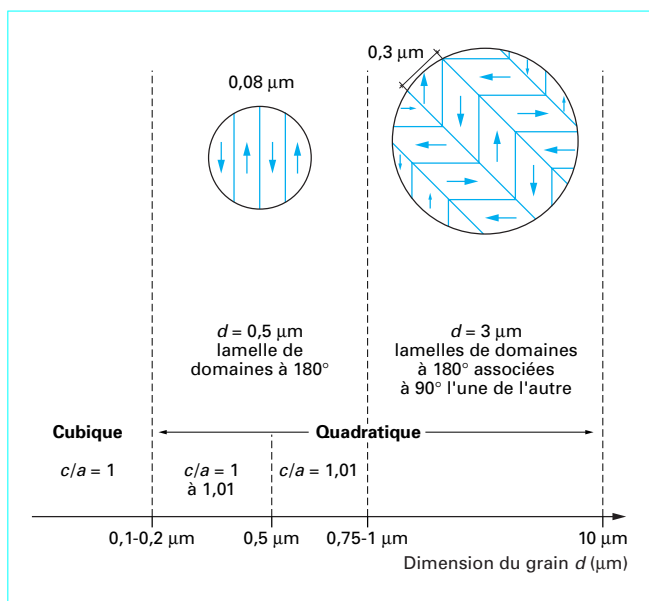


Figure 17 – Organisation des domaines ferroélectriques dans le titanate de baryum [50]

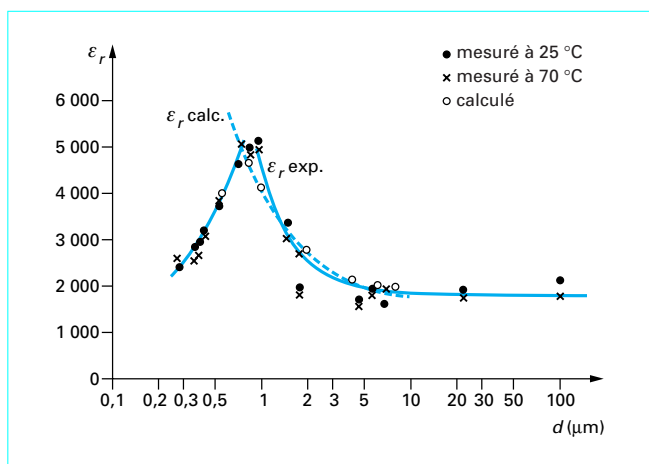


Figure 18 – Permittivité relative ϵ_r du titanate de baryum en fonction de la taille de grains [51]

aqueuses dont on peut régler le pH, est plus difficile dans le cas de liquides organiques ; elle peut néanmoins être obtenue en substituant aux ions métalliques localisés entre les feuillets de l'argile des cations organiques. Lorsque l'opération est menée avec succès, l'intercalation conduit à une séparation complète en feuillets individuels, qui constituent un renfort très efficace du matériau polymérique (figure 19).

■ Matériaux ferrofluides

Les matériaux ferrofluides sont des suspensions colloïdales de particules ferromagnétiques (métaux de transition ou de terres rares) ou ferrimagnétiques (ferrites) dont le diamètre est de l'ordre de 10 nm, au sein d'un solvant qui peut en particulier être un tensioactif, un polymère ou un matériau biologique.

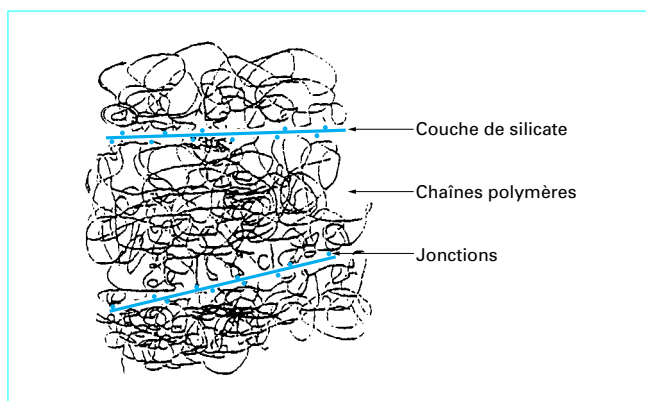


Figure 19 – Distribution, après exfoliation, de monocouches d'argile smectique dans une matrice de polymère [52]

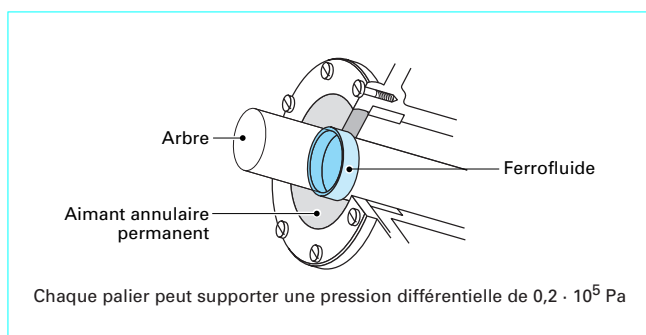


Figure 20 – Joint tournant autolévitant (Ferrofluidics Co, Nashua NH États-Unis)

Pour que la suspension soit stable sous l'effet du champ de gravité et du champ magnétique, et pour éviter l'aggrégation des particules par les forces de Van der Waals et les forces dipolaires magnétiques, il faut être dans le domaine des particules de taille nanométrique.

Les applications sont nombreuses, notamment dans le domaine biologique, en IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) en particulier (les particules sont sélectivement captées par certains tissus — foie, pancréas, rate — et servent d'agent de contraste), ou encore pour véhiculer des drogues par magnétophorèse. Parmi les applications existantes, il faut également citer les joints autolévitants (utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs, dans les anodes tournantes des diffractomètres X, la protection de l'optique de matériel embarqué), le joint se positionnant sous l'effet d'un gradient de champ magnétique (figure 20), ainsi que les encres pour les imprimantes à jet d'encre.

2.3 Nanomatériaux biologiques et mimétiques

Les structures vivantes comportent de nombreux tissus qui sont en fait des composites incluant des particules minérales de très petite taille (submicroniques ou nanométriques), particules qui ont été sécrétées *in situ* par une matrice biologique. Ces tissus ont très souvent des propriétés mécaniques ou physiques très remarquables, conséquence d'une très longue évolution qui a optimisé les différents paramètres qui gouvernent ces propriétés (forme,

taille, répartition des particules notamment) si bien que la recherche s'en inspire pour concevoir des matériaux synthétiques qui sont alors dits mimétiques des matériaux biologiques [53].

2.3.1 Quelques exemples de nanomatériaux biologiques

■ Cutine

C'est sans doute le matériau qui ressemble le plus aux composites polymériques à fibres longues qu'utilise l'industrie, avec des fibres disposées en couches croisées superposées de façon à assurer l'isotropie des propriétés mécaniques.

■ Os

Il s'agit cette fois d'un matériau à renforcement particulaire, constitué à 40 % de petites plaquettes d'hydroxyapatite de 4 nm d'épaisseur, plus ou moins empilées. La différence essentielle réside dans ce taux de renforcement très élevé, qui conduit normalement à un comportement fragile, et qui ne devient admissible qu'en raison des propriétés de la matrice, souple et tenace.

■ Nacre

La nacre est constituée de petits cristaux empilés d'aragonite de 500 nm d'épaisseur, séparés par une couche très fine (≈ 50 nm) de protéine qui assure la ténacité de l'ensemble.

■ Émail dentaire

La ténacité et la bonne résistance à l'usure de ce matériau biologique est due à la présence d'un renforcement constitué de petits bâtonnets croisés. Cette organisation particulière a pour vertu de dévier les fissures et de confiner l'endommagement dans un volume faible en tête de fissure.

■ Tous ces composites structuraux naturels ont essentiellement en commun les caractéristiques suivantes :

- un taux de renforcement élevé ;
- un renforcement présentant un facteur de forme (rapport entre grande et petite dimension) important, et une dimension au moins inférieure ou égale à 100 nm ;
- une matrice ayant des propriétés mécaniques adaptées, et une cohésion forte avec le renforcement ;
- enfin **une matrice et un renforcement formés par croissance parallèle *in situ* ou par précipitation des particules à partir de la matrice.**

■ La **ferritine** est un autre exemple intéressant pour ses propriétés magnétiques [54]. Il s'agit d'une cage protéinique d'environ 12 nm de diamètre, munie d'ouvertures, qui constitue en quelque sorte un nanoréacteur au sein duquel les protéines produisent par précipitation un petit cristal d'un oxyde de fer d'environ 4 nm (plus précisément de ferrihydrite). Les organismes vivants les utilisent comme lieu de stockage du fer destiné à la synthèse des protéines qui en contiennent. Les cristallites sont antiferromagnétiques monodomaines, mais sont porteurs d'un moment magnétique permanent correspondant aux moments atomiques excédentaires dans une direction — leur proportion vis-à-vis du nombre total ne peut être négligée pour un nanocristal — ce qui induit un comportement superparamagnétique (§ 1.3). Cet exemple mérite d'être cité car il a conduit à la production en milieu biologique de matériaux synthétiques : il a été possible d'utiliser les *nanoréacteurs* protéiniques débarrassés de leur cristal de ferrihydrite pour faire la synthèse de nanocristaux de magnétite que l'enveloppe protéinique protège ensuite de l'agglomération.

2.3.2 Nanocomposites synthétiques mimétiques de matériaux biologiques

On a cherché à s'inspirer de ces exemples (§ 2.3.1) et à reproduire les caractéristiques énumérées, et tout particulièrement la

production *in situ* du renforcement, avec le taux de phase le plus élevé possible — il ne peut être toutefois augmenté au-delà d'une valeur seuil sans fragiliser le matériau — et des tailles de cristallites inférieures à 100 nm — les matériaux sont alors transparents —. Les conditions optimales pour obtenir un matériau à la fois rigide, résistant et tenace dépendent à la fois du taux de phase dispersée, que l'on cherche à accroître, d'une bonne cohésion entre matrice et dispersion, mais surtout d'une disposition favorable de cette dernière qui permette de contenir la fissuration soit en mettant en jeu des chemins de rupture facile qui la dévient, soit en développant des pontages entre lèvres de la fissure par étirement des chaînes moléculaires de la matrice, pelotonnées.

Exemple : renforcement de polymères par la silice. On procède par compatibilisation d'une solution aqueuse d'alkoxyde de silicium et du polymère par une mise en solution conjointe dans du tétrahydrofurane (THF). Le départ progressif du THF conduit à une ségrégation de gouttelettes nanoscopiques au sein d'un film polymérique quasi rigide. La taille finale de la dispersion est gouvernée par la compétition entre la réaction de conversion de l'alkoxyde en silice et la diffusion à travers la matrice, et dépend de l'espace disponible entre chaînes polymériques, limité par les pontages lorsque ceux-ci existent (matrices élastomères).

Un facteur de forme favorable peut être obtenu par une croissance orientée du renforcement, gouvernée par la structuration de la matrice en cristallites allongés confinant la nanoprécipitation (exemple des composites TiO_2 /polypropylène).

Cette méthode peut aussi être utilisée pour la production de matériaux fonctionnels, matériaux pour l'optique non linéaire, polymères conducteurs, ferroélectriques...

2.4 Fullerènes et nanotubes de carbone

■ Les **fullerènes** sont la troisième forme connue du carbone. Il s'agit en fait de la molécule C_{60} , qui affecte la forme d'un ballon de football. Il existe aussi des variantes de masse supérieure. Comme dans le graphite, chaque atome est entouré de trois voisins, mais au lieu d'avoir une organisation en hexagones réguliers qui donne la structure plane graphitique, pour C_{60} chaque atome est le sommet commun de deux hexagones et d'un pentagone réguliers, la présence des pentagones ayant pour effet de courber la monocouche d'atomes et de la refermer sur elle-même pour donner une sphère. Les autres fullerènes respectent les mêmes règles, avec des organisations voisines conduisant à des formes différentes.

Les fullerènes C_{60} cristallisent dans le système cubique faces centrées (cfc). Le solide obtenu, à la différence du diamant et du graphite, est un solide moléculaire (cohésion cristalline de type Van der Waals), et chaque molécule C_{60} peut tourner librement sur elle-même.

Les fullerènes sont obtenus à partir du graphite vaporisé sous une atmosphère de gaz neutre, hélium ou argon.

■ Les **nanotubes de carbone** sont des variantes des fullerènes qui présentent des propriétés physiques très particulières en raison de leur caractère d'objet quasi unidimensionnel : diamètre du tube de l'ordre du nanomètre, longueur supérieure au micron. Ils sont constitués d'un ou de plusieurs feuillets empilés de structure graphitique (graphènes), refermés sur eux-mêmes de façon à constituer des cylindres. La fermeture s'effectue de façon à ce que l'environnement hexagonal de chaque atome de carbone soit exactement respecté. Cela signifie que l'opération virtuelle de fermeture du feuillet peut se définir par la superposition de deux points séparés par un vecteur $n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$, où $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ sont les vecteurs joignant, dans le plan graphitique, un atome à deux de ses seconds voisins, avec n_1 et n_2 entiers (figure 21). Selon les valeurs de n_1 et n_2 , on a trois configurations possibles :

- la configuration en zig-zag (n_1 ou $n_2 = 0$) ;
- la configuration en chaise ($n_1 = n_2$) ;
- ou la configuration chirale (autres valeurs du couple n_1, n_2).

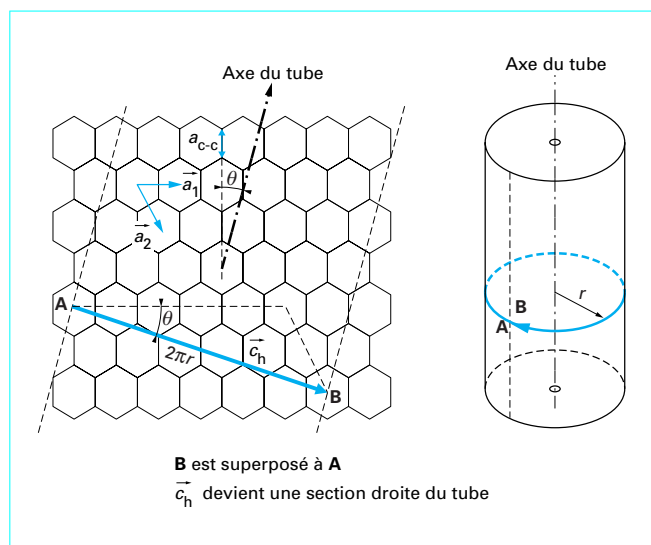


Figure 21 – Schéma montrant comment un graphène peut se refermer pour constituer un nanotube. B est superposé à A. Ch devient une section droite du nanotube. La figure correspond à $n_1 = 5$; $n_2 = 2$ [55]

Les tubes sont fermés aux deux extrémités par des coupoles dont la structure s'apparente à celle des fullérènes. Selon les valeurs de n_i , les tubes monofeuillets sont dans un tiers des cas métalliques (si $(n_1 - n_2)/3$ est nul ou entier), semi-conducteurs dans les autres cas. Ce résultat, prévu théoriquement à partir de la structure électronique du graphite bidimensionnel, a été vérifié expérimentalement.

Ces structures ont été découvertes au cours des recherches sur les fullérènes, en établissant une décharge entre deux électrodes de graphite, sous atmosphère d'hélium. L'arc arrache des molécules à l'anode, et les nanotubes se forment sur la cathode. Pour obtenir des nanotubes monofeuillets, il convient de constituer à la cathode un mélange de graphite et de quelques pour-cent de fer ou de nickel. Il est également possible, par ce type de technique, d'obtenir des nanotubes remplis par un monocristal de métal orienté par rapport à l'axe du nanotube. Pour les tubes ainsi produits on observe une distribution aléatoire des diverses espèces recensées plus haut, et il n'est donc malheureusement pas possible d'obtenir un ensemble de nanotubes qui soient tous métalliques ou tous semi-conducteurs.

On rencontre également des faisceaux de monotubes, assemblés un peu à la manière des brins d'un cordage.

Une organisation identique a été retrouvée pour d'autres nanotubes de composition chimique différente, pour des corps respectant la structure graphitique, comme le nitrure de bore (nanotubes obtenus avec des électrodes de HfB₂ en atmosphère d'azote).

2.4.1 Structure électronique et propriétés de transport

Les nanotubes monocouches sont des objets ayant des propriétés électroniques très particulières qui sont la conséquence du fait que leur dimension transversale n'est que de quelques distances interatomiques. La quantification du nombre d'onde des électrons, imposée par les conditions de périodicité transversale définies au paragraphe 1.2.2, conduit à une structure électronique particulière :

un ensemble de sous-bandes unidimensionnelles, les pieds de ces sous-bandes étant séparés par des énergies de l'ordre de 1 eV. Chacune des sous-bandes de cette structure unidimensionnelle est à son tour divisée en niveaux discrets séparés par des intervalles en énergie environ 1 000 fois plus faibles (1 meV) puisque la longueur de ces fibres est environ 1 000 fois supérieure à leur diamètre. Chacun de ces niveaux correspond effectivement à un état étendu sur la totalité du nanotube. Ce comportement est fondamentalement différent de celui qui est normalement propre aux structures unidimensionnelles — une chaîne linéaire d'atomes par exemple — pour lesquelles tout défaut de la structure conduit à une localisation de la fonction d'onde. Cette différence tient au fait que la dimension transversale de ces objets — la circonférence du tube, même faible — permet de moyenner et donc d'atténuer l'effet de ce défaut, si bien que les électrons peuvent se déplacer librement à travers toute la structure sans subir de diffusion du fait des atomes ou des défauts : comportement unique, **les nanotubes sont métalliques à l'échelle d'une seule molécule**.

De ce fait les **nanotubes monocouches** ont des **résistances longitudinales extrêmement faibles** — environ 5 kΩ quelque soit leur longueur, et peuvent transporter des densités de courant exceptionnellement élevées, de plusieurs ordres de grandeur plus grandes que pour les supraconducteurs. Ces comportements sont aussi dans une large mesure le fait des nanotubes multicouches. Toutefois pour ces derniers, lorsque le diamètre augmente, apparaît progressivement le caractère bidimensionnel des couches de graphite.

2.4.2 Applications à la nanoélectronique

Ces applications sont potentiellement très nombreuses et relèvent de ce que l'on peut nommer l'électronique moléculaire, phase ultime de la miniaturisation, qui sera peut-être la technique de demain. On citera les applications suivantes :

- la réalisation de **nanotransistors à effet de champ**, dispositifs constitués de deux électrodes sur lesquelles est disposé le nanotube, qui servent d'amenées de courant, et d'une troisième électrode, séparée, interagissant électrostatiquement avec le nanotube (figure 22) ;

- en raccordant bout à bout deux nanotubes dont l'un est métallique et l'autre semi-conducteur, sans interrompre la structure moléculaire, on peut réaliser des **diodes moléculaires**, dispositifs pour lesquels le courant ne peut passer que dans une direction (figure 23) ;

- les coupoles qui referment les nanotubes à leur extrémité ont des propriétés d'émission très particulières. Elles permettent de constituer des **nanoémetteurs** fonctionnant sur des intervalles d'énergie très faibles ($\approx 0,1$ eV, au lieu de ≈ 1 eV pour les dispositifs habituels).

2.4.3 Autres propriétés remarquables et applications

Les nanotubes ont aussi d'autres propriétés très intéressantes si on parvient à les produire en grandes quantités, ce qui, pour le moment, est loin d'être le cas :

- **propriétés mécaniques** exceptionnelles :

- module d'Young très élevé, de l'ordre de 1 TPa,
- très grande flexibilité permettant de littéralement les plier de manière réversible,
- ce qui les destinerait au renforcement des matrices de matériaux composites ;

- par ailleurs, du fait de **capacités d'adsorption considérables** en raison d'une surface développée très grande, ou de la possibilité d'introduire des métaux à l'intérieur des tubes, ces matériaux pourraient être utilisés pour le stockage de l'hydrogène, ou du lithium (électrodes de batteries).

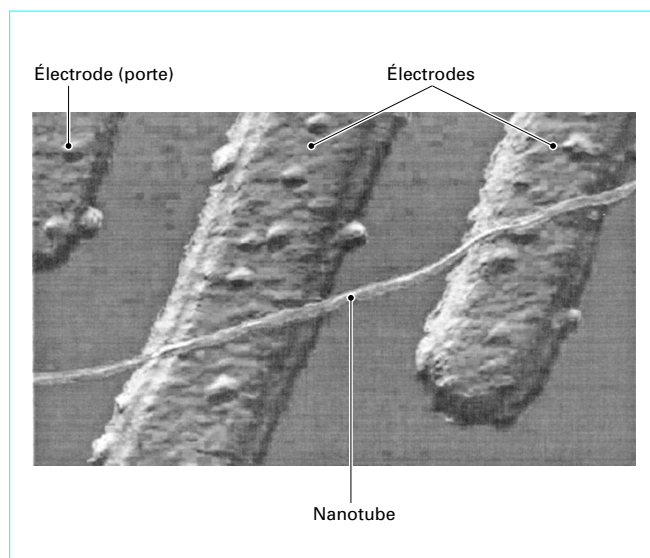


Figure 22 – Image au microscope de force atomique d'un monotube de carbone, reposant sur deux amenées de courant en platine. En haut à gauche, une troisième électrode qui est la porte (gate) de ce dispositif de transistor à effet de champ [56]

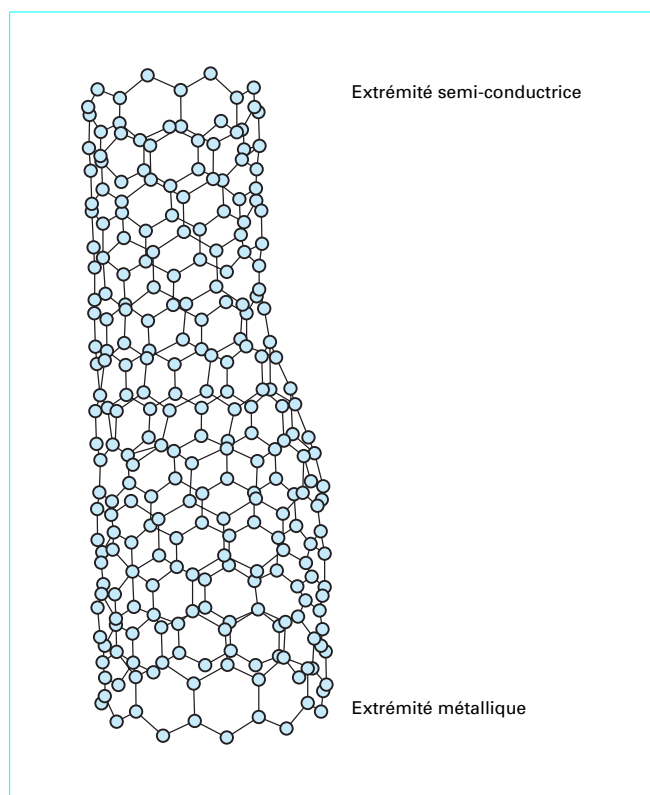


Figure 23 – Nanotube constitué de deux parties de diamètre différent, qui sont l'une métallique et l'autre semi-conductrice [57]

3. Nanosystèmes

Les développements qui précèdent montrent qu'il est possible d'obtenir, pour des matériaux dont l'une des phases au moins présente une ou plusieurs dimensions qui soit de l'ordre du nanomètre, des propriétés très différentes de celles du matériau massif. Par ailleurs, la course à la miniaturisation des systèmes électroniques, optoélectroniques et des systèmes de stockage magnétique qui accompagne entre autres les avancées de la technique informatique conduit actuellement à tendre également vers la dimension nanométrique. Recherche de propriétés particulières et miniaturisation convergent vers des technologies de fabrication de dispositifs constitués d'un très grand nombre d'éléments (10^7 à 10^8) dont la taille individuelle est de l'ordre de 10 à 100 nm, avec des interfaces de l'ordre de 1 à 10 nm, parfaitement ordonnés. Il est bien clair que cela ne peut être atteint simplement en faisant appel aux techniques de production de nanomatériaux décrites dans l'article *Nanomatériaux. Structure et élaboration* (IM 4 026) de ce traité). Il existe bien quelques cas où l'on obtient des matériaux auto-organisés (*self-assembly*) (couches monomoléculaires de surfactants, ou de molécules organiques par exemple) et il est possible que dans le futur l'*électronique moléculaire* voie le jour (§ 3.2), mais pour le temps présent il faut faire appel à des techniques de nano-usinage pour parvenir à l'objectif recherché. Il ne s'agit plus à proprement parler de nanomatériaux mais d'un domaine connexe dont on sait qu'il est devenu d'une importance considérable. Nous nous contenterons ici de le présenter brièvement, afin que le lecteur puisse avoir une vue d'ensemble, et donnerons quelques références bibliographiques d'articles qui fournissent une synthèse sur le sujet ; ils se rapportent, comme la suite de ce paragraphe, à la fabrication de dispositifs électroniques. Pour ce qui concerne le stockage magnétique de données on trouvera quelques indications au paragraphe 4.2.

3.1 Nanofabrication de dispositifs électroniques

Il s'agit de produire un élément intégré, en disposition dite verticale, c'est-à-dire constitué de couches superposées, comportant à la fois des transistors servant d'interrupteurs, des capacités assurant le stockage de l'information, et la connectique nécessaire, à partir d'un petit cristal de semi-conducteur dont la composition varie selon la profondeur (dopage variable) [59] [60]. On dispose à cet effet de deux méthodes :

- les techniques de dépôt d'épaisseurs nanométriques de matériaux (MBE, *Molecular Beam Epitaxy*) qui permettent de disposer à l'endroit désiré parallèlement à la surface, et en profondeur afin d'atteindre la zone voulue du semi-conducteur, les couches métalliques ou diélectriques isolantes nécessaires à la constitution des éléments de la connectique pour les premières, des capacités ou des transistors à effet de champ (§ 4.1) pour les secondes ;
- les techniques de lithographie, utilisant des électrons, des ions, du rayonnement X ou du rayonnement ultraviolet pour irradier le matériau.

■ Pour la **lithographie**, on procède au dépôt, sur le matériau que l'on veut graver, d'une couche très mince, de l'ordre de 10 nanomètres d'un matériau (*resist*), en général polymérique, quelquefois solide ionique, qui est localement transformé par l'irradiation, puis dissout. Le procédé est dit :

- **positif** si ce sont les régions irradiées qui sont dissoutes (en raison d'une rupture de chaînes polymères),
- **négatif** dans le cas contraire (en raison d'un pontage entre chaînes par irradiation).

Chaque méthode d'irradiation a ses avantages et ses défauts.

● C'est le **bombardement électronique** qui est le plus souvent utilisé : l'optoélectronique est la plus performante, et elle permet une

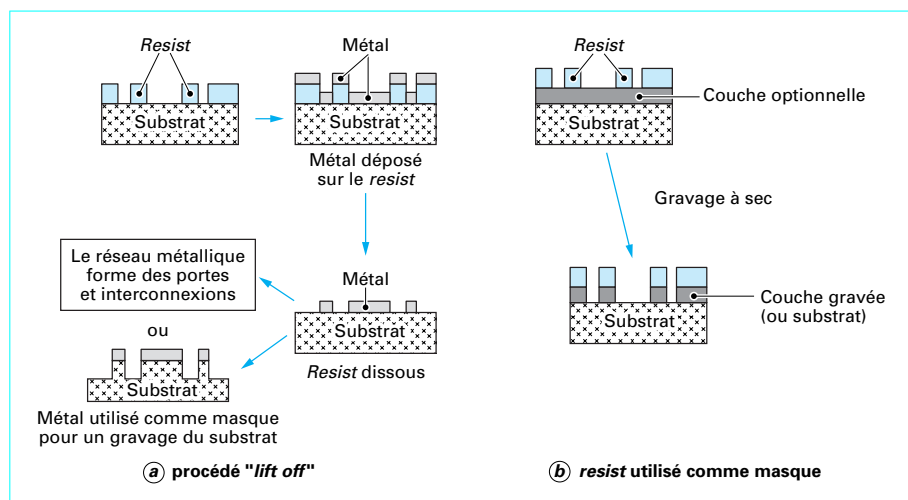


Figure 24 – Schéma des diverses techniques de lithographie en nanoélectronique [58]

résolution lithographique de l'ordre de 5 nm en utilisant des microscopes électroniques à balayage (SEM ou STEM). La limitation principale du procédé réside dans le fait que le libre parcours moyen des électrons dans la matière est de l'ordre du micron, d'où l'étalement de la zone affectée par les électrons, provoqué par les chocs inélastiques avec les atomes du *resist* ou la rétrodiffusion par le matériau du support. Cet effet est d'autant plus réduit que les électrons sont énergétiques et que le dépôt de *resist* est mince.

- Le **bombardement ionique** évite cet inconvénient, mais par contre provoque des dommages par irradiation plus importants dans le substrat et relève d'une optique moins évoluée.

- Le **rayonnement X** présente, par rapport aux méthodes précédentes, un avantage de rapidité car on ne procède plus par balayage du faisceau mais par projection sur la cible de l'image d'un cache. Mais à l'inverse, les limitations inhérentes à l'optique du procédé conduisent à une moins bonne résolution (30 nm pour des rayons X de 1 nm de longueur d'onde et une distance entre le cache et la cible de l'ordre de 3 μm).

Les étapes ultérieures du procédé sont décrites sur la figure 24 : on dépose d'abord une couche métallique sur toute la surface de l'objet, dont l'épaisseur ne doit pas dépasser la moitié de l'épaisseur du *resist* afin d'éviter qu'il n'y ait continuité entre les zones où le *resist* subsiste et celles où il a été supprimé, puis l'on dissout le *resist* résiduel, ce qui a pour effet de détacher les particules métalliques situées au-dessus (*lift off*). Le métal ne subsiste que là où il a été déposé directement sur le support, et sert soit de porte ou d'interconnexion dans le dispositif à réaliser, soit de masque pour un gravage du substrat (figure 24a). Dans d'autres cas c'est le *resist* résiduel qui sert directement de masque, soit pour un gravage (figure 24b), soit pour un processus de nucléation et de croissance. Ces mécanismes doivent être soigneusement maîtrisés pour éviter les développements latéraux du gravage ou de la croissance.

3.2 Électronique moléculaire

L'augmentation exponentielle de la capacité de stockage ou du nombre de circuits logiques par unité de volume, *grosso modo* un doublement tous les deux ans, qui s'est maintenue pendant vingt-cinq ans, ne peut se poursuivre encore plusieurs années sans que se fasse le passage à ce que l'on appelle l'électronique moléculaire, c'est-à-dire des dispositifs qui sont des paquets de molécules voire des molécules uniques capables d'assurer les grandes fonctions de l'électronique — redressement, amplification et stockage — séparément ou peut-être même simultanément. De nombreuses expé-

riences ont déjà été réussies avec des molécules ayant une structure dite de type d-s-a (donneur-espaceur-accepteur) se comportant en diode lorsqu'on la place entre deux électrodes. Le nanotube de la figure 23 en est un exemple. Mais la route est imprévisible qui peut mener à la résolution des problèmes de répétition périodique dans l'espace, d'assemblage et de connexion que pose un tel projet. Un article de revue vient d'être écrit sur ce sujet passionnant [61].

4. Quelques grandes familles d'applications

4.1 Électronique et optoélectronique

Les techniques décrites au paragraphe 3 qui permettent de produire avec une fidélité parfaite des ensembles très rapides et présentant un niveau d'organisation très élevé ont, depuis plusieurs années déjà, ouvert la porte au VLSI (*Very Large Scale Integration*) : intégration dans un dispositif unique des diverses fonctions élémentaires figurant de manière répétitive dans un ensemble électronique, et cela avec des densités d'éléments très élevées. Il n'aura pas échappé au lecteur qu'il s'agit là d'un sujet immense dont on se contentera de donner quelques exemples parmi les plus spectaculaires.

■ Transistor à effet de champ

Le transistor à effet de champ (*FET*) est un dispositif où le passage du courant est gouverné par influence électrostatique. Selon la valeur de la tension V appliquée à la porte (*gate*), le courant électronique peut ou ne peut pas passer entre l'émetteur et le récepteur (figure 25). L'emploi d'une tension binaire pour V (0 ou 5 volts) permet d'utiliser les transistors à effet de champ comme interrupteurs dans les circuits. Le dispositif expérimental figurant sur la figure 22 est fondé sur ce principe.

■ Dispositifs à effet tunnel résonnant

Les dispositifs à effet tunnel résonnant sont fondés sur l'utilisation d'un ensemble vertical de trois couches semi-conductrices, constituant un puits quantique. Dans la couche médiane (GaAs entre deux couches de $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ par exemple), l'énergie des électrons est quantifiée. Il y aura résonance lorsque les électrons introduits dans le dispositif le sont à une énergie qui correspond à l'une des valeurs de cette quantification. Il s'ensuit la forme très particulière de la courbe de la figure 26 qui donne la dépendance du

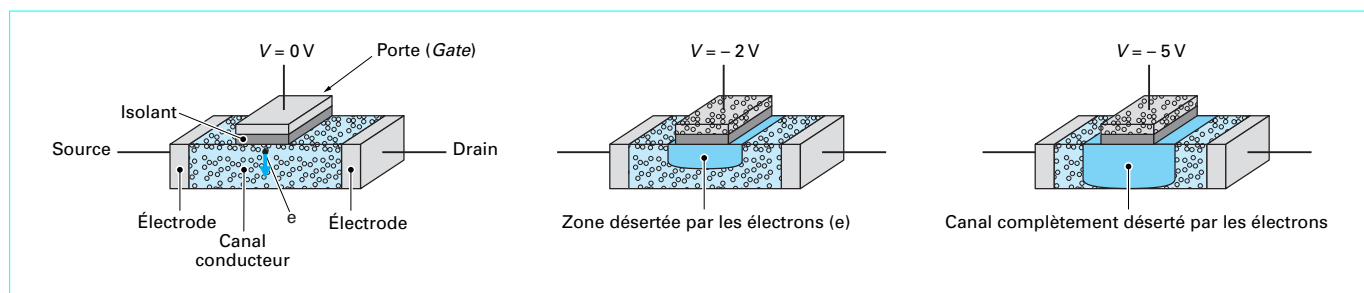


Figure 25 – Principe de fonctionnement d'un transistor à effet de champ [62]

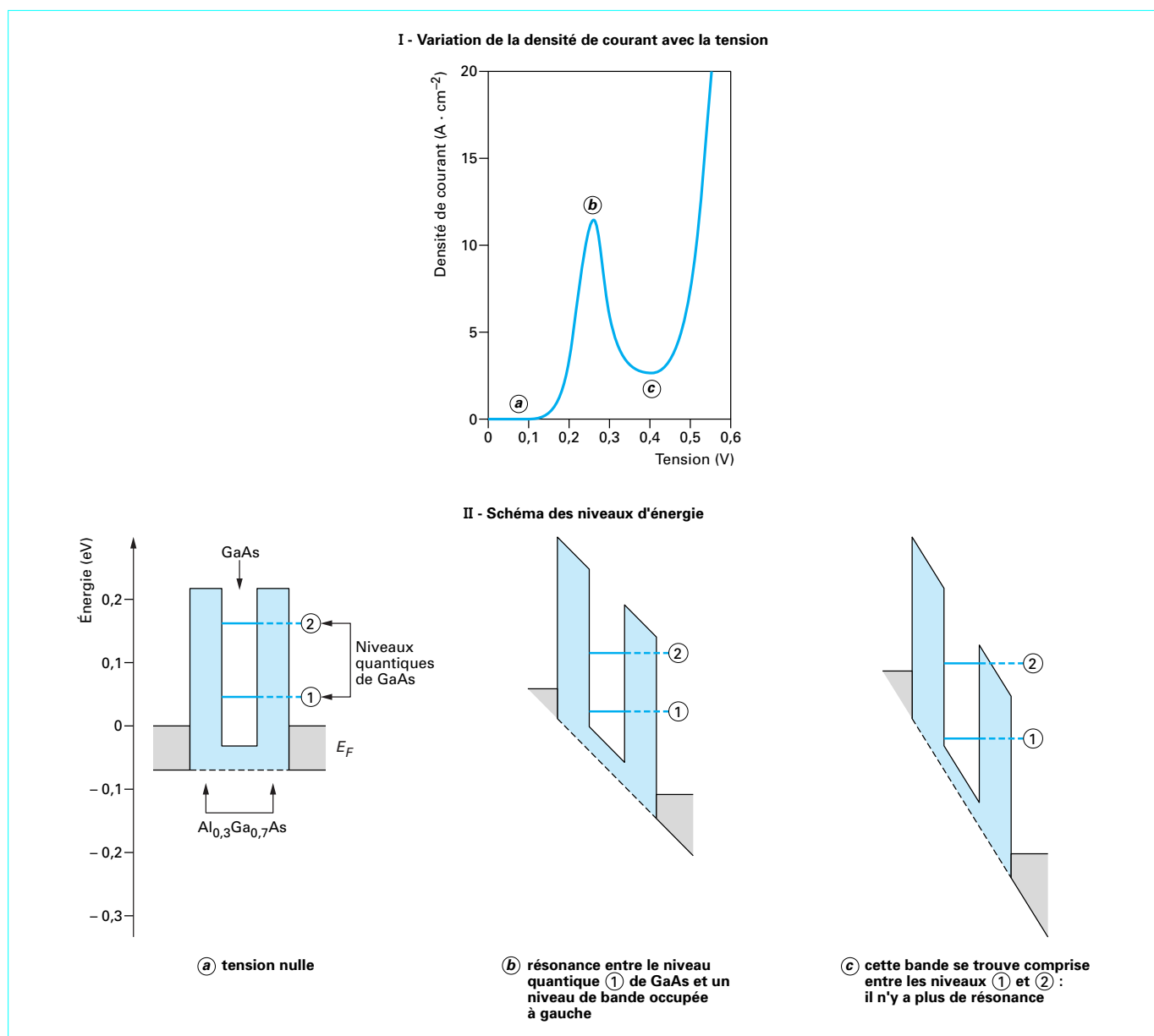


Figure 26 – Schéma d'un dispositif à effet tunnel résonnant

courant traversant le dispositif en fonction de la tension appliquée, avec une grande sensibilité à la tension de polarisation qui conduit à des gains très importants pour certaines valeurs de cette tension et au contraire une transductance négative pour d'autres valeurs. Ce comportement est utilisé pour la réalisation de transistors de très petite taille. On constitue à cet effet des séquences de semi-conducteurs différentes entre base et collecteur d'une part, émetteur et collecteur de l'autre, ces séquences comportant toutes deux un puits quantique, avec un dopage p sur la base, un dopage n sur l'émetteur et le collecteur. Ces dispositifs sont très rapides et permettent d'accéder à des fréquences de l'ordre du terahertz.

■ Dispositifs à blocage de Coulomb

Ces dispositifs, qui doivent trouver leur place dans la course à la miniaturisation des transistors, sont fondés sur le fait que la capacité C des condensateurs dans les nanostructures, en raison de leur dimension, sont si faibles que l'adjonction ou la réduction de la charge d'une quantité égale à la charge élémentaire e de l'électron conduit à des variations de tension de l'ordre du volt. Les niveaux d'énergie sont donc de ce fait quantifiés, et en agissant sur la tension de polarisation d'une porte agissant par influence, on crée ou non, selon les valeurs de cette polarisation, un intervalle d'énergie égal à $e^2/2C$ entre état occupé et le premier état vacant. Ce phénomène est appelé **blocage de Coulomb**.

■ Optoélectronique

Nous rappellerons pour mémoire les diverses applications déjà décrites au paragraphe 1.4 : diodes émettrices de lumière, effets non linéaires importants rencontrés pour les boîtes quantiques, ainsi que l'utilisation des effets de confinement pour développer de nouveaux dispositifs susceptibles de laser.

4.2 Enregistrement magnétique

Tout comme l'électronique, l'enregistrement magnétique [63] réclame des matériaux qui permettent d'assurer la fonction dans

un volume de plus en plus faible et dans des temps de plus en plus courts, actuellement des densités linéaires de données sensiblement inférieures au μm , avec des fréquences d'enregistrement très supérieures aux 100 MHz. Il exige en outre, pour le matériau de stockage, une rémanence élevée afin d'éviter les effets de bruit, et une coercitivité élevée en raison des forts champs démagnétisants que crée l'inversion de l'aimantation sur des distances très courtes. De ce contexte il résulte que les nanomatériaux dominent l'industrie de l'enregistrement.

Les matériaux de stockage sont, on le sait, de deux natures : particules sur les rubans et films pour les disques. Dans tous les cas il s'agit de matériaux monodomaines dont les propriétés ont été décrites au paragraphe 1.3. L'énergie qui doit être vaincue pour autoriser l'inversion de l'aimantation est de nature magnétocristalline, ou la conséquence d'une forme des particules très anisotrope. Pour des particules de taille nanométrique cette énergie, proportionnelle au volume du cristal, peut être dépassée par l'agitation thermique ($\approx k_B T$), et on cherche donc à l'accroître. On utilise en particulier pour les rubans :

- des particules de fer aciculaires passivées par une couche superficielle d'oxyde, de 150 nm longitudinalement sur 20 nm transversalement, ce qui donne des champs coercitifs supérieurs à 10 Am^{-1} ;

- ou de Fe_2O_3 ($200 \times 25 \text{ nm}$), de champ coercitif beaucoup plus faible, mais qui peut être amélioré par quelques monocouches superficielles de cobalt, matériau présentant une très forte anisotropie magnétocristalline.

Pour les films, on utilise des alliages de cobalt déposés par pulvérisation cathodique, avec des dimensions de grain de l'ordre de 20 nm.

Pour les têtes d'enregistrement et de lecture, on utilise des films métalliques de perméabilité élevée, qui sont souvent colaminés avec des couches isolantes pour permettre un emploi aux fréquences élevées. Par ailleurs, il est fait usage de films fortement magnétorésistifs (§ 1.2.1) qui donnent un très bon rapport signal sur bruit.