

Nanomatériaux et nanotechnologies : quel nanomonde pour le futur ?

Pierre Rabu est directeur de recherche au CNRS et directeur de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS¹).

Ce chapitre traite de nanomatériaux et de nanostructures, essentiellement artificiels, élaborés et manipulés avec des moyens beaucoup plus compliqués et beaucoup plus lourds que ce que fait la nature.

taille des atomes et des distances entre atomes. Vers les plus grandes dimensions, ce seront les virus, puis les bactéries, les cellules cancéreuses, puis les cheveux à quelques dizaines de micromètres, les insectes, une balle de tennis ($10^8 \text{ nm} = 10 \text{ cm}$), etc.

1 Nanomatériaux et nanotechnologies

1.1. Échelle de taille et définitions

Afin de préciser ce que l'on entend par nanomatériaux, nous présentons ici une échelle de dimensions d'objets, non pas en mètres ou en centimètres, mais en nanomètres (*Figure 1*). Le nanomètre, c'est l'échelle des petites molécules comme des médicaments (par exemple l'ibuprofène), le dixième de nanomètre est l'échelle de

Définition : un « **nano-matériau** » est constitué d'objets - des nanoparticules, des nanofibres, des nanotubes, des couches minces - dont au moins une dimension est inférieure à 100 nanomètres - donc en dessous de la taille moyenne d'un virus. Quant aux « **nanotechnologies** », ce sont les techniques qui permettent de fabriquer, de manipuler et de caractériser la matière à l'échelle nanométrique.

1. www.ipcms.unistra.fr

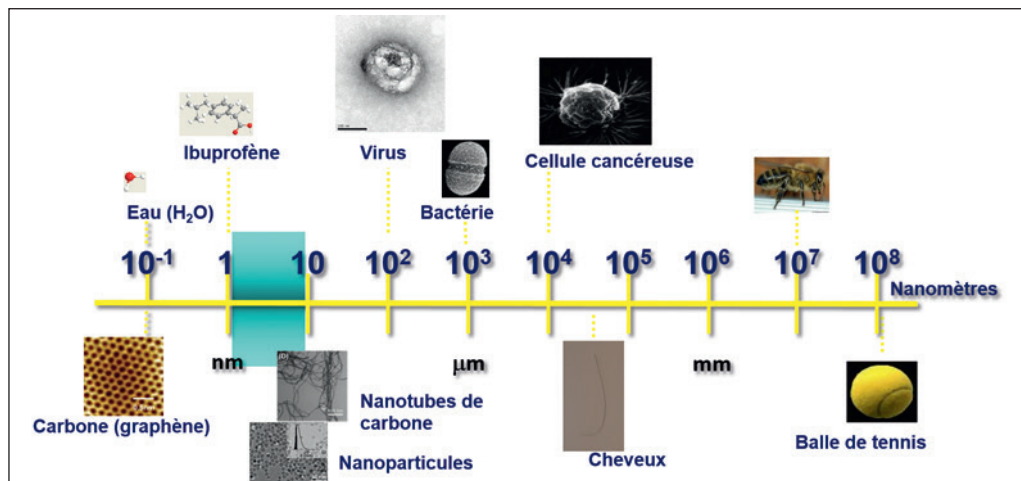


Figure 1

Échelle de taille en nanomètres comparant les nanostructures à des objets plus communs.

1.2. L'essor des nanotechnologies

Dans les années 1960, le physicien Richard FEYNMAN a eu une belle intuition avec sa célèbre phrase « *There is plenty of room at the bottom* » (en bas, aux toutes petites dimensions, il y a plein de place pour écrire et traiter de l'information). Cette phrase, énoncée lors d'une conférence à l'American Physical Society en le 29 Décembre 1959, était déjà un appel pour l'étude des très petites échelles dans la perspective d'une miniaturisation des dispositifs fonctionnels. Mais c'est véritablement dans les années 1980 que l'on a vu un grand essor des nanotechnologies et de la mise en œuvre des nanomatériaux dans de nombreuses applications. La **Figure 2** représente le nombre de publications comportant le seul mot « nanotechnologies » par année, depuis le début des années 1990 jusqu'à nos jours ; il illustre relativement bien la popularité, donc l'intérêt, du domaine.

Ce domaine des « nanos » (nanomatériaux, nanotechnologies) est par excellence une discipline d'interfaces (**Figure 3**). On y retrouve bien sûr la chimie, la physique, la biologie, mais aussi beaucoup de domaines autour des techniques de l'optique (la microscopie), des mathématiques puisqu'on fait largement usage de modèles des « sciences computationnelles »², ou de la toxicologie.

Tout cela se traduit aussi en budgets. Dans les années 2000, il s'agissait d'environ 40 milliards d'euros, dans les années 2015 on pouvait évaluer à 1 000 milliards d'euros le poids financier des nanotechnologies. Cela traduit l'impact économique des applications des nanotechnologies dans les domaines matériaux, électronique, santé, catalyse, transports, etc.

2. Sciences computationnelles : sciences utilisant la modélisation et la simulation informatiques pour résoudre les problèmes insolubles de façon traditionnelle.

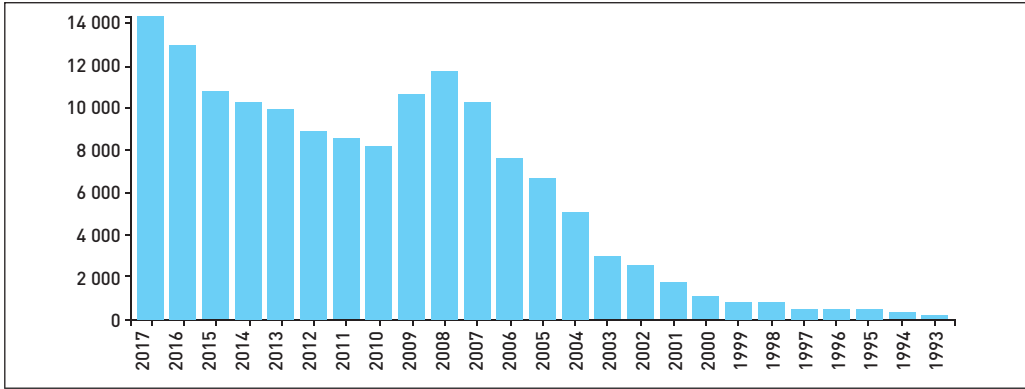


Figure 2

L'évolution du nombre annuel de publications scientifiques comprenant le mot « Nanotechnology » depuis 1993 jusqu'à nos jours montre l'essor fulgurant du domaine.

Source : Web of Science.

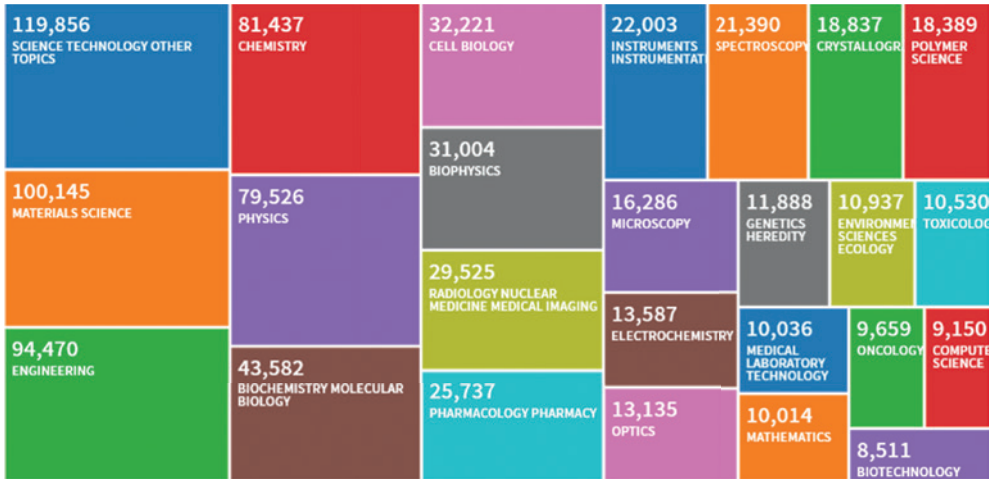


Figure 3

Distribution des publications sur les nanotechnologies depuis les trente dernières années selon les grands domaines scientifiques qui sont extrêmement variés.

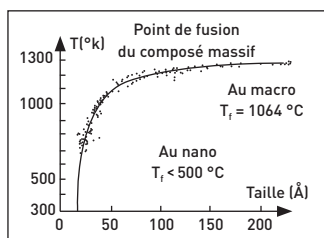
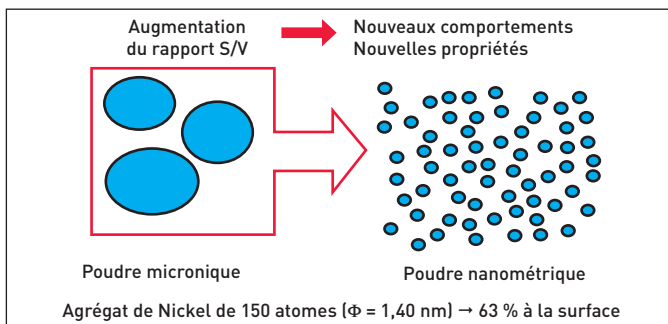
1.3. Les effets du changement de taille sur les propriétés du matériau

Que se passe-t-il quand on diminue la taille d'un matériau, par exemple du micron au nanomètre (Figure 4) ? Une des conséquences immédiates est l'augmentation des rapports

surface sur volume. De fait, les propriétés des nanoparticules vont dépendre davantage de ce qui se passe à la surface et moins de ce qui se passe dans le volume. Par exemple, dans les agrégats de nickel de 150 atomes, 63 % des atomes sont à la surface !

Figure 4

La diminution de la taille du matériau jusqu'à l'échelle nanométrique entraîne une augmentation du rapport surface sur volume, ce qui induit une modification de ses propriétés.

**Figure 5**

Température de fusion de l'or en fonction de la taille de l'agrégat. La diminution de la taille cause une forte baisse de la température de fusion du matériau. L'Angström est un dixième de nanomètre.

Source : d'après Buffat P., J.-P. Borel. (1976). Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Reviews*, A13(6) : 2287-2298.

Figure 7

La microscopie électronique permet de voir qu'un morceau de métal est un assemblage de petits grains de ce métal.

**Figure 6**

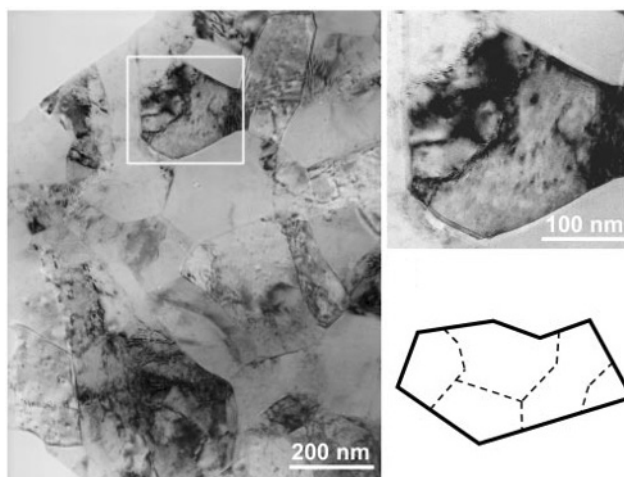
Une éprouvette de traction en cuivre, instrument de mesure des propriétés thermoplastiques d'un matériau, ici son élasticité.

Cela a des conséquences majeures, notamment sur les propriétés physico-chimiques (Figure 5). Par exemple, l'or massif a une température de fusion dépassant les 1 000 °C (1273 K), mais si on diminue

la taille des agrégats d'or vers des tailles de l'ordre du nanomètre, la température de fusion s'abaisse jusqu'à environ 500 °C.

La Figure 6 représente une éprouvette de traction³ en cuivre. Ce morceau de cuivre est constitué de petits grains de métaux « collés » les uns aux autres (Figure 7). Selon la taille de ces grains, les propriétés mécaniques vont considérablement varier. Avec des grains de l'ordre de quelques dizaines de

3. Éprouvette de traction : objet utilisé pour connaître les propriétés mécaniques du matériau qui le constitue, par exemple en le soumettant à une traction, une compression ou une torsion.



nanomètres, on a des propriétés de plasticité⁴ tout à fait remarquables (Figure 8) que n'auront pas des éprouvettes fabriquées avec un métal où les grains sont un ou deux ordres de grandeur plus gros. Pour caractériser la structure fine des matériaux, au niveau des grains, on parle de nanostructuration.

Les nanocomposites constituent une grande famille de matériaux utilisant les effets de structuration des matériaux pour de nombreuses applications. Un composite, typiquement, c'est un polymère⁵ avec ses propriétés de tenue en température, de tenue à son environnement, ses propriétés mécaniques, dans lequel on a dispersé des charges, organiques ou inorganiques, qui peuvent être de différentes tailles, par exemple nanométriques (Figure 9).

Nous prenons ici l'exemple d'un polymère chargé de particules d'argile. Les argiles sont constituées de feuillets empilés les uns sur les autres. De nombreuses espèces chimiques peuvent s'insérer entre les feuillets conduisant à un phénomène de gonflement. On peut mélanger cet argile dans un polymère ou des monomères qu'on va faire polymériser ; on peut appliquer ensuite différents traitements de polymérisation, d'extrusion⁶, on peut mettre de l'eau, on peut sécher, etc., et à la fin obtenir

un système où des particules d'argile sont dispersées dans le polymère, plus ou moins mélangées, avec des contacts plus ou moins intimes entre polymère et particules, on peut même avoir une exfoliation⁷ et une dispersion de ces particules. La Figure 9 donne une image de microscopie électronique en transmission⁸ qui montre la présence des particules d'argile dans la matrice polymère. Ici il s'agit d'un empilement de quelques feuillets qui font en tout 70-75 nm d'épaisseur. La présence de cette charge a des conséquences très importantes sur les propriétés du composite : sur les propriétés mécaniques, les propriétés de résistance thermique, la stabilité thermique, la résistance au feu, la résistance chimique, la perméabilité, la réactivité. Avec des charges métalliques à la place de

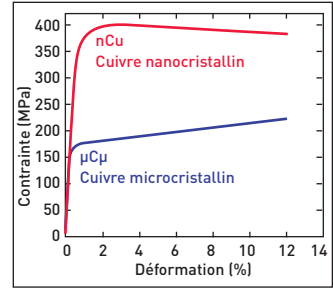


Figure 8

Une éprouvette de traction en cuivre nanocristallin a une élastoplasticité quasi parfaite.

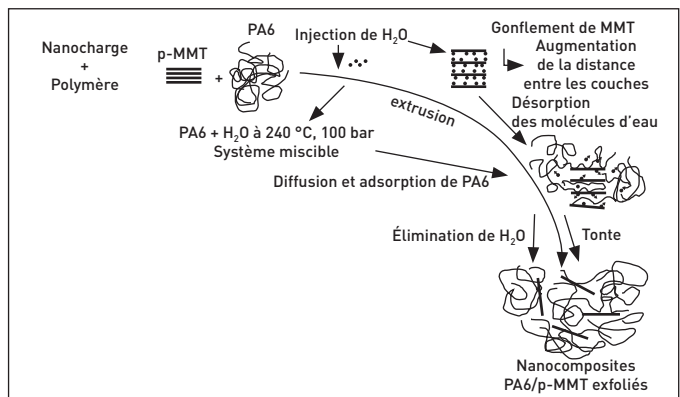
Source : d'après Champion Y. et coll. (2003). Near-Perfect Elastoplasticity in Pure Nanocrystalline Copper, *Science*, 300(5617) : 310-311.

7. Exfoliation : détachement d'une couche mince sur un matériau.

8. Microscopie électronique en transmission : technique de microscopie dans laquelle un faisceau d'électrons est envoyé à travers un échantillon très mince ; son intérêt provient de son excellente résolution (jusqu'à 0,08 nm) mais aussi de la possibilité de la combiner avec la diffraction et l'étude du rayonnement X (pour connaître la composition chimique de l'échantillon).

Figure 9

Processus de fabrication d'un nanocomposite, mélange d'un polymère et d'une nanocharge (MMT = Montmorillonite).



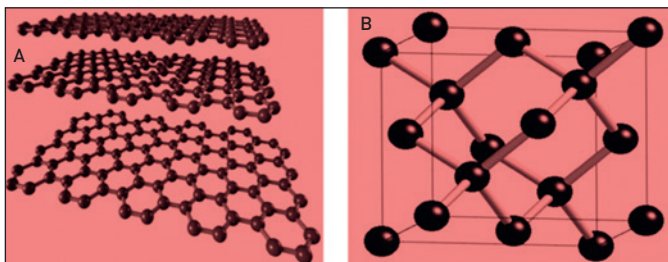
4. Plasticité : capacité d'un matériau à résister à une déformation irréversible.

5. Polymère : molécule constituée par la répétition en très grand nombre d'un motif appelé monomère.

6. Extrusion : procédé de fabrication d'objets de grande longueur à partir d'un matériau sous forme de granulés ou de poudre, par exemple des tubes en PVC.

Figure 10

A) Le graphite est une superposition de feuillets de carbone dans lesquels les atomes s'organisent en hexagones ; B) le diamant est un cristal d'atomes de carbone. Sa structure est dite cubique à faces centrées avec occupation d'un site tétraédrique sur deux.



l'argile, on a aussi une influence sur les propriétés électriques, les propriétés magnétiques ou les propriétés optiques.

Ainsi, avec des charges de petite taille, on modifie considérablement les propriétés du polymère. C'est tout l'intérêt des composites.

2 Le nanomonde du carbone

2.1. Les nanostructures du carbone

Dans le domaine des nanomatériaux, le carbone occupe une position toute particulière. Le carbone a différentes variétés

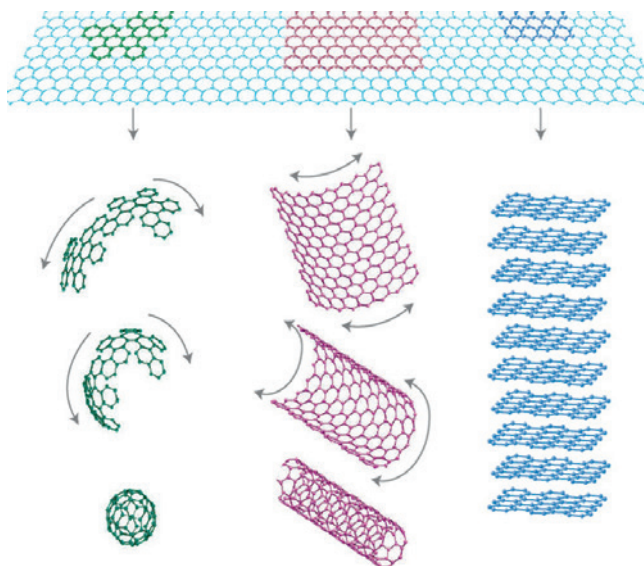
allotropiques⁹ (variétés structurales). On connaît bien le graphite (Figure 10A) de la mine de crayon, le très précieux diamant (Figure 10B). Plus récemment, de nouvelles variétés allotropiques du carbone ont été isolées. En 1985, le fullerène, constitué d'une « boule » d'atomes de carbone de quelques nanomètres, a été mis en évidence. Plus récemment on a mis en évidence des nanotubes de carbone avec des diamètres de l'ordre du nanomètre ; et encore plus récemment on s'est intéressé

9. Variété allotropique : forme cristalline ou moléculaire particulière d'un corps simple, par exemple le carbone ou l'eau.

Figure 11

On peut, à partir d'un feuillet de graphène, recréer toutes les nanostructures de carbone : le fullerène est un assemblage d'atomes de carbone ressemblant à un ballon de football ; un nanotube de carbone issu de l'enroulement d'un feuillet ; le graphite par empilement de feuillets.

Source : avec l'autorisation de *Materials Today*, vol. 6, n°7/8, juil/août 2013.



au « graphène », constitué de feuillets isolés issus du graphite. Pour s'y retrouver, on peut imaginer que l'on part d'un feuillet unique de carbone graphène (*Figure 11*). Si on en replie un petit morceau on va trouver une boule formant un fullerène de 60 atomes de carbone (C60). On peut aussi replier le petit morceau de ce ruban pour faire un nanotube de carbone, monofeuillet. On peut aussi avoir des nanotubes à plusieurs feuillets. Enfin, si on empile tous ces feuillets, on obtient le graphite, bien connu.

2.2. Propriétés physiques et chimiques des nanostructures de carbone

Le nanotube de carbone a des propriétés mécaniques remarquables : il est cent fois plus résistant que l'acier et six fois plus léger ! Quand on fabrique des nanocomposites avec ces nanotubes de carbone, on obtient des systèmes aux propriétés mécaniques très spéciales permettant par exemple des applications très critiques : dans les structures aérospatiales, les vêtements de protection, les raquettes de tennis, etc.

Les nanotubes ont aussi des propriétés électriques remarquables – une très forte conductivité électrique – qui en font des matériaux très performants pour les électrodes dans les batteries, dans les piles à combustibles¹⁰, dans les cellules

photovoltaïques. Les propriétés thermiques des nanotubes de carbone, alliées à leur très forte conductivité thermique, permettent de les incorporer dans des composites fluides, pour faire des fluides calorifiques¹¹, liquides de refroidissement, échangeurs de chaleur¹².

Le carbone sous forme de graphène fait lui aussi l'objet de beaucoup d'études et de projets. On l'introduit de plus en plus souvent comme charge dans les polymères parce qu'il y a à la fois des propriétés électriques intéressantes et qu'il présente une transparence, conjonction intéressante pour certains matériaux de structure. On va le retrouver dans les connecteurs pour systèmes électroniques, des systèmes électromécaniques et systèmes de diodes électroluminescentes¹³. Ce sont des nanostructures lamellaires donc on peut assez facilement, selon leur mode de fabrication, les mettre sous forme de films transparents et créer des écrans performants : écrans souples, écrans électroluminescents et flexibles.

Les nanocarbones se retrouvent aussi pour fabriquer des encres conductrices, des électrodes, des systèmes de transistors de taille micrométrique pour faire des mémoires, ou des semi-conducteurs spécifiques pour les appareils électroniques grand public.

11. Fluide calorifique : fluide chargé de transporter la chaleur.

12. Échangeur de chaleur : dispositif transférant l'énergie thermique d'un fluide vers un autre sans les mélanger.

13. Diode électroluminescente : dispositif qui émet de la lumière lorsqu'il est parcouru par un courant.

10. Pile à combustible : pile dans laquelle le courant est généré par l'oxydation d'un combustible réducteur (exemple : H₂) sur une électrode et la réduction d'un oxydant (exemple : O₂) sur l'autre électrode.

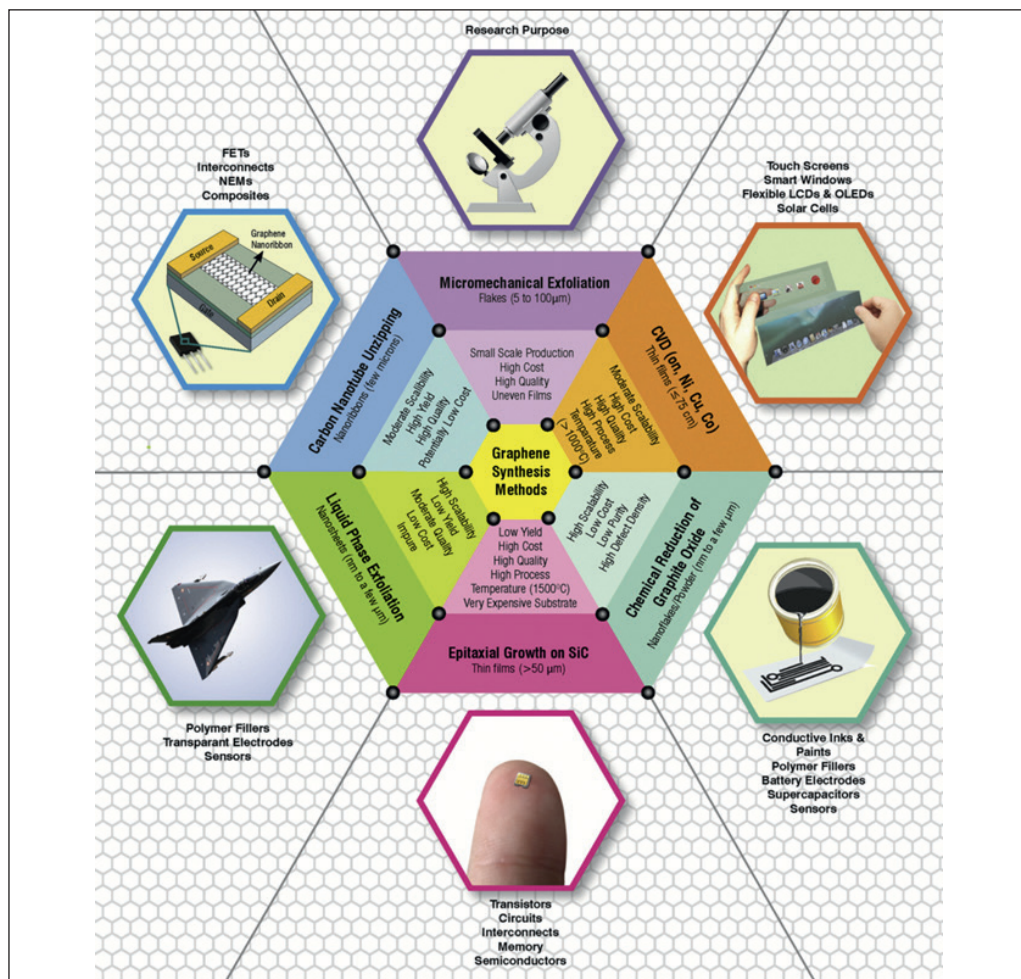


Figure 12

Les domaines d'utilisation du graphène sont très nombreux, les principaux étant l'électronique et les polymères composites.

Source : reproduit de Mittal G. et coll. (2015). A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 : 11-25 (fig 5).

On voit que les domaines d'application des nanoparticules à base de carbone (Figure 12) sont particulièrement nombreux.

3 Propriétés optiques des nanostructures

Il est intéressant de détailler les propriétés optiques des nanomatériaux, conséquences

directes de la taille nanométrique des particules composantes et qui se manifestent si elles sont placées dans une matrice transparente.

La Figure 13 rappelle la propriété fondamentale des vitraux de présenter des couleurs impressionnantes qu'on voit de l'intérieur de la pièce qu'ils meublent (typiquement une cathédrale).

L'EFFET PLASMON

Si on éclaire des nanoparticules métalliques avec une lumière dont la longueur d'onde ici (Figure 14) est un peu plus grande que le diamètre des nanoparticules, il intervient un effet d'absorption dû à ce qu'on appelle les plasmons.

À la surface des nanoparticules métalliques, on a des nuages électro-niques : les plasmons de surface. Ces plasmons sont polarisés par le champ électrique qui compose le rayonnement électromagnétique de la lumière. S'il y a adéquation entre la longueur d'onde et la taille de la nanoparticule métallique, un phénomène de résonance se produit formant une onde plasmon et l'ensemble de nanoparticules absorbe la partie du spectre de la lumière visible qui correspond à cette adéquation : c'est l'absorption plasmon. Pour des nanoparticules de cuivre de l'ordre de 50 nm, comme celles qui sont présentes dans les vitraux, ce sont les ondes de longueur d'onde voisines de 50 nm qui sont absorbées, et donc supprimées de notre perception. C'est la partie rouge du spectre visible qui reste non modifiée et que l'on va voir. C'est ce phénomène physique, l'absorption plasmon, qui était mis en œuvre sans le savoir par les verriers. Aujourd'hui, ce phénomène est très bien compris et exploité d'une manière rationnelle en tant que de besoin.

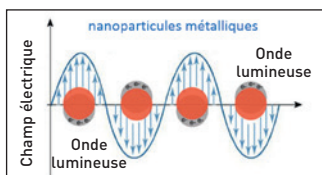


Figure 14

La longueur d'onde de la lumière est légèrement plus grande que les particules métalliques, ce qui cause un effet d'absorption.

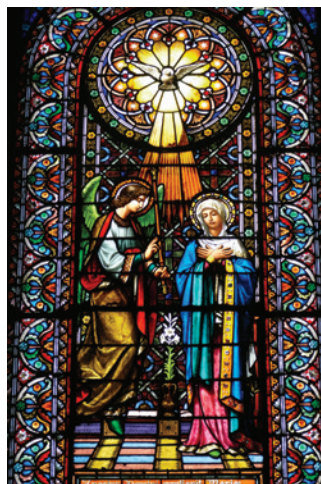


Figure 13

Des nanoparticules présentes dans les vitraux d'églises sont à l'origine de leurs couleurs magnifiques.



Figure 15

Les effets optiques des nanoparticules sont exploités depuis des siècles, souvent sans le savoir, comme ici avec cette coupe de la Rome antique qui change de couleur quand on l'éclaire de l'intérieur.

Source : Trustees of the British Museum.

La lumière extérieure vient éclairer le verre et on perçoit, à l'intérieur, des couleurs souvent magnifiques et brillantes. Ce phénomène vient de la présence de nanoparticules dans le verre. Il est dû à l'effet plasmon (**Encart « L'effet plasmon »**).

L'utilisation empirique de ce phénomène optique est très ancienne et se manifeste déjà dans la fameuse coupe de Lycurgue (**Figure 15**) qui nous vient de l'époque romaine (IV^e siècle après J.-C). Quand on regarde cette coupe dans des conditions normales de lumière en réflexion, elle a une couleur verte, mais si on l'éclaire de l'intérieur, donc en transparence, on révèle de superbes couleurs dans les rouges et les violets.

L'effet plasmon n'est pas le seul à l'œuvre. L'effet « quantum dots »¹⁴ ou boîtes quantiques, qui apparaît dans le cas de nanoparticules de semi-conducteurs, doit aussi être cité (**Encart : « Électrons dans les semi-conducteurs nanométriques. Les quantum dots »**). Quand on éclaire des

nanoparticules de semi-conducteurs nanométriques, on observe un phénomène d'émission de lumière (cette fois-ci on émet de la lumière, on ne l'absorbe pas). Des couleurs très franches apparaissent qui dépendent de la taille des particules (**Figure 16**).

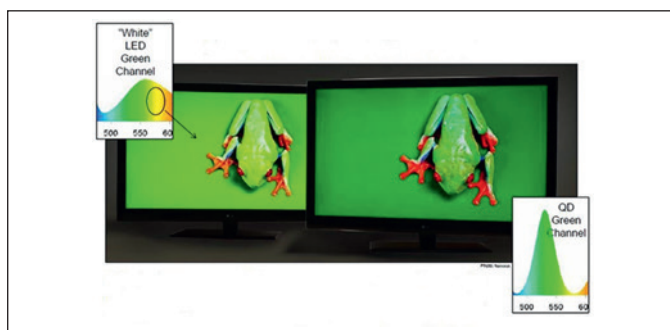
Les effets optiques des nanomatériaux sont ainsi très divers : du réglage de la profondeur lumineuse des écrans au contrôle spatial de leur fonctionnement par les quantum dots. Ces phénomènes, effet plasmon et quantum dots, peuvent certainement paraître abstraits. Ils ont cependant des applications tout à fait pratiques, notamment dans les dispositifs d'affichage : la **Figure 16** montre un écran à cristaux liquides classiques avec une définition de couleur qui est bonne mais avec une sorte de dispersion dans la définition, la résolution spectrale¹⁵ ici. Si on étale sur cet écran un film de nanoparticules comme des quantum dots, on voit qu'on arrive à obtenir un contraste de couleur bien meilleur avec des couleurs beaucoup plus profondes, donc une application directe des quantum dots.

14. « Quantum dots », ou boîte quantique : nanostructure composée de semi-conducteurs permettant de confiner des électrons dans des dimensions de l'ordre de leur longueur d'onde.

15. Résolution spectrale : pouvoir de séparation d'un spectrographe ; plus elle est grande, plus le spectre sera détaillé.

Figure 16

Lorsqu'on dispose un film de nanoparticules sur un écran, on obtient des couleurs plus profondes grâce aux propriétés optiques de ces nanoparticules qui permettent une meilleure résolution spectrale. Reproduit d'après <http://electronicdesign.com/displays/will-quantum-dots-extend-lcd-s-dominance>.



ÉLECTRONS DANS DES SEMI-CONDUCTEURS NANOMÉTRIQUES QUANTUM DOTS

Dans les semi-conducteurs, les électrons sont dans des niveaux d'énergie très proches les uns des autres : ils forment une bande d'énergie (**Figure 17**). Les électrons occupent toute la bande (dite « bande de valence »), ils ne peuvent pas bouger, ce qui empêche toute conduction. Au-dessus (aux énergies plus élevées), se trouve une autre bande d'énergie (dite « bande de conduction »), qui est vide d'électrons. Les deux bandes sont séparées par un « gap » d'énergie. Si on injecte suffisamment d'énergie (en chauffant ou en éclairant le semi-conducteur), on peut faire passer un électron dans la bande¹⁶ de conduction, laissant un trou dans la bande de valence. On forme ainsi une paire électrons-trou appelée exciton. Lorsque cet électron redescend dans la bande valence, il perd de l'énergie, émise sous forme de rayonnement. En général, ces émissions s'étendent sur un spectre continu de longueurs d'ondes et ne donnent pas lieu à un phénomène particulier.

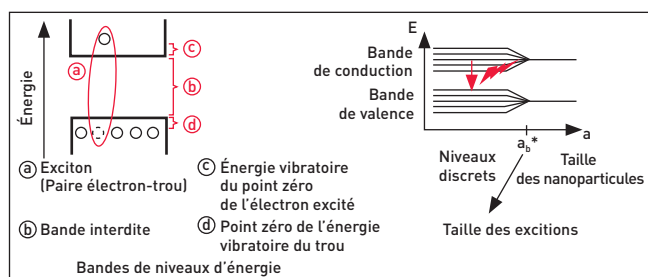


Figure 17

Selon la taille de la nanoparticule (et leur forme), la couleur émise varie et peut parcourir tout le spectre du visible.

Quand on diminue la taille du semi-conducteur, les niveaux d'énergie ne s'organisent plus en bandes continues mais en niveaux séparés, discrets : on a un système qu'on qualifie de « quantique ». Les transitions électroniques ici entre bandes discrétisées ont lieu entre des niveaux bien définis, les émissions lumineuses associées correspondent à des énergies bien définies et donc à des couleurs bien définies. Ce phénomène apparaît en dessous d'une certaine taille (de l'ordre de celle des excitons formés) et caractérise les systèmes nanométriques ; c'est un effet de confinement électronique.

La **Figure 18** montre les émissions de suspensions colloïdales de particules de semi-conducteurs nanométriques (entre 2 nm et 6 nm). On observe que la taille des particules permet un contrôle très précis de la couleur.

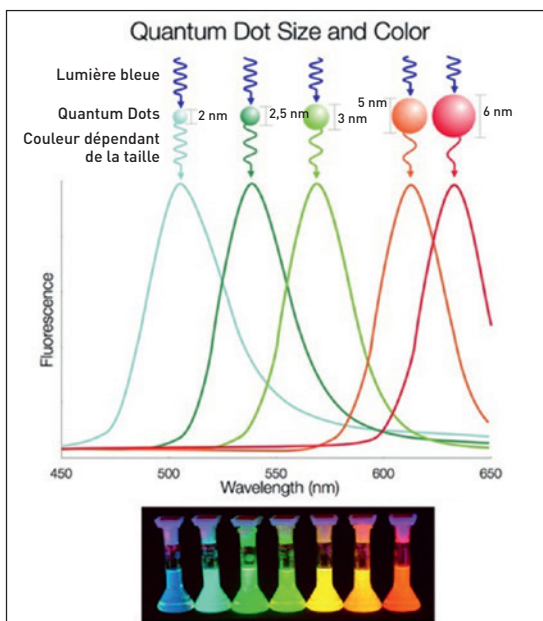


Figure 18

Selon la taille de la nanoparticule (et sa forme), la couleur émise varie et peut parcourir tout le spectre du visible. Reproduit d'après Nature Materials, 2013, 12, 445.

16. Bandes de valence et de conduction : dernière bande d'énergie remplie et première bande d'énergie vide d'un électron.



Figure 19

Exemples d'installations de laboratoire pour l'élaboration de nanodispositifs par approche top-down. A) La fabrication des nanomatériaux requiert l'absence de toute poussière et se fait dans des salles blanches ; B) enceinte ultravide pour vaporisation de matériaux solides. Une méthode pour fabriquer des nanomatériaux est la croissance de couches minces qui consiste à bombarder un substrat avec l'élément qu'on veut déposer ; C) banc d'expérience d'une opération de lithographie. Pour la création de circuits, on utilise surtout des méthodes de lithographie optique ou électronique.

Source : Plateforme STNANO, IPCMS.

4 Fabrication des nanomatériaux

4.1. Approche « top-down » : présentation et outils utilisés

Pour fabriquer les nanomatériaux (par exemple un semi-conducteur réduit aux tailles nanométriques ou dispersé dans une matrice polymère), on dispose de deux approches. Dans l'approche dite « top-down », du haut vers le bas, on prend un gros morceau et on réduit sa taille, c'est le domaine de la miniaturisation des composants électroniques ; l'autre approche consiste à construire la matière à partir d'éléments, par exemple faire une réaction chimique puis stabiliser des nanoparticules de taille voulue ou encore construire des molécules avec des atomes définis et des propriétés définies. La première approche, dite de miniaturisation, est actuellement la plus répandue.

La fabrication des nanosystèmes fonctionnels exige l'installation

de salles blanches (Figure 19A), c'est-à-dire de salles où il n'y a pas de poussières qui seraient particulièrement nocives pour ces objets à très grandes surfaces relatives. L'élaboration des matériaux en couches minces (Figure 19B) – couches d'atomes, de métaux, d'oxydes sur des épaisseurs de quelques nanomètres ou dizaines de nanomètres – se fait en général par des voies physiques. Plus précisément, elle se fait par des techniques d'ultravide qui consistent à bombarder une cible de l'élément qu'on veut déposer sur un substrat pour le vaporiser ; cela exige un environnement « ultravide ».

Pour réaliser des circuits, on dépose en fils ou empilements le revêtement fonctionnel. On traite celui-ci par lithographie¹⁷ (Figure 19C), soit des

17. Lithographie : technique d'impression utilisée en physique des matériaux ; elle peut utiliser un faisceau d'électrons (lithographie électronique) ou un faisceau laser (lithographie optique).

lithographies électroniques avec un faisceau d'électrons, soit des lithographies optiques avec des faisceaux laser.

4.2. La fabrication de circuits électroniques

La **Figure 20** présente un schéma de transistor, résultat de l'empilement de différents matériaux à l'échelle nanométrique, de différents types de conducteurs (à conduction par électrons ou à conduction par trous). Pour le fabriquer (**Figure 21**), on dépose sur un substrat d'abord une résine puis un « masque » qui porte en négatif le tracé des circuits recherchés ; on irradie ensuite le système puis on le « révèle » (au sens photographique).

Le résultat est une couche fonctionnelle sur le circuit

recherché (**Figure 22**) ; typiquement, il s'agit d'un dépôt de métal sur un substrat d'une taille de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Cette technique peut se répéter sur le même substrat et donner des empilements à plusieurs dimensions de différents matériaux. On peut aussi utiliser un faisceau d'électrons (lithographie électronique) à la place d'une radiation lumineuse.

Ces techniques de dépôt de couches pour la fabrication de dispositifs nanométriques, que l'on appelle gravure de circuits électroniques par des voies lithographiques, ne cessent de progresser et permettent la spectaculaire miniaturisation des équipements, en particulier des équipements grand

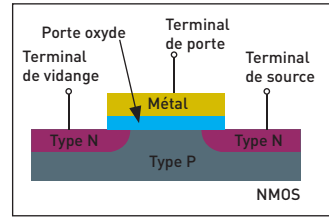


Figure 20

Pour fabriquer des nanostructures comme les transistors, il faut empiler des matériaux, et on utilise pour cela la lithographie.

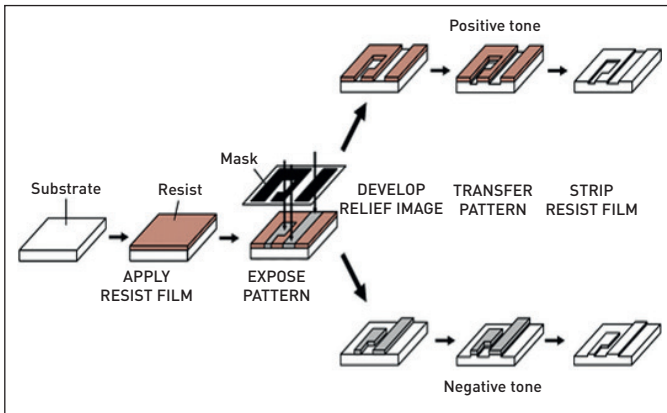


Figure 21

La lithographie est une sorte de révélation qui permet de créer différents composants à partir d'un même matériau selon si l'on travaille en positif ou en négatif. En cela, la lithographie est semblable au développement photographique.

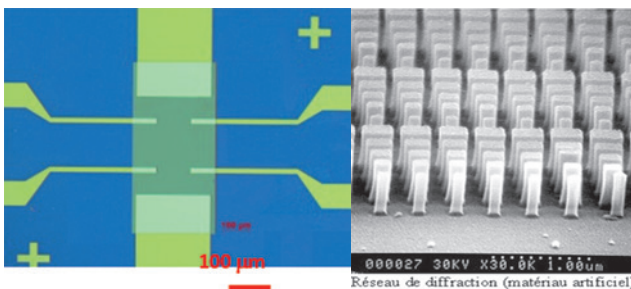


Figure 22

Les circuits créés par lithographie ont une taille micrométrique mais sont constitués de mêmes éléments que les circuits macroscopiques ; la résolution atteinte par lithographie ne cesse de diminuer et on est aujourd'hui à moins de 10 nm.

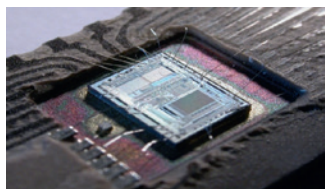


Figure 23

Le nombre de transistors dans une petite puce est de plus en plus grand grâce aux progrès de la miniaturisation. On est aujourd'hui à environ 30 milliards de transistors sur une seule puce.

public comme les téléphones ou les cartes à puces. En 2004 on était encore à 130 ou 90 nm de résolution, c'est-à-dire du contrôle de la taille, de la netteté de ce qu'on peut contrôler dans les nanostructures. On est passé en quelques années à 60-30 nm, et maintenant on est à moins de 10 nm de résolution. On peut donc maintenant construire des transistors de toute petite taille. Pour décrire les progrès réalisés dans la miniaturisation, on fait souvent référence à la « loi de Moore » qui traduit le fait que le nombre de transistors sur la surface d'une puce électronique est multiplié par deux tous les 18 mois et la taille des grilles des transistors est divisée par 1,3. La réalité actuelle est toujours dans cette loi de Moore.

En pratique, sur les puces électroniques des cartes bancaires, des téléphones, des smartphones et autres, on a de plus en plus de transistors (Figure 23) ; sur une même surface, on est passé de quelques milliers dans les années 1970 à plus de 30 milliards aujourd'hui.

4.3. Le stockage magnétique

La miniaturisation a eu beaucoup de conséquences dans le

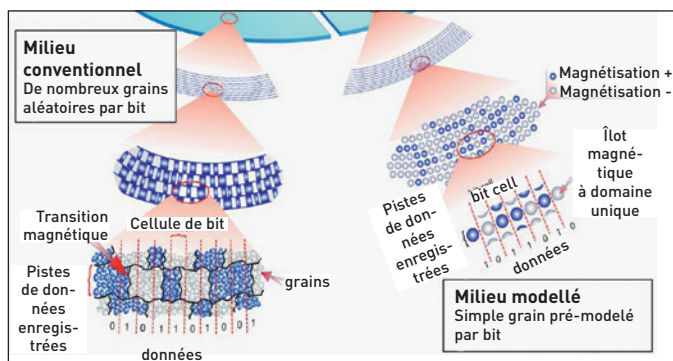
domaine du stockage magnétique, un domaine évidemment central pour le développement de l'informatique. Un disque dur classique (Figure 24) comporte un dépôt en couche mince de matériaux magnétiques où se trouvent des zones dont le moment magnétique¹⁸ est dans un sens (« vers le haut »), et d'autres dont le moment magnétique est « vers le bas ». Les premières correspondent à l'information « 1 » et les autres à l'information « 0 ». On peut adresser les différentes zones, c'est-à-dire les rendre 0 ou 1, au moyen d'une impulsion de champ magnétique, et on écrit ainsi l'information sous forme binaire. La densité d'information stockée dépend évidemment de la taille des domaines.

On peut améliorer les performances en introduisant plus d'ordre, faisant évoluer les domaines individuels qui sont des multitudes de petits grains en domaines ne comportant qu'un seul grain et que l'on organise. Cela accroît

18. Moment magnétique : grandeur permettant de caractériser une source magnétique telle qu'un objet aimanté ; l'aimantation est la distribution spatiale du moment magnétique.

Figure 24

Les matériaux composant un disque dur ont un moment magnétique orienté différemment selon les zones, et cela permet de coder l'information en binaire : 1 lorsqu'il est vers le haut ou 0 lorsqu'il est vers le bas.



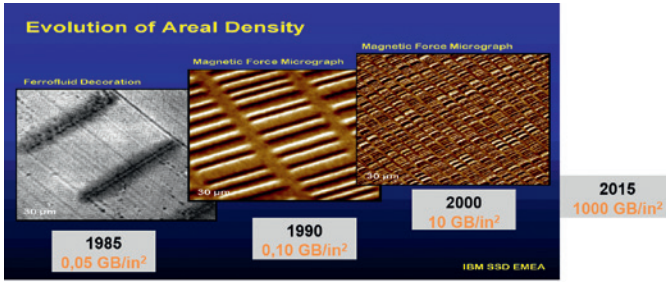


Figure 25

La miniaturisation permet d'augmenter la densité d'information stockée par une même surface et on est aujourd'hui à plus de 10^9 bits/cm².

fortement le nombre de bits d'information par unité de surface.

La **Figure 25** montre, de 1985 à 1990 puis 2000, l'évolution du nombre d'octets sur une surface de $30 \mu\text{m}^2$ environ. Grâce aux progrès des techniques de dépôt, la densité d'information que l'on peut stocker sur une même surface a considérablement augmenté. Aujourd'hui on a dépassé les 10^9 bits/cm², permettant de densifier l'information dans tout le système.

La « capacité de stockage » caractérise l'étape d'écriture de l'information sur un disque. Il faut ensuite aller lire cette information donc disposer d'une tête de lecture qui circule à toute petite distance du

disque (**Figure 26**) ; il s'agit, approximativement, de faire voler un gros avion à 20 cm au-dessus de la surface de la mer. C'est une motivation supplémentaire à la miniaturisation.

4.4. Les systèmes magnétorésistifs

Il y a lieu, à ce stade, de présenter les systèmes magnétorésistifs qui constituent les dispositifs électroniques courants les plus récents (têtes de lecture, mémoires non-volatiles, capteurs magnéto-résistifs). Ils sont issus des travaux récompensés par le prix Nobel décerné à Albert Fert et Peter Grünberg en 2007. L'effet

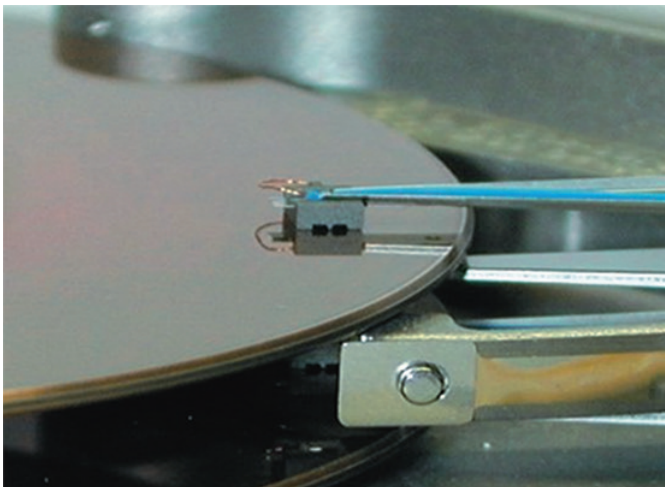


Figure 26

La vitesse de lecture d'un disque est extrêmement élevée, surtout compte tenu de la distance entre la tête de lecture et la surface du disque, soit de l'ordre de 30 m/s à une distance de 20 nm.

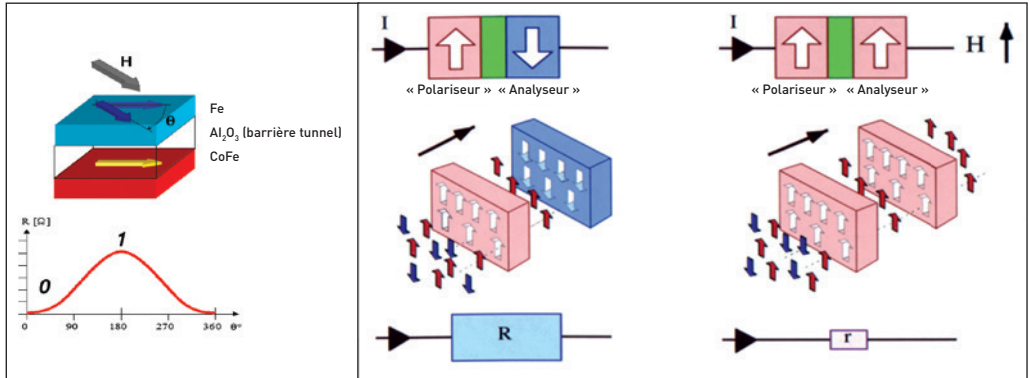


Figure 27

Un dispositif magnétorésistif est un empilement de deux couches magnétiques, ici Fe et CoFe, entre lesquelles on insère une couche non magnétique et isolante, ici Al_2O_3 . La variation de la résistance selon l'angle du moment magnétique de Fe permet de coder l'information. Le système fonctionne comme un ensemble polariseur-analyseur puisque le courant ne passe que si les aimantations sont alignées.

magnétorésistif se manifeste sur un empilement de trois couches (Figure 27). On considère deux couches magnétiques : une couche magnétique dure qui a un moment magnétique à direction très stable et une couche magnétique molle, dont au contraire, il est facile de bouger l'aimantation par l'application d'un champ magnétique dans une direction ou l'autre. Entre les deux on insère une couche non magnétique et isolante (typiquement un oxyde métallique) et très fine (quelques nanomètres), c'est ce qu'on appelle une barrière tunnel que la description des électrons par des fonctions d'ondes, qui est à la base de la mécanique quantique, permet de comprendre.

On applique une tension électrique aux bornes de ce système pour le faire traverser par un courant. Si les aimantations des deux couches sont parallèles,

on va faciliter le passage de ce courant (le courant tunnel), alors que si elles sont perpendiculaires le courant tunnel va mal passer. La situation ressemble à celle d'un système optique avec polariseur et analyseur¹⁹ : on contrôle le courant tunnel par les orientations magnétiques relatives de part et d'autre de la barrière. Il s'agit d'un système magnétorésistif avec un bit d'information 01 (« le courant ne passe pas » ou « le courant passe »). Cela est maintenant couramment utilisé pour les têtes de lecture et dans les mémoires non-volatiles²⁰.

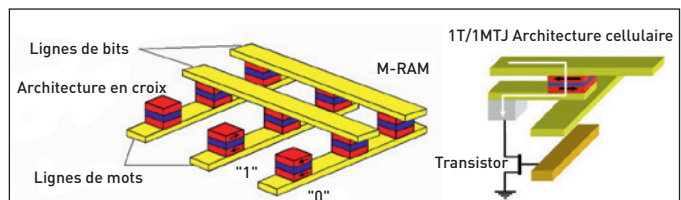
19. Système polariseur-analyseur : système optique transmettant la totalité de la lumière si les axes du polariseur et de l'analyseur sont parallèles mais ne transmettant rien s'ils sont perpendiculaires.

20. Mémoire non-volatile : mémoire informatique conservant les données en l'absence d'alimentation électrique.

Figure 28

On forme un circuit en interconnectant des dispositifs magnétorésistifs et cela permet de créer des mémoires.

Source : reproduit de Nature Materials, 6(11) : 813-23, dec 2007.



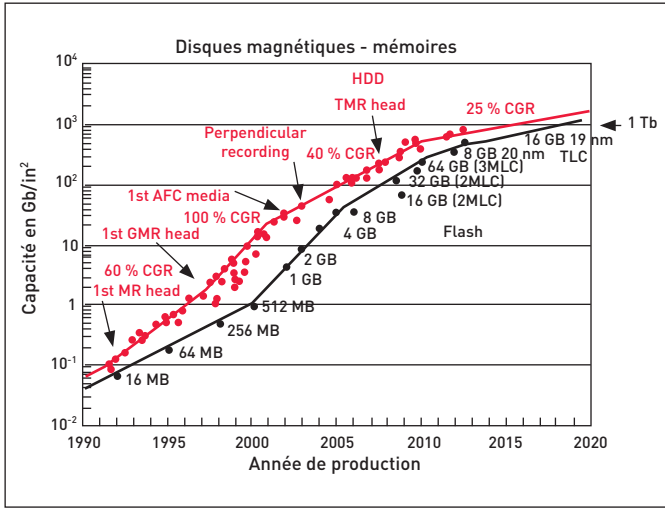


Figure 29

La capacité de stockage des mémoires a été multipliée par 45 depuis les années 1990 grâce à l'utilisation du stockage magnétique et des systèmes magnétorésistifs. MR : magnéto-résistif ; GMR : « giant magneto-resistive ». Source : reproduit de Adv. Tribol., vol. 2013, 2013.

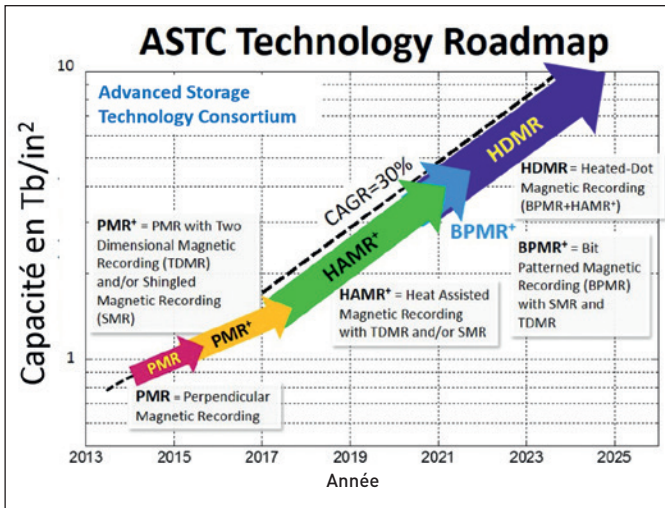


Figure 30

Le nouvel objectif concernant les mémoires est de multiplier par dix la capacité d'ici 2025 grâce à l'assistance thermique notamment.

Dans la pratique, on fait des petits dispositifs magnétorésistifs. On les connecte sous forme matricielle (Figure 28), avec des conducteurs qui permettent d'amener un courant et donc de lire et d'écrire à chaque nœud du réseau (plot). On peut avec ces composants faire des dispositifs de mémoire.

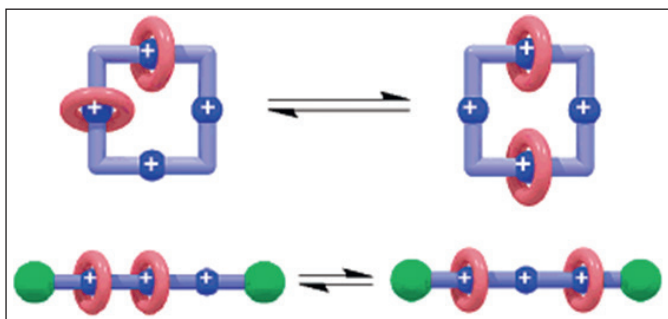
Du fait des progrès de la miniaturisation, on a obtenu une énorme progression des

densités d'informations qu'on peut stocker dans les disques durs ou les mémoires flash (Figure 29). Dans les années 1990 on était à 10^{-1} Gigabit par pouce carré (inch^2), maintenant on est au Térabit (10^{12} Gb/ inch^2) par pouce carré. D'autres techniques d'amélioration sont envisagées (Figure 30), comme l'assistance thermique, qui utilise le chauffage par un laser au niveau de la tête.

Figure 31

Les caténanes et rotaxanes sont des molécules comportant des anneaux pouvant se déplacer par des processus électrochimiques.

Source : *Org. Lett.*, 2002, 4(21) 3561-3564.



4.5. Approche « bottom-up »

À côté de la miniaturisation par l'approche « top-down », dont il est question ci-dessus, on peut avoir l'approche « bottom-up » qui part du bas. On fabrique des nanoparticules ou des molécules avec une architecture contrôlée à partir de molécules élémentaires ou d'atomes ; c'est le domaine de la nanochimie. Ces travaux sont souvent inspirés par les systèmes biologiques, notamment par le fonctionnement des cellules ; c'est aussi le domaine spectaculaire des machines moléculaires.

La méthode de base de fabrication « bottom-up » des nanoparticules est de partir de réactifs en solutions dans différents solvants et, suivant des conditions expérimentales adaptées (concentration, volume, température...), d'en faire précipiter des nanoparticules de taille, de forme, de compositions contrôlées. Les chimistes savent aussi fonctionnaliser ces nanoparticules, c'est-à-dire greffer dessus des molécules choisies pour leur permettre d'interagir de manière spécifique avec l'environnement, leur conférant ainsi des propriétés particulières.

5 Perspectives sur les nanotechnologies et les nanomatériaux

Après avoir traité de la miniaturisation, montré aussi comment on pouvait construire des nanoparticules de manière contrôlée, on va maintenant considérer des perspectives, en allant de plus en plus vers les molécules et vers l'atome.

5.1. Machines moléculaires²¹

Considérons le domaine des machines moléculaires, popularisées par le prix Nobel de chimie 2017, attribué à J.-P. Sauvage, J.F. Stoddart et B.L. Feringa, en regardant une application prospective dans le domaine de l'électronique. Les catenanes et rotaxanes (**Figure 31**) sont des embryons de machines moléculaires : ce sont des molécules où se trouvent des anneaux autour d'un autre anneau ou d'un « bâton », et que l'on peut déplacer par des processus électrochimiques. L'idée a été émise d'utiliser ces systèmes pour stocker de l'information.

21. Machine moléculaire : machine composée d'un assemblage de molécules et dont deux parties au moins sont reliées par un lien mécanique et peuvent être animées par un stimulus externe.

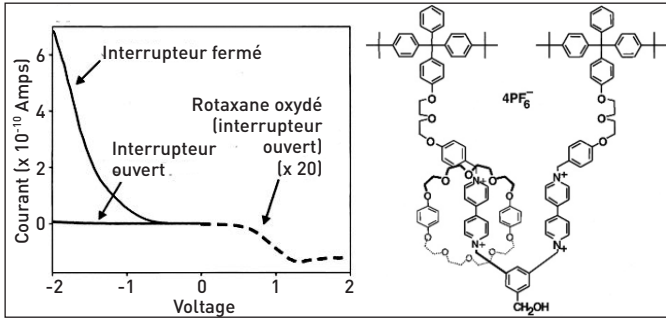


Figure 32

Mesure de courant sur une molécule de rotaxane (représentée à droite). Il est possible d'étudier les variations du courant en fonction de la position de l'anneau et on obtient un système d'interrupteur.

Source : reproduit de Science, 16 Juil. 1999, Vol. 285, Issue 5426, pp. 391-394

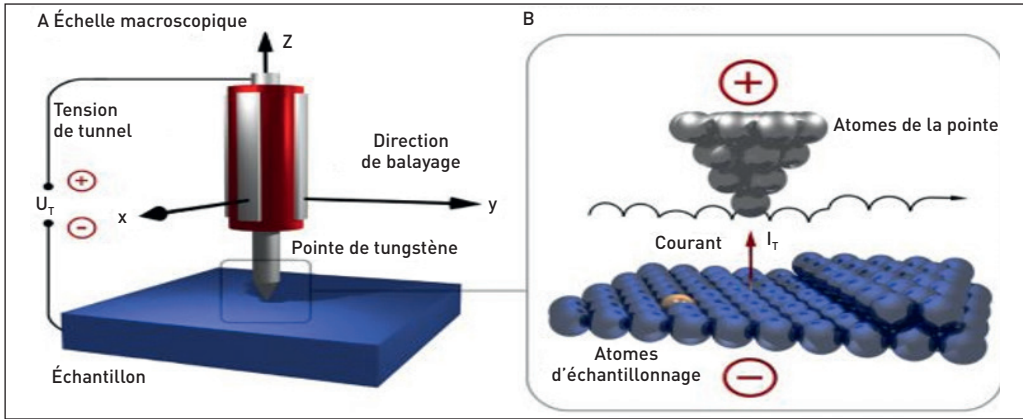


Figure 33

Schéma de principe d'un microscope à effet tunnel. La microscopie à effet tunnel permet de cartographier une surface en mesurant la valeur du courant tunnel entre la pointe et la surface ; B) on obtient des images de la structure du matériau, comme ici le graphène.

Sources : d'après Woedtke S., Ph.D. thesis, Inst. f. Exp. u. Ang. Phys. der CAU Kiel, 2002.

Fraser Stoddart, avec Heath en Californie, ont regardé ce bâton (dans la réalité ce n'est pas rigoureusement un bâton mais topologiquement on peut le considérer comme tel), ils l'ont connecté avec deux électrodes et mesuré le courant qui passe à travers cette molécule en fonction de la position de l'anneau (Figure 32). Ce système moléculaire réalise un système d'interrupteur avec un courant 0 pour le régime sans courant et 1 quand un courant passe. Les systèmes moléculaires pourraient bien acquérir les performances des systèmes solides. Ce ne sont à l'heure actuelle

que des concepts non argumentés d'applications, mais ils montrent le potentiel avenir.

5.2. Microscopie à effet tunnel²²

Certaines techniques permettent de manipuler directement des atomes. C'est le cas de la microscopie à effet

22. L'effet tunnel désigne la propriété que possède un objet quantique de franchir une barrière de potentiel même si son énergie est inférieure à l'énergie minimale requise pour franchir cette barrière. C'est un effet purement quantique, qui ne peut pas s'expliquer par la mécanique classique.

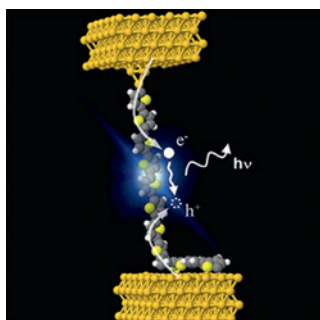


Figure 34

Le passage du courant par la molécule centrale entraîne une émission de lumière : c'est une diode électroluminescente.

Source : Photoniques 72, 42 (2014).

tunnel, très utilisée dans le domaine des nanosciences, en particulier pour l'étude des surfaces et des objets sur les surfaces. Le principe de la microscopie à effet tunnel est relativement simple (Figure 33). Un système mécanique se déplace au-dessus d'une surface à une très petite distance et porte une pointe de très petite dimension au bout de laquelle se trouve un atome. L'intervalle entre pointe et surface est assez petit pour permettre le passage d'un courant tunnel. On peut utiliser ce courant tunnel pour contrôler la distance entre pointe et surface. Cette technique permet de cartographier le relief ainsi que la densité électronique superficielle et donc de différencier les différents atomes qui sont à la surface et de visualiser les molécules déposées.

Ces techniques peuvent aussi être utilisées pour manipuler des molécules. On a pu ainsi constituer la plus petite diode électroluminescente en contactant une molécule à base d'oligothiophène (Figure 34) entre une surface d'or et une pointe de microscope tunnel. Un courant électrique peut traverser la molécule électro-active. Dans certaines conditions, on observe une émission de lumière, le dispositif se comportant comme une diode électroluminescente.

5.3. Étude des temps ultra-courts et développement des technologies quantiques

Les études actuelles sur les objets à des échelles très petites demandent le développement d'outils pour explorer les phénomènes de transfert d'énergie ou de transfert d'électrons qui ont

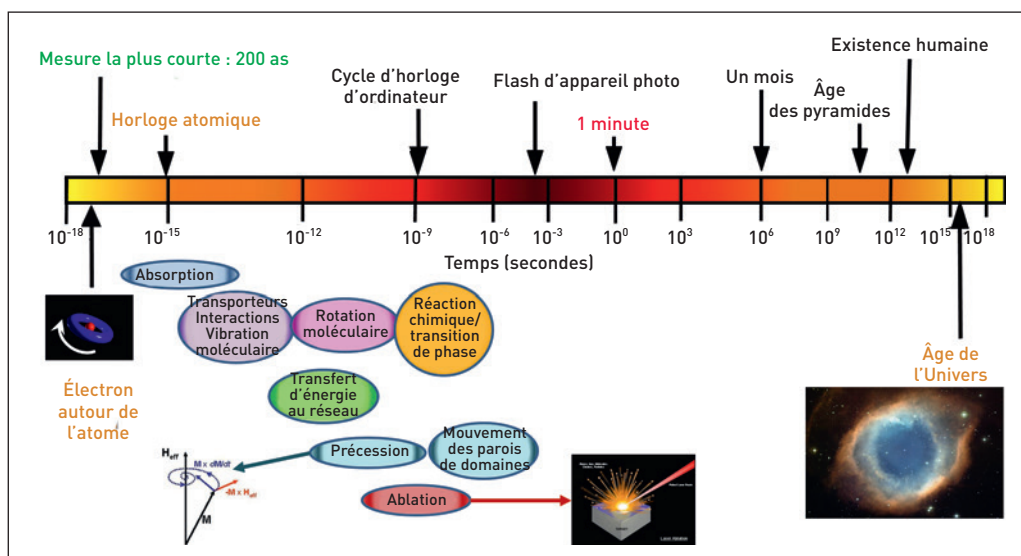


Figure 35

L'étude des phénomènes physiques mis en jeu dans le domaine des nanotechnologies nécessite de pouvoir explorer des temps très courts allant de 10^{-6} à 10^{-15} s.

Source : Valérie Halté. Université de Strasbourg, IPCMS.

des échelles de temps caractéristique très courtes (**Figure 35**). On peut aujourd'hui observer et manipuler des molécules ou des atomes. La tendance actuelle est d'utiliser les interactions caractéristiques des atomes et de leurs constituants (électrons, noyaux) avec des champs extérieurs (champ électrique, magnétique, lumière). Des outils ont été développés pour sonder ces phénomènes ultra-rapides, en particulier les spectroscopies ultra-rapides utilisant des sources lasers à pulses ultra

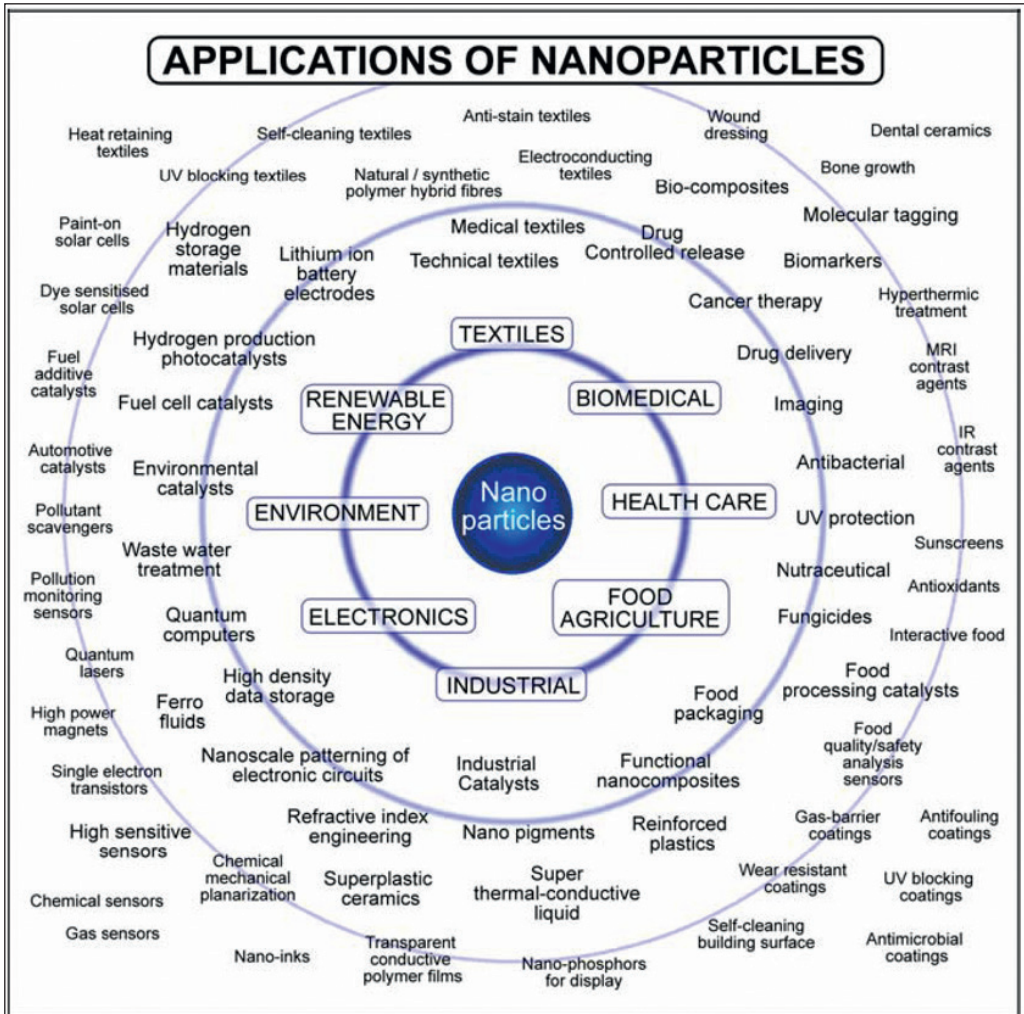
courts de quelques nanosecondes à quelques dizaines d'atosecondes. On assiste vraiment à l'évolution des nanosciences vers le domaine des sciences quantiques.

La Commission Européenne a lancé un vaste programme sur les technologies quantiques (« *Quantum Technologies Flagship in Europe* »). Au cours du XX^e siècle, on a mené, avec des dispositifs comme des transistors, des microprocesseurs, des scanners et des lasers, un développement technologique

Figure 36

La liste des domaines d'application des nanoparticules est très longue et recouvre notamment l'énergie, la santé, l'agriculture et l'électronique.

Source : Adapté de *Int. J. Nanotechnol.*, Vol. 6, Nos. 5/6, 2009.



important qui permet de manipuler, d'analyser et de sonder des particules individuelles, des objets de très petite taille, de mesurer et d'exploiter leurs propriétés. La prochaine phase abordera le développement de ce qu'on appelle les technologies quantiques, qui trouveront sans nul doute de nombreuses applications dans l'électronique de demain. Il va s'agir d'un changement de paradigme puisqu'on ne va plus regarder l'objet mais on va plutôt regarder les ondes, les fonctions d'ondes qui sont liées aux constituants de la matière.

applications des nanoparticules confine à l'impossible tellement elles sont nombreuses. Les grands domaines d'utilisation sont ceux de l'énergie, notamment au niveau des électrodes dans les batteries ; du vivant en imagerie ou en thérapie ; des systèmes électroniques, par exemple dans la technologie des écrans ; on les trouve aussi beaucoup dans les cosmétiques ainsi que dans l'alimentation, que ce soit sous forme de colorants pour faire des aliments appétissants, ou dispersés dans des polymères (films d'emballage) où on les utilise comme barrière vis-à-vis de la lumière, de contaminants chimiques, ou encore pour donner éventuellement des indices sur la fraîcheur de l'aliment.

L'usage généralisé des nanoparticules pose bien sûr la question de leur toxicité. Cet

6 Applications des nanoparticules et questionnement sur leur utilisation

On a des nanoparticules partout (Figure 36) ! Détailler les

Figure 37

Le nombre croissant de publications sur la toxicité des nanoparticules montre l'intérêt que la communauté scientifique porte à cette question.

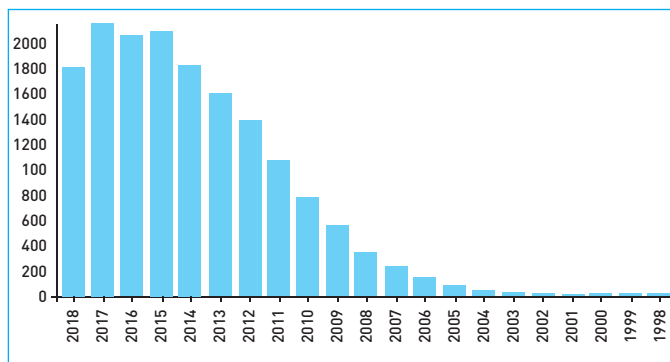
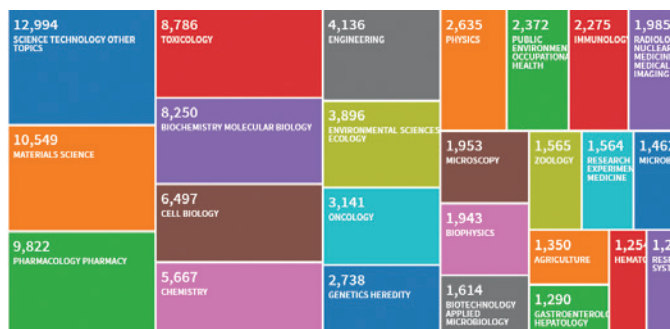


Figure 38

Tous les domaines scientifiques sont concernés par la question de la toxicité des nanoparticules.



aspect est abordé dans d'autres chapitres de cet ouvrage. S'il y a un énorme effort de recherche dans le domaine des nanotechnologies et de leurs évolutions, il y a également un énorme effort de recherche dans le domaine de la toxicité des nanoparticules [Figure 37]. Ces recherches sont d'ailleurs particulièrement pluridisciplinaires, car la toxicité des nanoparticules est extrêmement compliquée à appréhender, à fortiori à déterminer. Elle

dépend en effet d'une quantité de paramètres : que ce soit l'aire de la nanoparticule, la surface, la forme, le fait qu'elle soit encapsulée ou non, le fait que ce soit une nanoparticule d'un métal ou un oxyde – ce n'est pas pareil si c'est de l'arsenic par exemple ou de l'or – et de beaucoup d'autres facteurs comme le vieillissement, les modifications suite aux usages des nanoparticules. Ce domaine de recherches, bien qu'activement poursuivi, reste en devenir.

Les nanotechnologies, d'aujourd'hui à demain.

Nous avons vu que les nanoparticules ou les nanomatériaux sont partout, et présentent un intérêt technologique considérable qui pousse à les développer, à améliorer leurs propriétés, à leur trouver des propriétés nouvelles.

Aujourd'hui, on sait de mieux en mieux manipuler les nano-objets, modifier leurs propriétés, et on se dirige de plus en plus vers l'échelle atomique et l'utilisation des aspects quantiques des propriétés de la matière. Tous ces développements scientifiques et technologiques s'accompagnent de questions sur les difficultés de leur exploitation et les dangers potentiels de la mise en œuvre de ces nanomatériaux, en particulier quand ils sont en contact avec les utilisateurs grand public.