



Département de Physique

Filière SMP – Semestre 5 - PHYSIQUE DES MATERIAUX 1

CHAPITRE 4

LES NOUVEAUX MATERIAUX

Pr. A. Belayachi
belayach@fsr.ac.ma

SOMMAIRE

1. Introduction

2. Les quasi-cristaux

3. Les nanostructures

3.1 Définition

3.2 Propriétés

3.3 Techniques de fabrication

3.4 Techniques d'imagerie des nanostructures

4. Quelques exemples de nanomatériaux

5. Applications

Application 1: Diffraction par une chaîne linéaire

Application 2: Facteur de structure d'un réseau plan

1. Introduction

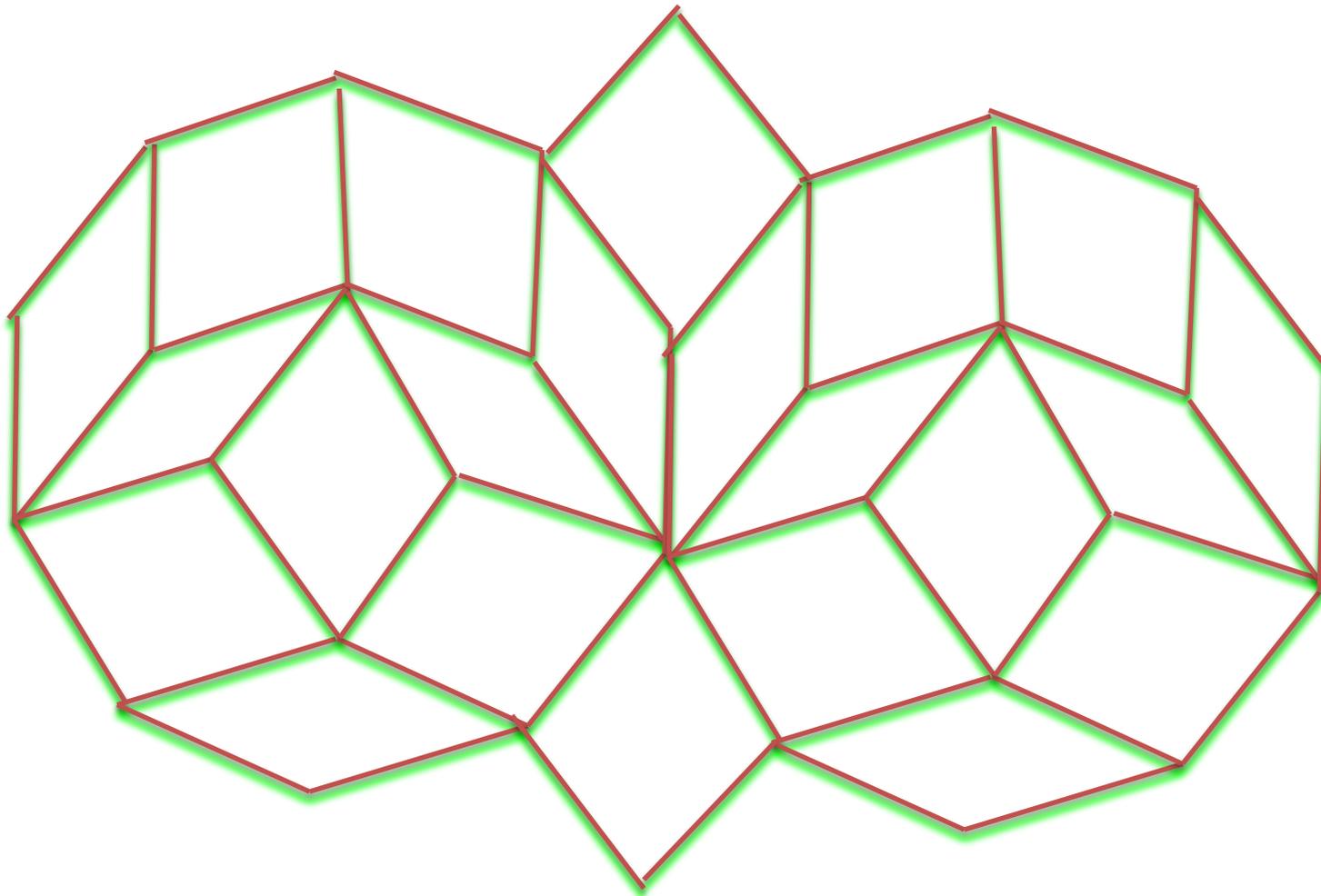
L'un des défis de la recherche dans le domaine des matériaux est la **synthèse** et la **caractérisation** de **nouveaux matériaux**, de **performances exceptionnelles** et **innovantes**, qui peuvent être utilisées dans notre quotidien et même dans l'organisme humain.

Parmi ces matériaux on peut citer:

- les **quasi-cristaux**;
- les **nanomatériaux**;
- les **matériaux composites**;
- les **céramiques**;
- les **matériaux biocompatibles** servant à la fabrication de prothèses et d'implants biocompatibles (évitant le phénomène de rejet).

2. Les quasi-cristaux

Un **cristal parfait** est obtenu en pavant entièrement l'espace à l'aide de parallélépipèdes juxtaposés. Ces pavés constituent une figure qui se répète périodiquement, sans vide et sans superposition comme des carrés, des triangles isocèles équilatéraux ou des rectangles. En **1979**, le mathématicien **R. Penrose** a montré qu'il est possible de paver de **manière apériodique** une surface au moyen de deux losanges d'angles au sommet $\frac{\pi}{5}$ et $\frac{2\pi}{5}$.



**Pavage de Penrose construit sur deux losanges
d'angles $\frac{\pi}{5}$ et $\frac{2\pi}{5}$.**

En 1984, ce résultat mathématique a trouvé une application en physique des matériaux lorsque furent fabriqués des structures cristallines d'un alliage de manganèse aluminium Al-Mn possédant un pavage à trois dimensions non périodique appelées les quasi-cristaux (Prix Nobel de chimie 2011 Dan Shechtman – Israël).

La plupart des quasi-cristaux sont constitués d'alliages ternaires principalement de l'aluminium auxquels sont ajoutés des métaux de transitions Al-Mn-Fe, Al-Fe-Cu mais aussi des alliages Ti-Cr, Ti-Mn, Ti-Zr-Ni, Ga-Mg-Zn, U-Pd-Si, etc.

- Le premier **quasi-cristal « naturel »** (non synthétisé en laboratoire) a été découvert en **2009** dans des **échantillons** provenant des **montagnes de Koriakie de Russie**.

- Une caractéristique remarquable de ces **réseaux quasi-périodiques** est que leur transformée de Fourier est constituée d'un **réseau de points** - lui-même **non périodique** dans l'espace réciproque.

- Si un **pavage périodique** est muni d'atomes, une expérience de diffraction (par exemples d'électrons) donne lieu à des faisceaux diffractés bien définis. Le diagramme de diffraction des quasi-cristaux (**pavage apériodique**) montre aussi l'existence d'une structure ordonnée à grande distance.

En plus des pics de diffraction, le spectre de diffraction d'un quasi-cristal manifeste **une symétrie d'ordre 5** impossible à justifier pour les cristaux et des intervalles apériodiques entre les réflexions de Bragg sur les plans atomiques. Ceci montre que, contrairement à ce qu'on a cru longtemps, la **périodicité** de l'arrangement atomique est une **condition** certes **suffisante** pour observer la diffraction, mais **non nécessaire**. En **1992**, l'**Union Internationale de Cristallographie** a **modifié** la **définition** d'un **cristal** pour **englober** les **quasi-cristaux**.

- **Les quasi-cristaux sont préparés par trempe ultrarapide (comme certains matériaux amorphes) d'alliages liquides. Ils peuvent aussi être obtenus par recuit d'un matériaux amorphe à une température juste au-dessous de la température de cristallisation.**

- **Leurs propriétés physico-chimiques sont très remarquables:**

- **grande résistivité électrique par rapport aux alliages cristallins ;**
- **faible conductivité thermique contrairement aux métaux ;**
- **grande dureté (5 fois celle des aciers spéciaux) ;**
- **non-mouillabilité ;**
- **résistance à l'oxydation et à la corrosion supérieure à celle des métaux ;**
- **très faible coefficient de frottement sur la surface (10 fois plus faible que celle d'un acier).**

3. Les nanostructures

3.1 Définition

Elles décrivent la structure des **nanomatériaux** constitués de **grains** contenant au plus **quelques dizaines de milliers d'atomes** et dont les dimensions ne dépassent pas **quelques centaines de nanomètres**.

Les nanostructures représentent des matériaux ayant un confinement spatial suivant soit:

- **trois directions**: nanostructures à zéro dimension **(0D)** ,
- **deux directions**: nanostructures à une dimension **(1D)** ,
- **une direction**: nanostructures à deux dimensions **(2D)** .
- **aucune directions**: nanostructures à trois dimensions **(3D)**

● Parmi les exemples des systèmes à (0D) on peut citer:

- les nanoparticules métalliques ;
- les nanocristaux semiconducteurs ;
- les boîtes quantiques fabriquées par lithographie ou non, etc.

● Parmi les exemples des systèmes à (1D) on trouve:

- les nanotubes de carbone ;
- les polymères conducteurs ;
- les fils quantiques, etc.

● Parmi les nanostructures à (2D), on a:

- les couches minces quelque centaines de nanomètres d'épaisseurs;

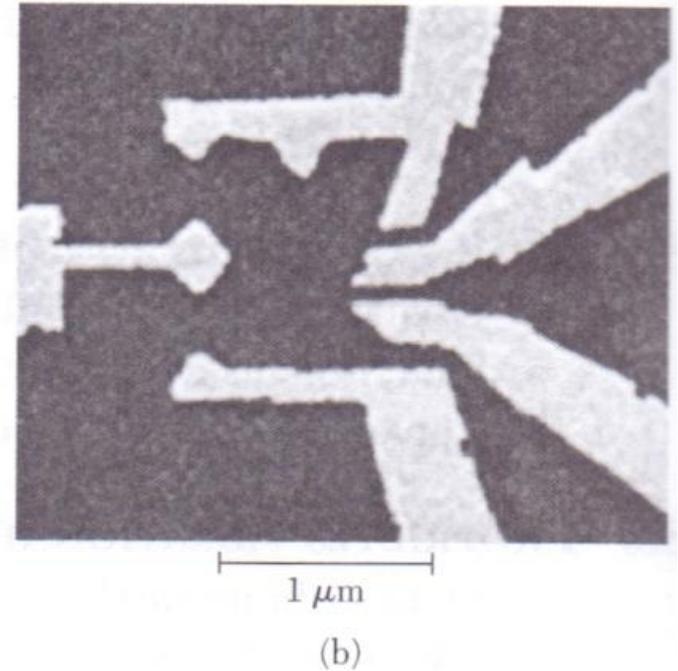
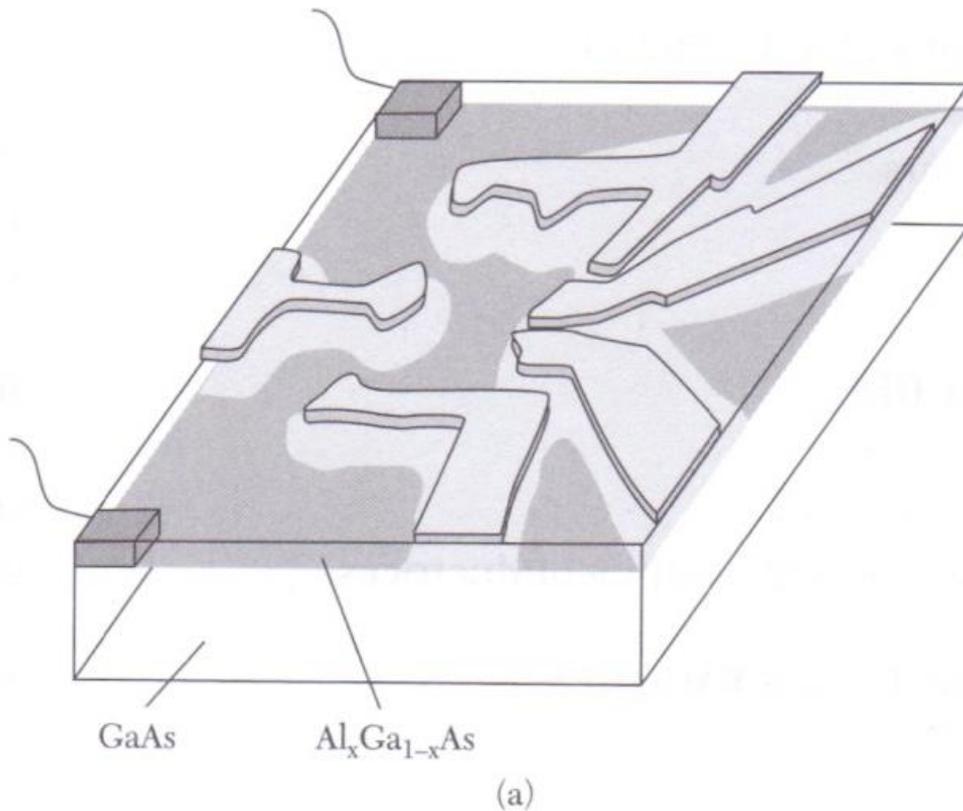


Schéma (a) et image (b) au MEB d'un motif de deux électrodes sur une heterostructure GaAs/GaAlAs formant une boîte quantique de forme complexe dans le gaz d'électrons à 2D sous jacent.

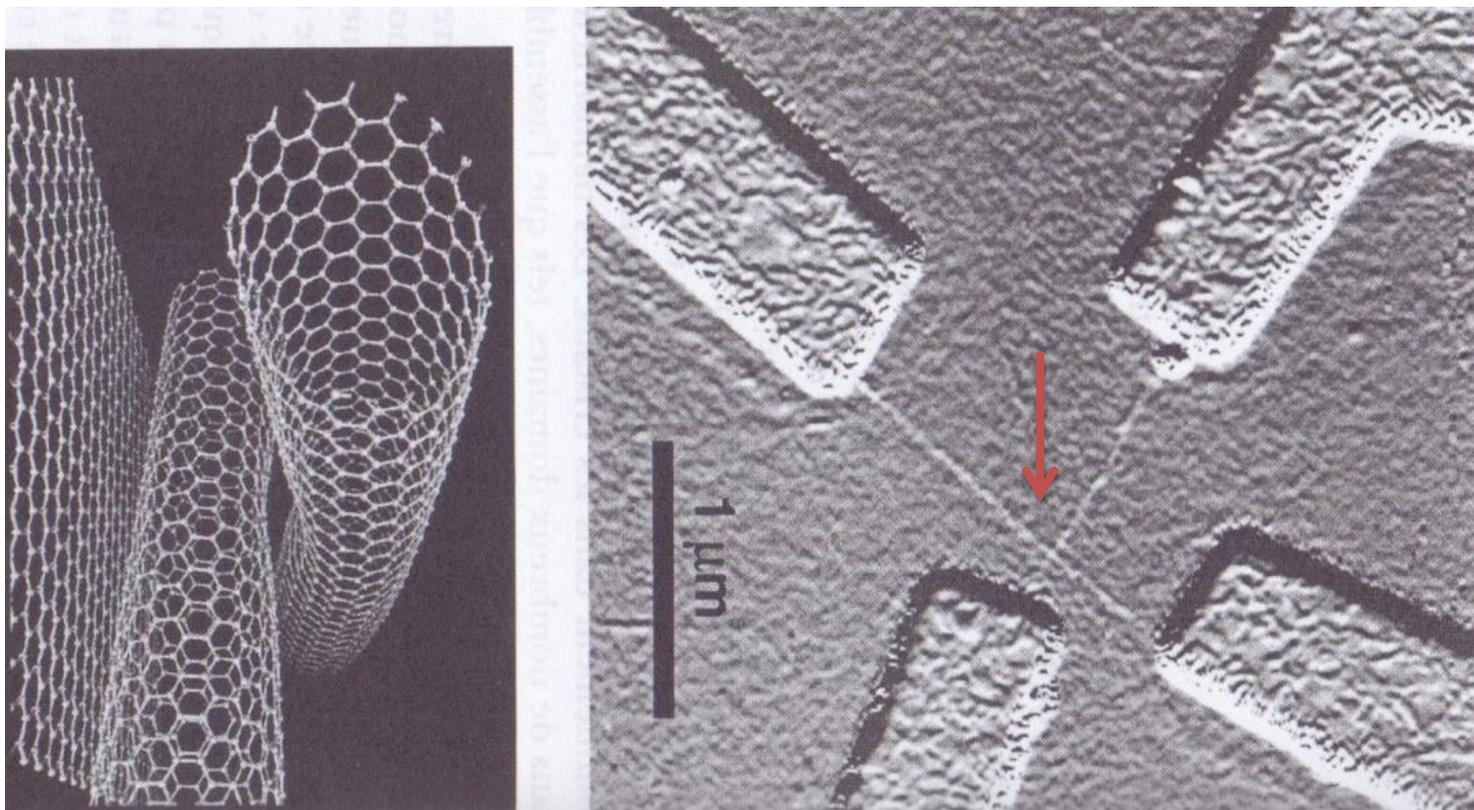


Image au (MFA) d'une paire de nanotubes de carbone croisés, contactés par des électrodes en or fabriquées par lithographie électronique avec à gauche le modèle de la région d'intersection des nanotubes, montrant le réseau en **nid d'abeilles** des feuilles de graphène qui forment les parois du nanotube.

3.2 Propriétés

● Lorsque l'**extension** d'un solide est **réduite** suivant une ou plusieurs **directions**, les propriétés physiques, magnétiques, électriques et optiques peuvent être remarquablement **modifiées**. Ceci fait des **nanostructures** un sujet d'intérêt aussi bien **fondamental** que **pratique** ; leurs propriétés peuvent être ajustées en contrôlant leur taille et leur forme à l'échelle nanométrique. Une partie de ces propriétés est due au rapport important du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atomes total dans une nanostructure comme le prouve le calcul ci-dessous.

● Pour une nanoparticule sphérique de rayon R constituée d'atomes séparés par une distance moyenne a , le rapport est donné par:

$$\frac{N_{surface}}{N} \cong \frac{3a}{R}$$

Pour $R = 6a \approx 1 \text{ nm}$, la moitié des atomes sont en surface. L'importante surface spécifique des nanoparticules est avantageuse dans les applications pour le stockage de gaz où les molécules sont absorbés sur la surface, ou en catalyse ou photocatalyse (Exercice 1 série 4), où les réactions prennent place sur la surface du catalyseur. Cette grande surface spécifique engendre également de la nanoparticule.

● **L'énergie de cohésion (Chapitre 5: Cohésion des solides)** est considérablement **abaissée** puisque les atomes en surface présentent des liaisons manquantes. C'est pourquoi les nanoparticules fondent à des températures bien inférieures à la température de fusion du solide massif correspondant.

Les excitations électroniques élémentaires (**Cours Physique des Matériaux II**) et les excitations vibrationnelles (**Chapitre 7 : Phonons et vibrations des réseaux**) d'une nanoparticule sont aussi quantifiés et déterminent la plupart des propriétés importantes du matériau nanostructuré.

3.3 Techniques de fabrications

- Les techniques de fabrications des nanostructures peuvent être séparées en deux grandes catégories:

- La première méthode repose sur la croissance et l'autoassemblage pour construire des **nanostructures** à partir de précurseurs atomiques ou moléculaires: **pulvérisation cathodique**, **pulvérisation chimique réactive**, **transport en phase vapeur**, **évaporation thermique sous vide**, **sol-gel**, **etc.**

- La deuxième méthode utilise des motifs lithographiés pour amener des matériaux macroscopiques à l'échelle nanométrique.

- Un des défis majeurs en nanosciences et nanotechnologie consiste à combiner les deux méthodes et développer des stratégies dans le but de créer des systèmes complexes à toutes les échelles de longueurs.

3.4 Techniques d'imagerie des nanostructures

- Comme déjà vu au chapitre 3 pour les **structures périodiques 3D**, la **diffraction** des **électrons** ou des **rayons X** peut être utilisée pour déterminer la structure dans l'espace réciproque, qui peut alors être inversée pour trouver l'arrangement atomique dans l'espace réel.
- Dans le cas des **nanostructures**, la **diffraction** présente une **utilité limitée** pour des raisons aussi bien fondamentales que pratiques. La petite taille du solide rompt la périodicité du réseau, ce qui estompe les pics de diffraction et produit un faible signal diffus.

● Les techniques de sonde dans l'espace réel qui sont capables de déterminer directement les propriétés de la nanostructure sont alors précieuses. Ces techniques reposent sur l'interaction d'une particule, typiquement un électron ou un photon, avec la nanostructure pour former l'image.

● Ces techniques se divisent en deux grandes classes, celles à sonde focale et celles utilisant une sonde à balayage.

□ En microscopie focale, la particule d'exploration est focalisée par une série de lentilles sur l'échantillon.

□ En **microscopie de sonde à balayage**, au contraire, une sonde minuscule est amenée au voisinage de la surface de l'échantillon et un balayage est réalisé.

- La **résolution** du microscope est **déterminée** par la **distance d'interaction effective** entre la sonde et la structure étudiée, et non par la longueur d'onde de la particule de sonde.

- Outre la formation d'images, les sondes focales et à balayage fournissent des informations sur les propriétés vibrationnelles (**Chapitre 7**), électriques (**Cours physique des Matériaux II**), optiques (**Cours physique des Matériaux II**) et magnétiques (**Cours Magnétisme et Matériaux Magnétiques MPI**) des nanostructures individuelles.

3.4.1 Microscope électronique (MET-MEB)

● Le microscope électronique est un outil focal très puissant. Un faisceau collimaté d'électrons est accéléré par de fortes tensions, puis focalisé à l'aide d'une série de lentilles électrostatiques et magnétiques sur l'échantillon étudié.

□ En **microscopie électronique en transmission**, ou (MET), le faisceau d'électrons traverse l'échantillon, puis il est focalisé sur une plaque détectrice, de la même façon qu'une image est focalisée sur l'oculaire d'un microscope optique. Le pouvoir de résolution ultime d est fixé par la longueur d'onde des électrons accélérés:

$$d = \frac{\lambda}{2\beta} = \frac{0,6 \text{ nm}}{\beta\sqrt{V}}$$

où V est la tension d'accélération (mesurée en volts), β l'ouverture numérique du faisceau.

Pour des tensions d'accélération habituelles (de l'ordre de 100 kV), le pouvoir de résolution théorique est subatomique. Des défauts, tels que les imperfections dans les lentilles, sont à l'origine d'une résolution au MET bien supérieure à cette limite, mais une valeur de $d \cong 0,1$ nm a été atteinte, on obtient actuellement des images au MET où les rangées d'atomes sont clairement résolues. Une limitation majeure du MET est que le faisceau d'électrons doit traverser l'échantillon, ce qui rend impossible l'étude de nanostructures déposées sur un substrat. Ce problème est surmonté en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB).

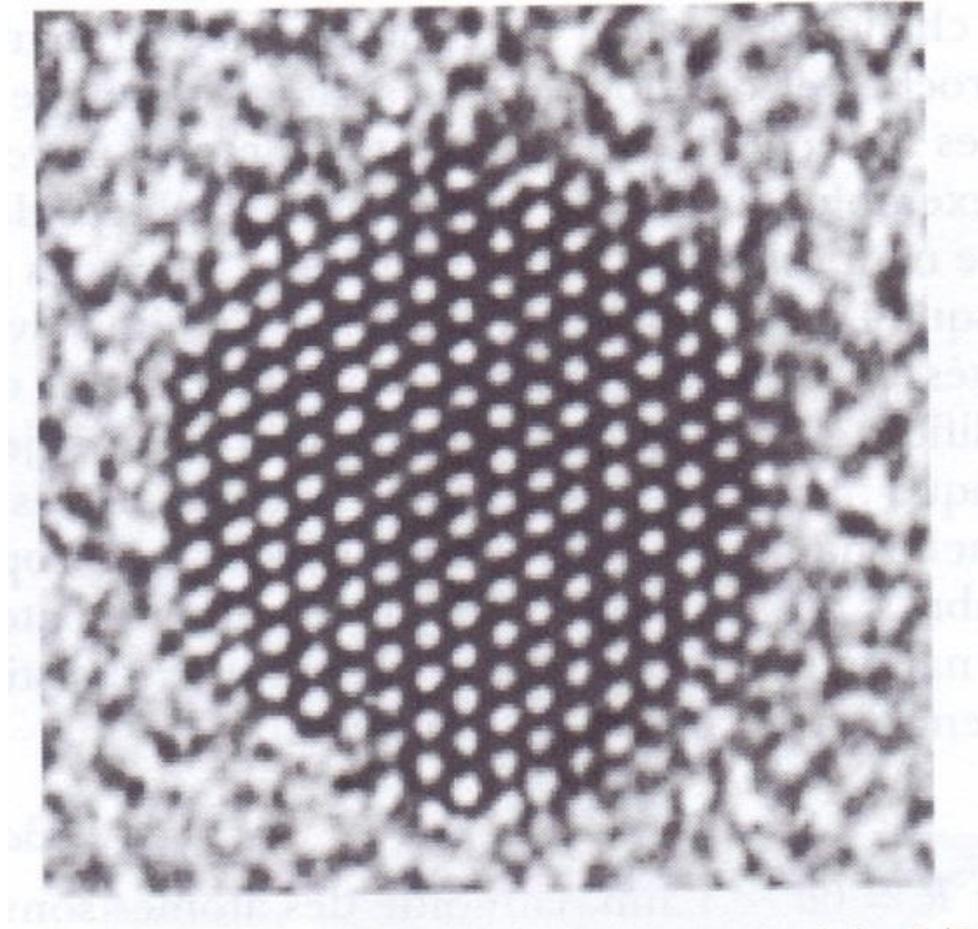


Image au (MET) d'un cristal de CdSe, les rangées d'atomes sont clairement résolues

□ Dans un MEB un faisceau très fin d'électrons, de haute énergie (100 V à 100 kV) est focalisé et balayé sur l'échantillon. Le nombre d'électrons rétrodiffusés et/ou d'électrons secondaires générés par le faisceau qui émerge de l'échantillon dépend de la composition et de la topographie de l'échantillon. Ces électrons sont collectés par un détecteur d'électrons et une image est formée en traçant le signal détecté en fonction de la position du faisceau. Cette puissante technique peut être utilisée pour la plupart des échantillons mais sa **résolution** est moins bonne qu'au MET (**>1nm**).

Outre la formation d'images le **MEB** peut être utilisé pour exposer un matériau sensible aux électrons et dessiner de fins motifs correspondant à une technique connue sous le nom de lithographie électronique. La **résolution ultime (<10 nm)** est très grande, mais c'est une technique très lente car les motifs doivent être dessinés pixel par pixel. C'est pourquoi cette technique est principalement utilisée en recherche, dans la fabrication de prototypes et de masques optiques.

3.4.2 Microscopie à effet tunnel (STM)

L'instrument de sonde à balayage le plus connu est le **microscope électronique à effet tunnel** (**Scanning Tunneling Microscope**). Son invention a permis une avancée considérable dans le domaine des nanosciences. Dans un STM, une pointe métallique fine, dont la terminaison est constituée d'un atome unique, est approchée à une distance de l'ordre du nanomètre de l'échantillon conducteur. La position de la pointe est contrôlée avec une précision picométrique grâce à des matériaux piézo-électriques qui se dilatent ou se contractent en réponse aux signaux électriques du système de contrôle.

L'échantillon est soumis à une **tension V** et un **courant tunnel I** entre la pointe et l'échantillon est mesuré. Le courant est proportionnel à **P** , la **probabilité d'effet tunnel entre la pointe et l'échantillon**. La probabilité d'effet tunnel varie exponentiellement avec la distance. Dans l'approximation WKB:

$$P \propto \exp\left(-2 \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}} z\right)$$

Où z est la distance entre la pointe et l'échantillon, ϕ est la hauteur effective de la barrière tunnel. Typiquement, une variation de position de la pointe de **0,1 nm** conduit à une **variation d'un ordre de grandeur de I** .

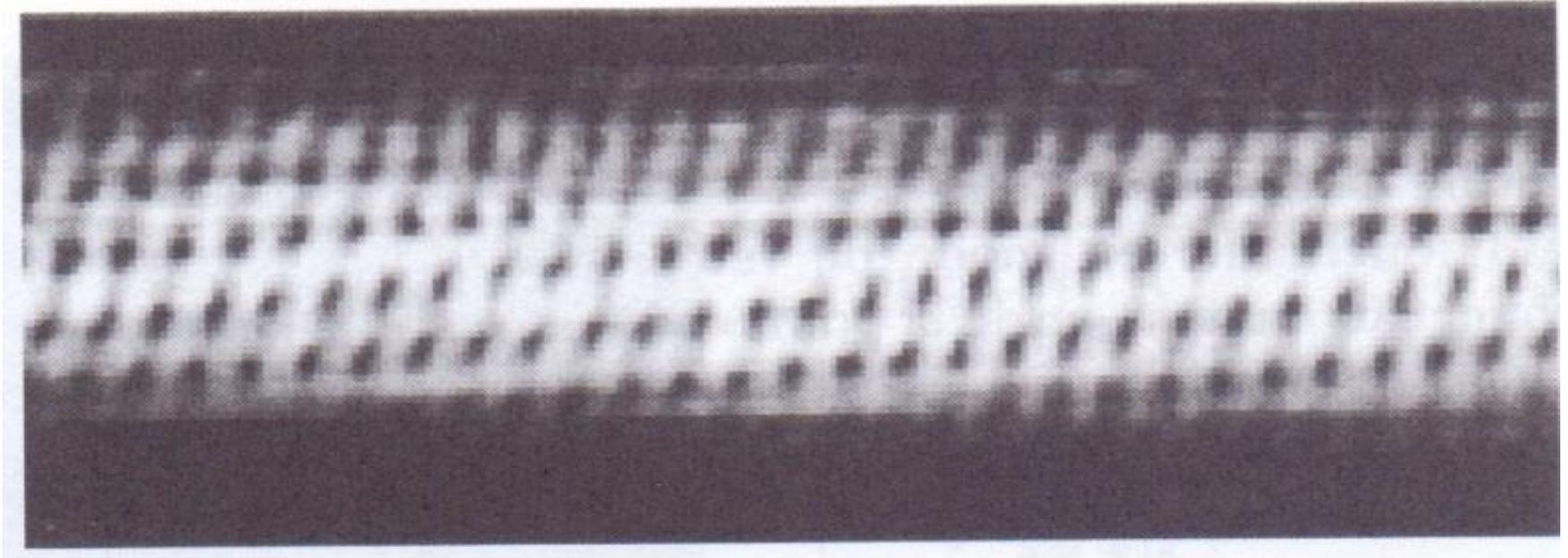


Image au microscope électronique à effet tunnel d'un nanotube de carbone

3.4.3 Microscope à force atomique (AFM)

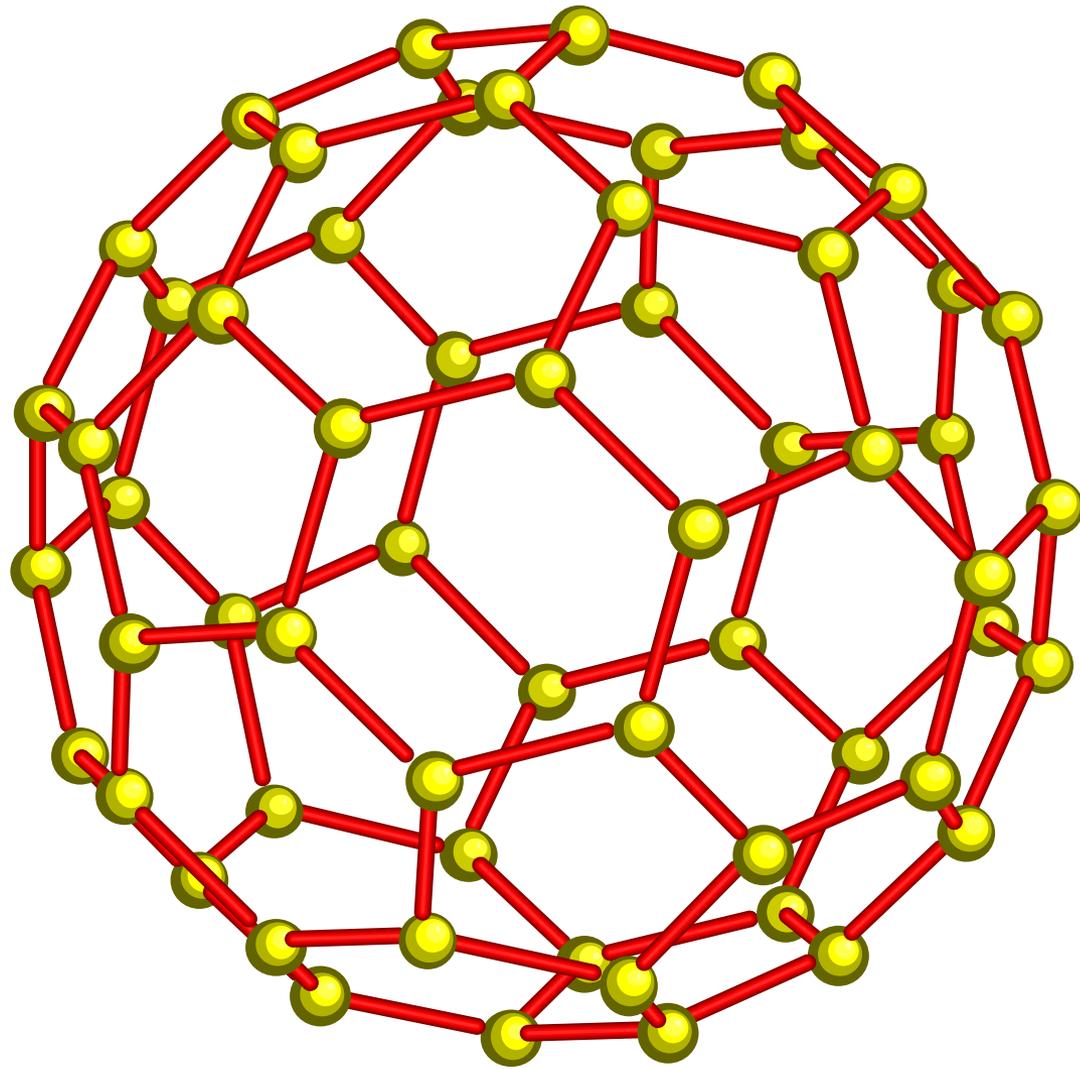
Le microscope à force atomique (Atomic Force Microscope) a été développé peu après le STM. C'est une technique plus souple que le STM, l'échantillon étudié peut être conducteur ou isolant. Cependant, la résolution est moins bonne. Un MFA ne mesure pas le courant tunnel mais la force qui s'exerce entre la pointe et l'échantillon. Une pointe fine est montée sur un cantilever de taille millimétrique. Une force F exercée par l'échantillon sur la pointe dévie le cantilever de Δz :

$$F = C \times \Delta z$$

où C est la constante de raideur du cantilever. Le déplacement du cantilever est mesuré en fonction de la position de la pointe, en utilisant habituellement un faisceau laser qui se réfléchit sur la face arrière du cantilever. Le mouvement de cette face réfléchissante fait varier le chemin optique du faisceau laser qui est détecté par un réseau de photodiodes. Ainsi, des déplacements à l'échelle du picomètre sont facilement mesurables.

4. Quelques exemples de nanomatériaux

- Parmi les matériaux nanométriques on distingue les fullerènes, découverts dans les années 1980, où les atomes de carbone se lient entre eux en formant des structures nanométriques comme le **carbone 60** noté C_{60} composé de **12 pentagones** et **20 hexagones** formant une structure tridimensionnelle fermée (qui a la forme d'un nanoballon de football) comme le montre la figure suivante. D'autres formes ont été découvertes depuis, le carbone 70 noté C_{70} formé de **12 pentagones** et **25 hexagones** ainsi que le C_{80} formé de **12 pentagones** et **30 hexagones**.



Modèle du carbone 60 appelé C₆₀

- Il faut noter que le carbone C_{60} a été ensuite identifié dans des roches argileuses de Nouvelle Zélande âgées de 65 millions d'années ainsi qu'au Canada dans le cratère d'impact d'une météorite de 1,85 milliard d'années.

- Le C_{60} cristallise à la température ambiante, dans un réseau C.F.C. alors qu'en dessous d'une température de 249 K il change de structure et le réseau devient cubique simple. Soumis à une très forte pression (≈ 20 Gpa), le fullerène C_{60} se transforme en diamant polycristallin à température ordinaire.

- Les fullerènes sont solubles dans les solvants organiques alors que le diamant et le graphite sont insolubles.

● Le **rayon** important du fullerène C_{60} (350 pm en l'assimilant à une sphère) a pour conséquence des **sites** cristallographiques **volumineux** dans la structure C.F.C., soit un rayon $r_{\text{Tétra}} \sim 79$ pm et un rayon $r_{\text{Octa}} \sim 145$ pm. Dans ces sites, l'oxygène de l'air s'intercale spontanément et de façon réversible.

● Il est également possible d'**insérer** des atomes **alcalins**, comme le potassium, le rubidium ou le césium. Les composés obtenus sont définis et possèdent trois atomes de métal pour une molécule de C_{60} , leur formule brute est donc K_3C_{60} , Rb_3C_{60} et Cs_3C_{60} . Ces composés possèdent des propriétés supraconductrices (**Chapitre 10: Matériaux Supraconducteurs**) en dessous de quelque dizaines de kelvin.

● Les **nanotubes** sont des feuillets d'atomes de carbone assemblés selon un **réseau d'hexagones** et **roulé sur lui-même**. Observés pour la première fois en 1991 par **Sumio Iijima**, chercheur de la société NEC (Japon) les nanotubes constituent la troisième forme cristalline du carbone après le diamant et le graphite. Ils sont dotés d'extraordinaires propriétés mécaniques, électroniques et thermiques. Par exemple leur conductance électrique chute brusquement (résistance augmente) lorsque le voltage ou la température (donc l'agitation thermique) passe sous un certain seuil. Ce phénomène est appelé **«blocage de Coulomb»** et serait provoqué par **«l'embouteillage»** des électrons tentant de pénétrer dans le faible diamètre du nanotube.

- **Parmi les applications futures et possibles des nanotubes on peut citer:**
 - **Réservoirs d'hydrogènes** pour les piles à combustible.
 - **Composants électroniques** de la taille d'une molécule: chimtronique et spintronique.
 - **Prototypes d'écrans plats ultrafins** à base de nanotubes.
 - **Gilets pare-balles** ultralégers indestructibles.
 - **En cosmétique et pharmaco-chimie** des nano-dispositifs sont utilisés comme cage pour des molécules médicamenteuses actives qui seraient libérées petit à petit dans le corps.

● Bien que l'utilisation du **spin électronique** (spintronique) est aujourd'hui **limitée** au stockage d'information dans des mémoires magnétiques (Magnetic Random Access Memory **MRAM**) des physiciens du CEA-Inac ont réussi à faire circuler un **courant polarisé en spin** au sein d'une couche mince de germanium Ge. L'information portée par les spins est conservée sur une distance supérieure à un micron ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$) ce qui conforte la perspective d'une **électronique du spin**. Mais ceci ne pourra être réalisé que lorsqu'on aura réussi le **transport du spin** dans le **silicium** Si qui est le semiconducteur le plus utilisé en électronique.

Dans un nano-interrupteur, la tension appliquée entre les deux électrodes (jaunes) déforme le nanotube de carbone (vert) qui entre en contact avec la piste (rouge): le courant passe entre les électrodes et la piste.

© CEA

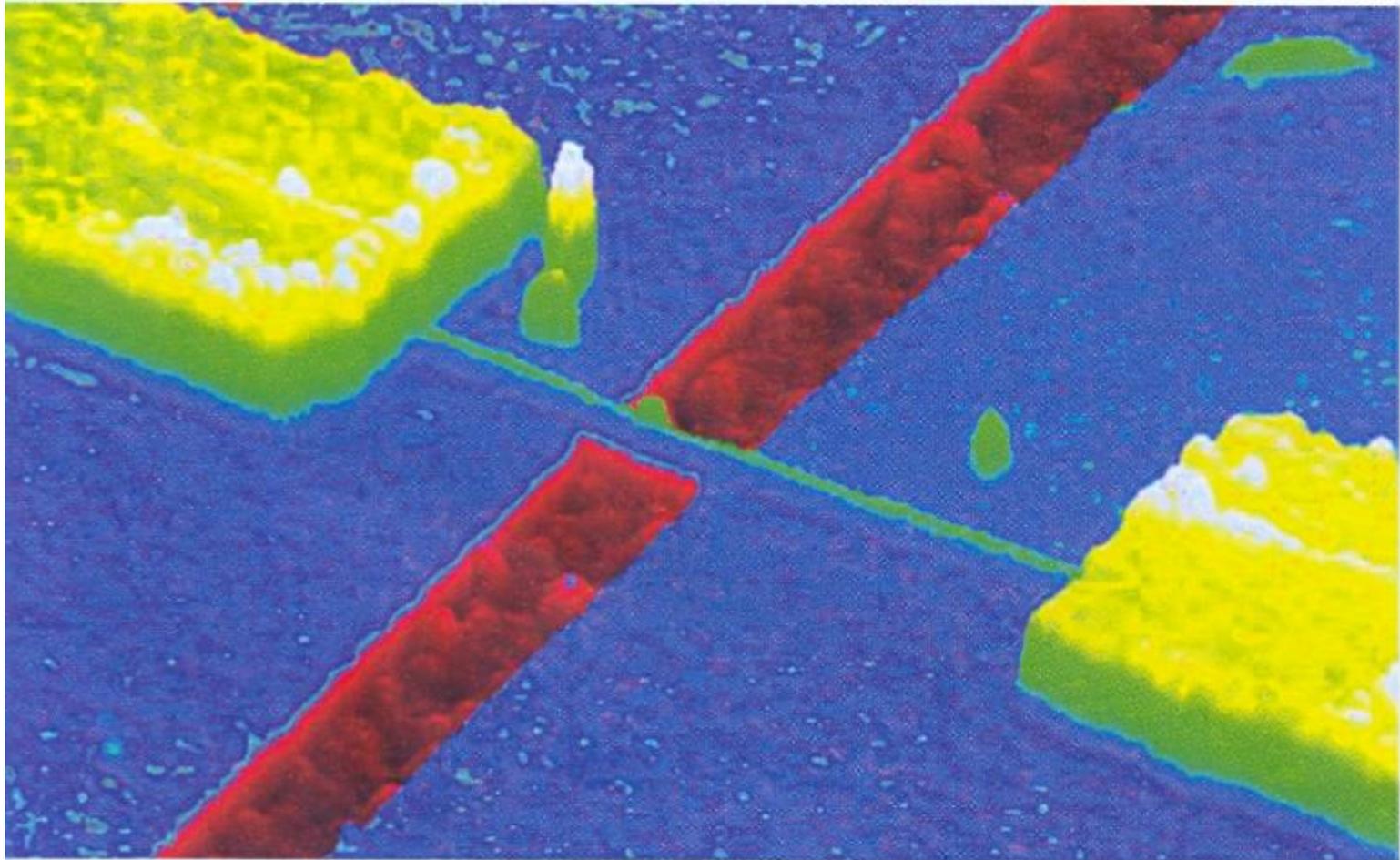
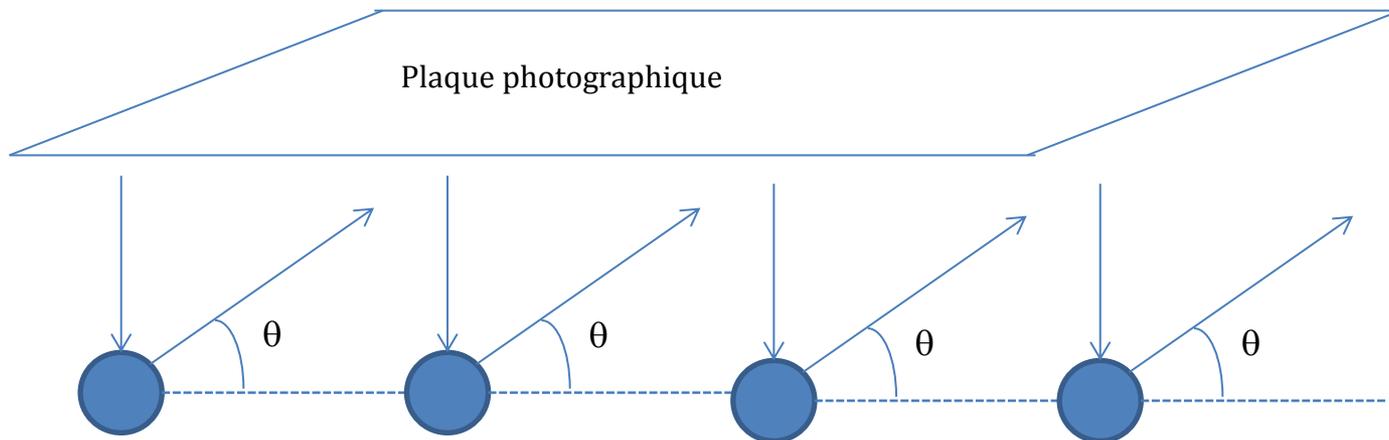


Image d'un nano-interrupteur d'après (Défis du CEA)

5. Applications

Application 1 : Diffraction par une chaîne linéaire

On considère une chaîne linéaire d'atomes de paramètre a . Ce type de structure est très fréquent en biologie moléculaire: l'acide nucléique ADN et de nombreuses protéines ont des alignements hélicoïdaux. La chaîne reçoit un faisceau de rayons X en incidence normale comme le montre la figure ci-dessous.



1. Déterminer la condition de diffraction par la chaîne linéaire.

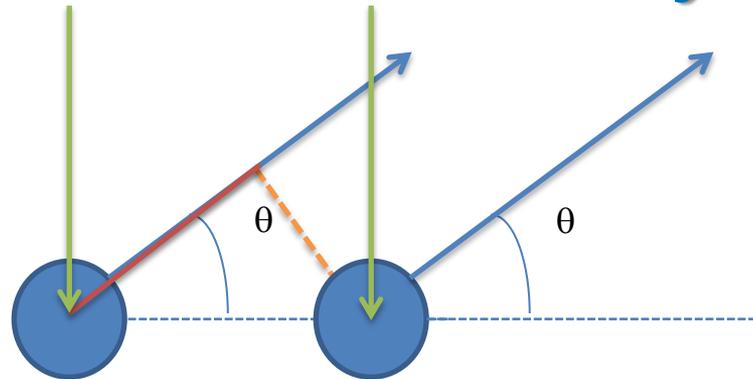
2. Une plaque photographique plane est placée normalement au rayon incident derrière la chaîne. Dessiner schématiquement l'aspect du diagramme de diffraction sur la plaque.

1. La différence de marche δ entre deux rayons diffractés s'écrit:

$$\delta = a \times \cos \theta$$

On a une interférence constructive si:

$$\delta = a \times \cos \theta = n \times \lambda$$



Pour n donné, les rayons diffractés sont les génératrices d'un cône d'angle 2θ .

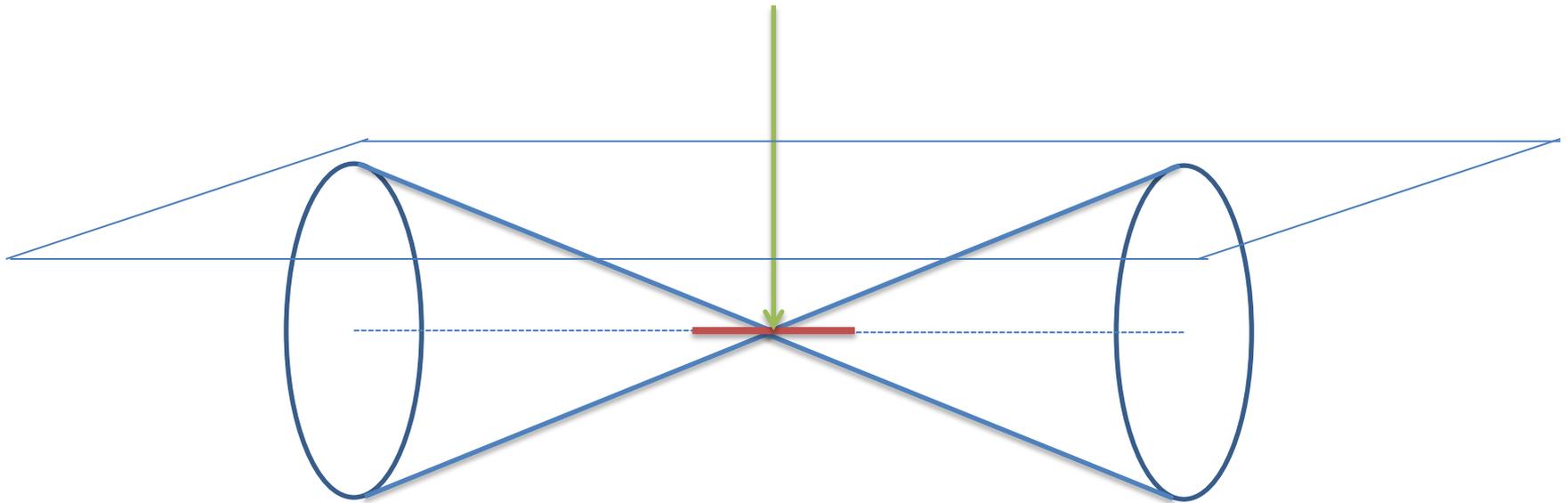
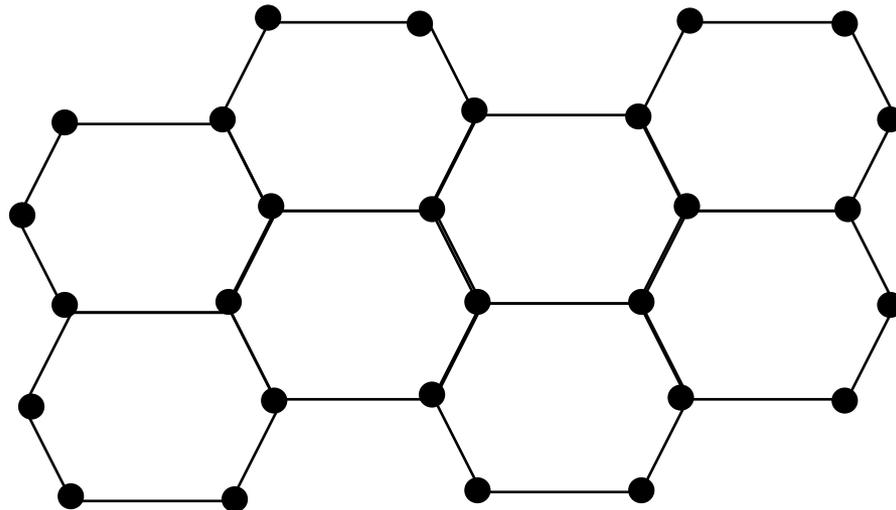


Image observée sur le film photographique

Application 2 : Facteur de structure d'un réseau plan

Le graphite est un cristal lamellaire dans lequel les atomes de carbone sont pour une couche donnée, distribués aux sommets d'hexagones réguliers, de côté d , s'emboîtant les uns dans les autres pour former une structure en nid d'abeilles.



- 1. Déterminer le réseau de bravais de cet édifice et son motif.**
- 2. Représenter le vecteur du réseau réciproque.**
- 3. Tracer la première zone de Brillouin.**
- 4. Donner l'expression littérale du facteur de structure $F(h, k)$ et préciser les différentes valeurs prises par celui-ci.**

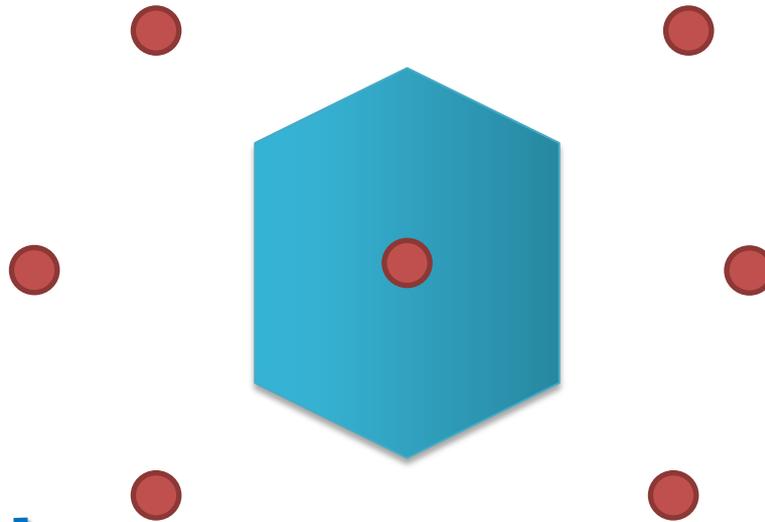
1. La maille élémentaire a la forme d'un losange qui appartient au système hexagonal (triangulaire) $a_1 = a_2 = a$ et $\varphi = 120^\circ$. Le motif est constitué de deux atomes de carbone l'un en en $(0, 0)$ l'autre en $(1/3, 2/3)$ ou $(2/3, 1/3)$.

2. Le réseau réciproque est défini par:

$$b_1 = b_2 = b = \frac{\pi\sqrt{3}}{a}$$

$$\varphi^* = 120^\circ$$

3. La première zone de Brillouin:



4. Le facteur de structure:

$$F(hk) = f \left(1 + \exp -2i\pi \left[\frac{h}{3} + \frac{2k}{3} \right] \right)$$

Bibliographie

1. PHYSIQUE DE L'ETAT SOLIDE

Charles Kittel - Sciences Sup - Dunod (8^{ème} Edition)

2. INITIATION A LA PHYSIQUE DU SOLIDE - EXERCICES COMMENTES

J. CAZAUX - Masson Editeur

3. COURS ET EXERCICES DE CHIMIE

Bruno Fosset - Dunod

4. portail.cea.fr/les-defis-du-cea/