



Nanosciences et nanomatériaux Rappels de cours et apprentissage par exercices corrigés

Frédéric Leroy, Pierre Müller

► **To cite this version:**

Frédéric Leroy, Pierre Müller. Nanosciences et nanomatériaux Rappels de cours et apprentissage par exercices corrigés. 2018. hal-02480740

HAL Id: hal-02480740

<https://hal-amu.archives-ouvertes.fr/hal-02480740>

Submitted on 26 Oct 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Nanosciences et nanomatériaux

*Rappels de cours et apprentissage par
exercices corrigés*

Avant-propos

A l'échelle macroscopique les propriétés d'un matériau dépendent uniquement de sa composition et de sa structure atomique. Ce n'est pas le cas des objets de taille nanométrique dont les propriétés dépendent également de la taille et de la forme. La science des matériaux, qui étudie les propriétés d'ensembles d'atomes ou de molécules, se trouve ainsi profondément renouvelée puisque les propriétés d'un objet de taille nanométrique vont différer des propriétés des entités qui la forment (atomes ou molécules) mais également des propriétés du matériau macroscopique dont l'objet est issu. Ainsi, alors que pour obtenir des propriétés spécifiques aux échelles usuelles, l'ingénieur doit rechercher la composition chimique puis la structure cristallographique idéale, à l'échelle nanométrique le même ingénieur dispose des variables supplémentaires que sont la taille et la forme de l'objet. A titre d'illustration, l'or inerte sous sa forme macroscopique devient un catalyseur puissant sous sa forme divisée en particules d'or de taille nanométrique. Cette nouvelle dépendance des propriétés avec la forme et la taille des objets ouvre évidemment des perspectives fabuleuses tant en termes de concepts fondamentaux que d'applications potentielles, ce qui fut magistralement résumé par R. Feynmann lors de sa célèbre allocution de 1959 devant la société américaine de physique à Caltech sous la forme « there is plenty of room at the bottom »¹.

Ce n'est cependant que grâce au développement de méthodes d'élaboration, d'observation, d'étude et de manipulation spécifiques à l'échelle nanométrique que le rêve de Feynman est devenu réalité, permettant le développement des nanosciences. Ainsi la plupart des ouvrages d'enseignement récents de niveau master ou doctorat réservent-ils maintenant une place (un ou deux chapitres) aux « effets nano ». Il n'existait cependant pas d'ouvrage français d'enseignement de ce niveau entièrement dédié aux nanosciences et nanomatériaux dans leur acception la plus générale. C'est l'objectif alloué à cet ouvrage.

1. Il y a plein de place en bas

Les lignes directrices ayant servi à sa rédaction sont les suivantes :

1. Rédiger un ouvrage d'introduction aux nanomatériaux centré sur l'apprentissage par l'exercice. Nous avons en effet constaté dans nos propres enseignements les avantages (en terme de compréhension pour les étudiants) d'un enseignement non plus basé sur le format classique du cours magistral suivi d'exercices d'applications, mais basé sur une présentation succincte des problèmes et/ou questionnements de base immédiatement déclinés sous forme d'exercices permettant réellement aux étudiants de se poser les bonnes questions. C'est à la suite des exercices que l'on peut alors revenir de façon plus approfondie sur les concepts abordés. C'est ainsi que le présent ouvrage est formé de résumés succincts de cours, centrés sur les effets de taille, suivis d'exercices soigneusement choisis pour comprendre concepts de base et applications potentielles
2. Privilégier les approches analytiques, quitte à simplifier les problèmes abordés via des hypothèses parfois restrictives. Ceci permet de parvenir à une compréhension physique profonde laissant place, plus tard dans le cursus, à des approches indispensables basées sur la simulation numérique.
3. Illustrer l'interdisciplinarité inhérente aux nanosciences en évitant, de surcroît, de dissocier les nanosciences (étude des concepts et des applications potentielles) des nanotechnologies (moyens de fabrication, d'étude et de manipulation des objets à l'échelle nanométrique). De ce fait, certains exercices introduisent de façon naturelle les microscopies en champ proche alors que d'autres permettent d'appréhender les méthodes de croissance et d'élaboration, ou encore quelques applications directes des nano-objets en physique, chimie ou médecine.

Pour ce faire l'ouvrage est divisé en trois grands chapitres

1. Le premier chapitre, intitulé « Surfaces et nanostructuration », est un préalable nécessaire à l'étude puis l'organisation de nano-objets. En effet la première différence entre un objet de taille finie et une phase infinie du même matériau est liée à l'existence de surfaces. Ces surfaces sont le lieu privilégié des échanges entre un nano-objet et son environnement (réactivité, croissance...) et peuvent présenter des propriétés spécifiques susceptibles de modifier les propriétés effectives de l'objet considéré lorsque le rapport surface/volume devient important, en particulier pour des tailles nanométriques. La première partie de ce chapitre est ainsi dévolue à l'étude des surfaces. Elle permet d'introduire quelques concepts fondamentaux permettant

de décrire les surfaces et/ou facettes des nano-objets. La seconde partie du chapitre est consacrée à l'étude des processus de nanostructuration de surface ainsi qu'aux propriétés de stabilité des structures ainsi obtenues naturellement (c'est-à-dire spontanément) ou artificiellement (par gravure). Ces nanostructures sont utilisées comme gabarit pour déposer, faire croître ou ordonner des nano-objets créant ainsi de nouveaux assemblages aux propriétés spécifiques. La stabilité de ces nanostructures est également abordée de façon simplifiée.

2. Le deuxième chapitre, intitulé « Nano-objets : structure, morphologie, stabilité » est plus précisément consacré à l'étude de la morphologie et de la stabilité thermodynamique d'un nano-objet. On y découvre en particulier les notions de forme d'équilibre et de forme de croissance ainsi que les problèmes de forme et/ou de composition puis de stabilité d'un nano-objet en équilibre avec son environnement. Les outils utilisés dans ce chapitre relèvent essentiellement de la thermodynamique et les exemples choisis constituent une première approche de l'évolution des propriétés avec la taille.
3. Le troisième chapitre est de taille plus importante que les deux premiers. Il est intitulé « Propriétés des nano-objets » et est centré sur l'étude des effets de taille sur les propriétés des nano-objets. Même s'il n'est pas possible en la matière d'être exhaustif, ce chapitre aborde successivement, via une sélection d'exemples, les effets de taille sur les propriétés optiques, électroniques, de transport, magnétiques, chimiques, thermodynamiques et mécaniques. Comme la plupart des mécanismes à l'œuvre dans le monde du vivant le sont à des échelles nanométriques, sont également inclus quelques exercices permettant d'aborder des problèmes de biophysique tels que l'effet LOTUS, la motilité ou la translocation qui sont à la base de maints phénomènes biologiques. Les rappels de cours de ce chapitre n'ont pas pour but de reprendre des éléments de cours contenus dans les ouvrages classiques (de physique de la matière condensée par exemple) mais sont volontairement centrés sur les effets de taille et la définition de dimensions critiques car les effets de taille dépendent à la fois des dimensions de l'objet et de la propriété étudiée ! Dans certains cas particuliers des rappels plus classiques sont reportés en annexe.

Compte tenu de ce qui précède les rappels de cours sont donc succincts mais en lien direct avec les exercices qui suivent. Ceux-ci sont présentés en début de chapitre afin de comprendre les choix effectués. Sont également citées quelques références aux travaux classiques à l'origine des exercices

sélectionnés. Enfin soulignons que le degré de difficulté des exercices est signalé par le nombre d'étoiles accolées à leurs titres. Insistons sur le fait qu'il existe une gradation de difficulté des exercices au sein d'un chapitre. Le lecteur aura donc intérêt à aborder les exercices dans l'ordre où ils sont proposés.

Table des matières

Avant-propos	3
1 Surfaces et nanostructuration	13
1.1 Rappels de cours	13
1.1.1 Description générale des surfaces	13
1.1.2 Notion d'énergie de surface	15
1.1.3 Nanostructuration de surface	16
1.2 Exercices sur les surfaces	17
1.2.1 Ordre de grandeur d'une énergie de surface	19
1.2.2 Angle de coupe d'une surface vicinale et densité d'atomes en surface	19
1.2.3 Surfaces atomiquement planes, surfaces vicinales d'un cristal cfc	20
1.2.4 Energie de surface et liaisons coupées *	21
1.2.5 Energie de surface d'une surface vicinale : modèle terrasse, marche	28
1.2.6 Sites de surface	30
1.2.7 Fluctuations thermiques d'une marche **	32
1.2.8 Energie de surface versus contraintes de surface : relation de Shuttleworth *	35
1.2.9 Gamma-plot versus s-plot	38
1.2.10 Energie de cohésion, énergie de surface et grandeur d'excès	40
1.2.11 Energie de surface et contraintes de surface vues comme des grandeurs d'excès *	40
1.2.12 Notion de tension de surface	44
1.3 Exercices concernant la nanostructuration	45
1.3.1 Introduction à la nanostructuration par facettage : modèle unidimensionnel	47

1.3.2	Auto-organisation de surface : modèle de Marchenko unidimensionnel	48
1.3.3	Structuration de surface d'un cristal contraint : ondulations ATG modèle 1D *	50
1.3.4	Introduction aux mécanismes de croissance d'une surface vicinale : modèle BCF à 1D **	51
1.3.5	Lissage thermique d'une surface nanostructurée*	55
1.3.6	Introduction à la nanostructuration par mise en paquet de marches : modèle 1D	58
1.3.7	Introduction à la nanostructuration par méandrage **	60
1.3.8	Structuration de surface par mise en paquet de marches : analyse de stabilité linéaire ***	63
1.3.9	Structuration de surface par méandrage : analyse de stabilité linéaire ***	66
1.3.10	Structuration de surface par électromigration *	71
2	Nano-objets : morphologie, stabilité	75
2.1	Rappels de cours :	75
2.2	Exercices sur la morphologie	77
2.2.1	Introduction à la forme d'équilibre d'un cristallite et au théorème de Wulff	79
2.2.2	Approche atomistique de la forme d'équilibre d'un petit cristal	80
2.2.3	Théorème de Wulff et théorème de Wulff-Kaisheff pour des polyèdres *	83
2.2.4	Forme d'équilibre 2D : approche continue **	88
2.2.5	Au delà du théorème de Wulff : icosaèdre versus octaèdre tronqué	92
2.2.6	Au delà du théorème de Wulff : prise en compte des arêtes	96
2.2.7	Equation de Young pour une goutte liquide **	98
2.2.8	Formes de croissance et théorème de Frank	103
2.2.9	Structure cristallographique d'un nanotube de carbone *	105
2.3	Exercices sur la stabilité des nano-objets	109
2.3.1	Stabilité d'un nucleus et équation de Gibbs-Thomson	111
2.3.2	Ordre de grandeur de la taille d'un germe critique	112
2.3.3	Coalescence	113
2.3.4	Mûrissement d'Ostwald et équation de Gibbs-Thomson	114

2.3.5	Théorème de Herring et potentiel chimique d'un cristallite ***	115
2.3.6	Contraction du paramètre de maille due à la suppression de Laplace *	117
2.3.7	Stabilité en température d'une particule solide **	120
2.3.8	Stabilité d'une particule solide en équilibre avec un liquide **	122
2.3.9	Fluctuations de température d'un petit système et transitions du premier ordre	125
2.3.10	Instabilités de composition dans les nanoalliages ***	127
2.3.11	Particules coeur/coquille et particules Janus **	132
3	Propriétés des nano-objets	137
3.1	Propriétés et longueurs caractéristiques	137
3.2	Propriétés optiques	142
3.2.1	Rappels de cours	142
3.2.1.1	Effets de taille et irradiation	142
3.2.1.2	Polarisabilité et fonction diélectrique d'une nanoparticule	143
3.2.1.3	Ondes de surface	144
3.2.2	Exercices	145
3.2.2.1	Effet de peau	146
3.2.2.2	Diffraction par un nano-trou. Introduction à la microscopie SNOM :	146
3.2.2.3	Propriétés optiques d'une nanoparticule métallique : modèle de Drude phénoménologique	150
3.2.2.4	Polarisabilité d'une nanoparticule : résonance plasmon et application médicale **	153
3.2.2.5	Plasmons de surface *	156
3.2.2.6	Réflexion totale et conditions d'excitation d'une onde de surface	157
3.2.2.7	Extraction d'une onde de surface par un réseau périodique *	159
3.3	Propriétés électroniques et de transport	161
3.3.1	Rappels de cours	161
3.3.2	Exercices	165
3.3.2.1	Puits infiniment profond, confinement dans une direction	166

3.3.2.2	La structure électronique du graphène par la méthode des liaisons fortes **	168
3.3.2.3	Structure électronique de nanorubans de graphène par la méthode des liaisons fortes **	173
3.3.2.4	Propriétés électroniques des nanotubes de carbone : du semi-conducteur au métal * . .	176
3.3.2.5	Blocage de Coulomb **	179
3.3.2.6	Microscopie à effet tunnel *	182
3.3.2.7	Transfert de phonons le long d'un nanofil. .	188
3.3.2.8	Transport électronique dans un conducteur unidimensionnel **	191
3.3.2.9	Effets de la température et de la tension sur les paliers de conductance d'un conducteur quantique 1D *	196
3.3.2.10	Cohérence quantique et conductance : L'effet Fabry-Perot électronique *	198
3.3.2.11	Injection d'électrons d'un métal vers une couche moléculaire	201
3.4	Propriétés magnétiques	204
3.4.1	Rappels de cours	204
3.4.1.1	Atome libre	204
3.4.1.2	Atome non isolé	204
3.4.1.3	Ensemble d'atomes	204
3.4.1.4	Effet des surfaces et interfaces et cas des films minces	207
3.4.2	Exercices	208
3.4.2.1	Changement d'orientation des spins avec l'épaisseur dans un film mince	209
3.4.2.2	Renversement du champ dans un film mince	210
3.4.2.3	Nanoparticule magnétique	212
3.4.2.4	Superparamagnétisme	214
3.4.2.5	Température de Curie d'une petite particule*	216
3.4.2.6	Magnétisme itinérant et coordination . . .	218
3.4.2.7	Ferromagnétisme d'une chaîne 1D	219
3.5	Propriétés chimiques et thermodynamiques	221
3.5.1	Rappels de cours	221
3.5.1.1	Chimie et nanomatériaux	221
3.5.1.2	Propriétés chimiques et effet de taille	221

3.5.1.3	Propriétés thermodynamiques	222
3.5.2	Exercices	224
3.5.2.1	Réaction chimique dans une nano-goutte *	224
3.5.2.2	Notion de suspension colloïdale	227
3.5.2.3	Effet de taille et température d'équilibre d'une goutte liquide	229
3.6	Propriétés mécaniques	230
3.6.1	Rappels de cours	230
3.6.1.1	Effets de taille et élasticité	230
3.6.1.2	Effets de taille et plasticité	231
3.6.2	Exercices	233
3.6.2.1	Propriétés élastiques : module effectif d'un film mince	233
3.6.2.2	Durcissement et loi de Hall-Petch :	236
3.6.2.3	Adoucissement et taille de grains : effet Hall-Petch inverse	238
3.6.2.4	Modes de vibration d'une poutre encastree et microscopie à force atomique (AFM non contact) :	240
3.7	Autres exemples de propriétés	242
3.7.1	Nanoscience et biologie	242
3.7.2	Exercices	244
3.7.2.1	Nage en eau visqueuse et nano nageur *	244
3.7.2.2	Mouillage liquide sur substrat nano-structuré : effet LOTUS *	246
3.7.2.3	Introduction aux moteurs moléculaires : translocation d'une protéine ***	251
4	Questionnaire d'entraînement	259
4.1	Questions brèves	259
4.2	Réponses brèves	261
5	Appendices	269
5.1	Structures cubiques	269
5.2	Description analytique d'une courbe	270
5.3	Recherche de l'équilibre	270
5.3.1	Potentiels thermodynamiques	270
5.3.2	Multiplicateurs de Lagrange	271
5.4	Introduction au calcul variationnel	272
5.4.1	Définitions :	272

5.4.2	Recherche des extrema des fonctionnelles de type $F(y) = \int_a^b f(x, y, y')dx$	272
5.4.2.1	Calcul de la première variation	273
5.4.2.2	Caractérisation des extrema	275
5.4.2.3	Cas des fonctionnelles à plusieurs fonctions	275
5.5	Introduction à l'analyse de stabilité linéaire	275
5.6	Polyèdres de Platon	276
5.7	Interaction d'échange : approximation classique continue . .	276
5.8	Propriétés mécaniques	277
5.8.1	Elasticité linéaire	277
5.8.2	Plasticité	280
5.9	Lithographie	281

Bibliographie	283
----------------------	------------

Index	287
--------------	------------