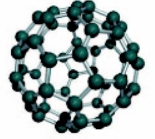


Nanoscience et nanotechnologie

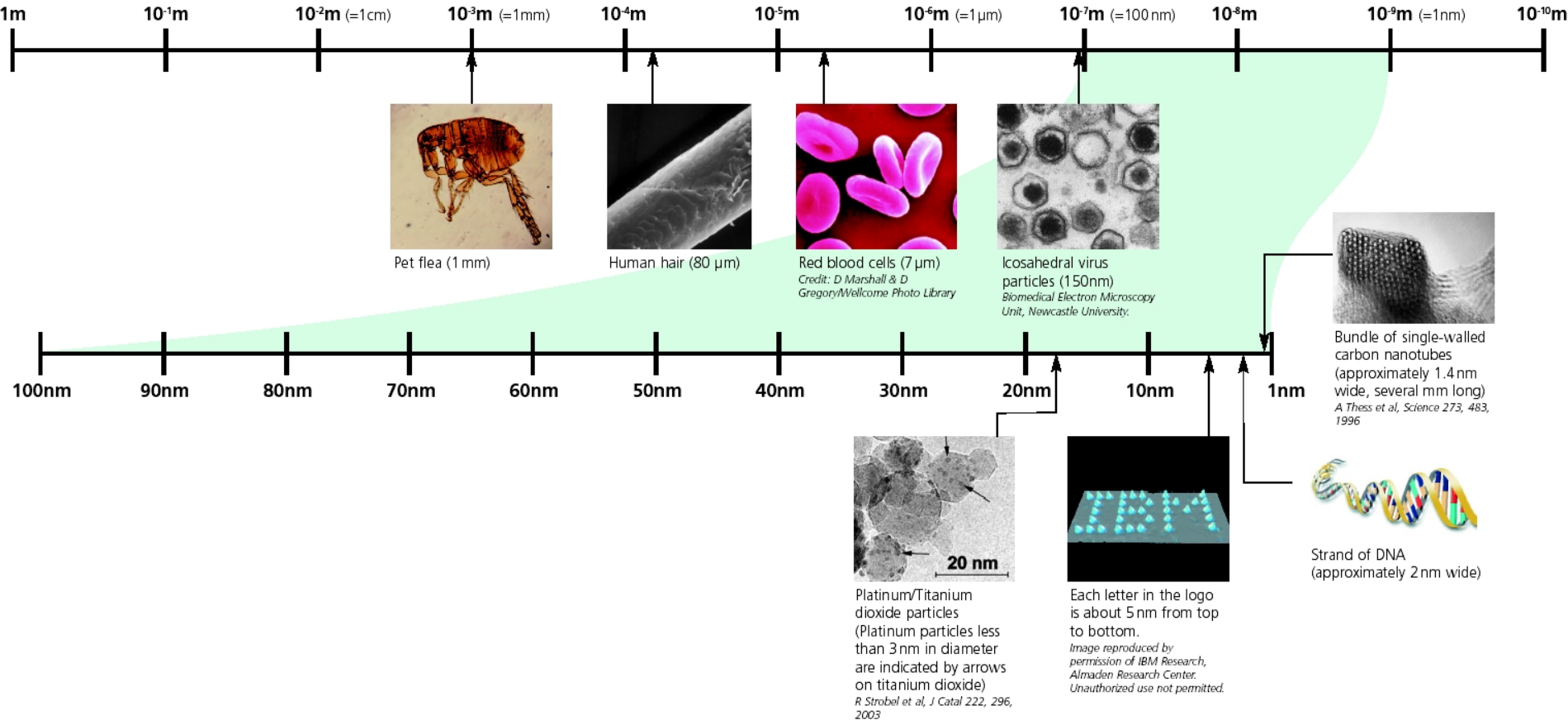


Football (approximately 22 cm)

Echelles spatiales



carbon 60 (0.7 nm)
R.Drautz



Vocabulaire

'nano' – Grecque pour nain

Nanoscience : étude de phénomènes et manipulation de matériaux aux échelles atomiques, moléculaires et macromoléculaires

Nanotechnologies : outils de conception, caractérisation, production de structures, systèmes à l'échelle nanométrique.

Point important: à cause de la taille, les propriétés sont différentes de celles aux échelles macroscopiques.

Thématique interdisciplinaire : physique, chimie, biologie, sciences de l'ingénieur

La petitesse change tout :

Augmentation du rapport surface sur volume. Ex: une sphere de Pt d'une tonne a un volume de $\sim 0.05 \text{ m}^3$ et une surface de $\sim 0.6 \text{ m}^2$
Pour comparaison, 1 tonne de Pt formee de nano particules de 10 nm de diametre a une surface de $\sim 3 * 10^7 \text{ m}^2$

La fraction des atomes en surface devient importante. Pour une sphere de rayon 30 cm, la fraction est $\sim 10^{-8}$, alors qu'elle est de ~ 0.1 pour une nanoparticule de rayon 30 nm.

D'autres forces deviennent importantes :
La force de pesanteur augmente comme le volume (masse), les interactions surfaciques de type Van der Waals comme la surface.

La quantite de mouvement ("force inertielle") devient negligeable, et les effets **thermiques** deviennent parfois comparables aux forces mecaniques.

Effets quantiques peuvent devenir essentiels :
Ex: libre parcours moyen d'un electron $\sim 100 \text{ nm}$
interaction avec la lumiere, "quantum dots", ...

Feynman: une vision pour la nanotechnologie

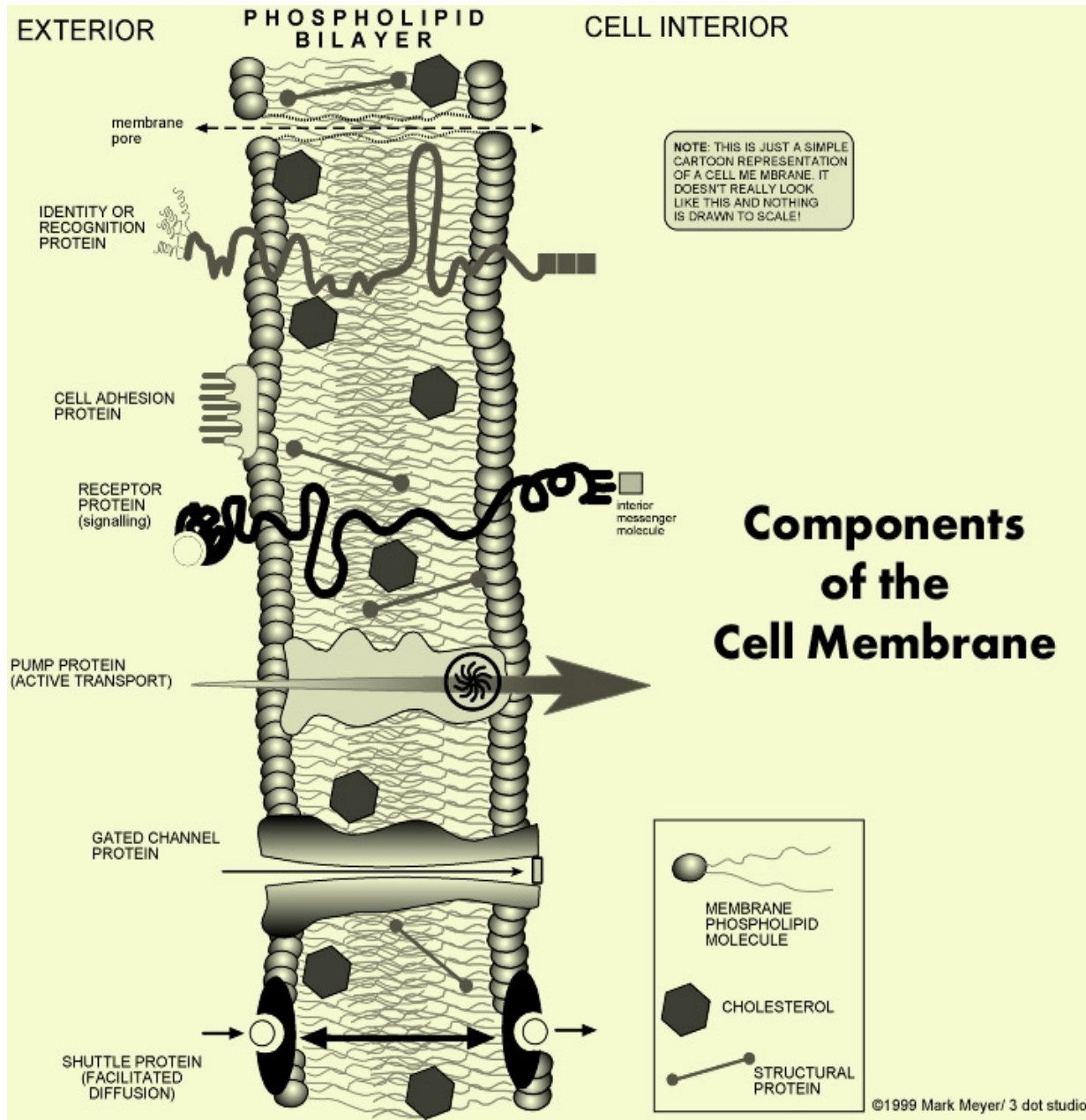


Richard Feynman
copyright courtesy of Caltech

*'There's Plenty of Room at the Bottom -
An Invitation to Enter a New Field of Physics'*
Decembre 1959

*'...de plus, un point tres important est
que cela aurait un nombre enorme
d'applications techniques.'*

La nature: le monde nano avant l'homme



**epaisseur
~ 10 nm**

Components of the Cell Membrane

<http://3dotstudio.com/membrane.html>

Une discipline tres jeune

Word-wide Nanotechnology Funding (M\$)

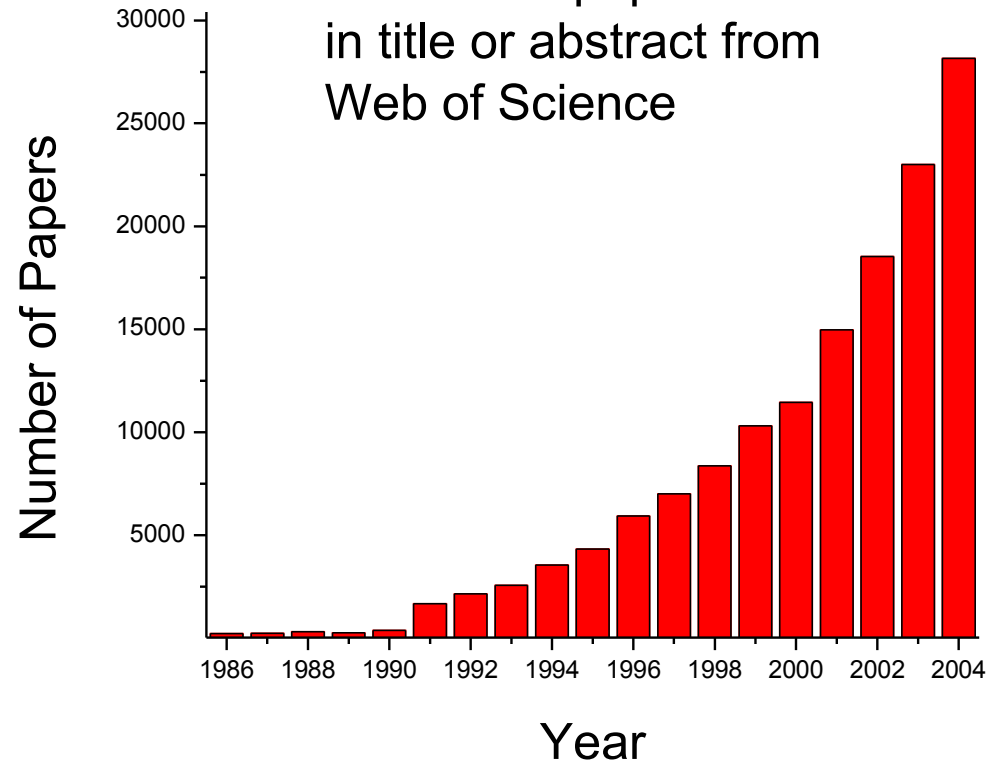
Region	1997	1999	2000	2001	2002	2003	2004
W. Europe	126	151	179	200	225	400	650
Japan	120	135	157	245	465	720	800
Others	70	83	96	110	380	550	800
USA	116	255	270	466	697	770	849
Total	432	624	702	1022	1767	2440	3099
Cum	432	1056	1758	2780	4547	6987	10086

Intel Nanotechnology
Virtual Open House

Source: Intel

8

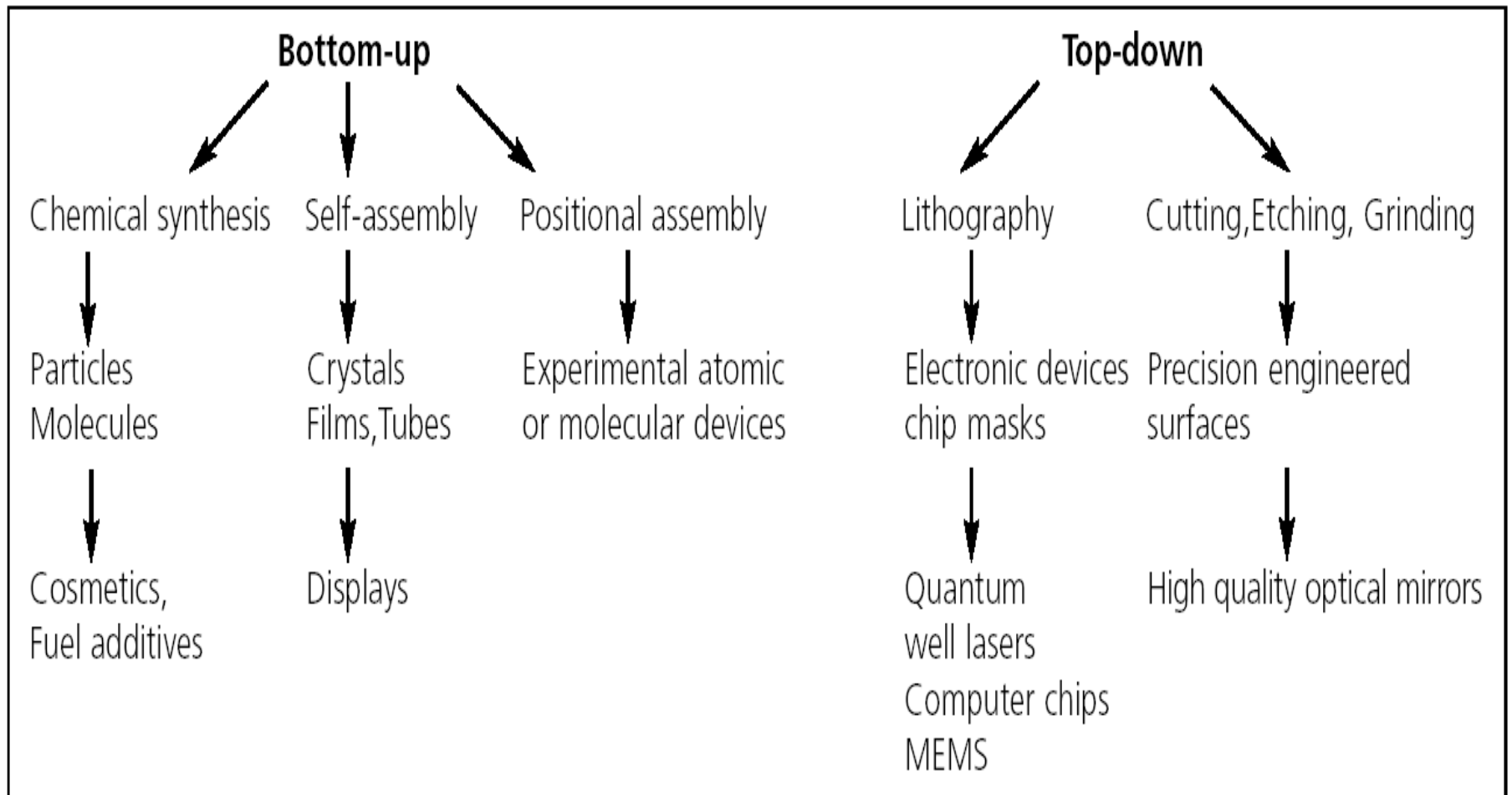
Number of papers with 'nano'
in title or abstract from
Web of Science



Apercu historique

- 1931 Microscope electronique invente par Ernst Ruska
- 1959 Discours de Richard Feynman's 'There's plenty of room at the bottom' au American Physical Society a Caltech
- 1981 Invention du microscope a effet tunnel (STM) par Binnig et al.
- 1985 Decouverte du C₆₀ par Curl, Kroto et Smalley
- 1986 Invention du microscope a force atomique (AFM) par Binnig et al.
- 1986 Prix Nobel de physique a Binnig, Rohrer and Ruska
- 1986 K. Eric Drexler publie 'Engines of Creation' et cree le terme *nanotechnologie*
- 1988 Prix Nobel de chimie a Curl, Kroto et Smalley
- 1991 Sumio Iijima observe des nanotubes de carbone
- 1994 Premieres mesures electriques sur nanotubes individuels
- 2007 Prix Nobel de physique a Fert et Grunberg pour la MRG

2 voies pour la nanofabrication



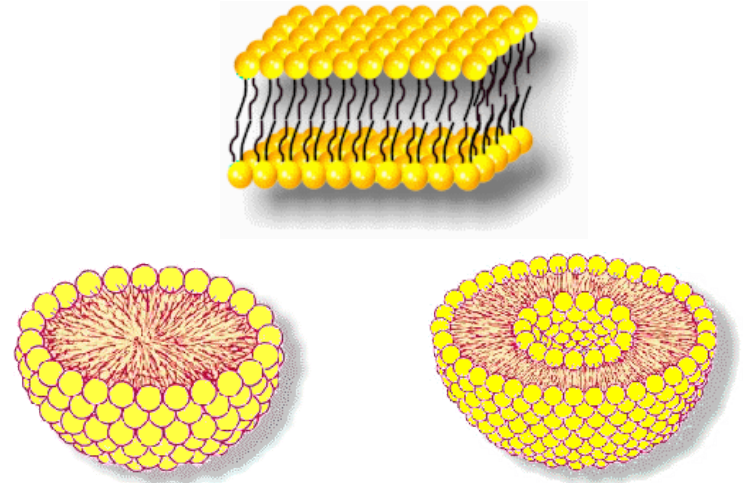
Nanofabrication: “bottom-up”

Auto-assemblage :

‘Changement spontane dans un systeme d’un etat desorganise a un etat structure.’

Ex. 1: dans l’eau, les lipides amphiphiles forment des bicouches, des vesicules ou des micelles, analogues a des membranes cellulaires.

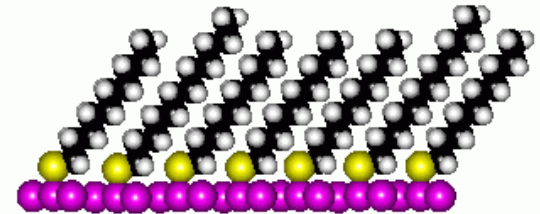
Ex. 2: appariement de brins d’ADN complementaires



Page web du Dr Schroeder, college of St. Scholastica

Monocouches auto-assemblees :

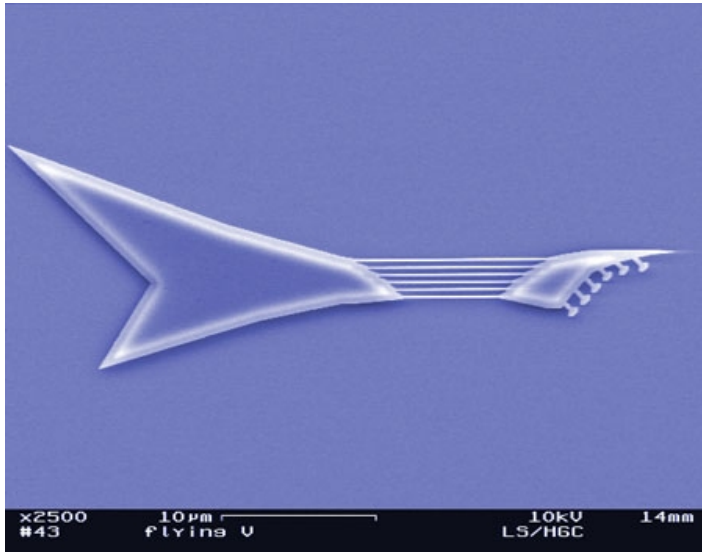
interaction forte entre la tete de la molecule et la surface, par ex. thiol sur Au, la queue peut etre fonctionnarisee a volonte.



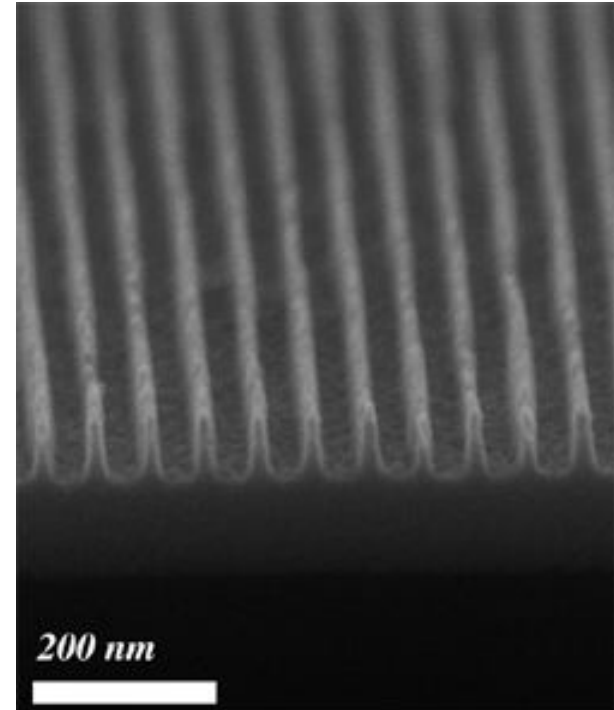
alkanethiol sur Au{111}.

Prof. Weiss Group, Penn State University

Nanofabrication: “top-down”



Une ‘nanoguitare’ fabriquée à Cornell University NEMS group

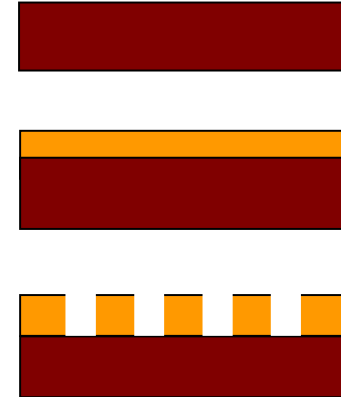


Lignes de 30 nm sur Si; University of Glasgow department of Electrical and electronic engineering lithography group

Structuration de surfaces

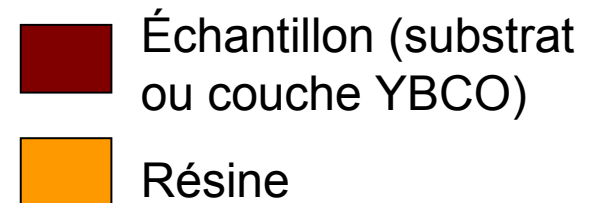
Lithographie optique

- nettoyage des échantillons et du masque
- dépôt de résine photosensible
- insolation
- développement



Gravure ionique

- dans le substrat
- dans la couche supraconductrice



Trous dans l'YBCO

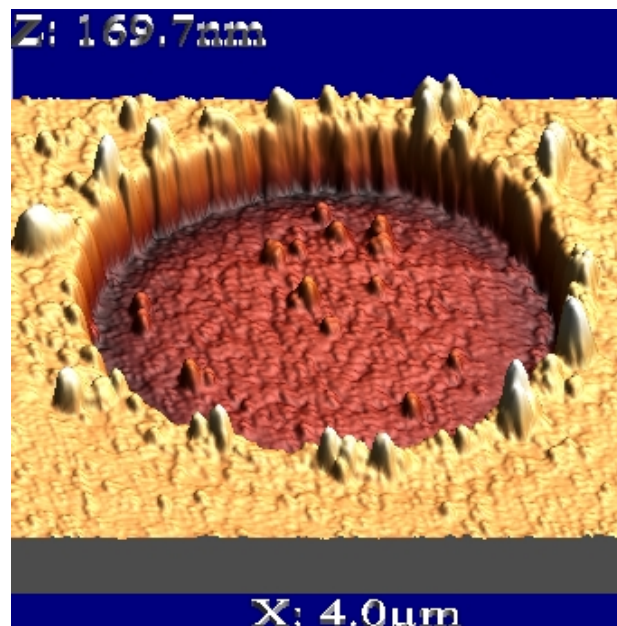
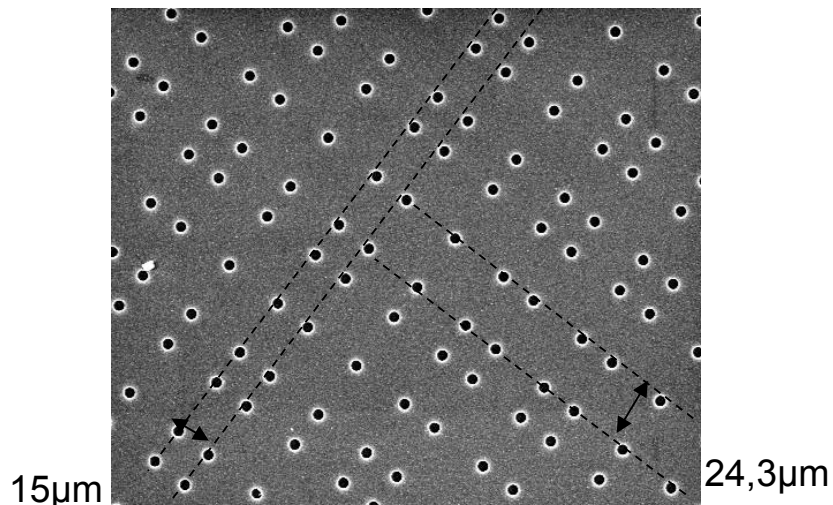
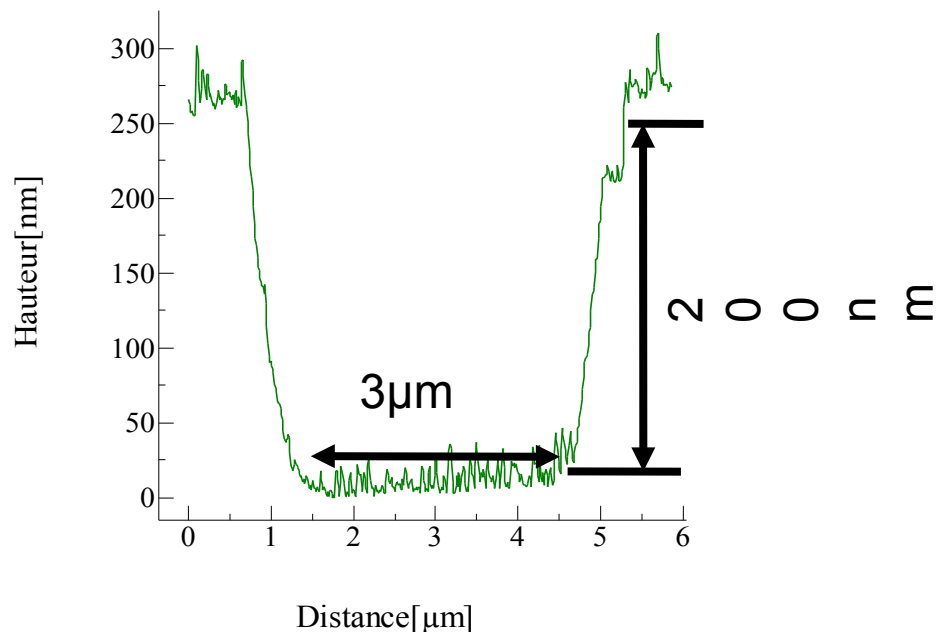


Image MEB du réseau de trous

Image AFM d'un trou



Trous de la dimension prévue

Formation d'un reseau de trous

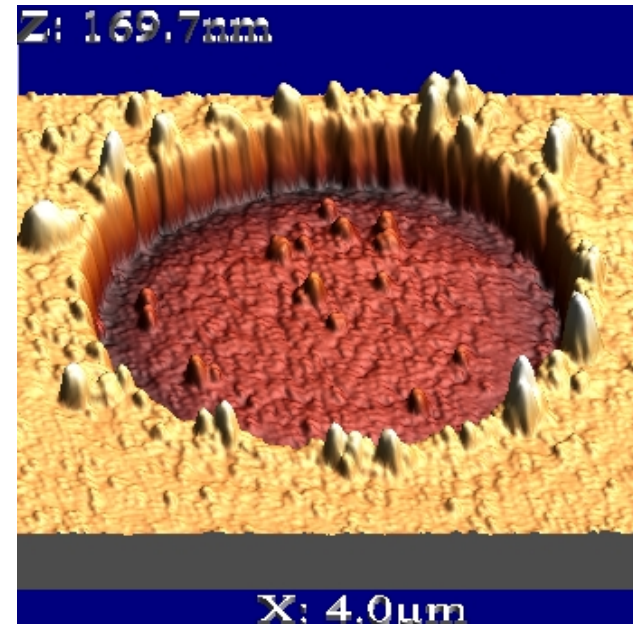
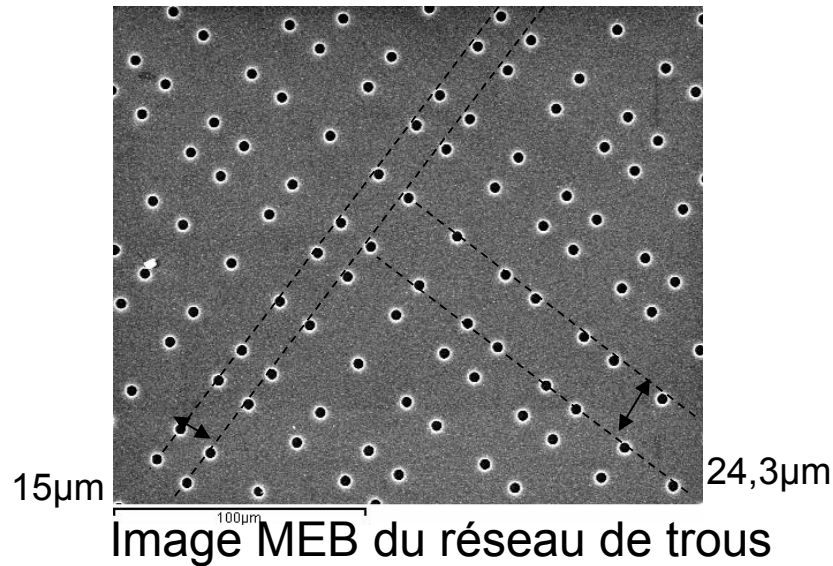
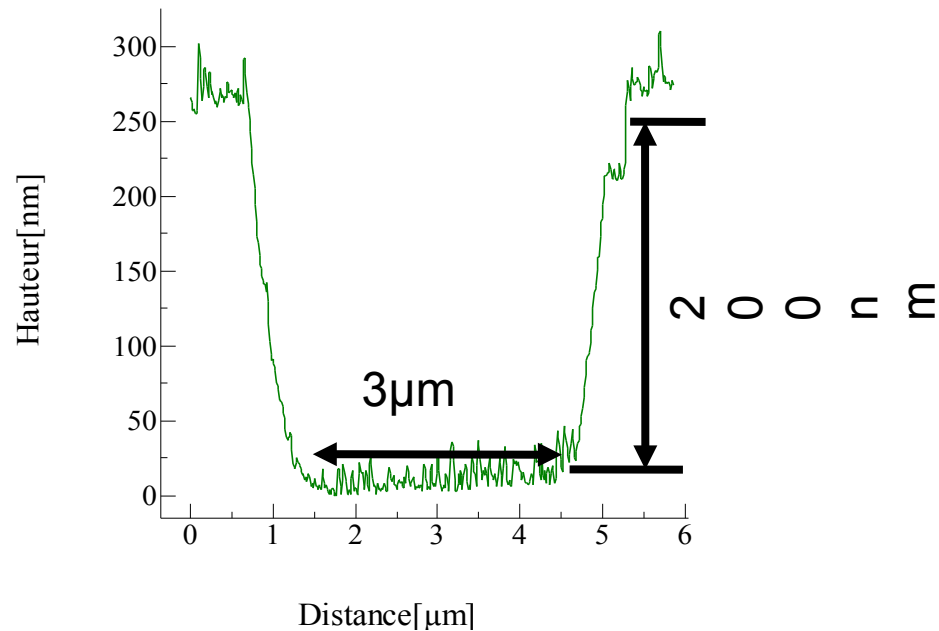


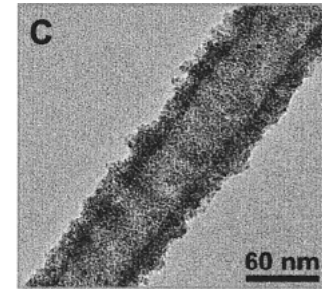
Image AFM d'un trou



On peut faire des trous ou des plots (utilisation pour surfaces intelligentes, ou de meilleurs supraconducteurs qui piegent les vortex).

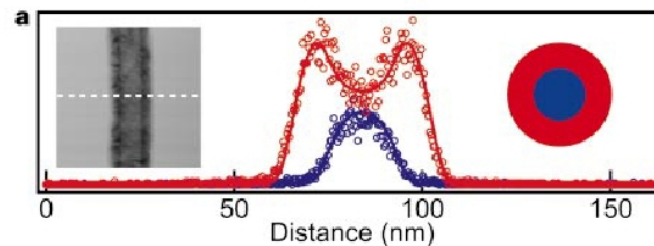
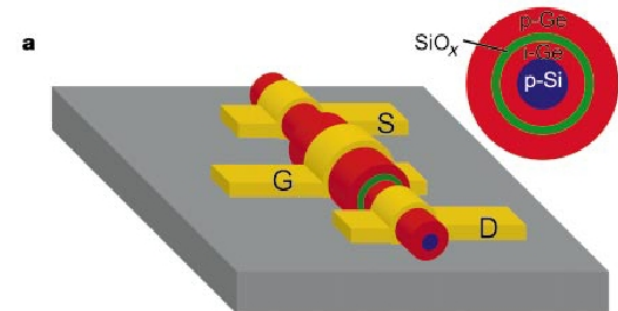
Importance des Nanotechnologies : Nanomateriaux

- Films minces
- Nanotubes de carbone
- Nanotubes inorganiques
- nanofils
- nanoparticules
- “quantum dots”



titania -
applications a
l'augmentation
de la
photocatalyse

Mayya et al.; Nano Lett. **2001**, 1 (12), p.727



Lauhon, Gudiksen,
Wang, and Lieber;
Science **2002**, 420, p.57

Nanomateriaux: II

Applications aujourd'hui:

peintures conductrices

catalyse

surfaces fonctionnarisees

cosmetiques

systemes polymeriques

composites

A court terme :

pile a hydrogene

ecrans

batteries

materiaux intelligents



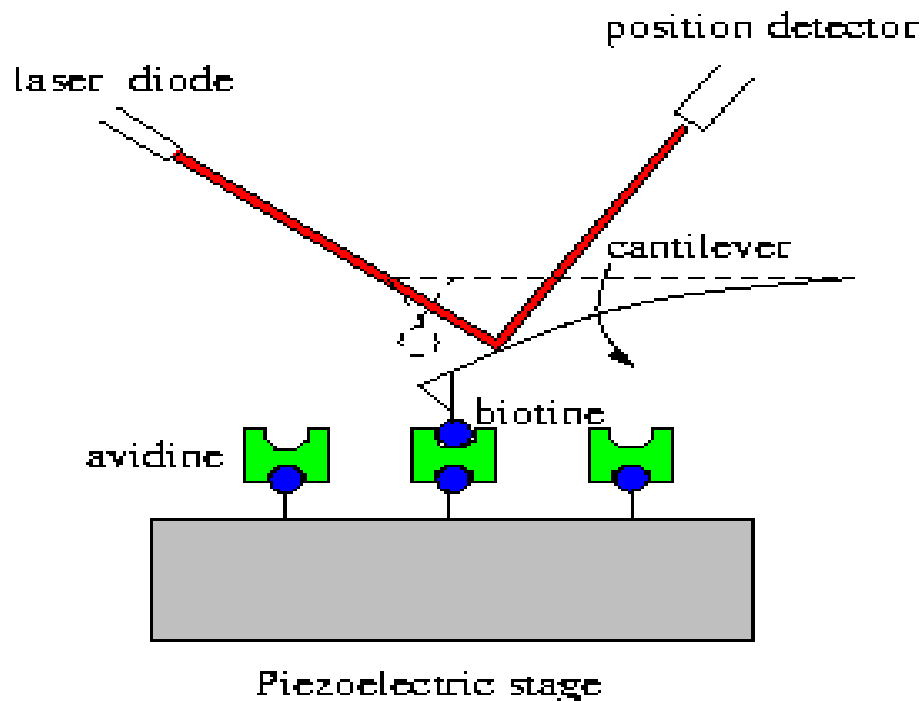
Nanometrologie: I

‘Measures a l’echelle nano’

- Microscope electronique
- Microscope a force atomique
- Microscopie en champ proche
- Methodes optiques telles que pinces optiques, fluorescence en molecule unique
- Techniques en film mince

La calibration d’instruments de nanometrologie est difficile,
erreur typique de quelques % .

Microscope à force atomique



Nano version d'une
aiguille de tourne disque

On peut mesurer des
forces au dessus de 10 pN

Nanometrologie : II

Difficultes presentes :

- Calibration - (effects thermiques a controler)
- Structures a grand rapport d'aspect
- Analyse quantitative des force
- Deconvolution des mesures
- Vitesse de prise de mesure
- MET a haute resolution - resolution atomique, 'SUPERSTEM'
- MET in vivo
- Construction d'images a partir des donnees

Electronique et optoelectronique

- Le marche de l'industrie electronique pese 1000 milliards d'euros.
- Les nanotechnologies sont presentes pour les films minces et la lithographie.
- L'evolution prochaine des nanotechnologies est donnee dans le ITRS.

International Technology Roadmap for Semiconductors
<http://public.itrs.net/>

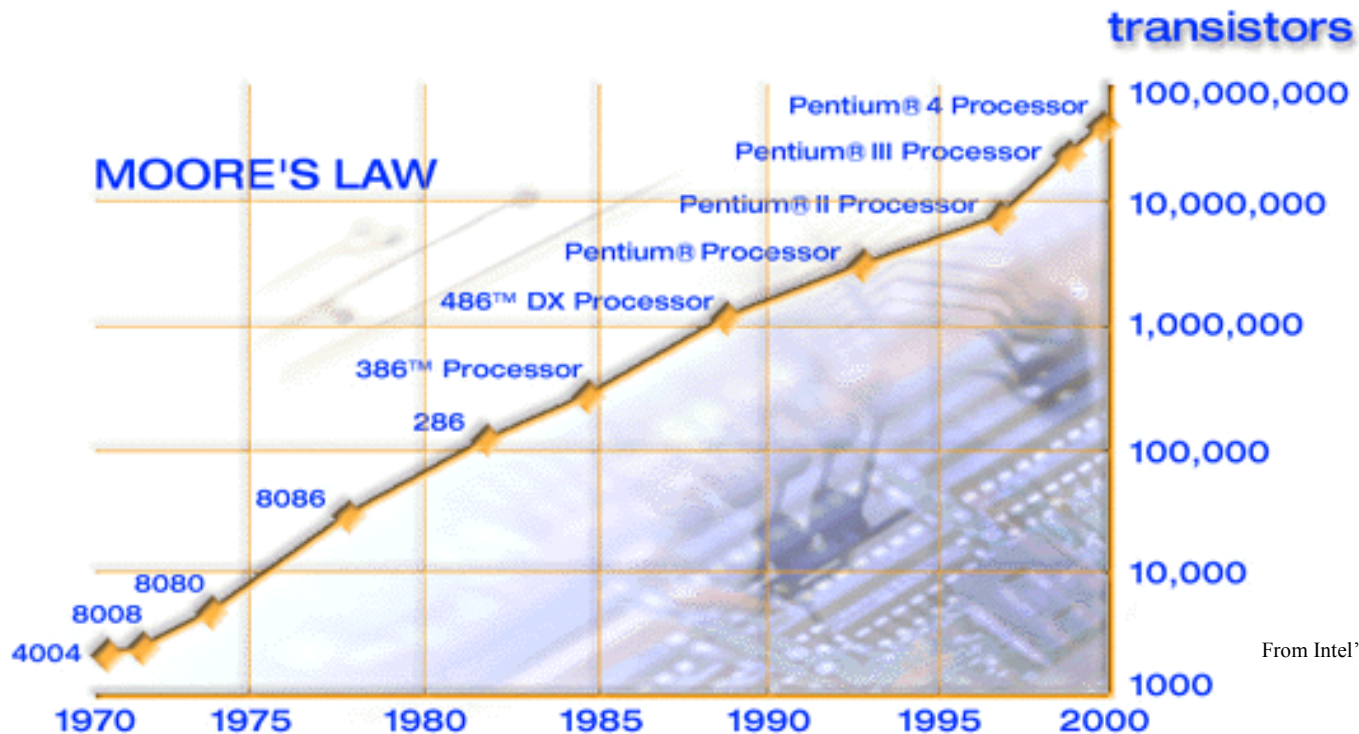
- Stockage d'information – disques durs ou memoires**
- Optoelectronique - affichage, lasers**
- Miniaturisation de transistors**

Ordinateurs plus rapides, a capacite de
memoire plus grande, a cout plus faible
=> Loi de Moore

Loi de Moore

‘Le nombre de transistors des circuits integres double tous les 2 ans.’

SAN JOSE --- **Moore's Law** will get a new lease on life through this decade because of nanotechnology, the Intel Developers Forum was told on Thursday. Sunlin Chou, senior vice president and head of Intel's Technology and Manufacturing group, said..... "**Both nanotubes and nanowires will be in production sometime in the next decade,**" he predicted.
EE times UK, September 2002



From Intel's website

Quelques autres directions

- Electronique a base de polymeres

- Transistor a molecule unique

<http://news.bbc.co.uk/1/hi/sci/tech/4226305.stm>

- Portes quantiques

- Senseurs

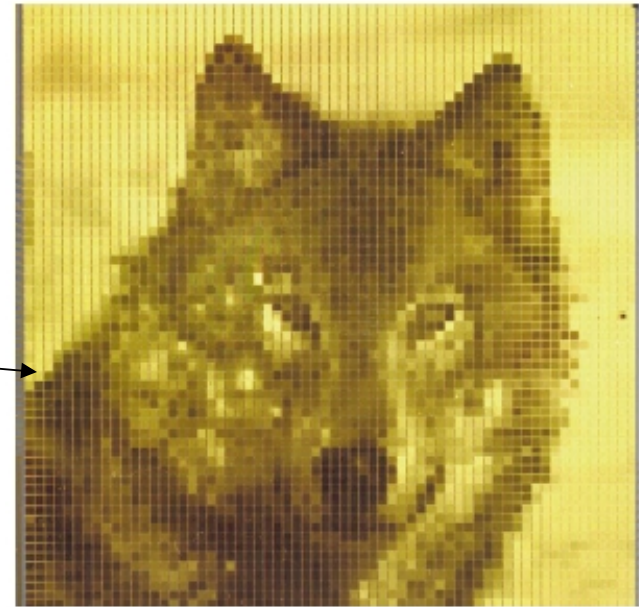
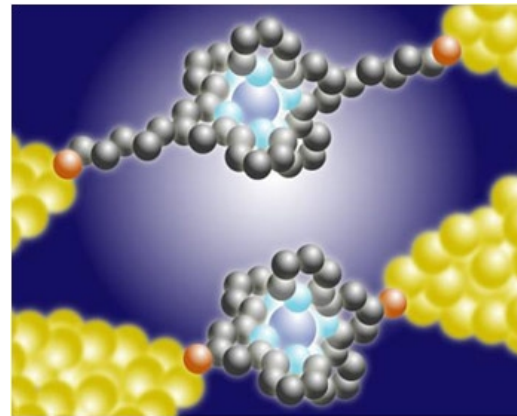


Figure 2 An image on the multipixel display driven by 4,096 thin-film transistors, with a solution-processed polythierylene-vinylene semiconductor. The image contains 256 grey levels; the display is refreshed at 50 Hz. Huitema et al.; Nature, **2001**, 414, p.599 (Phillips)



McEuen Group (Cornell)

Bionanotechnologie et nanomedecine:

Applications de la nanometrologie a la bionanotechnologie

- Determination de structures
- Mesures d'interactions en surface
- Mesures in vivo
- Pinces optiques et manipulations de molecule unique

Agents du monde vivant: proteines, ADN, cellules, etc.

Applications de la nanotechnologie a la medecine:

- Vectorisation de medicaments
- Decouverte de nouveaux medicaments
- Imagerie medicale
- Materiaux pour implants et protheses
- Senseurs et detecteurs nanometriques
- Nanoparticules traversant la membrane cellulaire

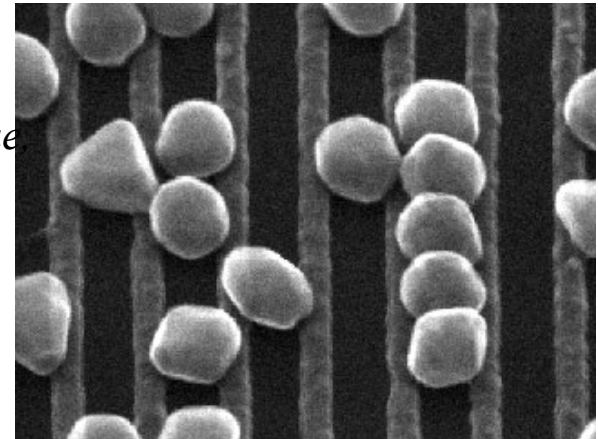
Biocapteurs

La spécificité de nanodispositifs permettent une détection à l'échelle de la molécule individuelle promet à terme l'amélioration de nombreux diagnostics

à transduction électrique du signal :

On fabrique des électrodes interdigitées à l'échelle nanométrique de 20 nm de large environ et espacées de 10-20 nm.

Les molécules adsorbées entre les électrodes font des "ponts" permettant le passage d'un courant électrique dont on peut dès lors mesurer les variations.



à transduction mécanique du

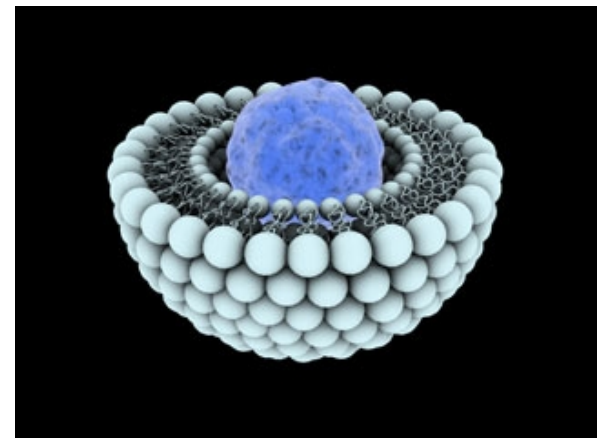
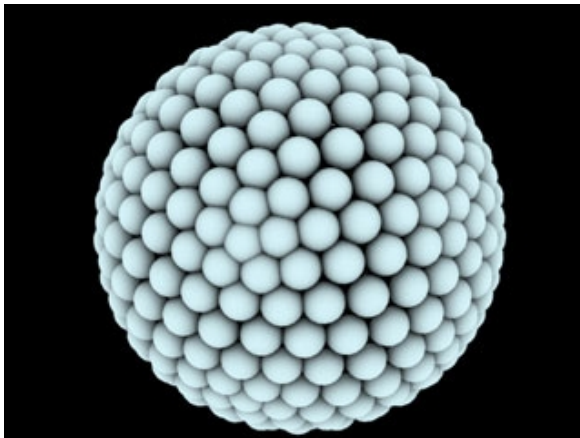
signal :

On fabrique des «diapasons» à l'échelle sub-micronique, réalisant des micro-résonateurs"; la masse de substrat biologique fait changer la fréquence de résonance. Il faut attacher des anticorps sur les diapasons qui fixent le ligand s'il est présent.

Ciblage des médicaments : nano vecteurs

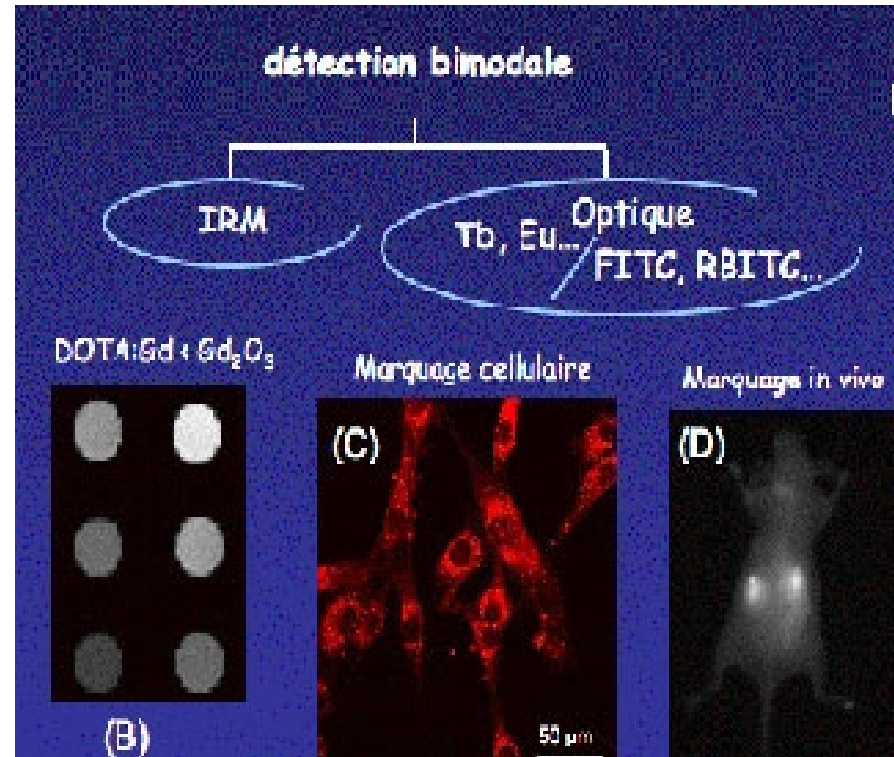
De nombreuses équipes cherchent à utiliser les particules de taille nanométrique pour transporter spécifiquement des médicaments jusqu'aux cellules malades, évitant ainsi de détruire les cellules saines et minimisant les effets toxiques secondaires. Le traitement du cancer devrait particulièrement bénéficier de ces nouveaux "vecteurs". Il faut couvrir les nanoparticules d'une molécule reconnaissant spécifiquement le tissu cible.

Sous diverses formes (liposomes, nanosphères, etc...), ces nano particules peuvent en contenir les principes actifs. La petite taille de ces dispositifs thérapeutiques les fait aisément pénétrer dans l'organisme. Grâce aux nombreux mécanismes de contrôle mis au point, ils pourront libérer leur précieux contenu au moment voulu et dans les seules cellules qui en auront besoin.



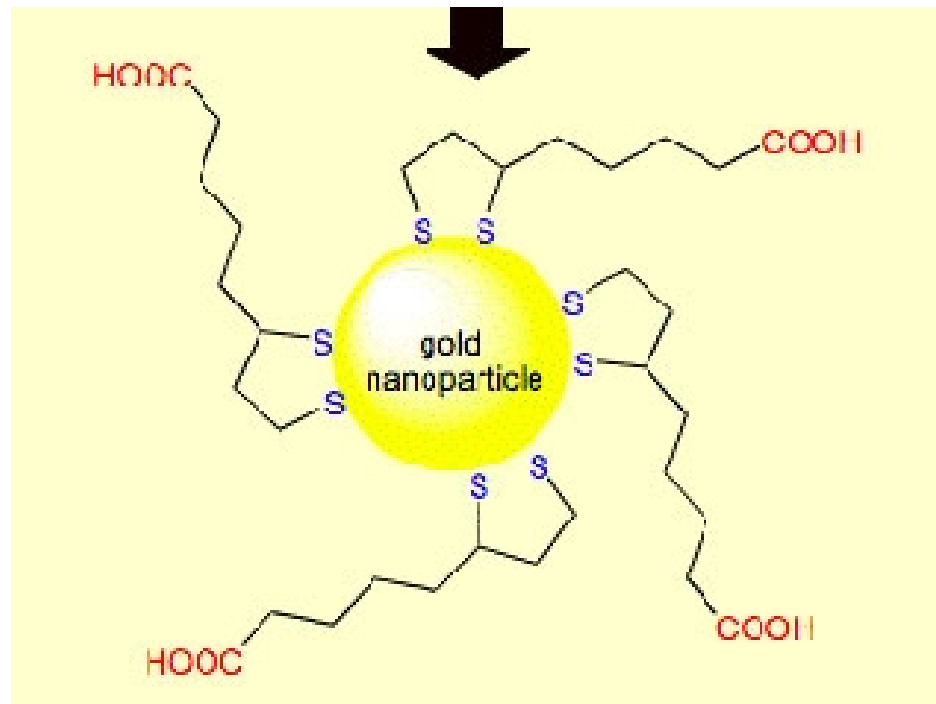
Ciblage des médicaments (suite)

Exemple de stratégie :
faire absorber les nano particules par des
cellules tumorales; actionner alors
soit le relargage d'une toxine, ou détruire
les cellules par des mécanismes physiques :
absorption d'énergie lumineuse pour
des quantum dots, ou de neutrons par
des nano particules avec de l'oxyde de
gadolinium comme ci contre :



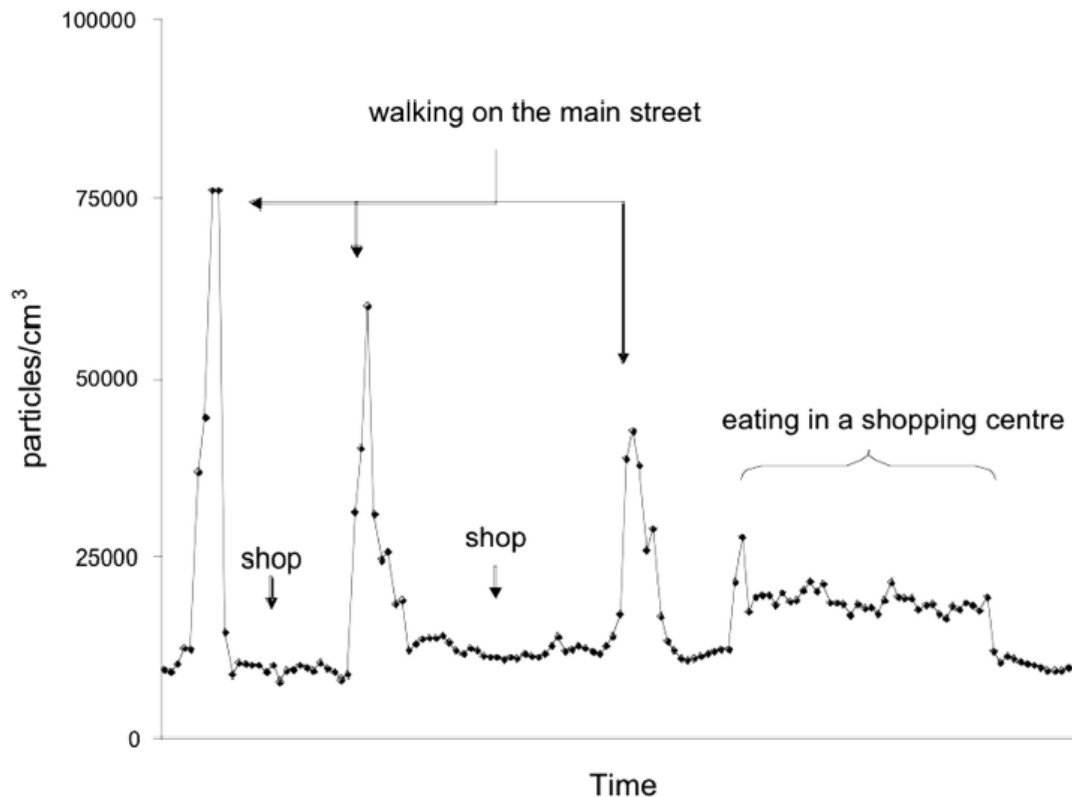
Ciblage des médicaments (suite)

Autre exemple : fonctionnalisation de nano particules d'or. L'or absorbe très bien la lumière, et chauffe. L'augmentation de température peut tuer les cellules autour. Cette stratégie peut fonctionner si les cellules tumorales ont des marqueurs spécifiques connus.



Nano : risques en sante et en securite ?

Figure 5.4 Exposure to particles over the course of a four hours spent in Aberdeen City centre. Measurements were taken using a PTrak continuous particle counter which counts all particles below 500nm, though in ambient air the very large majority are below 100nm. (Data collected by Martine Dennekamp, University of Aberdeen)



HM Government

Characterising the potential risks posed by engineered nanoparticles

A first UK Government research report

Les risques traditionnels sont “controlés” par des tolérances en masse (parties par million); il faudra tenir compte d’effets de surface et de la durée de vie des nano objets.

Nanoethique ?

En general une nouvelle technologie requiert une adaptation des lois :

senseurs miniaturises	————— vie privée et droits civiques
sante et vieillissement	————— impact social
applications militaires	————— moins chers, plus efficaces mais proliferants

Nano : du previsible a la science fiction

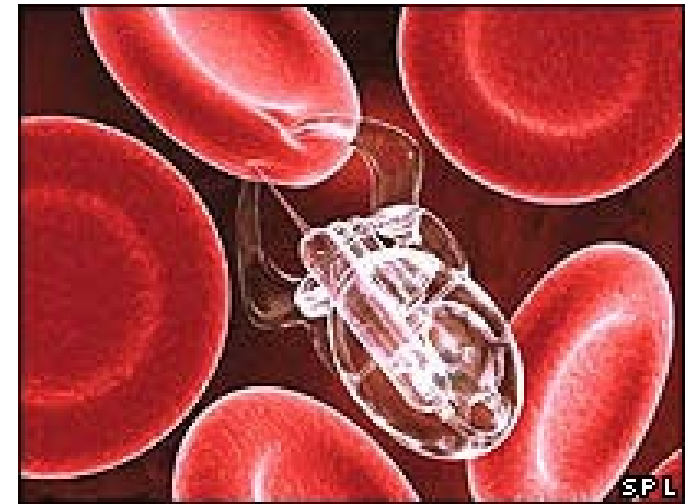
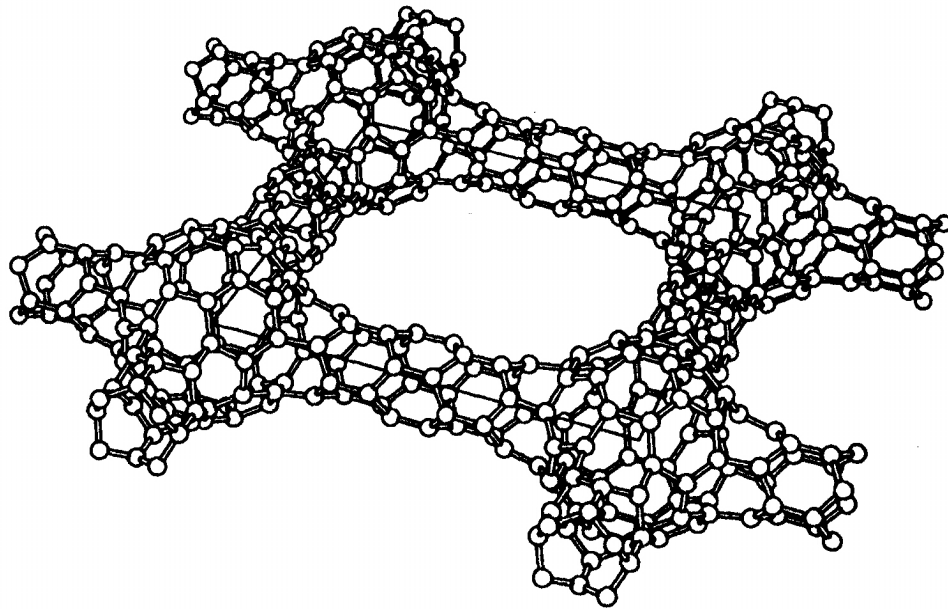
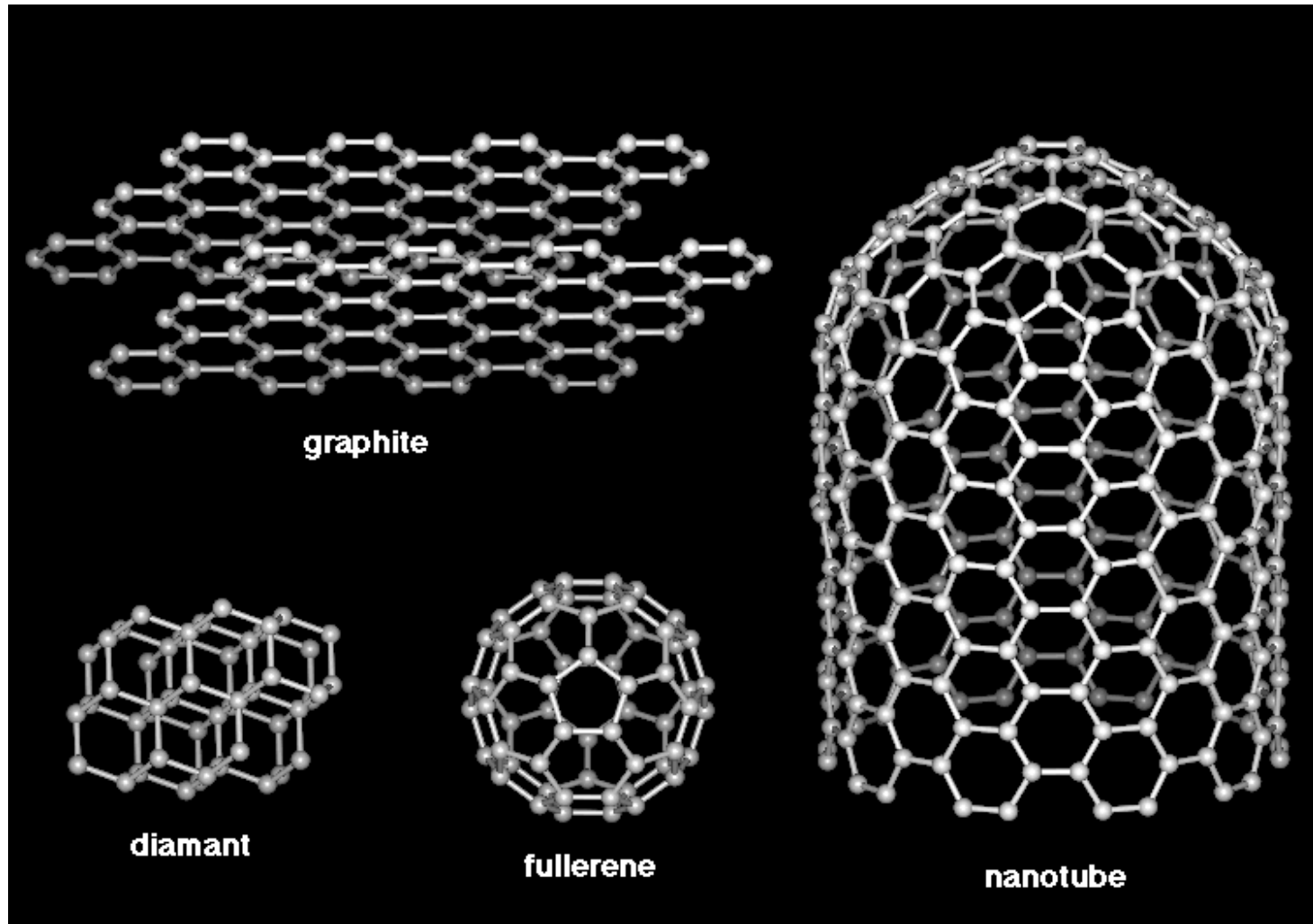


Fig. 9.2. Square lattice made up of fullerene and nanotube-like elements (9.5).

Fullerènes et Nanotubes

Le carbone sous toutes ses formes

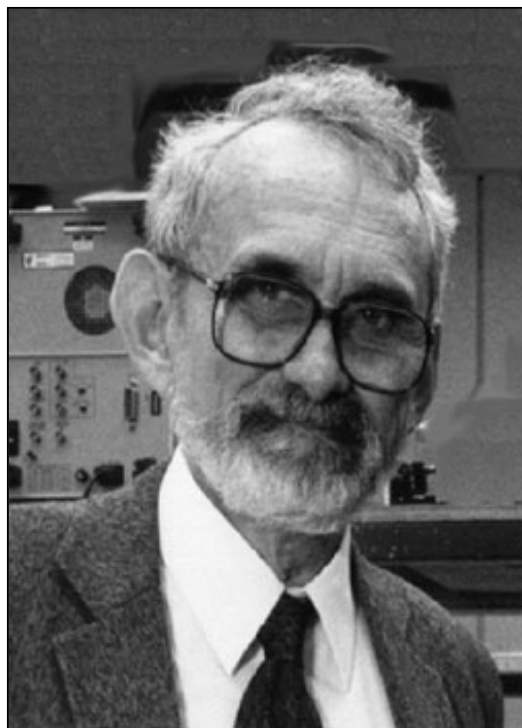


1985 - La découverte des fullerènes

Simulation en laboratoire des conditions nécessaires à la formation des géantes rouges

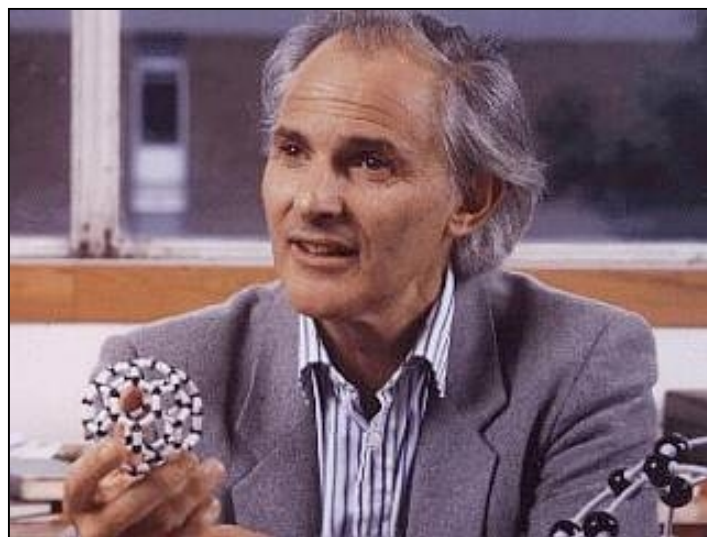
Mise en évidence de molécules de masse 720

$$720 = 12 \times 60 \quad \longrightarrow \quad C_{60} ?$$

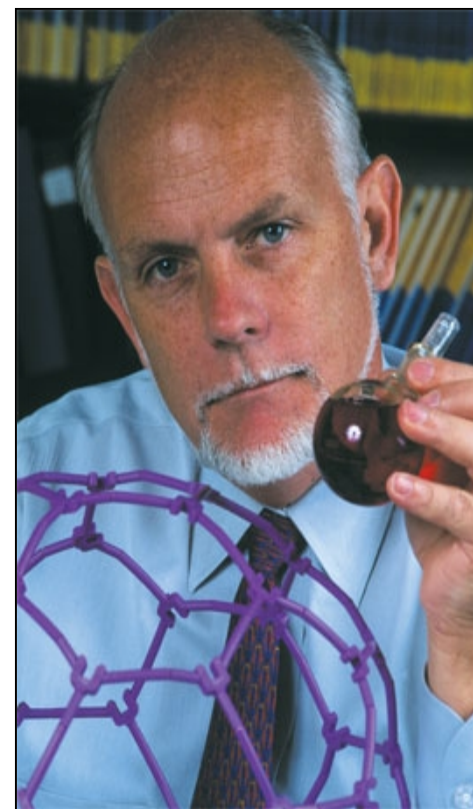


Robert Curl

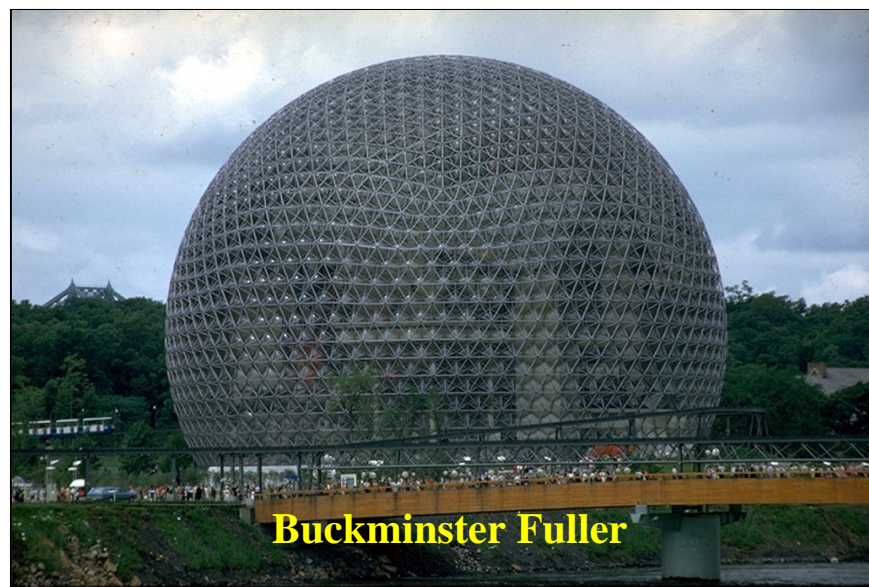
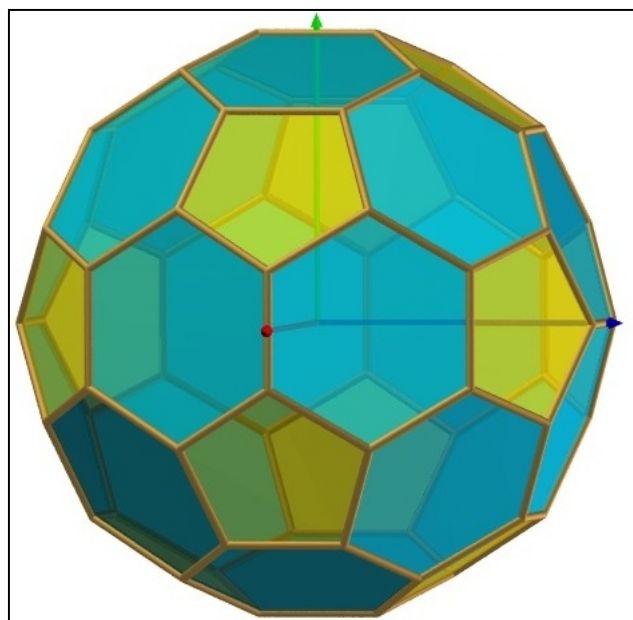
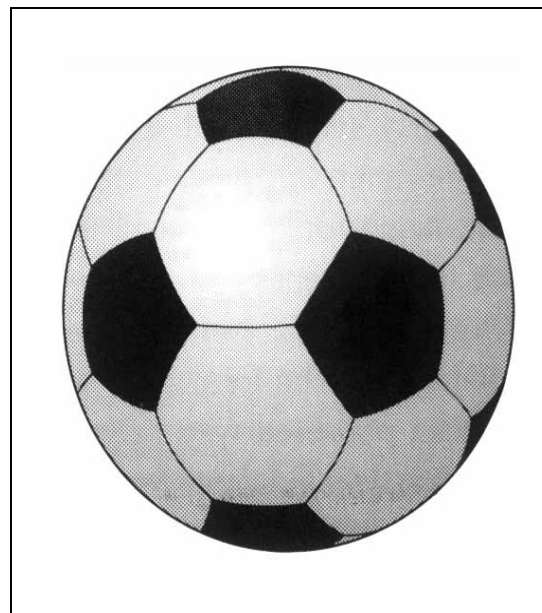
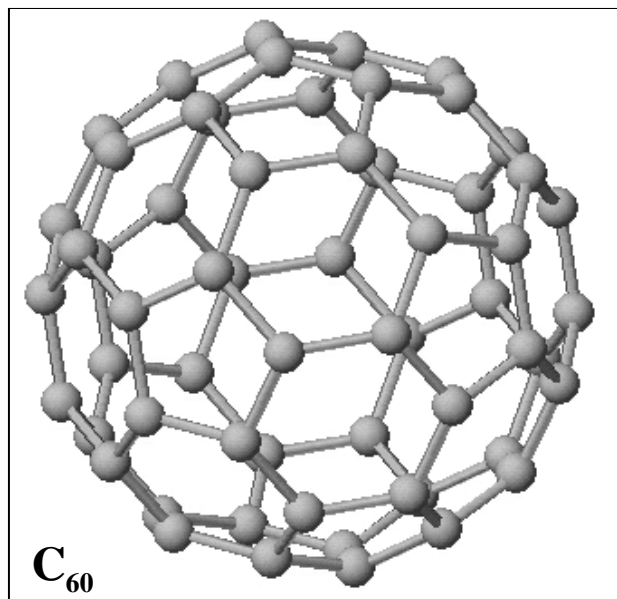
Prix Nobel de Chimie 1996



Harry Kroto



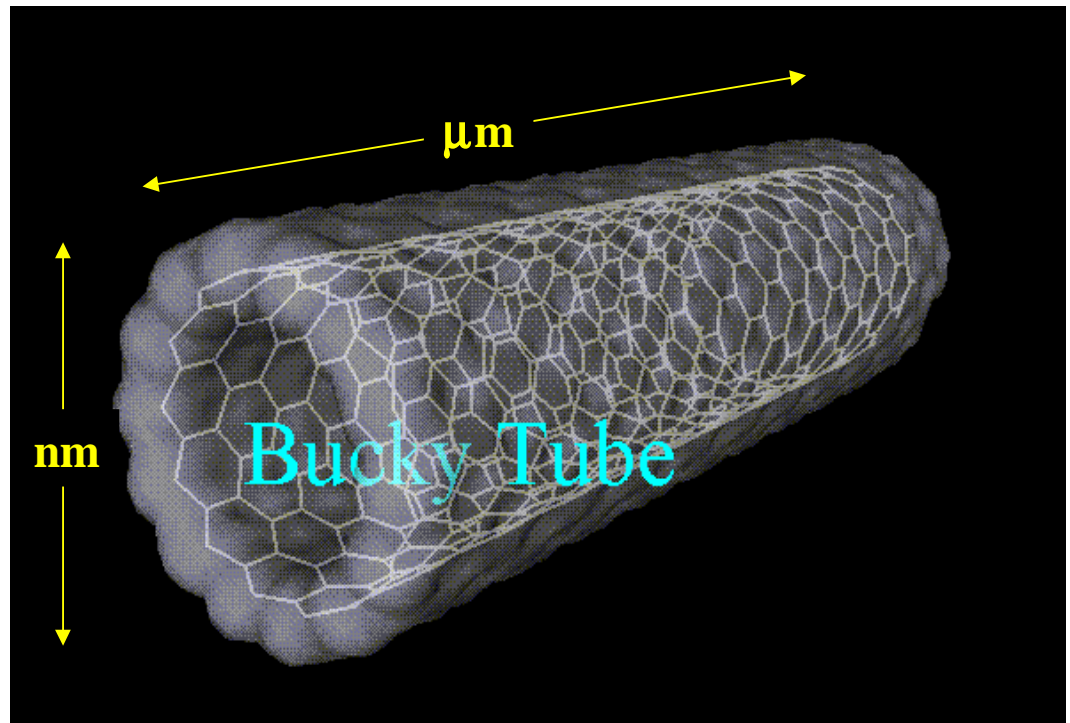
Rick Smalley



1991 : Les nanotubes de carbone

S. Iijima, Nature, 354 (1991) 56

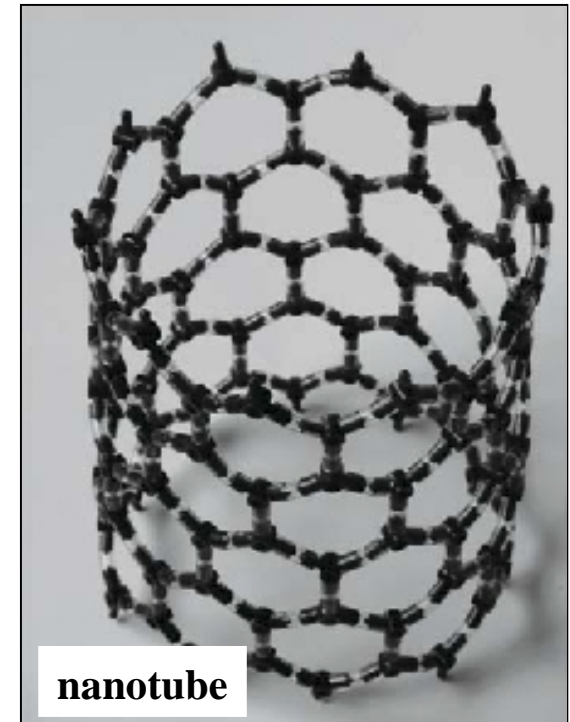
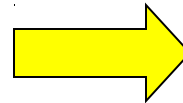
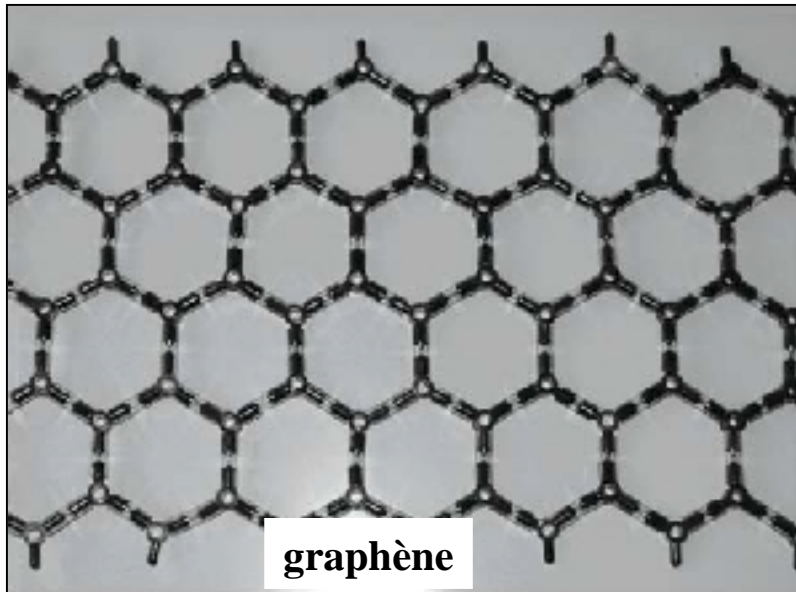
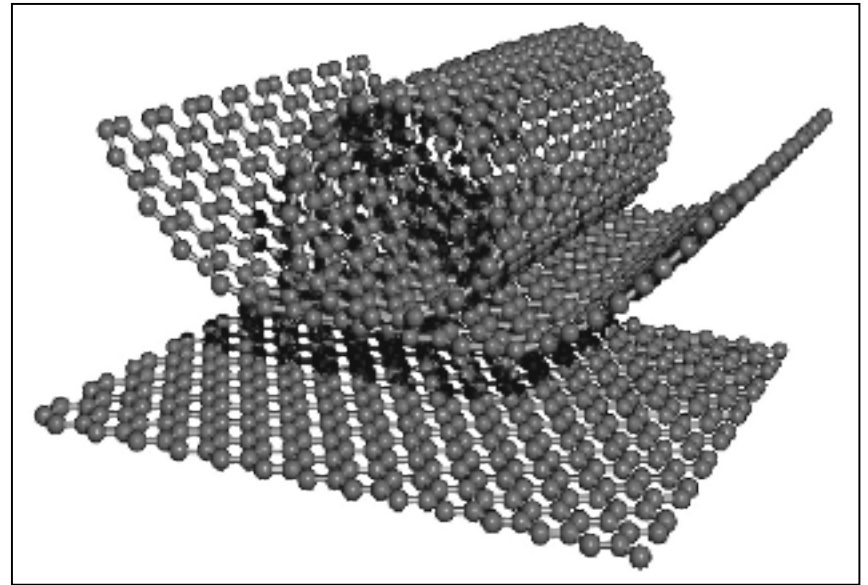
sous produit de la synthèse de C_{60}



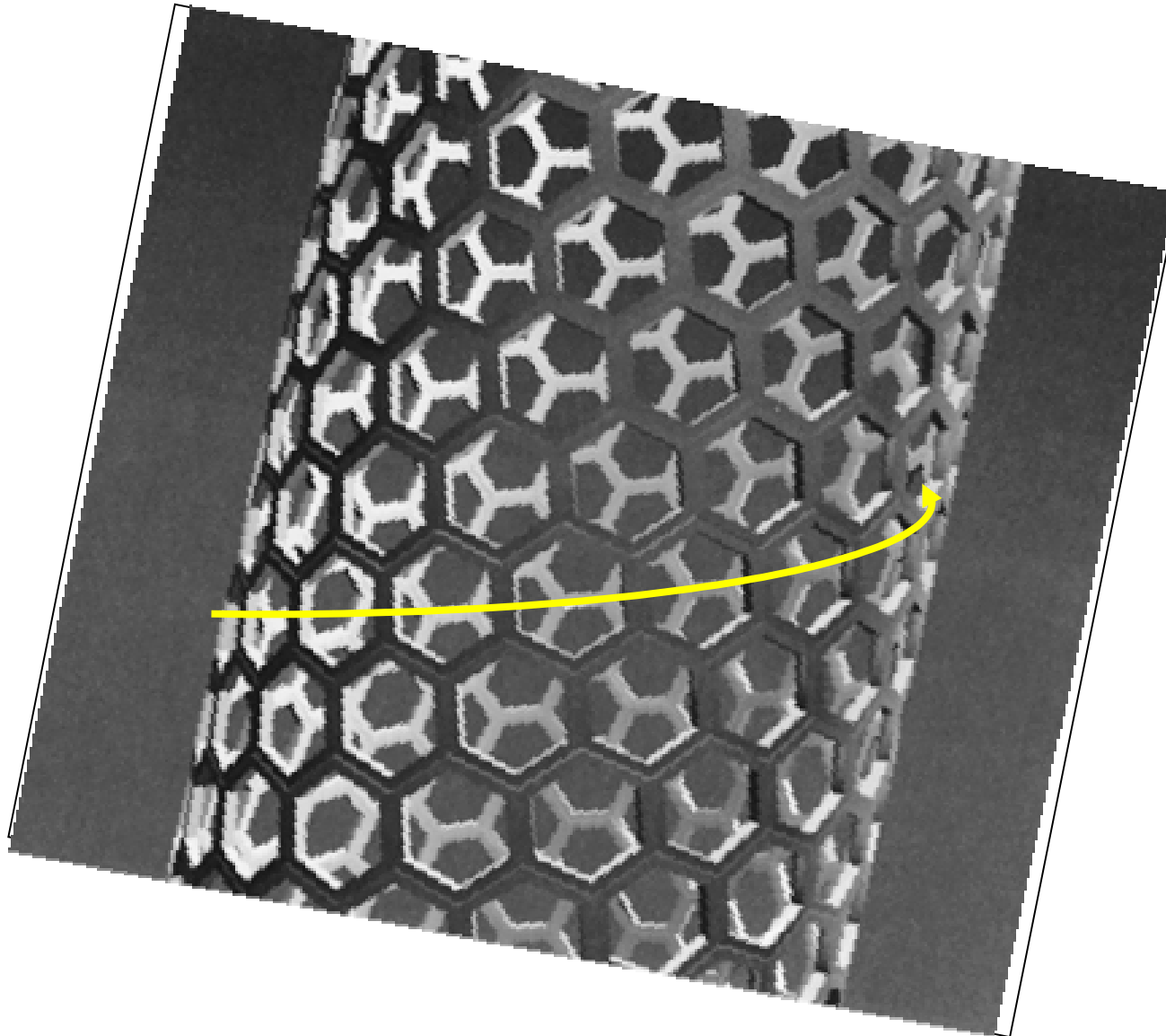
Plan graphitique (graphène) enroulé sur lui même

Enroulement des feuillets de 'graphène'

Lorsque l'épaisseur des feuillets diminue
on gagne en énergie en recourbant
les plans pour former des cylindres



**Cas d'un enroulement 'hélicoïdal':
Structure chirale**



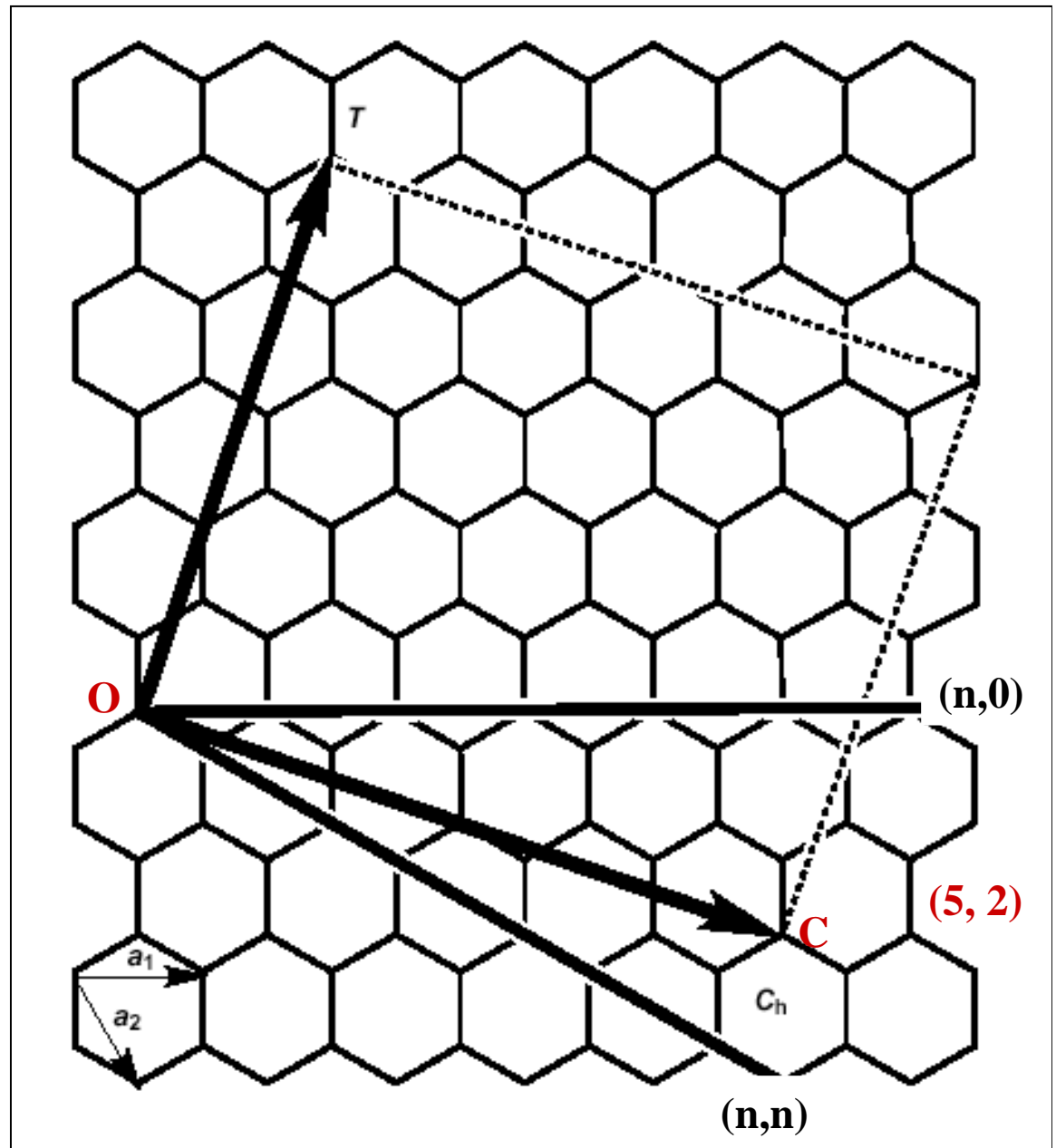
Règles d'enroulement

O et C deux points équivalents
du réseau hexagonal

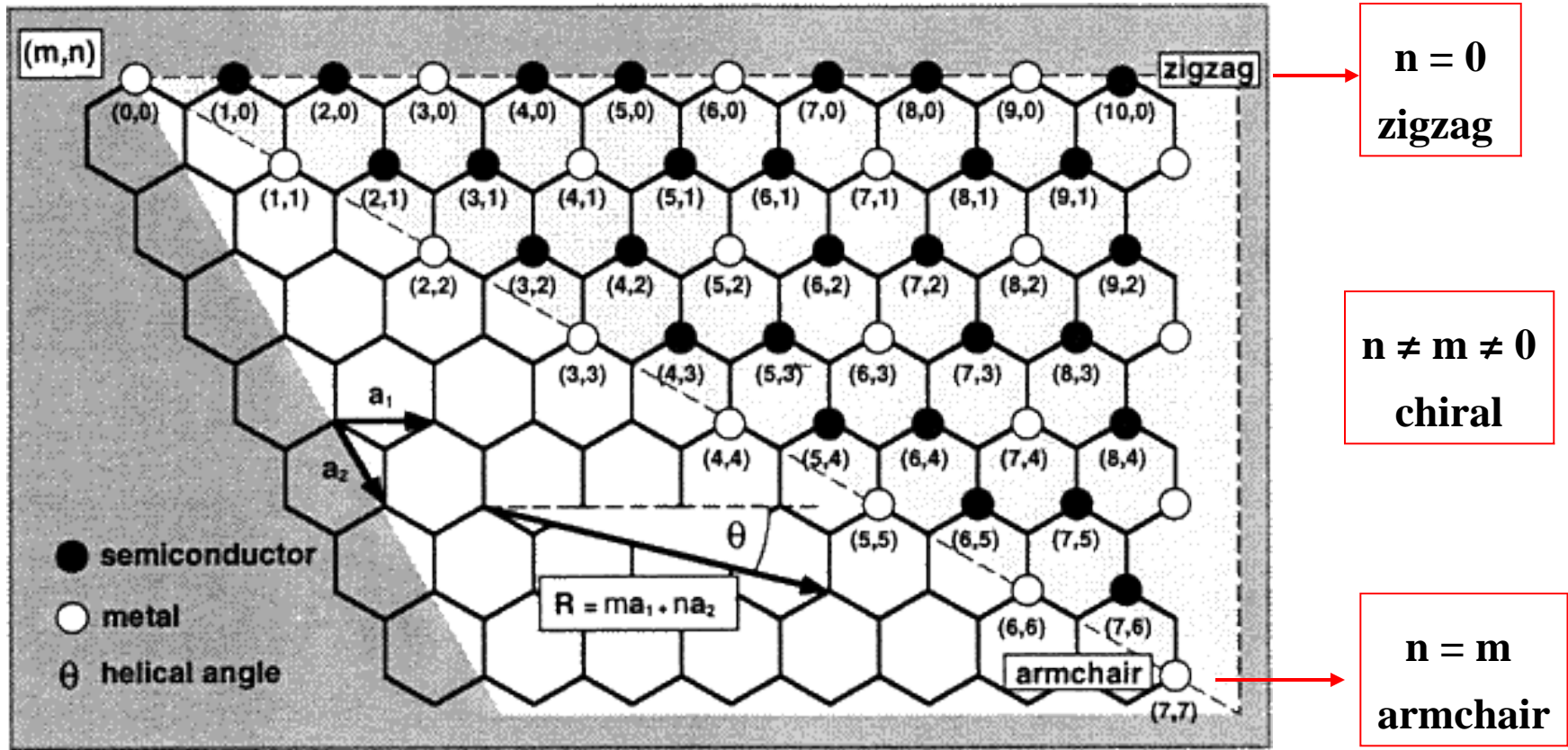
On découpe la
bande perpendiculaire à OC

On enroule
en faisant coïncider O et C
(axe \perp OC)

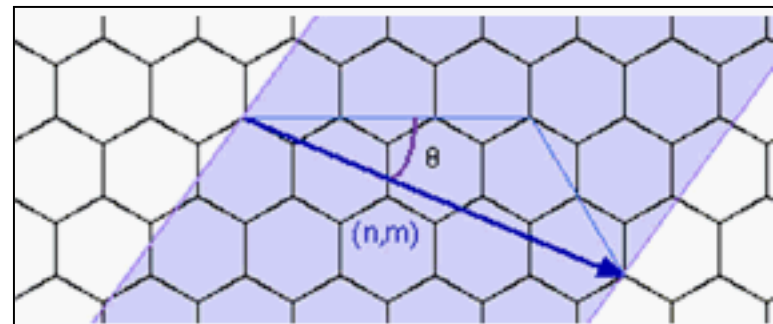
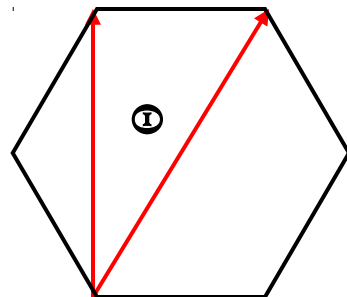
Le nanotube
est caractérisé par
les coordonnées (n,m) de C
dans la base (a_1, a_2)

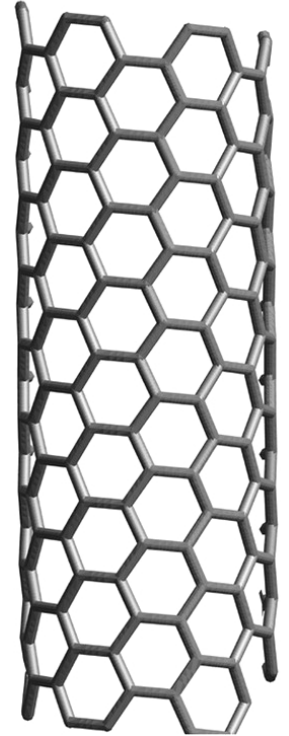
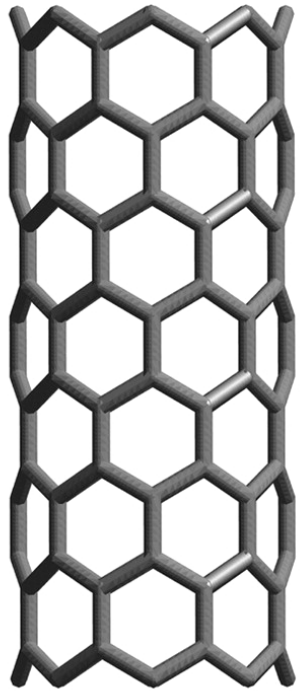
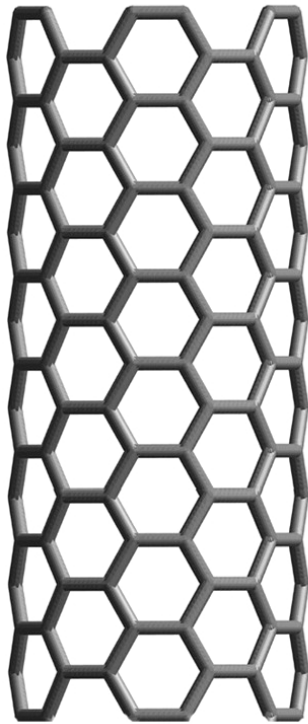
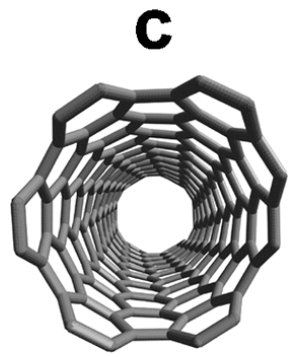
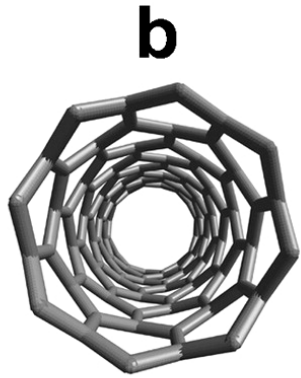
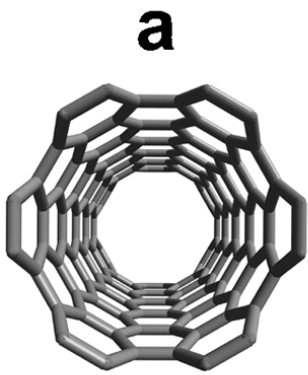


→ Les indices chiraux 'n et m' définissent l'hélicité du nanotube



→ Angle chiral Θ





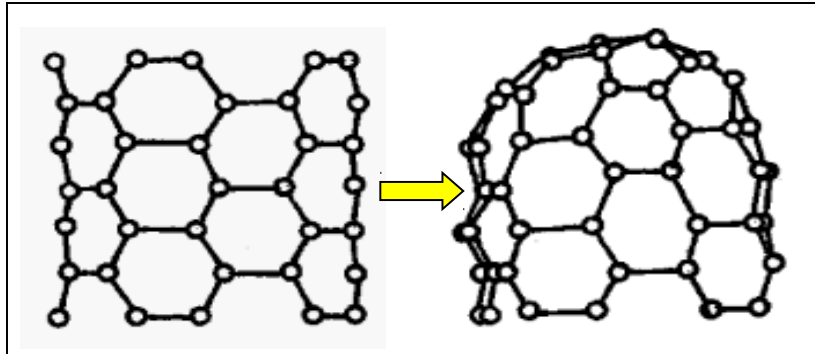
armchair

zigzag

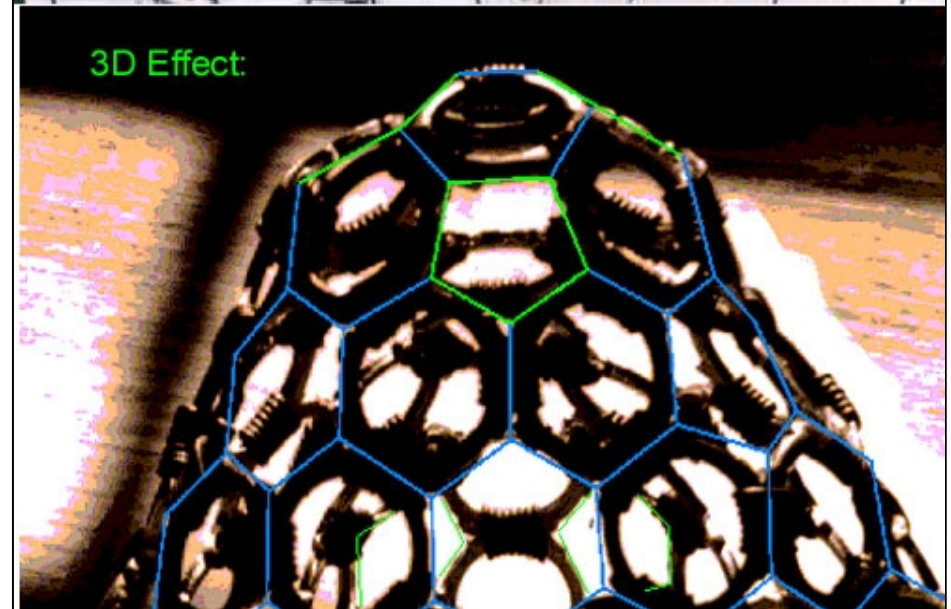
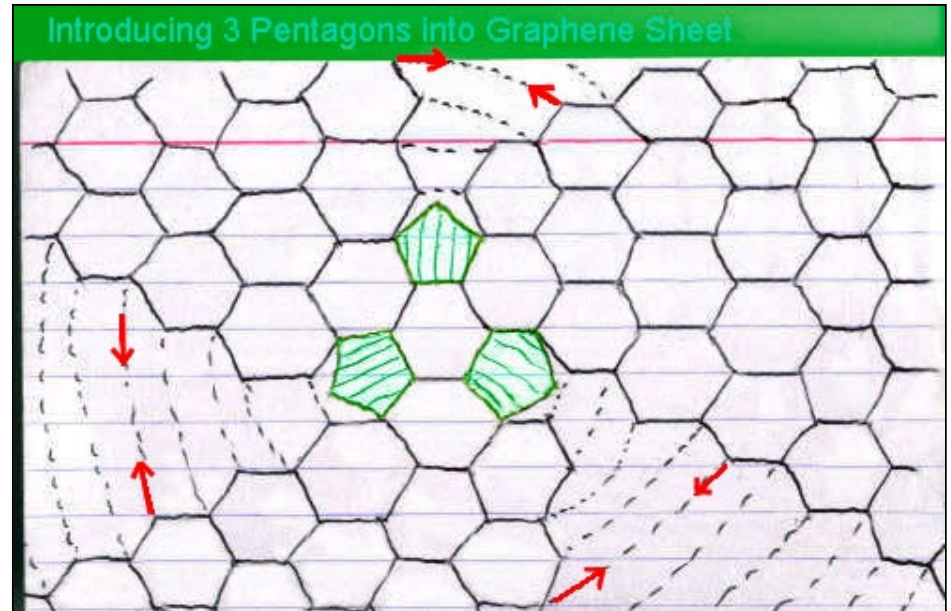
chiral

Fermeture des nanotubes

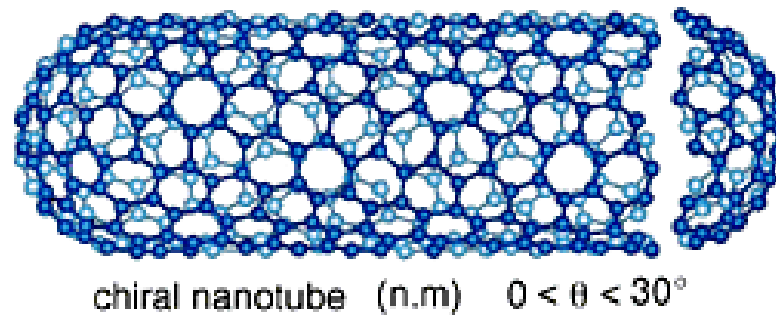
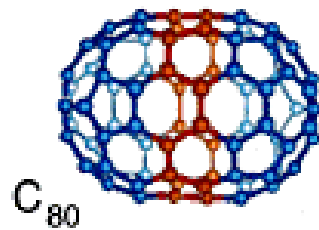
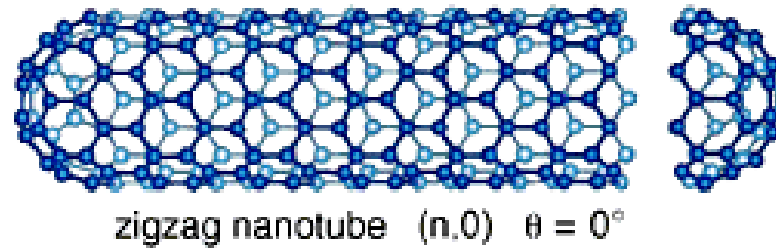
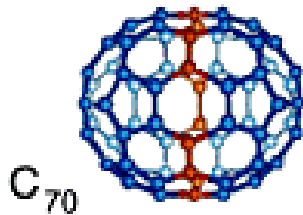
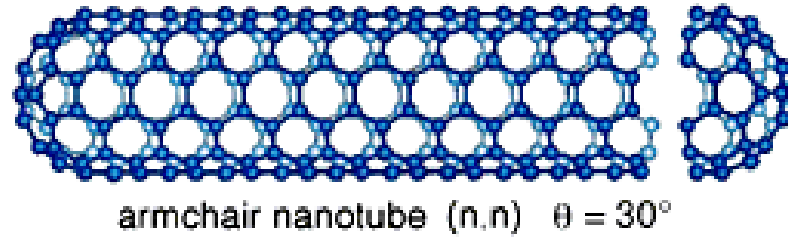
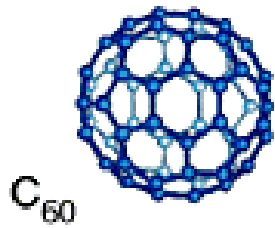
La fermeture des nanotubes est obtenue en introduisant des pentagones



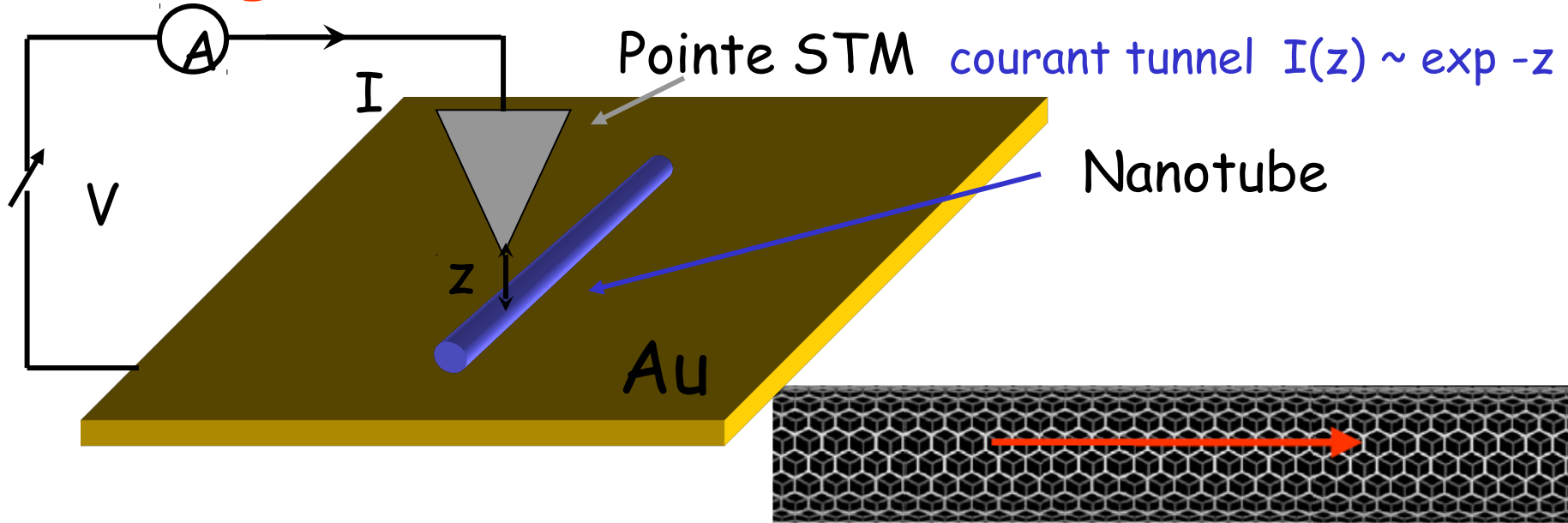
Selon la règle d'Euler
12 pentagones suffisent
pour fermer le tube



Règle de fermeture d'Euler

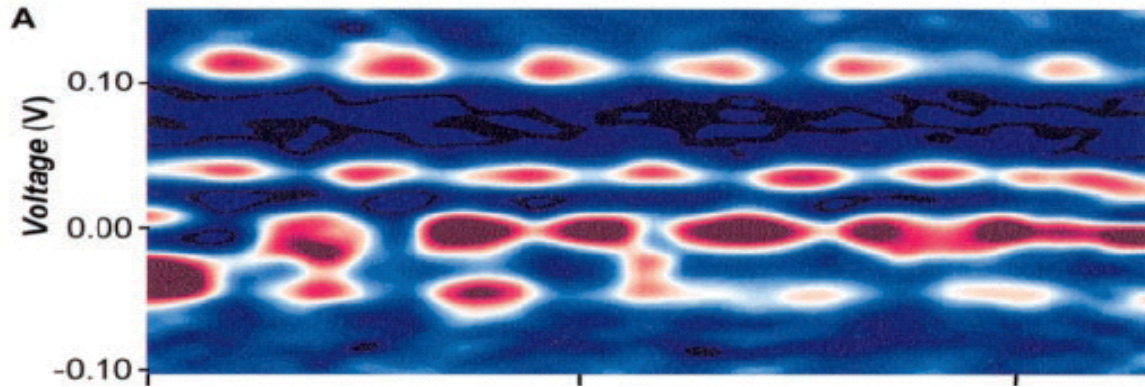


Imagerie STM des fonctions d'onde 1D



Ondes stationnaires

$$|\psi(x)|^2 = A \sin^2(2\pi x / \lambda_F)$$

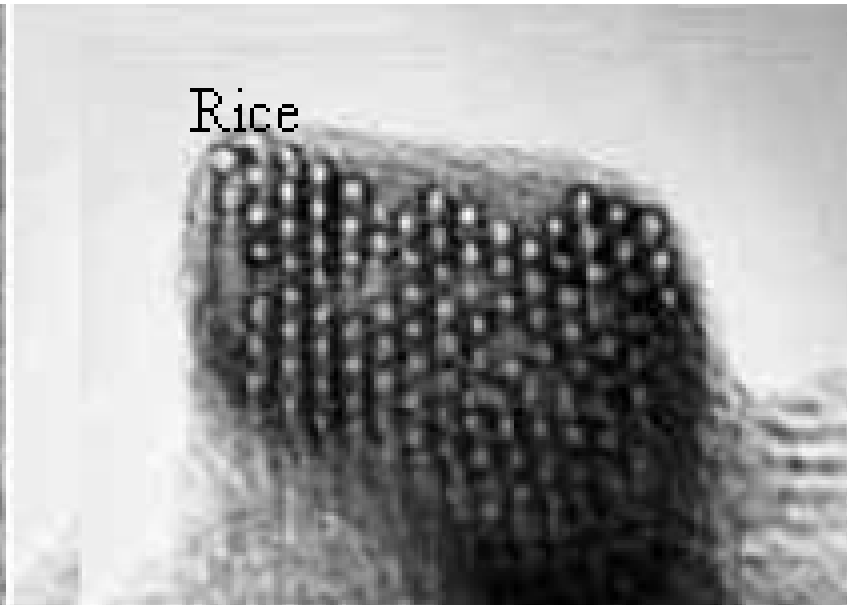
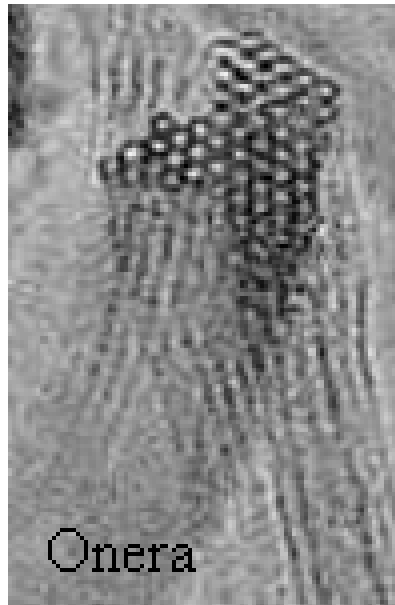
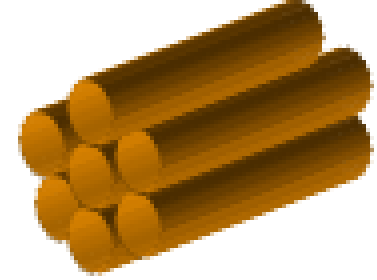


Venema et al., Science (1999)

Pour un nanotube armchair :

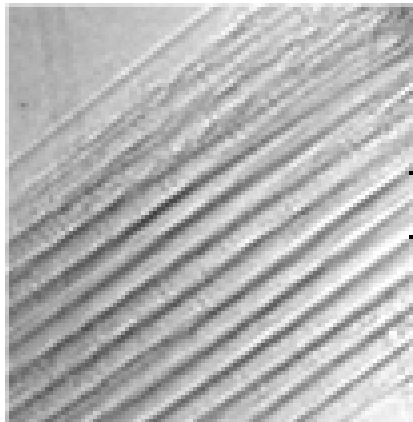
$$\lambda_F = \sim 0.74 \text{ nm}$$

Les faisceaux de nanotube



distance inter-tube $0.3 \text{ nm} \ll \ll$ diamètre d'un tube 1.2 nm
En moyenne chaque tube a :

- 2 tubes métalliques premiers voisins
- 12 tubes métalliques second voisins

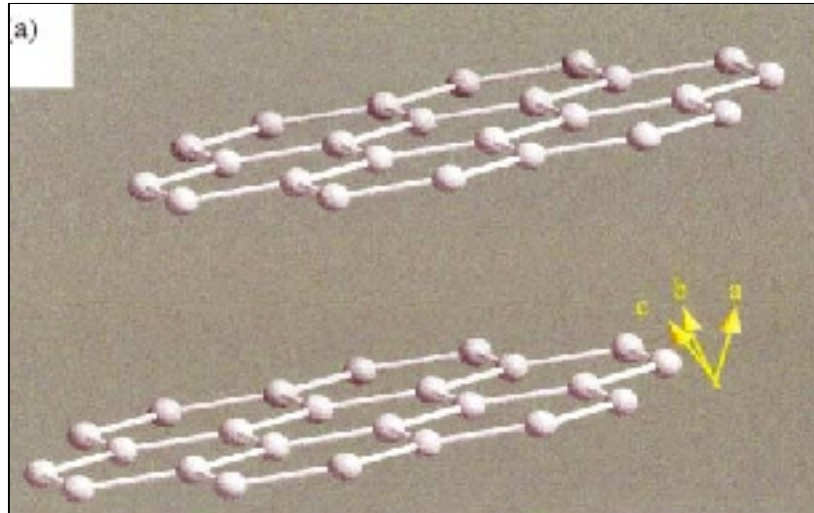
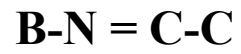


→ Ecrantage des interactions coulombiennes!

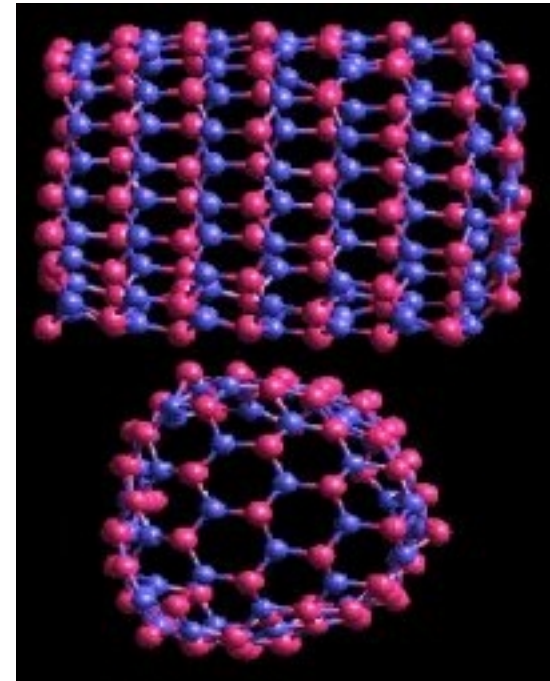
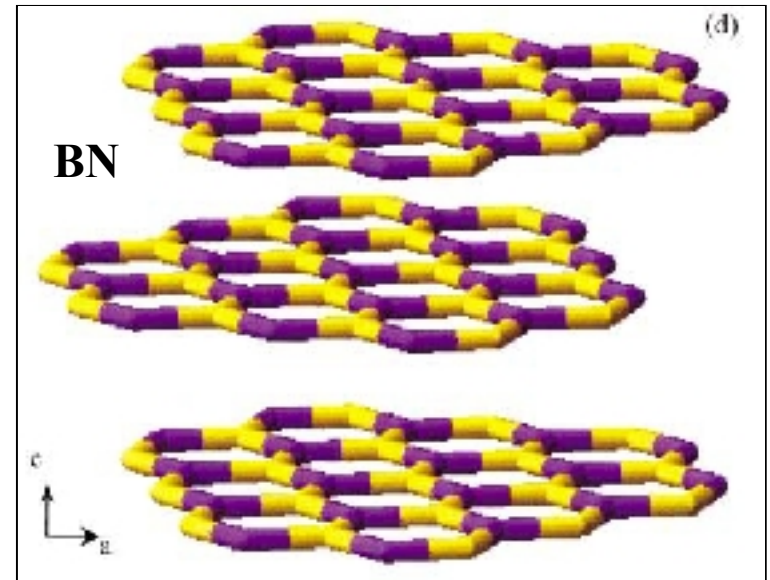
LPS Orsay

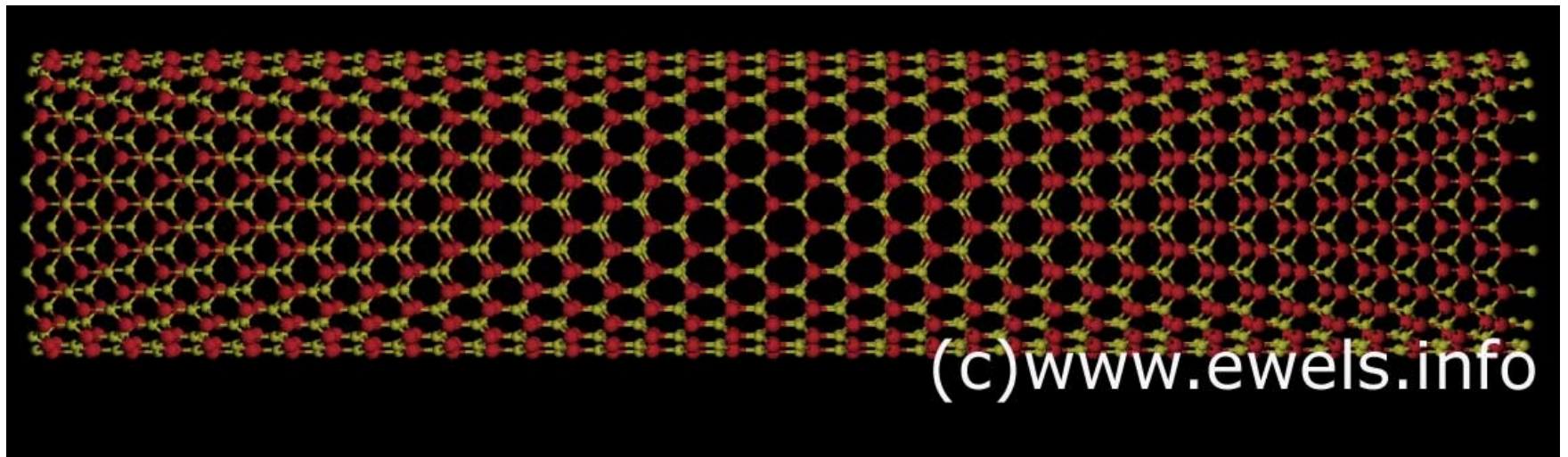
Observation de supraconductivité!

Les nanotubes de Nitrure de Bore BN

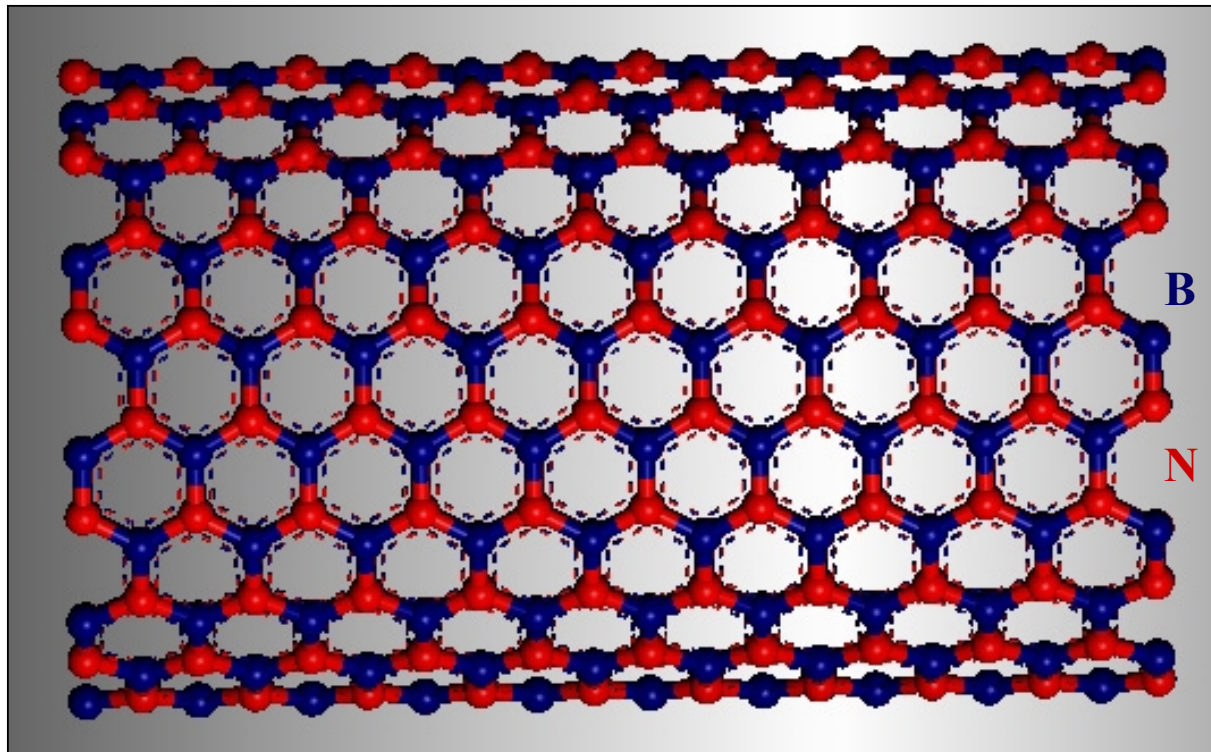


graphite

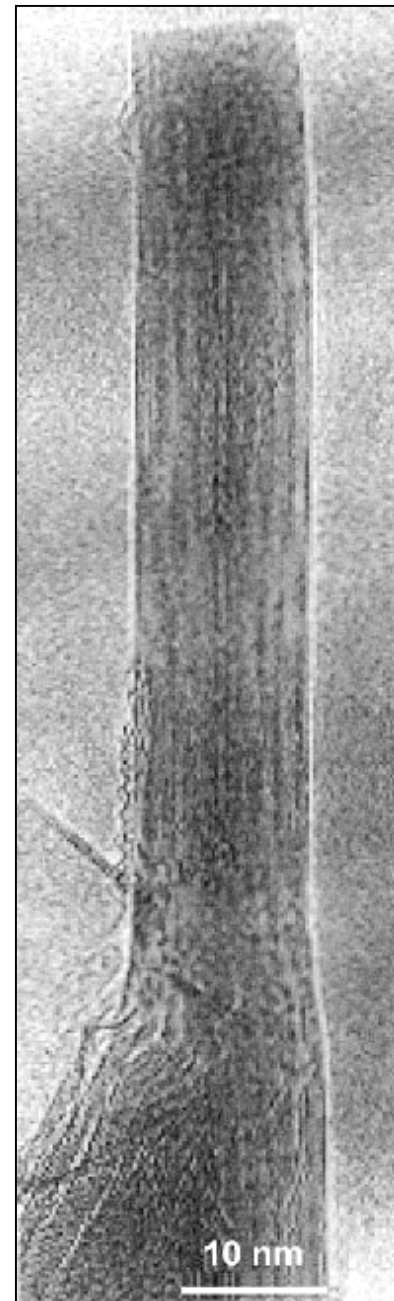
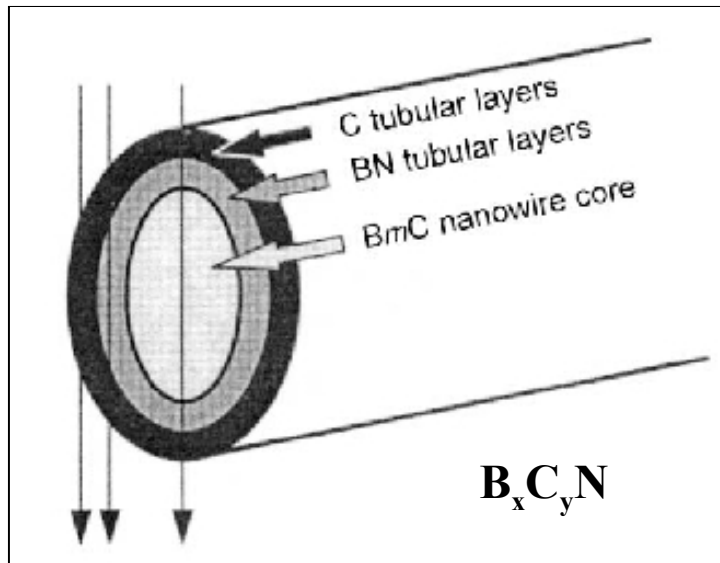




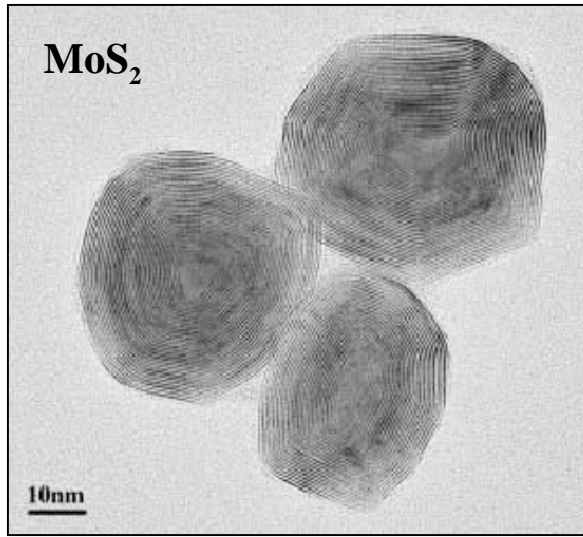
Nanotubes de BN



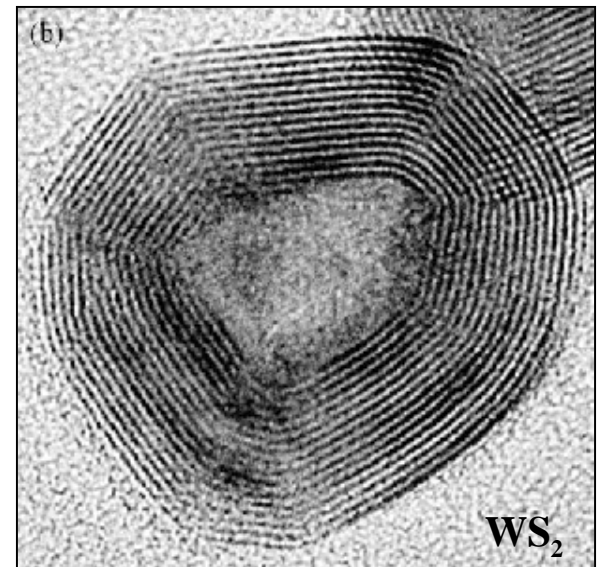
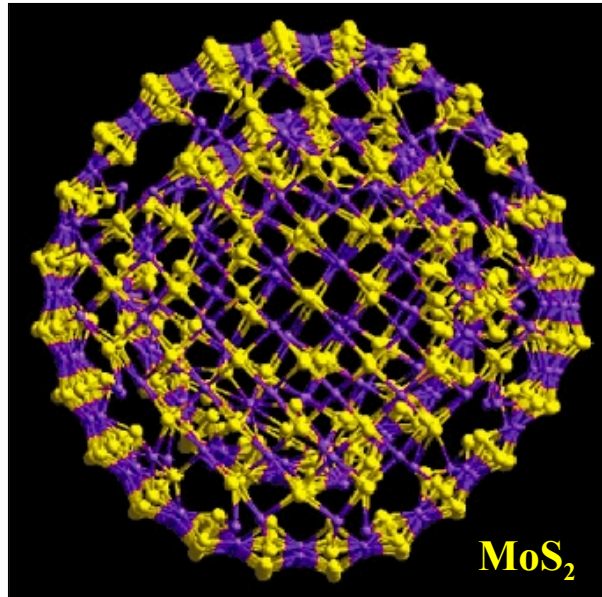
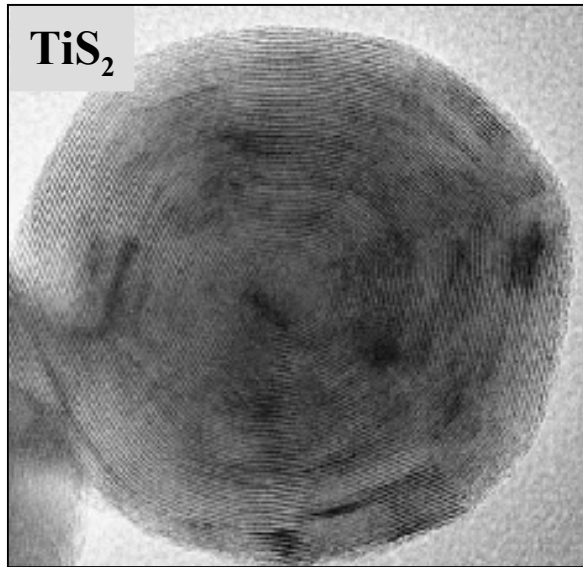
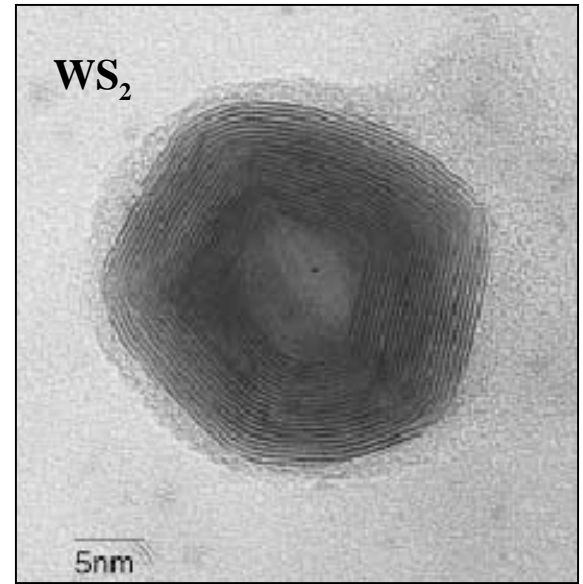
Nanotubes BN et B_xC_yN



BN



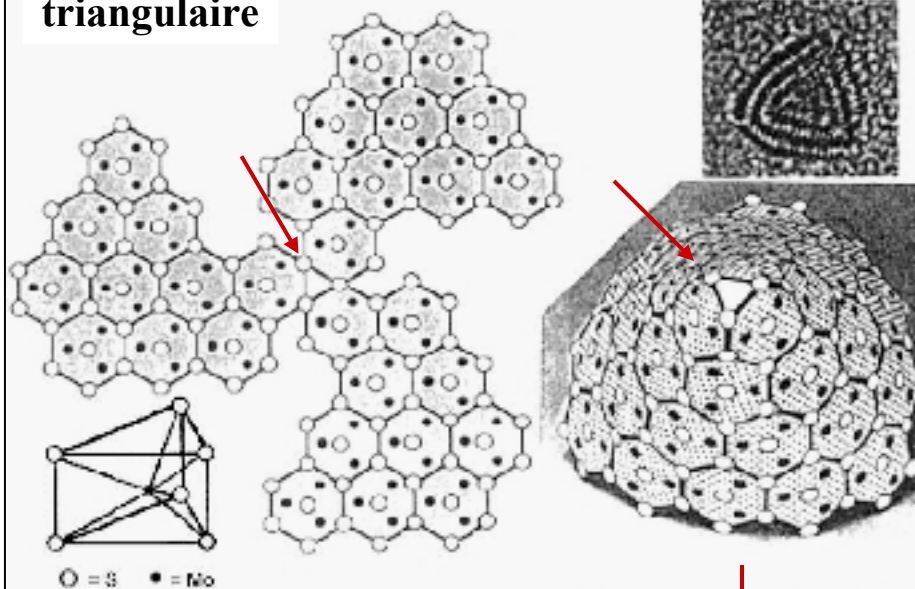
IF
Inorganic Fullerenes



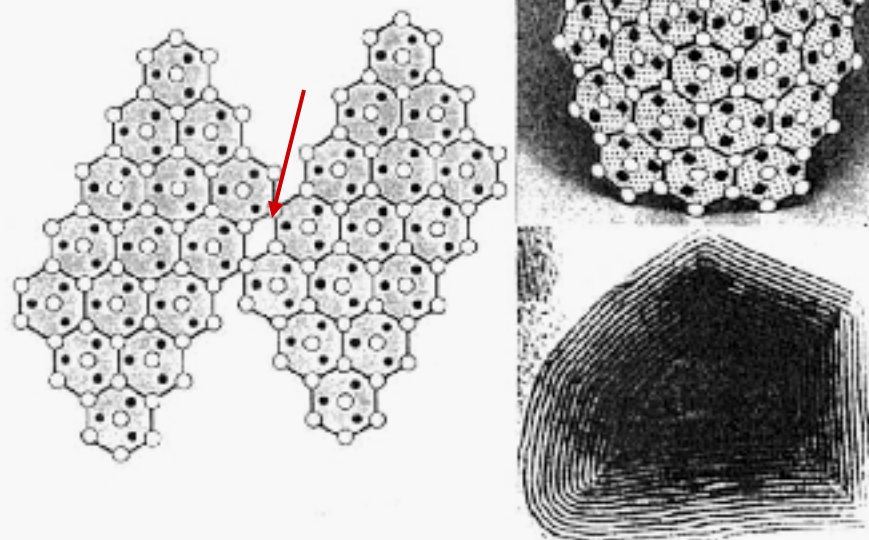
Particules analogues aux fullerenes

défauts ponctuels
≠
pentagones

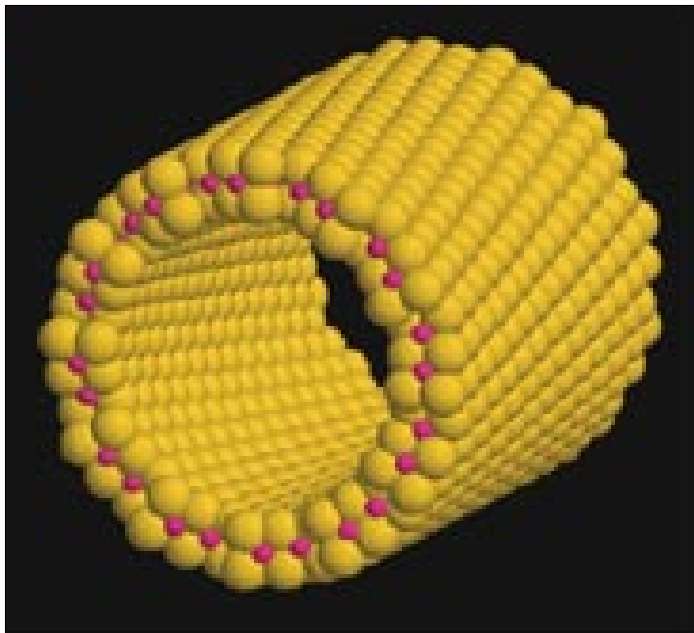
triangulaire



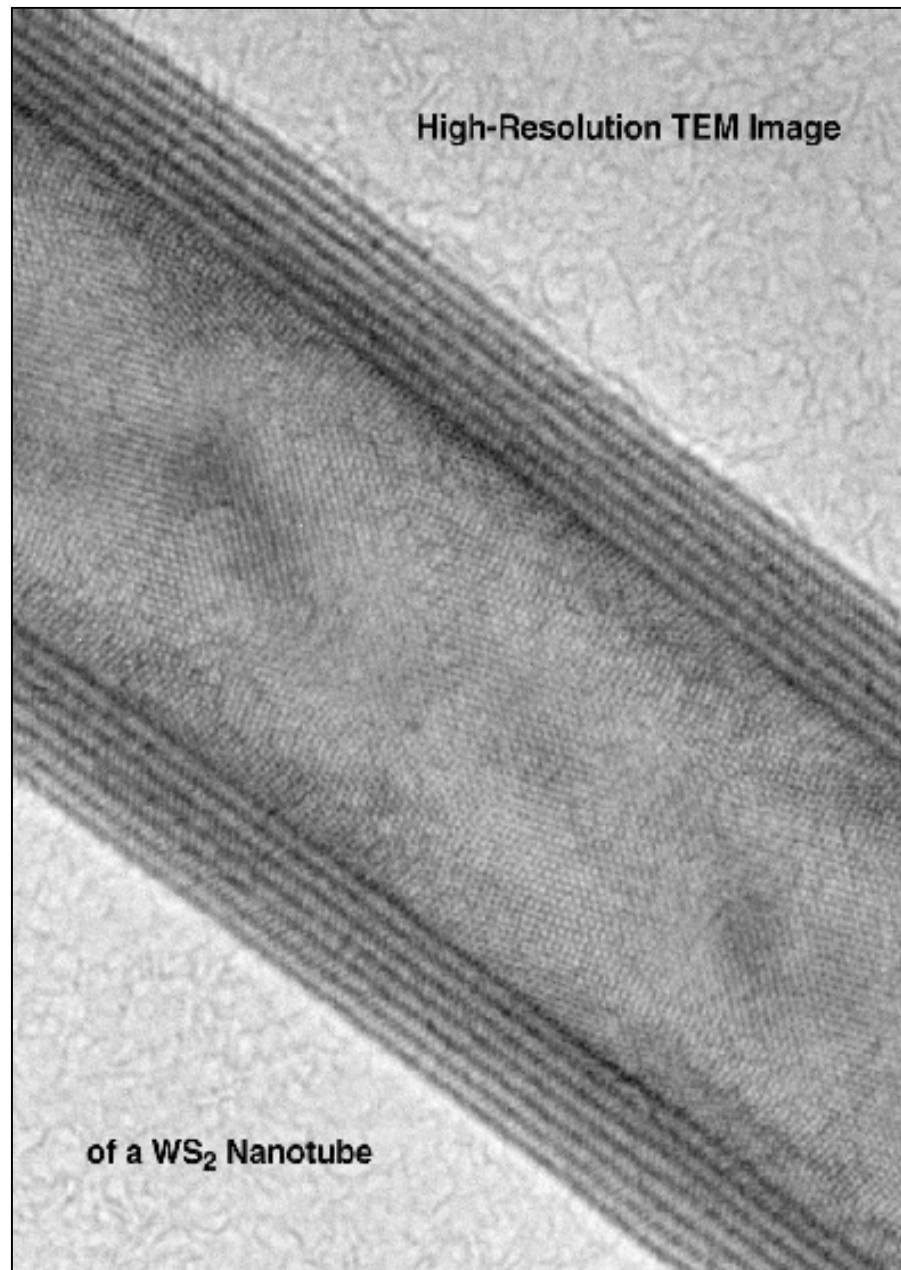
rhombohédrique



Nanotubes de WS_2



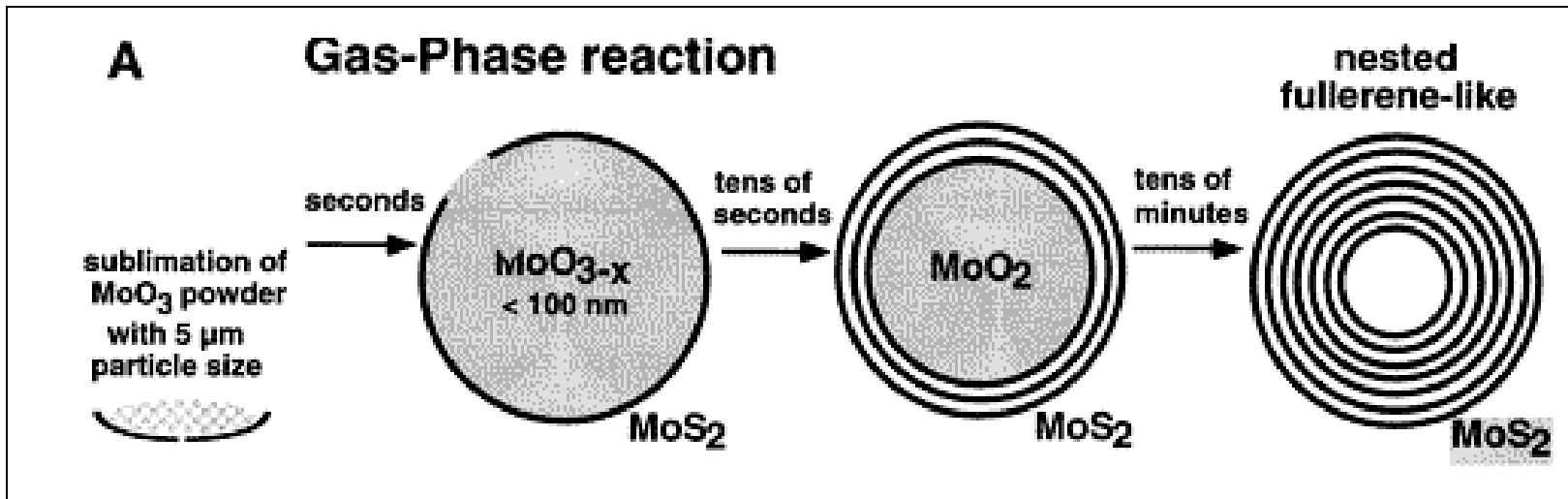
multi-parois



sublimation de MoO_3 ($T > 700^\circ\text{C}$)

réduction rapide par H_2 \longrightarrow MoO_2

sulfuration par H_2S \longrightarrow MoS_2

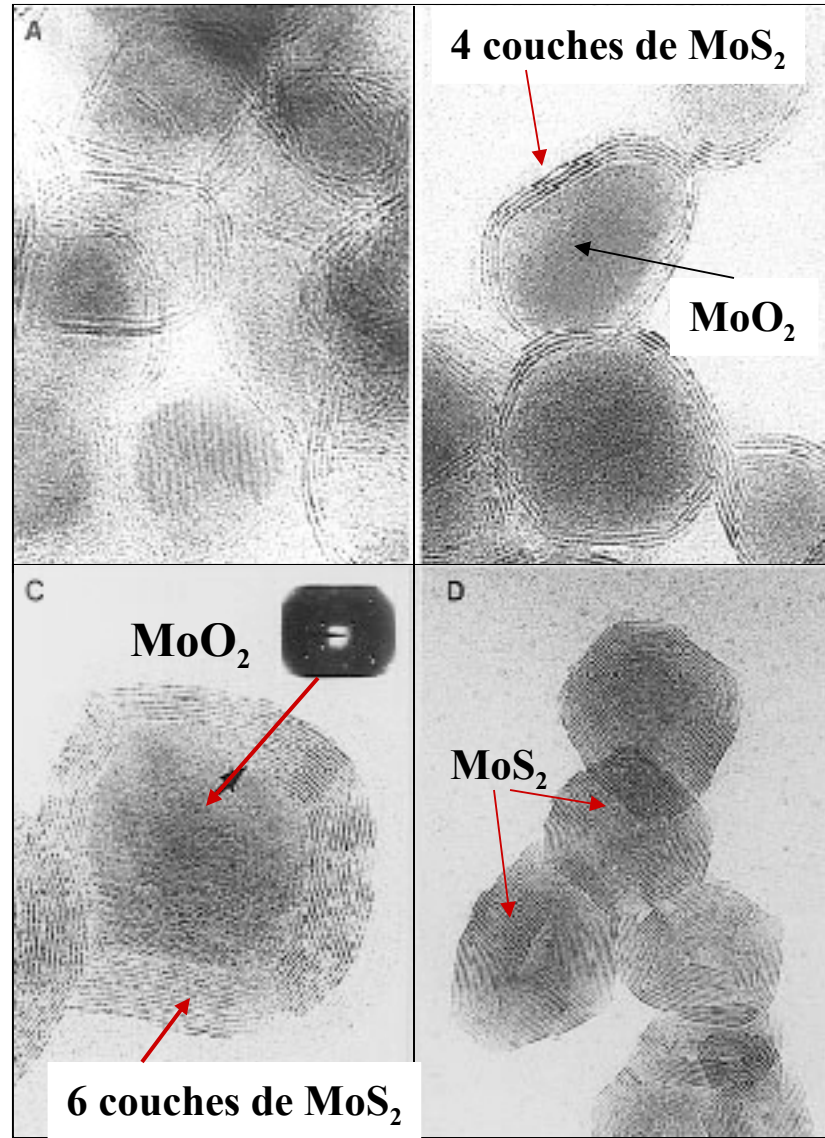


La 1^{ère} couche de MoS_2 contrôle la taille des nanoparticules
et empêche leur agrégation

La sulfuration ultérieure se fait par diffusion vers l'intérieur

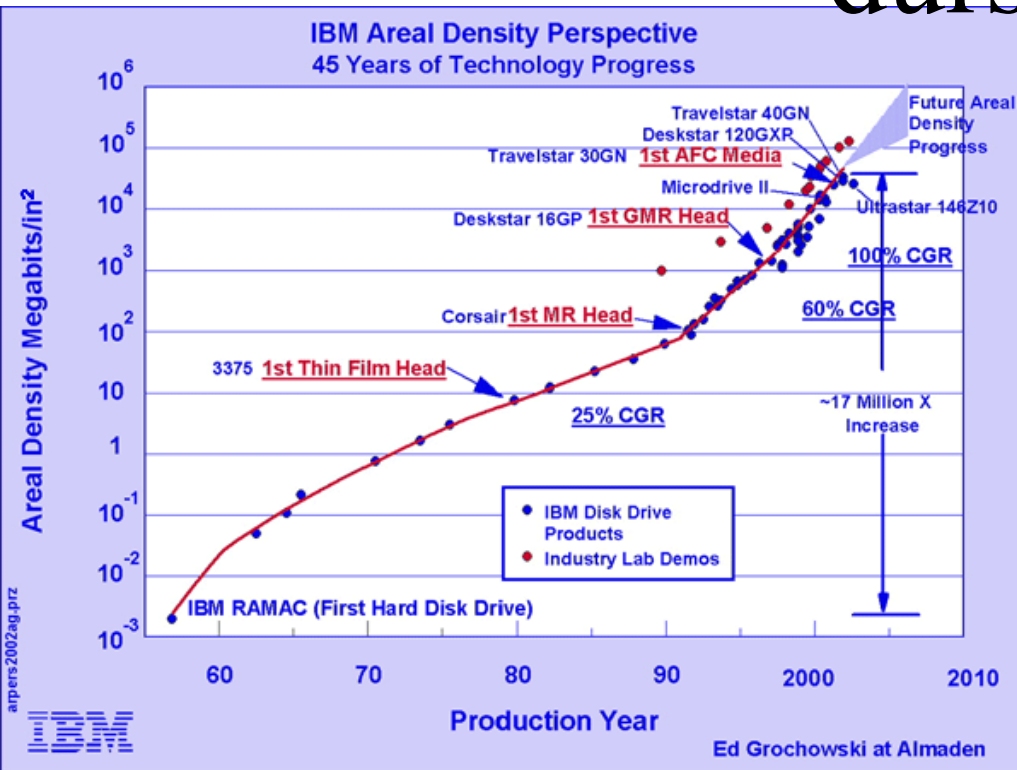
**Transformation progressive de
 MoO_3 en MoO_2 puis MoS_2**

**Le nombre de couches de MoS_2
augmente progressivement**



Albert Fert :
du magnétisme à la technologie
disque dur du nanopod

Capacite de stockage sur disques durs

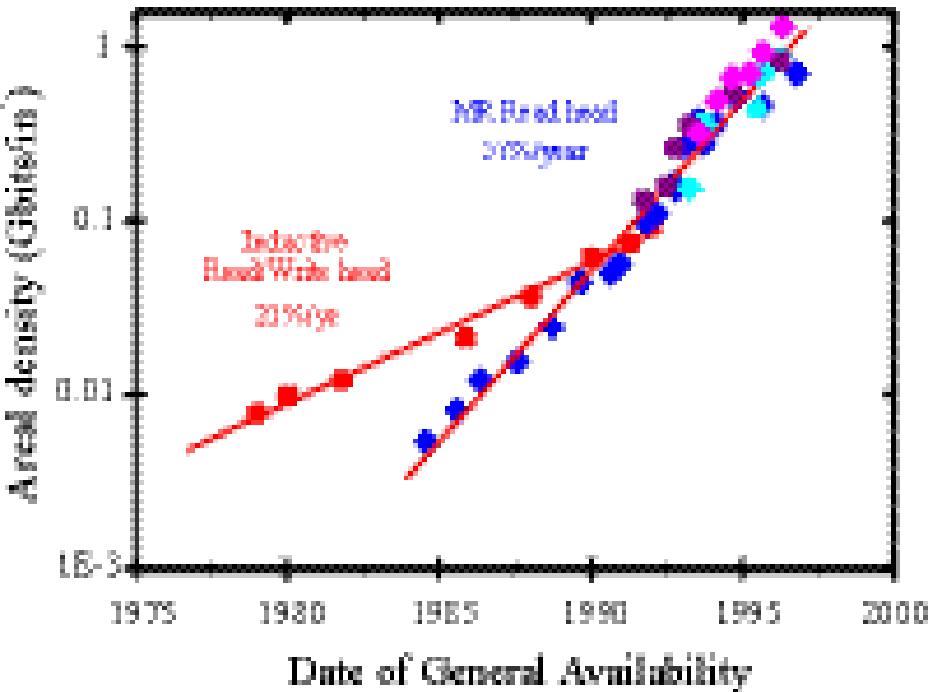


- Loi de Moore's pour la densite des transistors.
- Recemment, la densite d'enregistrement des disques durs double tous les 12 months.
- Plus de 20 Gigabit par centimetre carre -- 1 bit sur 37 nm x 170 nm
- En 10 ans, 2 Terabit par cm carre
- En 20 ans – 1 bit sur 1 nm x 1 nm!!

Ref: IBM

Une rupture technologique au niveau des tetes de lecture

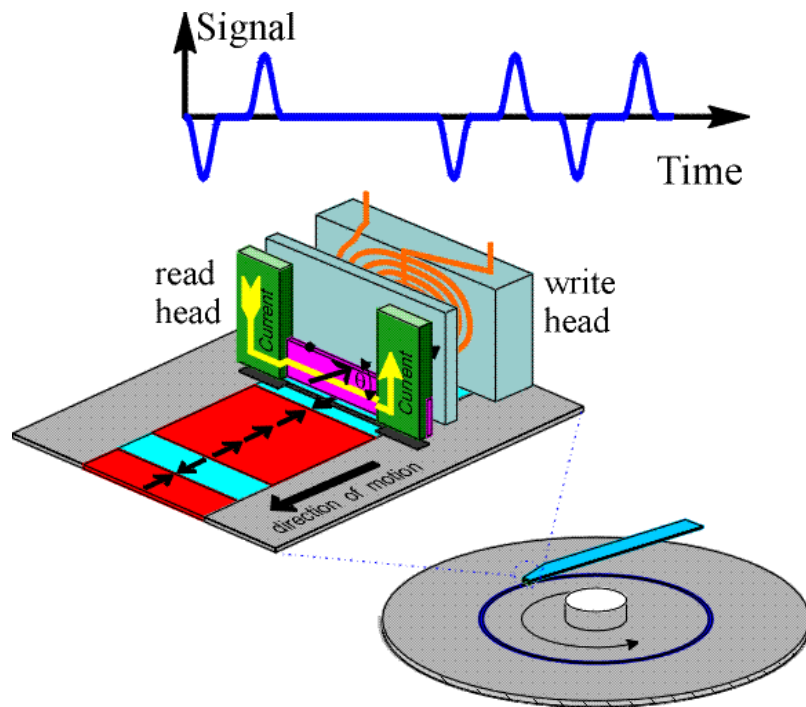
Areal Data Storage Density vs Time



L'introduction de matériaux dont la résistance dépend de l'orientation des spins des électrons (**MR**) permet de détecter des champs magnétiques plus faibles.

Le changement de pente correspond à une rupture technologique... grâce à l'exploitation de la **Magneto Resistance Geante (MRG)**

Tete et surface magnetique



La tete “lit” la piste : le signal est une variation de courant lors du passage de la tete sur la piste magnetique. L’écriture se fait en créant un champ magnetique pour aimanter une zone de la piste. Le servomechanisme ainsi que le traitement électronique est integre en un tout.

Vue d'ensemble : lecture et écriture

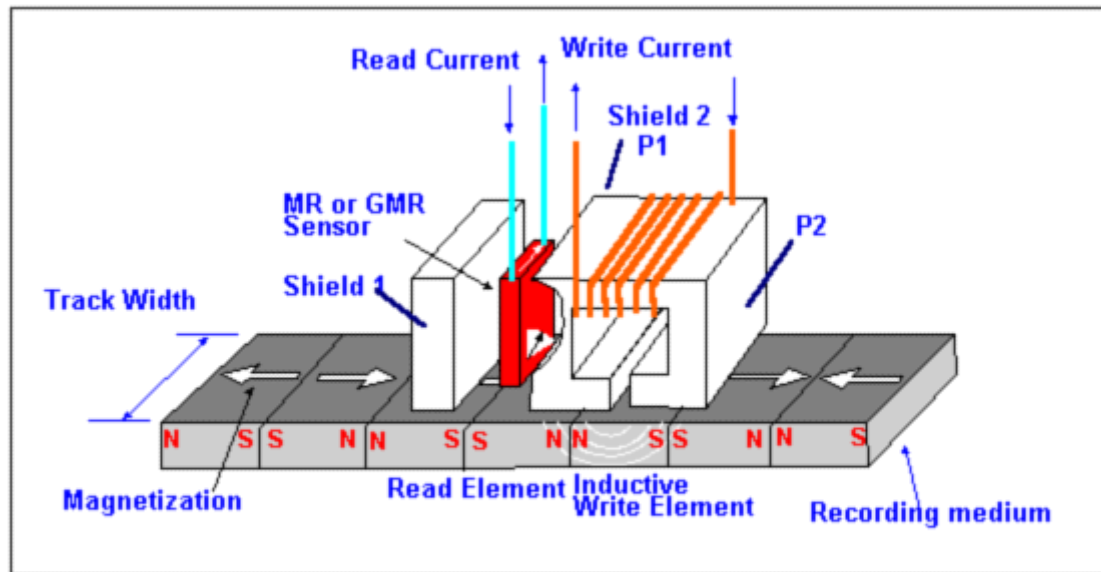


Figure 3. Magnetic recording process.

<http://www.storage.ibm.com/hardsoft/diskdrdl/technolo/gmr/gmr.htm>

MR and GMR : structures des tetes

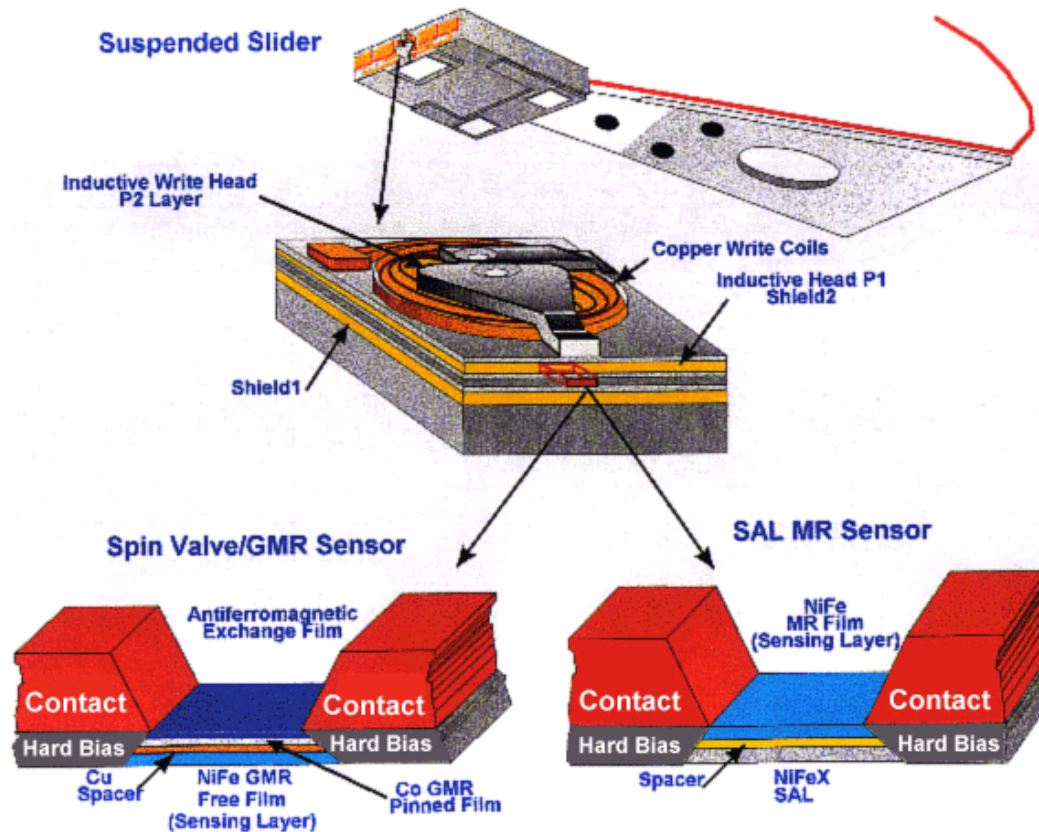
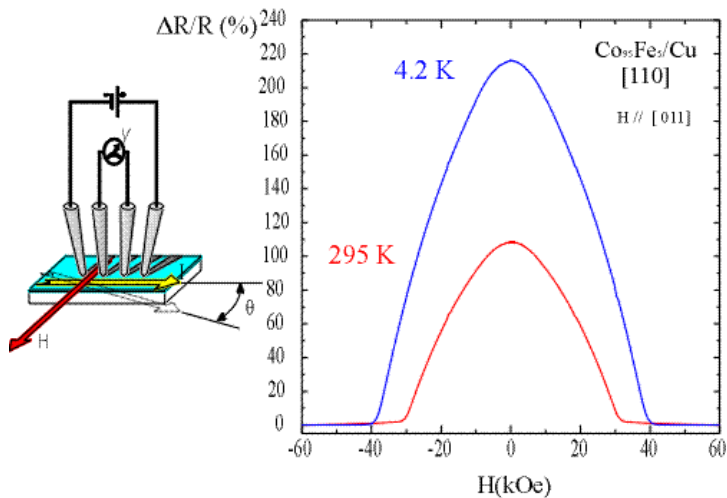


Figure 2. MR and GMR head structures.

<http://www.storage.ibm.com/hardsoft/diskdrdl/technolo/gmr/gmr.htm>

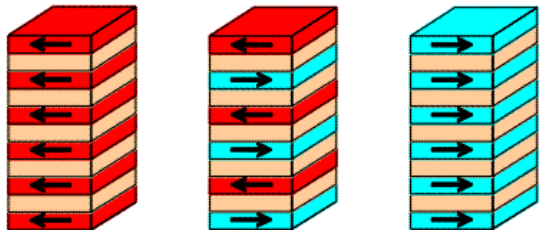
Le premiere demonstration de l'effet RMG

Giant Magnetoresistance



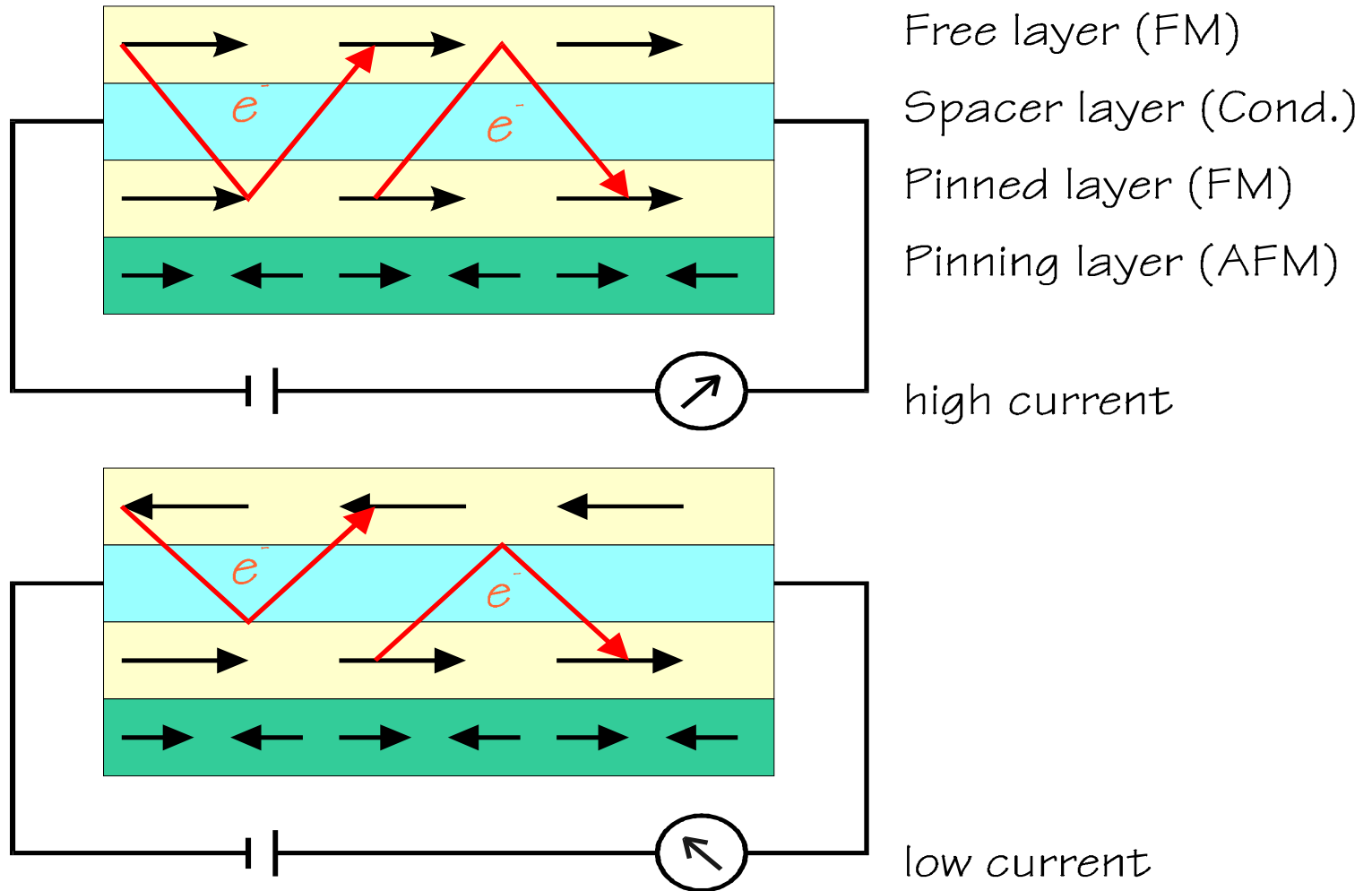
Un systeme multicouche alterne conduit a une variation de 100% pour $\Delta R/R$ dans un champ de 0.3 Tesla a temperature ambiante.

Apres 10 ans de recherches, des systemes de meme sensibilite ont ete developpe a l'echelle nanometrique dans des senseurs.

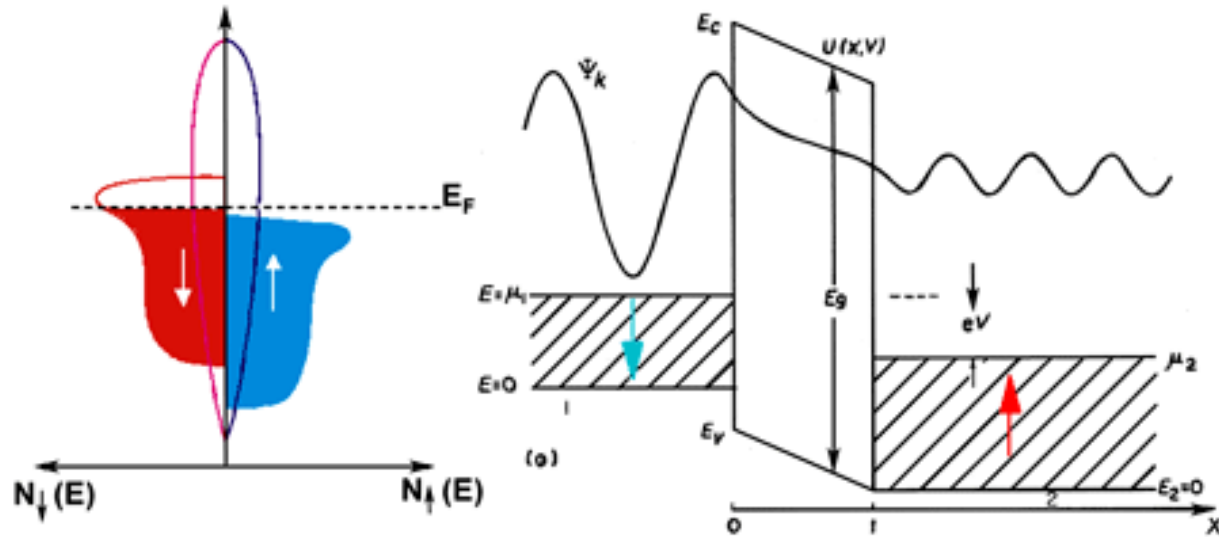


Ref: M.N. Babich et al. Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).

La valve de "spin"



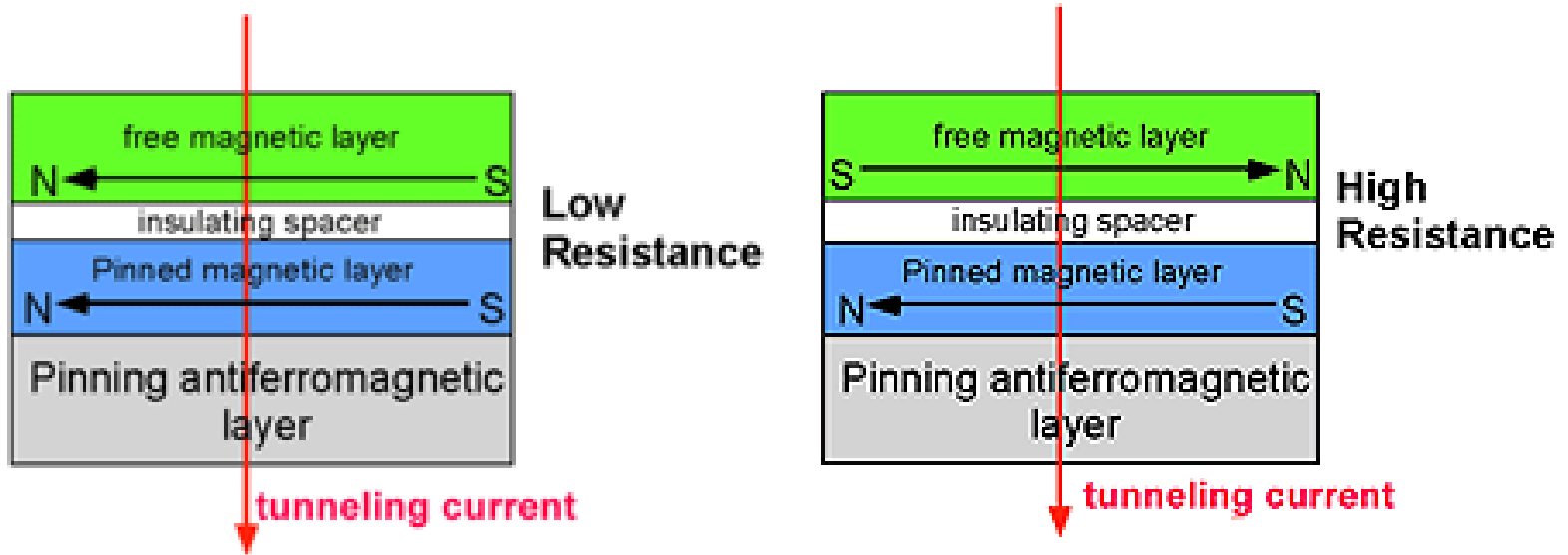
Effet tunnel spin dependant



Tunneling probability is spin-dependent between split bands of 2 ferromagnets

Le courant tunnel est proportionnel a $A + B \cos \Theta$, ou Θ est l'angle entre les vecteurs aimantation des couches. A et B dependent de l'epaisseur des couches et des materiaux.

La jonction tunnel de base



La resistance de la structure est nettement plus grande que pour les autres types de systemes analogues. La couche isolante introduit malheureusement un peu de bruit.