

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE Abou Bakr BelKaid - TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Master

Spécialité : Science de la matière

Option : Physique énergétique énergie renouvelable

Thème

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de cuivre pour des applications photovoltaïques

Par :

Mlle. **Nassima ANNAB**

Soutenu le : 24 juin 2018

Devant le jury:

Président:	Pr N.CHABANE SARI	Univ Abou Bekr BelKaid-TLEMCEN
Encadreur:	Dr. A.CHIALI	ESSA TLEMCEN
Examineur:	Dr.S.AMMARA	Univ Abou Bakr BelKaid-TLEMCEN
Examinatrice :	Dr.A.MAMERI	Univ Abou Bakr BelKaid-TLEMCEN

Remerciements

Je remercie **ALLAH** le tout puissant qui m'a permis d'accéder au savoir et m'a faciliter l'étude et la compréhension, qui m'a donné le courage, la volonté, la santé, et la patience de mener à terme ce présent travail.

J'exprime toute ma profonde gratitude, ma profonde reconnaissance, et mes sincères remerciements à Mr. **CHIALI Anisse**, docteur à l'école Supérieure en Sciences appliquées de Tlemcen pour m'avoir encadré tout le long de mon travail, par ses enseignements, ses orientations et ses conseils, il a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie avec respect et inclination Mr. **AMARA Sofiane** directeur du laboratoire URMER pour son soutien périodique et sa complicité indéniable et pour son aide très précieuse, Ainsi pour avoir accepté d'examiner ce modeste mémoire.

Que Monsieur **CHABANE SARI Nasr-Eddine**, professeur à l'université de Tlemcen, trouve ici l'expression apporté à ce travail. Je le remercie vivement d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement Mme. **MAMERI Amina** docteur à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle me fait d'avoir acceptée d'examiner ce modeste mémoire.

Je remercie **mes parents** pour les efforts, entrepris pour mes études et l'accomplissement d'une partie du chemin de l'existence pour mon éducation qu'ils m'ont inculqué. la détermination à réussir qu'ils m'ont appris et c'est une obligation et un devoir de leur offrir ma réussites et mon succès.

Enfin, je remercie tout :

Mes collègues du laboratoire URMER pour leur soutien.

Merci à vous tous.

DEDICACES

Je dédie ce travail en signe de respect à mes très chers parents

Pour le soutien, l'amour, la patience, l'écoute et la bonne humeur

A ma tante Dr.Mahmoudi Ammaria qu'elle a été toujours la pour me donner les conseils et pour m'encourager le long de cette année.

A ma sœur Amina, Mon frère Ismail

A la famille Annab, Mahmoudi

Aux mes collègues de spécialité énergie renouvelable.

Aux membres de laboratoire URMER qui m'ont apportés leur soutien.

A tout mes proches et mes amies.

La liste des figures

Chapitre I : INTRODUCTION AUX NANOTECHNOLOGIES

Figure I.1 : l'axe de différentes particules.....	5
Figure I.2 : Microscope à effet tunnel à balayage.....	8
Figure I.3 : Différents coloris de l'or colloïdal : rouge brique, rose, rouge, pourpre et violet.....	9
Figure I.4 : Vues en gros plan à grossissement progressif d'une feuille de capucine révélant la présence de nano cristaux de surface (image à l'extrême droite).....	11
Figure I.5 : Hiérarchie structurelle du système adhésif gecko.....	14
Figure I.6 : De gauche à droite: feuille de lotus; (capucine) feuilles; gouttelette d'eau reposant sur la surface d'une feuille de capucine.....	14
Figure I.7 : Les 4 étapes clés du cycle de vie d'un produit cosmétique.....	16
Figure I.8 : Quelques applications de la nanotechnologie dans le domaine militaire.....	19

Chapitre II : CLASSIFICATION DES NANOMATERIAUX (Propriétés et dimensions)

Figure II.1 : Illustration présentant les nano-composites polymères : composite conventionnel, nano-composite intercalé et nano-composite exfolié.....	23
Figure II.2 : Schéma technique de résistance à l'abrasion.....	24
Figure II.3 : Simulations théoriques de nanostructures auto-assemblées à partir de systèmes de copolymères.....	24
Figure II.4 : Classification des nanoparticules : (a) 0 D, (b) 1D, (c) 2D, (d) 3D.....	26
Figure II.5 : schéma de la classification prolongé en 2005, 3 classes et 4 types dans chacune d'entre elles plutôt que 12 classes.....	26
Figure II.6 : Illustration schématique des bandes de valence et de conduction dans les matériaux en fonction de leurs propriétés électriques: isolant, semi-conducteur et conducteur.....	30
Figure II.7 : La couleur d'un objet est le résultat de l'interaction de la lumière avec sa matière.....	31

Figure II.8 : Boucle d'hystérésis d'aimantation montrant le champ coercitif H_c , l'aimantation résiduelle M_r , et le point de saturation M_s	31
Figure II.9 : Les types de nanotubes de carbone.....	32
Figure II.10 : la structure du NaCl, où la grande majorité des atomes de sodium et de chlore sont organisés à une distance fixe les uns des autres.....	33
Figure II.11 : La plateforme nano-X est un outil de caractérisation de nanomatériaux par diffraction et diffusion des rayons.....	34
 Chapitre III : Caractérisation et fabrication des nanoparticules de cuivre	
Figure III.1 : Nanocatalyseur utilisé pour le nettoyage du soufre du pétrole brut: cette image STM montre deux nanoparticules de molybdène-disulfure composés chacun de 15 atomes de Mo et 42 atomes de S.....	42
Figure III.2 : Principe de fonctionnement d'une source AFM.....	43
Figure III.3 : Image AFM de doubles brins d'ADN sur une surface de mica.....	44
Figure III.4 : Image AFM d'un tableau de puits pyramidaux (à gauche) et de poteaux pyramidaux (à droite): les extrémités des poteaux mesurent environ 100 nm de large.....	48
Figure III.5 : chemin typique de l'Arc en plasma.....	49
Figure III.6 : épitaxie par faisceaux moléculaires.....	50
Figure III.7 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie sol-gel.....	51
Figure III.8 : La nanotechnologie en ADN s'intéresse à la conception de structures naines artificielles à partir d'acides nucléiques, telles que ce tétraèdre.....	53
Figure III.9 : la série de technique de fabrication de la lithographie.....	54
Figure III.10 : les étapes de processus de la photolithographie.....	55
Figure III.11 : l'effet de l'augmentation de la concentration de l'électrolyte.....	55
Figure III.12 : Résumé des différentes nanostructures qui peuvent être formées sous la forme de réseaux réguliers sur des surfaces.....	57
Figure III.13 : Un hydrogel de polyacrylamide avec des nanoparticules de cuivre à l'intérieur est capable de déterminer les niveaux de glucose dans un échantillon ajouté au gel.....	58
Figure III.14 : Encre par des nanoparticules de cuivre	58

Figure III.15 : L'organigramme du protocole expérimental.....	60
Figure III.16 : les différentes étapes de la synthèse des nanoparticules de cuivre.....	61
Figure III.17 : MEB de nanoparticules de cuivre a différentes résolution.....	61
Figure III.18 : Analyse DRX de nanopoudre de cuivre	62
Figure III.19 : Base de données / image de NT Base Co., Lt.....	64
Figure III.20 : Analyse UV-VIS de différentes préparations de nanoparticules de cuivres (Temps de réaction, Température, Broyage).....	64
Figure III.21 : Solution de Cu fraîchement (Différents temps de réaction) / Solution N°1 : 30 min ; Solution N°2 : 60 min ; Solution N°3 : 90 min ; Solution N°4 : 120 min	65

La liste des tableaux

Chapitre 1 : Introduction aux nanotechnologies.

Tableau 1: Les nanomatériaux sont classés en fonction de leurs dimensions.....	7
---------------------------------------------------------------------------------------	---

Chapitre 2 : Classification des nanomatériaux (Propriétés et dimensions)

Tableau 2 : Exemples de propriétés recherchées par l'utilisation de nanoparticules dans différents secteurs.....	28
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre 3 : Caractérisation et fabrication des nanoparticules de cuivre

Tableau 1: Indexation des pics de l'échantillon de nanoparticules de Cuivre.....	63
Tableau 2: Indexation des pics par la méthode de l'espacement d (distances entre deux atomes).63	
Tableau 3: Taille des nanoparticules de cuivres.....	63

Table des matières

Introduction général.....	2
---------------------------	---

Chapitre 1 : Introduction aux nanotechnologies.

Introduction	5
--------------------	---

Généralités

I. Définition de la nanoscience et nanotechnologies.....	7
II. Historique.....	8
II. 1-Le discours de Feynman.....	8
II. 2-Microscope à effet tunnel à balayage.....	8
II. 3-Verre coloré Les études de Faraday sur les colloïdes d'or	9
II. 4- Électronique miniaturisée et Matériaux avancés	10
II. 5-Cristaux liquides	10
III. Nanoscience dans la nature.....	10
III. 1-Qu'est-ce qu'un nano matériaux naturels?.....	11
III. 2-Vue d'ensemble des nanomatériaux naturels	12
IV. Domaine d'application des nanomatériaux.....	12
IV. -1.Environnement.....	15
IV. 2-Chimie et matériaux.....	15
IV. 3-Cosmétiques.....	16
IV. 4-Santé.....	16
IV. 5-Automobile, Aéronautique et spatial.....	17
IV. 6-Electronique et communications.....	18
IV. 7-Céramiques et matériaux de construction.....	18
IV. 8-Domaine militaire.....	18
Références bibliographique.....	19

Chapitre 2 : Classification des nanomatériaux (Propriétés et dimensions)

Introduction.....	22
-------------------	----

I. Les différents types des nanomatériaux	23
-------------------------------------------------	----

I. 1. Matériaux nano chargés ou nano renforcés.....	23
I. 2. Matériaux nano-structurés en surface	24
I. 3 .Matériaux nano-structurés en volume.....	24
II. Classification de matériaux nanostructures.....	25
III. Domaines d'utilisation des nanoparticules	27
IV. Les propriétés des nanomatériaux.....	29
IV. 1. Les propriétés physiques	29
IV. 1.1. Les propriétés électriques	29
IV. 1.2. Les propriétés optiques	30
IV. 1.3. Les propriétés magnétiques.....	31
IV. 1.4..Les propriétés mécaniques.....	32
IV. 2. Les propriétés chimiques	33
Références bibliographiques.....	35

Chapitre 3 : Caractérisation et fabrication des nanoparticules de cuivre

Introduction.....	39
-------------------	----

Partie I : Caractérisation et méthode de fabrication des nanomatériaux

I. Caractérisation des nanomatériaux	40
I. 1 .La microscopie	40
I. 1.1. Le microscope à effet tunnel à balayage.....	41
I. 1.2. Le microscope à force atomique	42
I. .2.Les méthodes de spectroscopie	44
I. 2.1. Méthodes de rayons X	44
I. 2.2. L'absorption et l'émission de plasmon UV-visible.....	45
I. 2.3. Dispersion de la lumière par résonance psalmodique.....	45
I. 2.4. Diffusion Raman surfacique	46
I. .3.Les Méthodes de caractérisation non-radiatives et non-électroniques.....	46
II. Les méthodes de fabrication.....	46
II. .1.Les méthodes Ascendante (bottom-up)	47
II. 1.1. Arc de plasma.....	47
II. 1.2. Dépôt chimique en phase vapeur	48
II. 1.3.Épitaxie par faisceau moléculaire	48

II.	1..4.Synthèse sol-gel	49
II.	1.5. Auto-assemblage moléculaire	50
II.	.2.Les méthodes descendante (Top down).....	51
II.	.2.1.lithographie conventionnelle.....	52
II.	2.2. La photolithographie	53
II.	2.3. Lithographie par faisceau d'électron.....	53
II.	2.4. Lithographie douce	54
II.	2.5. Lithographie colloïdale, Lithographie de nano sphère	54

Partie II : La synthèse des nanoparticules de cuivre (Résultats et discussion)....

	Introduction.....	55
I.	La synthèse	55
I.	1. Historique des procédés de synthèse des nanoparticules de cuivre	55
I.	2. Application des nanoparticules de cuivres dans le domaine des énergies renouvelables	56
I.	3. Produits chimiques et matériels utilisés	59
I.	4 .Le protocole expérimental	60
II.	La caractérisation (Résultats et discussions)	61
II.	-1 Caractérisation par DRX	61
II.	-2 –Caractérisation des échantillons par MEB	62
II.	-3 – Caractérisation par spectroscopie UV-VIS	64

Partie III : Applications des nanoparticules de cuivre dans les applications photovoltaïques

	Conclusion.....	66
	Conclusion générale.....	67
	Résumé.....	68
	Les références bibliographiques.....	69

Introduction générale

Introduction générale :

Actuellement, les nanosciences et les nanotechnologies est un champ de recherche majeur dans le monde entier. La nanoscience concerne principalement la synthèse, la caractérisation, l'exploration et l'exploitation de matériaux nanostructurés. Ces matériaux sont caractérisés par au moins une dimension dans la gamme nanométrique. Un nanomètre (nm) est un milliardième de mètre, ou 10^{-9} m, c'est approximativement la longueur équivalente à 10 atomes d'hydrogène ou 5 atomes de silicium alignés dans une ligne.

Nano 'signifie petit, très petit; Mais pourquoi est-ce spécial? Il y a plusieurs raisons pour lesquelles les nanosciences et les nanotechnologies sont si prometteuses dans les matériaux, l'ingénierie et les sciences connexes. D'abord, à l'échelle nanométrique, les propriétés de la matière, comme l'énergie, changent. Ceci est une conséquence directe de la petite taille des nanomatériaux, physiquement expliquée comme des effets quantiques. La conséquence est qu'un matériau (par exemple un métal) lorsqu'il est sous une forme nanométrique peut prendre des propriétés très différentes de celles où le même matériau est en masse. Par exemple, l'argent en vrac est non toxique, tandis que les nanoparticules d'argent sont capables de tuer les virus au contact. Des propriétés comme la conductivité électrique, la couleur, la force et le poids changent lorsque le niveau nanométrique est atteint: le même métal peut devenir un semi-conducteur ou un isolant à l'échelle nanométrique. La deuxième propriété exceptionnelle des nanomatériaux est qu'ils peuvent être fabriqués atome par atome appelé bottom-up.

Le traitement, la structure et les propriétés des matériaux ayant une granulométrie de l'ordre de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres sont des domaines de recherche d'un intérêt considérable au cours des dernières années. Une révolution dans la science des matériaux et de l'ingénierie a lieu alors que les chercheurs trouvent des façons de structurer et de caractériser les matériaux à l'échelle nanométrique. De nouveaux matériaux dotés de propriétés électriques, optiques, magnétiques et mécaniques exceptionnelles sont rapidement développés pour être utilisés dans les technologies de l'information, la bio-ingénierie et les applications énergétiques et environnementales. Les effets quantiques peuvent commencer à dominer le comportement de la matière à l'échelle nanométrique - en particulier à l'extrémité inférieure - affectant le comportement optique, électrique et magnétique des matériaux. Les dimensions caractéristiques pour lesquelles les propriétés passent des régimes "macro" aux "nano" sont discutées.

Le module transmettra des concepts et des idées impliqués dans la nanoscience et la nanotechnologie à un large éventail de scientifiques physiques et fournir un guide pour les idées et les concepts physiques qui permettent une compréhension des changements qui se produisent lorsque l'échelle de taille se rétrécit vers l'échelle atomique. Parce que le domaine est extrêmement interdisciplinaire. Notre travail théorique concerne l'introduction aux nanosciences, nanotechnologies et au nanomonde, la classification (les dimensions, types et les propriétés des matériaux). En outre, le travail expérimental concerne la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de Cuivre pour des applications photovoltaïques, au niveau d'unité de recherche de matériaux et énergie renouvelable (URMER) à Tlemcen et le centre de développement des technologies avancées (CDTA) à Alger.

Ainsi le manuscrit peut se comprendre comme composé de trois grandes étapes, organisées de la manière suivante :

Le premier chapitre présente un bilan des connaissances sur la nanoscience et la nanotechnologie (définitions, historique), c'est une présentation d'une revue bibliographique des principaux travaux publiés dans le domaine de la nanoscience et ces applications.

Le second chapitre décrit la classification des nanomatériaux concernant les propriétés, les types et les dimensions, aussi il porte sur l'explication détaillée pour les propriétés physiques et chimiques des nanomatériaux.

Le troisième chapitre se compose de trois parties :

La première partie aborde théoriquement les techniques de caractérisations et les méthodes de fabrications des nanoparticules, la deuxième partie aborde le protocole expérimental de la synthèse de nanoparticules de cuivre, nous avons discutés et interprétés la caractérisation aux résultats obtenus par : DRX, MEB, et la spectrophotométrie. La dernière partie contient une application du protocole expérimental.

Conclusion :

Nous avons terminées par une conclusion générale du travail et des résultats obtenus, nous donnons des notions nécessaires au bon déroulement de ce travail tel que la synthèse, la caractérisation.

Chapitre I

**INTRODUCTION AUX
NANOTECHNOLOGIES**

Sommaire

Introduction	5
Généralités	
I. Définition de la nanoscience et nanotechnologies.....	7
II. Historique.....	8
II. 1-Le discours de Feynman.....	8
II. 2-Microscope à effet tunnel à balayage.....	8
II. 3-Verre coloré Les études de Faraday sur les colloïdes d'or	9
II. 4- Électronique miniaturisée et Matériaux avancés	10
II. 5-Cristaux liquides	10
III. Nanoscience dans la nature.....	11
III. 1-Qu'est-ce qu'un nano matériaux naturels?.....	12
III. 2-Vue d'ensemble des nanomatériaux naturels	12
IV. Domaine d'application des nanomatériaux.....	15
IV. -1.Environment.....	15
IV. 2-Chimie et matériaux.....	15
IV. 3-Cosmétiques.....	16
IV. 4-Santé.....	16
IV. 5-Automobile, Aéronautique et spatial.....	17
IV. 6-Electronique et communications.....	18
IV. 7-Céramiques et matériaux de construction.....	18
IV. 8-Domaine militaire.....	18
Références bibliographiques.....	19

Introduction :

Nano origine du mot latin, ce qui signifie nain. La gamme de taille idéale offerte par la nanotechnologie fait référence à un millième millionième d'une unité particulière, ce qui signifie que le nanomètre est un milliardième de mètre (c'est-à-dire $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

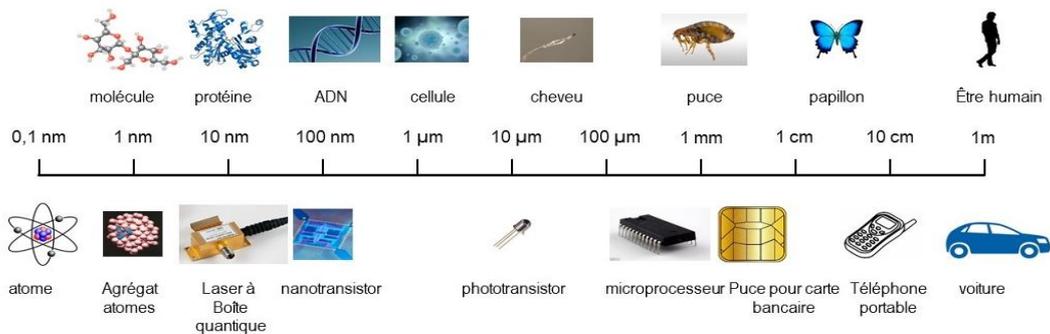


Figure 01 : l'axe des différents particules¹.

La nanoscience est l'étude des phénomènes à l'échelle nanométrique. Les atomes ont un diamètre de quelques dixièmes de nanomètre et les molécules ont typiquement une taille de quelques nanomètres. Les plus petites structures que les humains ont faites ont des dimensions de quelques nanomètres et les plus petites structures que nous ferons jamais auront les dimensions de quelques nanomètres. En effet, dès que quelques atomes sont placés l'un à côté de l'autre, la structure résultante a une taille de quelques nanomètres. Les plus petits transistors, éléments de mémoire, sources lumineuses, moteurs, capteurs, lasers et pompes ont tous une taille de seulement quelques nanomètres. La nanoscience concerne principalement la synthèse, la caractérisation, l'exploration et l'exploitation de matériaux nano structurés². Ces matériaux sont caractérisés par au moins une dimension dans la gamme nanométrique. Le traitement, la structure et les propriétés des matériaux ayant une taille de grains comprise entre quelques dizaines et plusieurs centaines de nanomètres sont des domaines de recherche très intéressants ces dernières années. Une révolution dans la science des matériaux et de l'ingénierie a lieu alors que les chercheurs trouvent des moyens de structurer et de caractériser les matériaux à l'échelle nanométrique. De nouveaux matériaux

¹ Image 1 : adapté de «Un aperçu de la nanotechnologie», Institut national du cancer.

². Principales, Applications, Implications and Hands-on Activities. Directorate-General for Research and Innovation Industrial technologies (NMP). Pr. Matteo Bonazzi. Page 7.

dotés de propriétés électriques, optiques, magnétiques, et mécaniques remarquables sont rapidement développés pour être utilisés dans les technologies de l'information, la bio-ingénierie et les applications énergétiques et environnementales³.

À l'échelle nanométrique, certaines propriétés matérielles physiques et chimiques peuvent différer de manière significative de celles des matériaux structurés en vrac de la même composition; par exemple, la force théorique des nanomatériaux peut être atteinte ou des effets quantiques peuvent apparaître, les cristaux à l'échelle nanométrique ont un point de fusion bas (la différence peut atteindre 1000 ° C) et des constantes réticulaires réduites, puisque le nombre d'atomes de surface ou les ions deviennent une fraction significative du nombre total d'atomes ou d'ions et l'énergie de surface joue un rôle significatif dans la stabilité thermique. Par conséquent, de nombreuses propriétés des matériaux doivent maintenant être revues à la lumière du fait qu'une augmentation considérable du rapport surface-volume est associée à la réduction de la taille des matériaux à l'échelle nanométrique, ayant souvent un effet important sur les performances du matériau. Historiquement, les propriétés des matériaux fondamentaux tels que le module d'élasticité ont été caractérisées dans des spécimens en vrac en utilisant des techniques macroscopiques, et plus récemment microscopiques. Cependant, comme les progrès de la nano fabrication se poursuivent, ces propriétés de masse ne sont plus suffisantes pour prédire les performances lorsque les dispositifs sont fabriqués avec de petites dimensions critiques.

Bien que la nanotechnologie soit un nouveau domaine de recherche, on sait que les nanomatériaux sont utilisés pour les centres. Par exemple, les Chinois utilisaient des nanoparticules d'or comme colorant inorganique pour introduire la couleur rouge dans leurs porcelaines céramiques il y a plus de mille ans. Les artefacts de verre romains contenaient des nanoparticules métalliques qui fournissaient de belles couleurs nanotechnologie (NT) est actuellement proposé pour définir comme le complexe des sciences fondamentales et d'ingénierie qui intègre une chimie, la physique et la biologie des nanostructures avec une science des matériaux, de l'électronique, et des technologies de processus axée sur une recherche complète de nanostructures, sur un développement de physique atomiques , l'assemblage automatique de nanomatériaux et de pièces à l'aide de microscopes à sonde complexe combinés à d'autres outils ont permis la fabrication de nano dispositifs, nano machines, circuits intégrés ultra-bas, systèmes micro-électro-mécaniques, nano bio robots, etc.⁴. L'association de ces sciences dans la nanotechnologie reflète à la fois leur interconnexion inhérente autour des nano objets et le changement de paradigme technologique.

³ Hornyak, G. L, Introduction to Nanoscience, CRC Press, 2008.

⁴ Mme Anne Marie Assemblage dirigé de nano-objets. Thèse de doctorat .page 12,13

Généralités

I. Définition de la nanoscience et nanotechnologies :

«La nanoscience est l'exploration des phénomènes et de la manipulation des matériaux à l'échelle atomique, moléculaire et macromoléculaire »⁵.A l'échelle nanométrique peut avoir des propriétés (par exemple optiques, mécanique et électrique) qui sont très différentes (et même opposées!) des propriétés du matériau à l'échelle macroscopique (en vrac) La nanoscience est donc une «science interdisciplinaire intégrant horizontalement qui traverse toutes les disciplines verticales des sciences et de l'ingénierie».

«Les nanotechnologies principalement représentent la connaissance, la caractérisation, la production et l'application de structures, de dispositifs et de systèmes en contrôlant la forme et la taille à l'échelle nanométrique»⁶.

Qu'est-ce qu'un nanomatériau?

Un nanomatériau est un objet qui a au moins une dimension à l'échelle nanométrique (environ 1 à 100 nm). Les nanomatériaux sont classés en fonction de leurs dimensions, comme indiqué dans le tableau 1 :

Dimension des nanomatériaux	Exemple
Toutes les trois dimensions <100 nm	Nanoparticules, points quantiques, microcapsules
Deux dimensions <100 nm	Nanotubes, fibres, nano-fils
Une dimension <100 nm	Films minces, couches et revêtements

Tableau 1: Les nanomatériaux sont classés en fonction de leurs dimensions⁷.

⁵ Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, report by The Royal Society and The Royal Academy of Engineering 2004 (<http://www.nanotec.org.uk/>). By : Matteo Bonazzi . page.19 ,20

⁶ Dr. Michael Alexandre exerce à l'université de Liège (Belgique).livre :les nanotechnologies .page.8

⁷Tableau 1 : Nanoscience and nanotechnologies by The Royal Society and The Royal Academy of Engineering.page 24

Les nanomatériaux peuvent être de deux types:

- «nanomatériaux non intentionnellement», qui fait référence à des particules ou matériaux de taille nanométrique appartenant naturellement à l'environnement (par exemple protéines, virus, nanoparticules produites lors d'éruptions volcaniques, etc.) ou produits par l'activité humaine sans intention (par ex. nanoparticules produites par la combustion du diesel);
- Les nanomatériaux «fabriqués intentionnellement», qui se réfèrent aux nanomatériaux produits délibérément à travers un processus de fabrication défini.

II. Historique

II. 1-Le discours de Feynman :

Le concept de nanotechnologie est attribué au lauréat du prix Nobel Richard Feynman qui a prononcé un discours très célèbre et visionnaire en **1959** (publié en **1960**) au cours d'une de ses conférences: "Les principes de la physique, pour autant que je sache, ne parler contre la possibilité de manœuvrer les choses atome par atome "^{8,9}. À l'époque, les paroles de Feynman ont été reçues comme de la pure science-fiction. Aujourd'hui, nous avons des instruments qui permettent précisément ce que Feynman avait prédit: créer des structures en déplaçant les atomes individuellement.

II. 2-Microscope à effet tunnel à balayage :

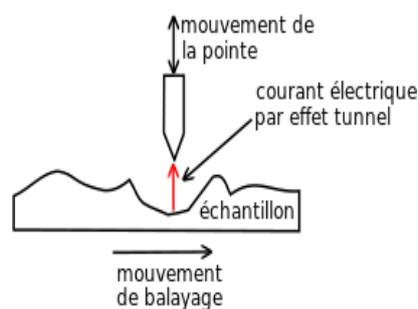


Figure 02 : Microscope à effet tunnel à balayage¹⁰.

Le développement des nanotechnologies a été rendu possible par l'invention de deux outils analytiques qui ont révolutionné l'imagerie des surfaces à l'échelle nanométrique. Ce sont le microscope à balayage de tunnel (MEB) et le microscope à force atomique (AFM), ils sont

⁸Feynman, Richard P. "There's Plenty of Room at the Bottom." Popular Science, Novembre 1960.

⁹ Feynman, Richard P. "Vous voulez rire, Monsieur Feynman !", 2007, Éditions Odile Jacob, ISBN : une biographie marrante et passionnante de cet incorrigible curieux lauréat du Prix Nobel de physique.

¹⁰ Image 2 :Christophe Dang Ngoc Chan (Cdang) March 2015.

capables d'imager des surfaces avec une résolution atomique. Les deux instruments ont été inventés par Brünig et ses collaborateurs chez IBM Zürich ; ont reçu le prix Nobel de physique en **1986**.des outils pratiquement, ont ouvert les portes du nano-monde aux scientifiques. Avec l'avènement de MEB, les scientifiques ont eu l'outil non seulement d'imager des surfaces avec une résolution atomique, mais aussi de déplacer des atomes individuels¹¹.

II. 3-le verre coloré et Les études de Faraday sur les colloïdes d'or :

Les colloïdes métalliques (nanoparticules métalliques dispersées dans un milieu) sont le meilleur exemple de nanotechnologie à travers les temps anciens, médiévaux et modernes. La taille et la forme des nanoparticules métalliques influencent leurs couleurs visibles! Il existe de nombreux artefacts qui ont des effets de couleur remarquables précisément parce qu'ils sont faits avec des colloïdes métalliques.

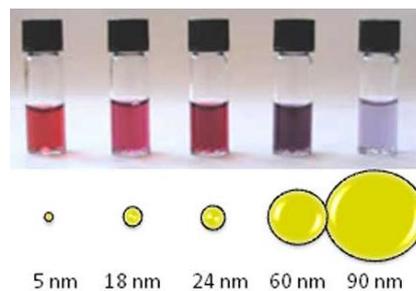


Figure 03 : Différents coloris de l'or colloïdal : rouge brique, rose, rouge, pourpre et violet¹² .

Si nous regardons dans l'histoire de la science, les colloïdes d'or ont fait l'objet de recherches depuis le milieu 19^{ème} siècle! C'était en fait Michael Faraday qui fut le premier à mener des études systématiques sur les propriétés des colloïdes métalliques, en particulier l'or. En **1857**, lors de sa conférence à la Royal Society de Londres, Faraday présenta une lame de couleur pourpre, indiquant qu'elle contenait «de l'or réduit en particules extrêmement fines, qui se diffusent, produisent un fluide rouge rubis, les diverses préparations d'or, que ce soit rubis, vert, violet ou bleu se composent de cette substance dans un état métallique divisé »¹³.

Faraday a postulé correctement sur l'état physique des colloïdes; il a également décrit comment un

¹¹ Aperçu de la recherche sur les nanotechnologies .Daniel Lebeau juin 2011

¹² Image 3 : « Conductive Polymer / Solvent Systems: Solutions or Dispersions? » [[archive](#)], 1996 (consulté le 29 mai 2010).

¹³The optics of colloidal silver: something old and something new. Dr. Milton Kerker, Pages 297.

colloïde d'or changerait de couleur (en bleu) quand le sel est ajouté.

II. 4-Électronique miniaturisée et matériaux avancés :

Les jeunes sont entourés d'appareils électroniques - ordinateurs, téléphones mobiles, jeux électroniques portables, etc. Il est vraiment amusant de voir leur réaction lorsque nous leur montrons des photos des premiers téléphones mobiles introduits dans les années 1980!les chercheurs prennent pour acquis la miniaturisation des appareils électroniques, et sommes habitués à en attendre encore plus chaque année.

L'histoire de l'ingénierie des matériaux regorge d'exemples de nanomatériaux! Souvent, ils ont été produits par inadvertance et non caractérisés à l'échelle nanométrique, car de nombreux outils analytiques utilisés aujourd'hui n'étaient pas encore disponibles. Par exemple, le processus d'anodisation a été breveté pour la première fois au début des années 1930¹⁴. Ceci représente l'un des procédés les plus importants utilisés dans l'industrie pour protéger l'aluminium de la corrosion. Il consiste à déposer une mince couche protectrice d'oxyde sur la surface de l'aluminium.

II. 5-Cristaux liquides :

Les cristaux liquides ont été découverts accidentellement en 1888 par Friedrich Reinitzer, un physiologiste botanique qui travaillait à l'Institut de physiologie végétale de l'Université de Prague¹⁵. Des expériences sur une substance à base de cholestérol (cholestérol benzoate) et essayait de déterminer la formule correcte et le poids moléculaire du cholestérol.

Pierre-Gilles de Gennes a trouvé que les approches développées pour étudier les phénomènes dans les systèmes non complexes peuvent être généralisées à des types plus complexes de la matière, aux cristaux liquides et aux polymères, pour cela il a reçu le prix Nobel de physique en 1991¹⁶. Alors, les propriétés particulières d'un cristal liquide dépendent de la façon dont les facteurs externes, tels que le champ électrique ou la température, changent de phase.

¹⁴ Essentials in nanoscience and nanotechnology par : Narendra Kumar, Sunita Kumbhat, page 8, Apr 11, 2016

¹⁵ Nuclear magnetic resonance in high magnetic field: Application to condensed matter physics, by Claude Berthier, Mladen Horvatić, Marc-Henri Julien, page le 1 janvier 2017, page 331.

¹⁶ Fellowship of the royal society 2015' London: Royal Society. Archived from *the original* on 2015-07-15.

III. Nanoscience dans la nature:

Même si la nanoscience est souvent perçue comme une science de l'avenir, elle est en fait la base de tous les systèmes de notre monde vivant et minéral. Nous voyons des centaines d'exemples de nanosciences sous nos yeux tous les jours ; des geckos qui peuvent marcher à l'envers sur un plafond, apparemment contre la gravité, aux papillons aux couleurs iridescentes, aux lucioles qui brillent la nuit. Dans la nature, nous rencontrons des solutions exceptionnelles à des problèmes complexes sous la forme de nanostructures fines auxquelles sont associées des fonctions précises. Ces dernières années, les chercheurs ont eu accès à de nouveaux outils d'analyse pour voir et étudier en profondeur ces structures et fonctions connexes. Cela a stimulé la recherche dans le domaine des nanosciences et a catalysé les nanotechnologies¹⁷. Donc, dans un sens, la nanoscience naturelle est la base et l'inspiration des nanotechnologies.

Les nanomatériaux naturels constituent un excellent point de départ pour introduire les nanosciences. Les images provenant de microscopes sont une excellente ressource, surtout si elles sont utilisées de manière zoomée, à partir d'un objet macro (par exemple une feuille de plante) et montrant comment le zoom avec des agrandissements ultérieurs révèle des structures plus fines et plus fines. (Figure 3).



Figure 04: Vues en gros plan à grossissement progressif d'une feuille de capucine révélant la présence de nano cristaux de surface (image à l'extrême droite)¹⁸.

III. 1-Qu'est-ce qu'un nano matériaux naturels?

Tous les matériaux peuvent, en principe, être décrits à l'échelle nanométrique. Dans ce texte, nous entendons par «nanomatériaux naturels» les matériaux qui appartiennent au monde

¹⁷. Nanoscience And Technology: A Collection Of Reviews From Nature.by :Peter Rodgers 2009, Page 251 .

¹⁸ Image 4 :capucine – espèce cultivé Postée le 19 March 2011 par Amandhyana.

naturel (animal et minéral), sans modification ou traitement humain, et qui ont des propriétés remarquables en raison de leur nanostructure inhérente¹⁹.

La nanostructure d'un matériel biologique est due à son organisation supramoléculaire - l'arrangement de dizaines à des centaines de molécules dans des formes et des formes dans la gamme nanométrique. L'interaction de la lumière, de l'eau et d'autres matériaux avec ces nanostructures confère aux matériaux naturels des propriétés remarquables qui peuvent être appréciées à l'échelle macroscopique.

Les nanomatériaux naturels offrent un moyen inspirant d'intégrer les nanosciences dans la salle de classe. Il peut être très révélateur de découvrir que les matériaux naturels et communs, comme les plumes et la soie d'araignée, ou les matériaux que nous utilisons tous les jours²⁰, comme le papier et l'argile, ont des propriétés qui dépendent non seulement de leur chimie mais aussi de leur nanostructure.

III. 2-Vue d'ensemble des nanomatériaux naturels :

Nous voyons quotidiennement des centaines d'exemples de nanosciences sous nos yeux, des geckos qui marchent à l'envers sur un plafond, apparemment contre la gravité, aux papillons aux couleurs iridescentes, aux lucioles qui brillent la nuit. Dans :

•**Nanoparticules issues de l'érosion naturelle et de l'activité volcanique:** les nanoparticules font partie de notre monde minéral puisqu'elles sont produites naturellement lors de l'érosion et des explosions volcaniques²¹.

•**Les minéraux, tels que les argiles, sont nanostructurés:** les argiles sont un type de silicate en couches caractérisé par une fine structure cristalline 2D. Parmi les argiles, le mica a été le plus étudié, elle constitue de grandes feuilles de silicate maintenues ensemble par des liaisons relativement fortes. Les argiles smectiques, telles que la montmorillonite, ont des liaisons relativement faibles entre les couches. Chaque couche est constituée de deux feuilles de silice maintenues ensemble par des cations tels que Li^+ , Na^+ , K^+ et Ca^{2+} .

•**Colloïdes naturels, tels que lait et sang (colloïdes liquides), brouillard (type aérosol), gélatine (type gel):** dans ces matériaux, les nanoparticules sont dispersées dans le milieu (liquide ou gazeux) mais ne forment pas de solution, plutôt un colloïde. Tous ces matériaux

¹⁹ Nanomaterials : Applying the Precautionary Principle Frontiers 2017 Emerging Issues of Environmental concern.

²⁰ Silver Nanotechnologies and the Environment (PEN 15), Wodrow Wilson International Center for Scholars, Project on Emerging Nanotechnologies, April 2008.

²¹ Hartland, A., Lead, J. R., Slaveykova, V. I., O'Carroll, D., & Valsami-Jones, E. (2013). The Environmental Significance of Natural Nanoparticles. *Nature Education Knowledge* 4(8): 7.

ont la caractéristique de diffuser la lumière et souvent leur couleur est due à la diffusion de la lumière par les nanoparticules qui les composent²².

•**Matériaux naturels minéralisés, tels que les coquilles, les coraux et les os:** beaucoup de ces matériaux sont formés de cristaux de carbonate de calcium qui s'auto-assemblent avec d'autres matériaux naturels, tels que les polymères, pour former des architectures tridimensionnelles fascinantes.

•**Des matériaux comme la peau, les griffes, les becs, les plumes, les cornes, les cheveux:** Ces matériaux sont composés en grande partie de protéines très souples comme la kératine, l'élastine et le collagène. Les kératines ont une grande teneur en glycine et en alanine. Les molécules de kératine fibreuse peuvent se tordre les unes aux autres pour former des filaments intermédiaires hélicoïdaux. De même, le collagène a un pourcentage élevé de glycine et forme des structures flexibles en triple hélice.

•**Papier et coton:** les deux sont fabriqués principalement de cellulose. La haute résistance, la durabilité et l'absorption du coton sont dues à l'arrangement à l'échelle nanométrique des fibres.

•**Ailes d'insectes et opales:** les couleurs observées dans les opales et les papillons sont directement liées à leur structure fine, qui révèle des nanostructures tassées qui agissent comme une grille de diffraction et induisent l'irisation. Dans le cas des opales, cela est dû aux sphères de silice emballées dans la gamme nanométrique, de taille uniforme et disposées en couches. Les papillons doivent souvent la couleur de leurs ailes aux pigments qui absorbent des couleurs spécifiques.

•**La soie d'araignée:** la soie est le matériau ayant la plus grande résistance connue - environ cinq fois celle de l'acier du même poids. Les propriétés extraordinaires de la soie d'araignée sont dues aux protéines qui composent la soie (principalement la fibroïne) et à son organisation supramoléculaire qui est à l'échelle nanométrique.

•**Les pieds de Geckos:** la structure du pied gecko est un exemple étonnant de la relation entre la fonction et la nanostructure. La capacité des geckos à marcher à l'envers, contre la gravité, même sur des surfaces humides ou sales, est intimement liée à la nanostructure de leurs pieds²³.

²² Principales, Applications, Implications and Hands-on Activities. Directorate-General for Research and Innovation Industrial technologies (NMP). Pr. Matteo Bonazzi. Page 44.

²³ Fundamental concepts in nanoscience and nanotechnologies, par : Luisa Filipponi et Duncan Sutherland Interdisciplinary Nanoscience Centre Aarhus University, Denmark January 2010 , page 12.



Figure 5: Hiérarchie structurelle du système adhésif gecko²⁴.

•Feuilles de lotus :

La plante de lotus est une plante indigène asiatique qui a la propriété distincte de pouvoir maintenir ses feuilles particulièrement propres même si son habitat naturel est boueux²⁵. Les feuilles de la plante de lotus ont la caractéristique remarquable de l'eau totalement (figure 6). La conséquence en est que les gouttelettes d'eau se détachent de la surface des feuilles et, par conséquent, entraînent la saleté. Cet effet «autonettoyant» rend la feuille de lotus propre et résistante à la saleté. Le même effet est trouvé dans d'autres feuilles telles que celles de la capucine et de certains cannas, et dans certains animaux.



Figure 06: De gauche à droite: feuille de lotus; (capucine) feuilles; gouttelette d'eau reposant sur la surface d'une feuille de capucine²⁶.

²⁴ Image 5 : Actes de la National Academy of Sciences, 2005, 102 (2), 386-9, réimprimé avec la permission de la National Academy of Science, États-Unis, © 2005.

²⁵Fundamental concepts in nanoscience and nanotechnologies par : Luisa Filipponi et Duncan Sutherland January 2010 , page 10.

²⁶ Image 6 : left to right) iNANO, Aarhus University, Creative Commons ShareAlike3.0; Wiki Commons, Creative Commons ShareAlike 3.0; A. Otten and S. Herminghaus, Göttingen, Germany, NISE Network, reprinted under NISE Network Terms and Conditions.

IV. Domaine d'application des nanomatériaux :

Les domaines d'application des nanotechnologies sont nombreux. Même si des nanoparticules sont déjà présentes dans des produits que nous achetons (automobiles, vêtements...), pour le futur, les nanotechnologies modifieront de manière profonde la façon dont les matériaux et les appareillages seront produits²⁷.

IV. 1. Environnement :

En matière d'environnement, l'utilisation des nanomatériaux est envisagée pour la réduction des émissions de polluants, le traitement des effluents notamment par photo catalyse et la purification des gaz, la production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer, une meilleure utilisation, récupération et un meilleur recyclage des ressources existantes, des analyseurs chimiques spécifiques et multi-substances en temps réel, etc. Les nanomatériaux pourront être développés notamment sous la forme de membranes organiques nano-fonctionnelles, de catalyseurs, de filtres, de céramiques nano poreuses et d'aérogels²⁸.

IV. 2. Chimie et matériaux

Les enjeux de l'industrie chimique portent essentiellement sur le développement de Nano composites à matrice polymère, l'élargissement des domaines d'application des polymères et l'amélioration de certaines propriétés (allègement et renforcement des structures, amélioration des propriétés optiques, augmentation de la durabilité, mais également résistance au feu, aux températures élevées et aux chocs thermiques).

Il s'agit notamment d'obtenir des céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels et plus efficaces, des technologies de collage sans colle, de nouvelles technologies de soudage, des couches fonctionnelles, des peintures, vitres et vêtements photo-actifs et autonettoyants, etc.

²⁷ L'impact des nanosciences sur la santé : l'avis du comité National d'éthique du 1^{er} mars 2007.

²⁸ Functional materials in food nanotechnology –journal of food science,2006-Wiley Online Library.

IV. 3. Cosmétiques :

L'industrie cosmétique cherche à améliorer les propriétés des produits cosmétiques telles que la tenue, la transparence, la brillance et les propriétés optiques. A cet effet, des études portent notamment sur l'utilisation de nanoparticules en nano-dispersions et en microémulsions. Plusieurs types d'applications sont développés par l'industrie cosmétique, notamment :

- filtration des rayonnements ultraviolets.
- tenue des crèmes solaires à l'eau.
- adaptation à l'environnement par effet photochromique.
- nouveaux effets visuels.
- Antivieillessement de la peau.



Figure 7 : Les 4 étapes clés du cycle de vie d'un produit cosmétique²⁹.

IV. 4. La santé :

Il s'agit du marché des particules inorganiques utilisées pour produire des agents antimicrobiens, des marqueurs biologiques pour la recherche et le diagnostic, des procédés de séparation biomagnétiques, des vecteurs d'administration de médicaments, des milieux de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique, des dispositifs orthopédiques et des écrans de protection solaire. Les nanomatériaux peuvent notamment permettre d'améliorer les médicaments actuels, de délivrer des médicaments sur-mesure uniquement à des organes précis, d'obtenir des surfaces biocompatibles pour implants et des vaccins oraux à partir de

²⁹ Industrie Cosmétique : L'importance de maîtriser son cycle d'innovation produit par Noémie Régnier - le 9 mars 2017

nanoparticules³⁰, de produire des nanoparticules magnétiques à partir de supports biologiques ainsi que des matériaux biocompatibles. En ce qui concerne les soins de santé, les nanomatériaux permettront de réaliser des moyens de diagnostic miniaturisés implantés afin d'obtenir des diagnostics précoces, en chirurgie d'améliorer l'ingénierie tissulaire et des implants avec des revêtements améliorant la biocompatibilité et la bio-activité, l'analyse d'ADN, la construction d'appareils d'ultra-précision, des systèmes d'analyse et de positionnement, de meilleurs systèmes optiques, des bio-puces à haute densité, la bio-détection de pathogènes, la détection de protéines, etc.

IV. 5. Automobile, Aéronautique et spatial :

On cherche à utiliser les nanomatériaux dans l'industrie automobile en vue de réduire le poids des véhicules, d'augmenter la résistance des pièces automobiles, notamment aux rayures, d'augmenter la tenue à la température de certaines pièces, de diminuer la consommation d'énergie, de limiter les émissions de gaz à effet de serre et d'augmenter la sécurité et le confort des passagers. Les recherches portent notamment sur les nano composites à matrice polymère permettant d'augmenter la résistance des matériaux tout en diminuant le poids des pièces. Les nanomatériaux pourraient aussi contribuer à augmenter le rendement de la combustion des carburants et à accroître le rendement thermique des moteurs³¹. Des couches de polymères d'épaisseur nanométrique pourraient modifier les propriétés thermiques des vitrages et créer un habitacle athermique (ce qui existe déjà pour les pare-brises). D'autre part, du fait de l'importante surface d'échange des nanoparticules, une application intéressante serait leur utilisation dans les pots catalytiques pour le traitement des gaz de combustion. Des peintures extérieures avec effets de couleurs, résistant aux égratignures, élastiques et sur lesquelles les salissures n'ont pas prise sont aussi envisagées.

Les nanomatériaux font aussi l'objet de nombreuses recherches dans le secteur aéronautique et spatial afin, notamment, d'améliorer la performance et de diminuer le poids des matériaux, d'augmenter la durée de vie, de diminuer la consommation et d'améliorer la performance des moteurs. Pour atteindre ces objectifs, des recherches sont menées notamment pour améliorer les procédés de dépôt de surface sur pièces mécaniques et réaliser des revêtements permettant

³⁰ Nanomatériaux : une revue des définitions, des applications, et des effets sur la santé. - Comptes rendus Physique, 2011.

³¹ Nanotechnology Safety in the automotive industry, R. Asmatulu, P. Nguyen, E. Asmatulu - Nanotechnology Safety, 2013 - Elsevier.

une protection mécanique, contre la corrosion, contre les agressions chimiques et constituant une barrière thermique.

IV. 6. Electronique et communications :

Dans l'industrie de l'électronique et des communications, les nanomatériaux permettent de nombreuses applications telles que : des mémoires à haute densité et des processeurs miniaturisés³², de nouvelles cellules solaires, batteries et cellules à combustion, des composants digitales logiques, des écrans plats à éclairage brillant, un couplage silice/substances organiques. Ils permettent des vitesses de traitement plus rapides et une plus grande capacité d'enregistrement.

IV. 7. Céramiques et matériaux de construction :

L'industrie des produits céramiques cherche à renforcer les céramiques en introduisant des nano poudres comme les nanoparticules de nitrure de silicium qui permettent de renforcer l'alumine³³. L'industrie du bâtiment développe des capteurs miniaturisés qui seront intégrés dans l'habitat afin d'améliorer le confort et la sécurité. Des recherches sont en cours pour réaliser des revêtements plus résistants ou présentant des propriétés anti-salissures ou antidérapantes.

D'autre part, dans le domaine du génie civil et des grands ouvrages, l'amélioration de la sûreté passe par le renforcement des matériaux de construction.

IV. 8. Domaine militaire :

Dans le domaine militaire de nombreux projets d'innovations voient le jour grâce aux nanotechnologies. Ce sont des avancées impressionnantes qui permettent de développer des outils dont les caractéristiques (taille, solidité, poids...) sont très intéressantes³⁴. Voici quelques unes :

³²Nanomaterials and nanoparticles : Sources and toxicity C Buzea , K Robbie-Bioterphases,2007.

³³ Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications, S Byer,H Knabe,H Immich ,R Meistring ,2004.

³⁴ New Military Technology ,International security and Preventive arms control J Altmann-2017.

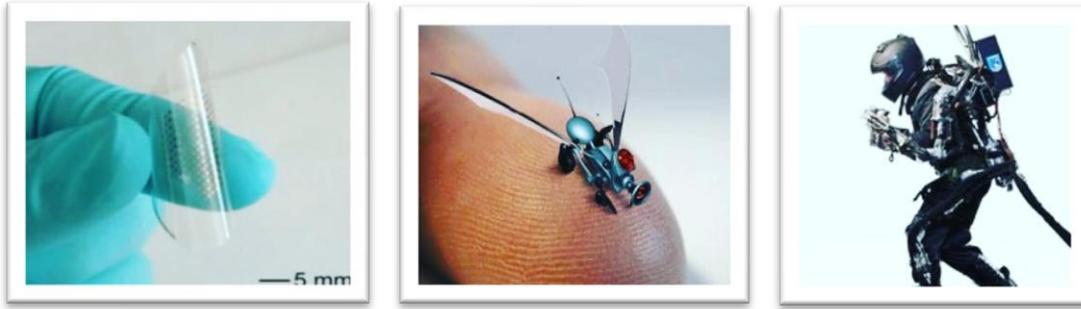


Figure 8 : Quelques applications de la nanotechnologie dans le domaine militaire³⁵.

- Un robot volant similaire à un frelon bionique qui serait capable de s'introduire dans des endroits inaccessibles par les hommes afin de réaliser de véritables frappes chirurgicales, de photographier et de neutraliser des ennemis auparavant difficilement atteignables, comme des soldats équipés de lance-roquettes.

-Des micros-capteurs, capables de détecter explosifs, produits dangereux, radiations électromagnétiques, d'armes ou d'industries nucléaires

- Une armure intelligente qui est légère et capable de se durcir au contact de projectiles.

Références bibliographiques :

- 1-Image 1 : adapté de «Un aperçu de la nanotechnologie», Institut national du cancer.
- 2-Principales, Applications, Implications and Hands-on Activities. Directorate-General for Research and Innovation Industrial technologies (NMP).Pr. Matteo Bonazzi. Page7.
- 3- Hornyak, G. L, Introduction to Nanoscience, CRC Press, 2008.
- 4-Mme Anne Marie Assemblage dirigé de nano-objets. Thèse de doctorat .page 12,13
- 5-Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, report by The Royal Society and The Royal Academy of Engineering 2004 (<http://www.nanotec.org.uk/>). By : Matteo Bonazzi . page.19 ,20
- 6-Dr. Michael Alexandre exerce à l'université de Liège (Belgique).livre :les nanotechnologies .page.8
- 7-Tableau 1 : Nanoscience and nanotechnologies by The Royal Society and The Royal Academy of Engineering.page 24
- 8-Feynman, Richard P. "There's Plenty of Room at the Bottom." Popular Science, Novembre 1960.
- 9-Feynman, Richard P. "Vous voulez rire, Monsieur Feynman !", 2007, Éditions Odile Jacob, ISBN : une biographie marrante et passionnante de cet incorrigible curieux lauréat du Prix Nobel de physique.
- 10-Image 2 :Christophe Dang Ngoc Chan (Cdang) March 2015.
- 11-Aperçu de la recherche sur les nanotechnologies .Daniel Lebeau juin 2011
- 12-Image 3 : « Conductive Polymer / Solvent Systems: Solutions or Dispersions? » [[archive](#)], 1996 (consulté le 29 mai 2010).

³⁵ Les applications militaires des nanotechnologies Par Lunil - Jul 3, 2011

- 13- The optics of colloidal silver: something old and something new. Dr. Milton Kerker, Pages 297.
- 14-Essentials in nanoscience and nanotechnology par : Narendra Kumar, Sunita Kumbhat,page8, Apr 11, 2016
- 15-Nuclear magnetic resonance in high magnetic field: Application to condensed matter physics, by Claude Berthier, Mladen Horvatić, Marc-Henri Julien,page le 1janvier 2017, page 331.
- 16-Fellowship of the royal society 2015'London: Royal Society. Archived from the original on 2015-07-15.
- 17- Nanoscience And Technology: A Collection Of Reviews From Nature.by :Peter Rodgers 2009, Page 251 .
- 18-Image 4 :capucine – espèce cultivé Postée le 19 March 2011 par Amandhyana.
- 19-Nanomaterials : Applying the Precautionary Principle Frontiers 2017 Emerging Issues of Environmental concern.
- 20-Silver Nanotechnologies and the Environment (PEN 15), Wodrow Wilson International Center for Scholars, Project on Emerging Nanotechnologies, April 2008.
- 21-Hartland, A., Lead, J. R., Slaveykova, V. I., O'Carroll, D., & Valsami-Jones, E. (2013). The Environmental Significance of Natural Nanoparticles. *Nature Education Knowledge 4*(8).
- 22- Principales, Applications, Implications and Hands-on Activities. Directorate-General for Research and Innovation Industrial technologies (NMP).Pr. Matteo Bonazzi. Page 44.
- 23-Fundamental concepts in nanoscience and nanotechnologies, par : Luisa Filippini et Duncan Sutherland Interdisciplinary Nanoscience Centre Aarhus University, Denmark January 2010 , page 12.
- 24-Image 5 : Actes de la National Academy of Sciences, 2005, 102 (2), 386-9, réimprimé avec la permission de la National Academy of Science, États-Unis, © 2005.
- 25-Fundamental concepts in nanoscience and nanotechnologies par : Luisa Filippini et Duncan Sutherland January 2010 , page 10.
- 26-Image 6 : left to right) iNANO, Aarhus University, Creative Commons ShareAlike3.0; Wiki Commons, Creative Commons ShareAlike 3.0; A. Otten and S. Herminghaus, Göttingen, Germany, NISE Network, reprinted under NISE Network Terms and Conditions.
- 27-L'impact des nanosciences sur la santé : l'avis du comité National d'éthique du 1^{er} mars 2007.
- 28-Functional materials in food nanotechnology –journal of food science,2006-Wiley Online Library.
- 29-Industrie Cosmétique : L'importance de maîtriser son cycle d'innovation produit par Noémie Régner - le 9 mars 2017
- 30-Nanomateriaux : une revue des définitions,des applications,et des effets sur la santé .-Comptes rendus Physique , 2011.
- 31- Nanotechnology Safety in the automotive industry,R.Asmatulu,P Nguyen , E Asmatulu- Na¬echnology Safety ,2013- Elsevier.
- 32-Nanomaterials and nanoparticules : Sources and toxicity C Buzea , K Robbie-Bioterphases,2007.
- 33-Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications, S Byer,H Knabe,H Immich ,R Meistring ,2004.
- 34-New Military Technology ,International security and Preventive arms control J Altmann-2017.
- 35- Les applications militaires des nanotechnologies Par Lunil - Juil 3, 2011.

Chapitre II :

**CLASSIFICATION DES
NANOMATERIAUX (Propriétés et
dimensions)**

Sommaire

Introduction.....	22
I. Les différents types des nanomatériaux	23
I. 1. Matériaux nano chargés ou nano renforcés.....	23
I. 2. Matériaux nano-structurés en surface	24
I. 3 .Matériaux nano-structurés en volume.....	24
II. Classification de matériaux nanostructures.....	25
III. Domaines d'utilisation des nanoparticules	27
IV. Les propriétés des nanomatériaux.....	29
IV. 1. Les propriétés physiques	29
IV. 1.1. Les propriétés électriques	29
IV. 1.2. Les propriétés optiques	30
IV. 1.3. Les propriétés magnétiques.....	31
IV. 1.4..Les propriétés mécaniques.....	32
IV. 2. Les propriétés chimiques	33
Références bibliographiques	35

Introduction :

Les nanomatériaux ont une taille extrêmement petite qui a au moins une dimension de 100 nm ou moins. Ils peuvent avoir une dimension nanométrique (par exemple des films de surface), deux dimensions (par exemple des brins ou des fibres) ou trois dimensions (par exemple des particules)¹. Ils peuvent exister sous des formes uniques, fusionnées, agrégées ou agglomérées avec des formes sphériques, tubulaires et irrégulières. Les types courants de nanomatériaux comprennent les nanotubes, les points quantiques et les fullerènes. Les nanomatériaux ont des applications dans le domaine de la nanotechnologie, et affiche différentes caractéristiques chimiques physiques à partir de produits chimiques normaux (à savoir, nano argent, nanotube de carbone, fullerène, photo catalyseur, carbone nano, silice)². La nanotechnologie est maintenant devenue une science alliée qui est le plus couramment utilisée dans d'autres domaines de la science comme l'électronique, la physique et l'ingénierie depuis de nombreuses décennies. L'exploration récente de la nanotechnologie dans la science biomédicale et pharmaceutique a permis d'améliorer avec succès les moyens conventionnels de délivrance de médicaments. Cette science pluridisciplinaire couvre également plusieurs applications dans d'autres disciplines telles que la biophysique, la biologie moléculaire.

Ce chapitre traite des différentes plateformes de nanotechnologies utilisées dans différents aspects avec un accent particulier sur les systèmes de délivrance de médicaments ciblés et de nouveaux traitements basés sur la nanotechnologie, aussi les différents types , classification , catégories des nanoparticules.

¹ Les nanomatériaux Département Hygiène Sécurité Environnement, Pr. Pierre DAVOUST en 2010. Page 7

² Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, Center of Research Excellence in Nanotechnology (CENT), King Fahd University of Petroleum and Minerals (KFUPM), Saudi Arabi, Ibrahim Khan, Khalid Saeed, Idris Khan, 2017, page 3.

I. Différents types des nanomatériaux :

Les nanomatériaux constitués de nano-objets, soit complètement ou partiellement qui leur donnent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique dont la taille est comprise entre (1et 10 nm) qui offre des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique³.

Les nanomatériaux peuvent être regroupés principalement selon trois familles :

I. .1 .Matériaux nano chargés ou nano renforcés :

Ces matériaux sont élaborés par incorporation de nano-objets dans une matrice organique ou minérale afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques⁴. Les nano-composites en sont un exemple :

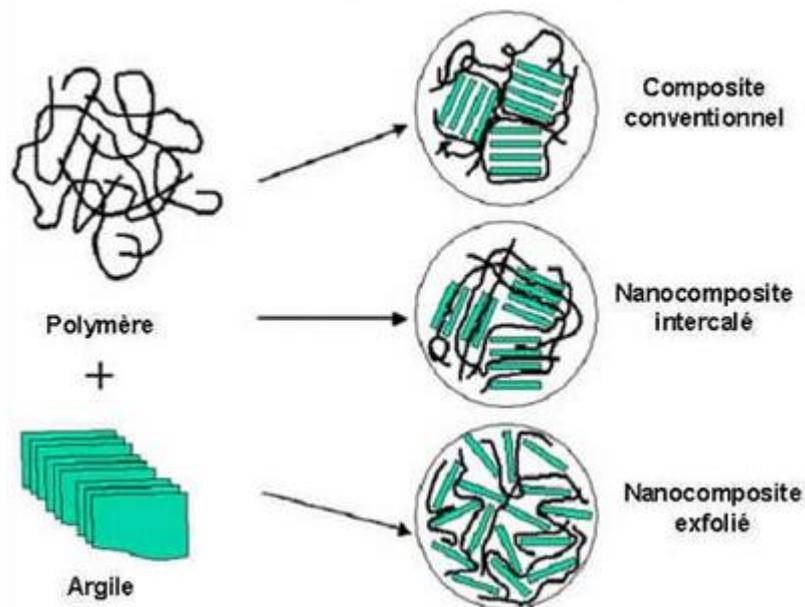


Figure 1 : Illustration présentant les nano-composites polymères : composite conventionnel, nano-composite intercalé et nano-composite exfolié⁵

³ Thèse Elaboration et etude de nanoparticules Au/TiO2 ET Ag/TiO2 par BELFENNACHE DJAMEL EDDINE Université Mentouri – Constantine, page 4 ,6.

⁴ Les nanomatériaux, au cœur de la galaxie nano, Hitachi Research Institute, "PersonalCommunication", cité par : M.C. Roco ; WSims Bainbridge : « Societal implications of nanos-cience and nanotechnology », National ScienceFoundation , février 2004,page 2.

⁵ Image 1 :Conseil national de recherches Canada613-991-1431. 03 juillet 2003.

I. 2. Matériaux nano-structurés en surface :

Ces matériaux sont constitués soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, soit d'une ou plusieurs nano-couches⁶, permettant de doter la surface de propriétés (résistance à l'érosion, résistance à l'abrasion, hydrophile, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.)

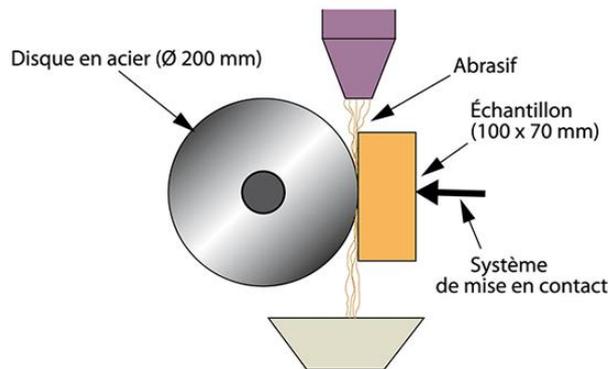


Figure 2 : Schéma technique de résistance à l'abrasion⁷.

I. 3. Matériaux nano-structurés en volume :

La structure intrinsèque nanométrique des matériaux nano-structurés en volume donne des propriétés physiques particulières⁸. Dans ce cas les nano-objets sont des parties constitutifs du matériau massif.

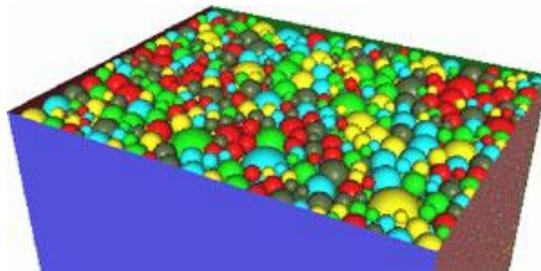


Figure 3 : Simulations théoriques de nanostructures auto-assemblées à partir de systèmes de copolymères⁹.

⁶ Modélisation géométrique des matériaux nanostructurés, par :Patrick Laug, Azdinne Benabbou, Houman Borouchaki, Juin Lu, Publié le 20/11/2007, page 10.

⁷ Image 2 : Société Heinrich et Bock Zone industrielle Sud-BP 2020867790 Steinbourg.

⁸ Méthodes de synthèse des nanomatériaux, par Omar BAJJOU Faculté de sciences de Fès, page 5.

⁹ Image 3 : Modélisation géométrique des matériaux nanostructurés Publié le 20/11/2007.

II. Classification de matériaux nanostructurés :

Parmi les résultats fondamentaux de la science des matériaux est l'idée que la plupart des propriétés des solides dépendent de la microstructure. Une réduction de la dimension spatiale, ou le confinement de particules ou quasi-particules dans une direction cristallographique particulière à l'intérieur d'une structure conduit généralement à des changements dans les propriétés physiques du système dans cette direction¹⁰. Par conséquent, l'autre classification des matériaux et systèmes nanostructures dépend essentiellement du nombre de dimensions qui se situent dans la plage nanométrique.

Les nanoparticules sont classées en quatre classifications par Gileter en 1995 :

1) Nanoparticules à zéro dimension (0D) :

Des structures 0D-dimensionnelles, par ex. nano-pores et nanoparticules.

2) Nanoparticules à une dimension (1D) :

Un système unidimensionnel (film mince ou surfaces manufacturées) a été utilisé pendant des décennies. Les films minces (tailles 1-100 nm) ou monocouches sont maintenant courants dans le domaine des cellules solaires offrant, différentes applications technologiques, telles que les produits chimiques et des capteurs biologiques¹¹, des systèmes de stockage d'informations, des dispositifs magnéto-optiques et optiques, des systèmes à fibres optiques.

3) Nanoparticules à deux dimensions (2D) :

Un système 2D confinés en deux dimensions, par exemple : des structures filamenteuses où la longueur est sensiblement supérieure aux dimensions de la section transversale; Nanotubes de carbone.

4) Nanoparticules à trois dimensions (3D) :

Les systèmes 3D confinés en trois dimensions, par ex. structures typiquement composées de cristallites équipages consolidées, points quantiques, fullerènes (carbone 60).

¹⁰ INTRODUCTION TO NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY, University of Tartu Institute of Physics, par : Vladimir Pokropivny Rynno Lohmus Irina Hussainova Alex Pokropivny Sergey Vlassov en 2007, page 17,18.

¹¹ A general strategy for assembling nanoparticles in one dimension, C Zhang , L Chen Advanced Materials 26(16) ,25016-2507 ,2014 .

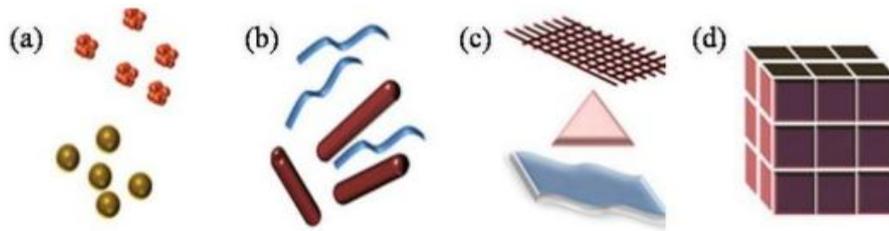


Figure 4 : Classification des nanoparticules : (a) 0 D, (b) 1D, (c) 2D, (d) 3D¹².

Cependant, ce schéma semble incomplet à cause de la structure zéro et unidimensionnelle (0D, 1D) telles que les fullerènes et les nanotubes. Par conséquent, dans ce schéma, il y a en réalité 3 classes et 4 types dans chacune d'entre elles plutôt que 12 classes.

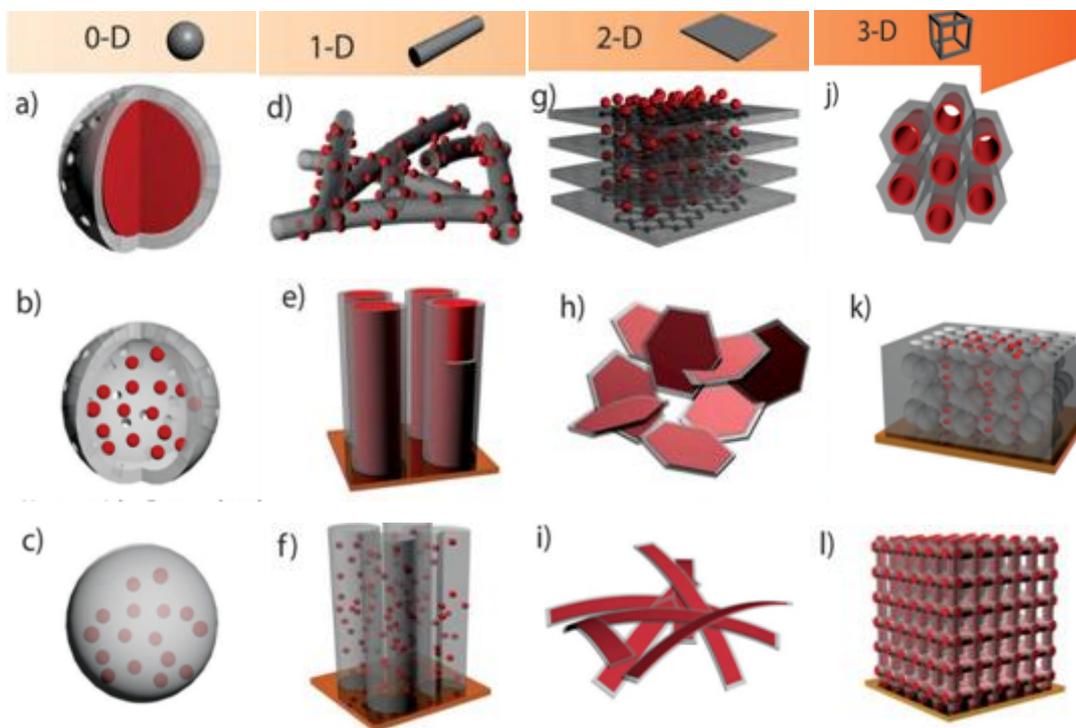


Figure 5 : schéma de la classification prolongé en 2005, 3 classes et 4 types dans chacune d'entre elles plutôt que 12 classes¹³.

¹² Image 4 : Technical coordination comitte-Nanotechnology and corrision .Dr .Ananya bhatcharya , 2014.

¹³ Image 5 :the difference between one,two three and zero dimensional nanomaterials. Quora.com.

III. Domaines d'utilisation des nanoparticules :

Les domaines d'application des nanotechnologies sont nombreux. Même si des nanoparticules sont déjà présentes dans des produits que nous achetons (automobiles, vêtements...), pour le futur, les nanotechnologies modifieront de manière profonde la façon dont les matériaux et les appareillages seront produits¹⁴. La capacité de synthétiser des briques fondamentales avec une taille et une composition désirées, puis de les assembler dans des structures plus grandes, avec des propriétés et des fonctions spécifiques, vont révolutionner les matériaux et les fabrications. Les chercheurs seront capables de développer des structures inexistantes dans la nature, au-delà de ce que la chimie peut nous offrir.

A titre d'exemple nous résumons dans le tableau 1 les divers domaines d'application selon les propriétés recherchées dans ces secteurs d'activités :

Domaine d'application	Propriétés recherchées
Transport terrestre, aéronautique et spatial	Accroissement de : performance des moteurs, résistance mécanique et thermique des matériaux, efficacité énergétique, sécurité, confort, matériaux autonettoyants; réduction de : la corrosion et du poids des composantes, pollution, coûts, consommation de carburant; développement de détecteurs de glace et de fissures des structures.
Électronique et communication	Développement de : mémoires à haute densité, processeurs miniaturisés, écrans plats à éclairage brillant et à très haute définition, polymères et composites nanostructures permet le développement de composants électroniques souples et de papier électronique.

¹⁴ Les nanotechnologies, du fondamental aux applications Auteur(s) : Michel WAUTELET Date de publication : 10 oct. 2004 , page 280.

Énergie	Amélioration des performances des systèmes de production et d'utilisation de l'énergie; stockage de l'hydrogène; nouvelle génération de cellules photovoltaïques; production de batteries et cellules de combustion; optimisation de l'efficacité de l'énergie éolienne, fenêtres intelligentes, de barrières thermiques, matériaux isolants plus efficace.
Métallurgie	Amélioration des propriétés des métaux, diminution du frottement et de l'utilisation de lubrifiants lors de la fabrication des pièces; outils de coupe plus durs et plus résistants à l'abrasion et à la corrosion, et amélioration des performances d'usinage.
Santé et industries pharmaceutique, biomédicale, biotechnologique et des cosmétiques	Nouvelles approches pour : diagnostic médical plus précis (marqueurs fluorescents, contraste accru en imagerie, meilleure caractérisation de certains paramètres) et traitement mieux ciblé et plus efficace, micro-laboratoires à bio-puces et mini-senseurs sensibles En cosmétique, amélioration de propriétés optiques (protection contre l'UV), de la tenue (crèmes solaires résistantes à l'eau), de la brillance et de la transparence des produits et développement de nouveaux produits antirides, anti-âge et antibactérien.
Industrie chimique et matériaux	Développement de : céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels, fils plus légers et plus résistants, inhibiteurs de corrosion, couches fonctionnelles (isolation thermique, antiadhésif, antistatique), peintures, vitres et vêtements photo-actifs et autonettoyants, membranes pour la séparation des matériaux (traitement d'eau, dialyse), catalyseurs structurés, revêtements ultra résistants et outils de coupe extrêmement durs
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques, explosifs plus puissants, systèmes furtifs, textiles légers et performants se réparant d'eux-mêmes, systèmes de surveillance miniaturisés et de systèmes de guidage plus précis.
Caoutchouc et matières plastiques	Réduction du poids et augmentation de la performance des pneumatiques, durée de vie accrue et recyclage, réduction des émissions sonores. Élimination d'électricité statique.

Tableau 1 : Exemples de propriétés recherchées par l'utilisation de nanoparticules dans différents secteurs¹⁵.

¹⁵ Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques, Mr : HADJADJ Abdelhamid, 2014, page 10 ,11.

IV. Les propriétés des nanomatériaux :

Les nanomatériaux ont des propriétés physiques et chimiques.

IV. 1. Les propriétés physiques :

Les propriétés physiques importantes sont incluses dans des propriétés électriques, optiques magnétiques et mécaniques.

IV. 1.1. Les propriétés électriques

Il existe trois catégories de matériaux en fonction de leurs propriétés électriques: les conducteurs; des semi-conducteurs; et isolateurs. La séparation d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée E_g (bande interdite)¹⁶. La capacité de remplir la bande de conduction avec des électrons et l'énergie de la bande interdite déterminent si un matériau est un conducteur, un semi-conducteur ou un isolant. Dans les matériaux conducteurs comme les métaux, la bande de valence et la bande conductrice se chevauchent, de sorte que la valeur de E_g est petite: l'énergie thermique est suffisante pour stimuler les électrons à se déplacer vers la bande de conduction. Dans les semi-conducteurs, la bande interdite est de quelques électrons-volts. Si une tension appliquée dépasse l'énergie de bande interdite, les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction, formant ainsi des paires électron-trou appelées excitons. Les isolateurs ont de grandes bandes interdites qui nécessitent une énorme quantité de tension pour dépasser le seuil. C'est pourquoi ces matériaux ne conduisent pas l'électricité.

L'augmentation de l'énergie de bande interdite due au confinement quantique signifie que plus d'énergie sera nécessaire pour être absorbée par la bande interdite du matériau. Une énergie plus élevée signifie une longueur d'onde plus courte (décalage bleu)¹⁷. La même chose s'applique à la longueur d'onde de la lumière fluorescente émise par le matériau nanométrique, qui sera plus élevée, de sorte que le même décalage bleu se produira. Ainsi, un procédé

¹⁶ Principales, Applications, Implications and Hands-on Activities. Directorate-General for Research and Innovation Industrial technologies (NMP). Pr. Matteo Bonazzi. Page 72 .

¹⁷ Collins, P. G., Bradley, K., Ishigami, M. Zettl, A., 'Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes', Science, 2000, 287(5459), 1801–1804.

d'accord avec des propriétés d'absorption optique et d'émission d'un semi-conducteur nanométrique sur une plage de longueurs d'onde en contrôlant sa taille de cristallite est fourni.

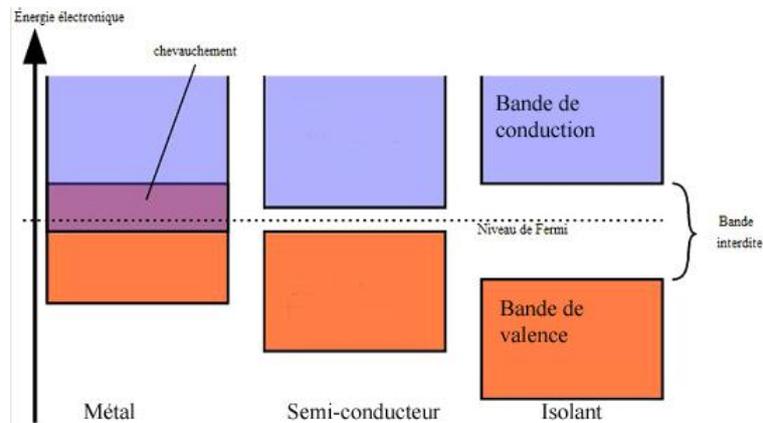


Figure 6 : Illustration schématique des bandes de valence et de conduction dans les matériaux en fonction de leurs propriétés électriques: isolant, semi-conducteur et conducteur¹⁸.

IV. 1.2 .Les propriétés optiques :

Certains nanomatériaux présentent des propriétés optiques très différentes, telles que la couleur et la transparence, par rapport aux matériaux en vrac¹⁹. Dans cette section, la raison de ce comportement est discutée et quelques exemples fournis. Avant d'entrer dans les détails, certains fondamentaux sont examinés.

Interaction de la lumière avec la matière :

La «couleur» d'un matériau est une fonction de l'interaction entre la lumière et l'objet²⁰. Si un matériau absorbe la lumière de certaines longueurs d'onde, un observateur ne verra pas ces couleurs dans la lumière réfléchie. Seules les longueurs d'onde réfléchies atteignent nos yeux et cela fait apparaître un objet d'une certaine couleur. Par exemple, les feuilles apparaissent vertes parce que la chlorophylle, qui est un pigment, absorbe les couleurs bleues et rouges du spectre et reflète le vert.

¹⁸ Image 6 :Fichier:Isolator-metal-semicond-fr.svg, De Wikimedia Commons, le référentiel de médias gratuit.

¹⁹ Han, M. Gao, X., Su, J. Z., Nie, S., 'Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules', Nature Biotechnology, 2001, 19, 631–635.

²⁰ Michèle GOUIFFÈS, Apports de la Couleur et des Modèles de Réflexion pour l'Extraction et leSuivi de Primitives, Université de Poitiers, Avril 2002,page 12 .

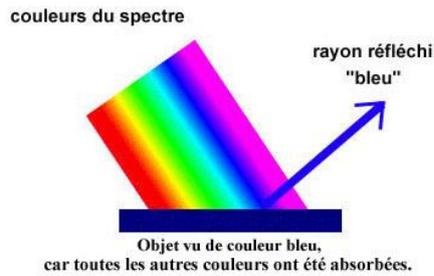


Figure 7 : La couleur d'un objet est le résultat de l'interaction de la lumière avec sa matière²¹.

IV. .1.3. Les propriétés magnétiques :

Les propriétés magnétiques d'un aimant sont décrites par sa courbe d'aimantation²². En termes généraux, la courbe d'aimantation d'un matériau ferromagnétique est un tracé de la magnétisation totale de l'échantillon par rapport au champ appliqué avec la force H , comme illustré sur la figure 8. Initialement, lorsque H augmente, M augmente jusqu'à un point de saturation M_s atteint. Lorsque H est diminué du point de saturation, M ne diminue pas à la même valeur qu'auparavant: il est plutôt plus élevé sur la courbe du champ décroissant. C'est ce qu'on appelle l'hystérésis. Lorsque le champ appliqué H est ramené à zéro, l'aimant a encore une magnétisation, appelée aimantation résiduelle M_r . Afin d'éliminer la magnétisation résiduelle, un champ H_c doit être appliqué dans le sens opposé au champ appliqué la première fois. Ce champ s'appelle le champ coercitif.

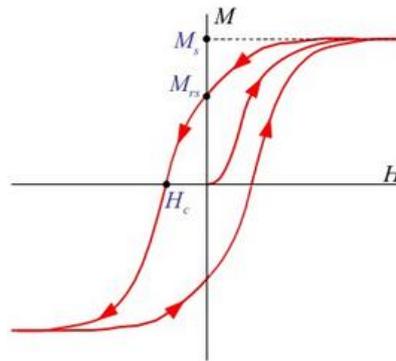


Figure 8 : Boucle d'hystérésis d'aimantation montrant le champ coercitif H_c , l'aimantation résiduelle M_r , et le point de saturation M_s ²³.

²¹ Résumé de la conférence "Formuler la couleur dans le verre" donnée à Sars Poterie lors des 6^{ème} "Journées de la Perles de Verre", 14 Septembre 2013 (révision du texte: 2016)- par Laurent Dapolito .

²² Magnetic and electric properties of translation –metal-doped ZnO Films, Kenji Ueda, Hitoshi Tabata, Tomoji Kawai Applid physics Letters 79 (7), 988 , 990 , 2001.

²³ José-Philippe Pérez, Robert Carles et Robert Fleckinger, *Électromagnétisme fondements et applications*, Liège, Dunod, 2001 (ISBN 2-10-005574-7).

IV. 1.4. Les propriétés mécaniques :

Certains nanomatériaux possèdent des propriétés mécaniques exceptionnelles inhérentes qui sont liées à leur structure, un de ces matériaux est constitué par les nanotubes de carbone: il s'agit de tubes extrêmement petits ayant la même structure en nid d'abeille que le graphite, mais avec des propriétés différentes de celles du graphite²⁴. Ils peuvent être à paroi simple ou à parois multiples, comme l'illustre la figure 9. Les nanotubes de carbone sont 100 fois plus résistants que l'acier mais six fois plus légers!

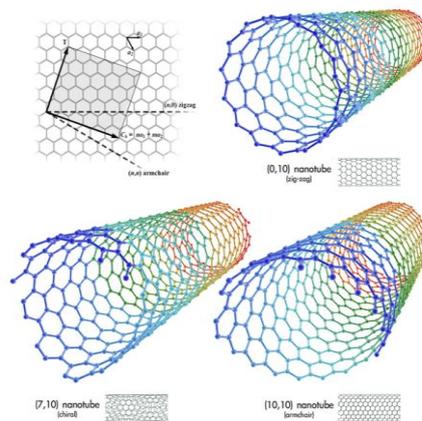


Figure 9 : Les types de nanotubes de carbone²⁵.

Les nanomatériaux peuvent également être utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux existants. Dans ce cas, des nanocomposites sont formés. Un exemple est constitué par les matériaux nanocristallins, qui sont polycristallins (c'est-à-dire constitués de nombreux cristaux qui sont identiques mais connectés sans orientation) et définis comme des matériaux ayant des tailles de grains allant de quelques nanomètres jusqu'à 100 nm. En revanche, la taille des grains dans les matériaux métalliques industriels est d'environ 10 000 nm ou plus. Ces matériaux présentent généralement des propriétés mécaniques améliorées (ténacité, dureté, etc.).

²⁴ Antibacterial and mechanical properties of bone cement impregnated with chitosan nanoparticles.

²⁵ Par : Thomas Scherer catégorie : initiation & formation Les nanotubes de carbone à fibre longue sont cancérogènes, 23 novembre 2017.

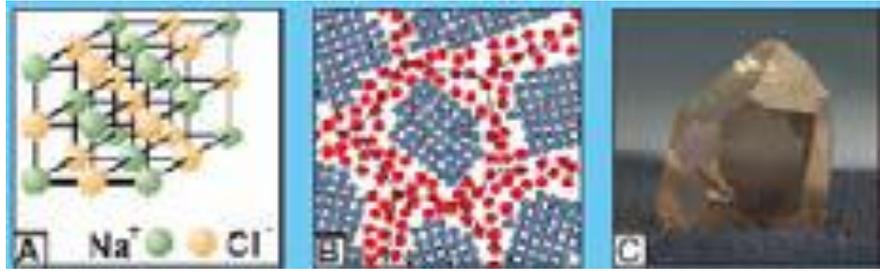


Figure 10 : (A) la structure du NaCl, où la grande majorité des atomes de sodium et de chlore sont organisés à une distance fixe les uns des autres ; (B) structure d'un matériau polycristallin comme le fer - de grandes poches de régularité sont observées dans une «mer» d'atomes qui ne sont pas ordonnés (les atomes bleus sont organisés en minuscules monocristaux, alors que la «mer» est constituée des atomes rouges où il n'y a pas de réseau cristallin); (C) SiO₂ cristal (quartz) qui a la surface de fracture typique de monocristaux²⁶.

Dans les structures cristallines, il peut y avoir des défauts (fissures ou dislocations). Si elles sont soumises à une contrainte mécanique, les matériaux polycristallins peuvent se fracturer car ces défauts permettent à la fissure de se propager. Pour empêcher le mouvement des fissures et des dislocations, de minuscules particules (nanoparticules) d'un autre matériau peuvent être ajoutées dans le treillis. Les matériaux nanocristallins peuvent avoir des propriétés mécaniques, magnétiques, électriques et catalytiques grandement améliorées et une plus grande résistance à la corrosion par rapport aux matériaux conventionnels à gros grains.

VI. 2. Les propriétés chimiques :

Certains nano objets sont constitués de composés chimiques (hydrocarbure aromatique polycyclique HAP, des métaux tels que le fer, le nickel, ...) ces composés qui sont déjà considérés comme toxiques à une taille plus classique, le sont tout autant à une taille nanométrique²⁷. Un nanomatériau est formé d'au moins un groupe d'atomes, souvent un groupe de molécules. Il s'ensuit que tous les types de liaison qui sont importants en chimie sont également importants en nanoscience²⁸. Ils sont généralement classés comme:

- **liaison intramoléculaire** (interactions chimiques): ce sont des liaisons qui impliquent des changements dans la structure chimique des molécules et comprennent des liaisons ioniques, covalentes et métalliques;

²⁶ Image: réimprimé à partir de 'Nanoteknologi- 12 historier om den nyeste danske nanoforskning', © iNANO, Université d'Aarhus.

²⁷ Les nanomatériaux Département Hygiène Sécurité Environnement MOY Romain par : Pierre DAVOUST, 2010, page 16.

²⁸ Preparation, characterisation and physico-chemical properties (SLN) and nanostructured lipid carries (NLC) par : Pharmazie –An International journal of pharmaceutical sciences 61 (5), 375-386

• **liaison intermoléculaire** (interaction physique): ce sont des liaisons qui n'impliquent pas de changements dans la structure chimique des molécules et qui incluent les interactions ion-ion et ion-dipôle; les interactions de Van der Wals ; des liaisons hydrogène; les interactions hydrophobes; forces répulsives (telles que les répulsions stériques).

Les nanomatériaux proviennent souvent d'un certain nombre de molécules maintenues ensemble ou de grandes molécules qui prennent des structures tridimensionnelles spécifiques grâce à la liaison intermoléculaire (macromolécules). Par conséquent, la nanoscience traite également de la chimie supramoléculaire (c'est-à-dire la chimie qui traite des interactions entre les molécules), qui est juste une sous-zone du domaine général appelé «chimie». Dans ces macromolécules, la liaison intermoléculaire joue souvent un rôle crucial.

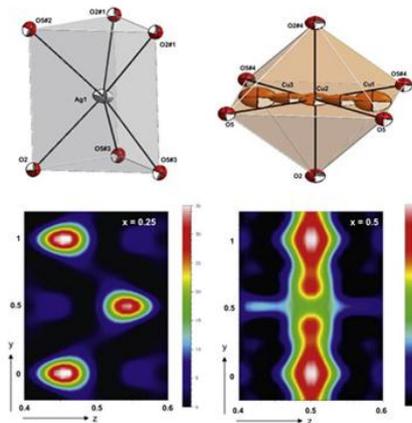


Figure 11 : La plateforme nano-X est un outil de caractérisation de nanomatériaux par diffraction et diffusion des rayons X^{29} .

Références bibliographiques :

- 1-Les nanomatériaux Département Hygiène Sécurité Environnement, Pr. Pierre DAVOUST en 2010. Page 7
- 2-Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, Center of Research Excellence in Nanotechnology (CENT), King Fahd University of Petroleum and Minerals (KFUPM), Saudi Arabi, Ibrahim khan khalid saeed , Idris khan, 2017, page 3.
- 3-Thèse Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ ET Ag/TiO₂ par BELFENNACHE DJAMEL EDDINE Université Mentouri – Constantine, page 4 , 6.
- 4-Les nanomatériaux, au cœur de la galaxie nano, Hitachi Research Institute, “Personal Communication”, cité par : M.C. Roco ; WSims Bainbridge : « Societal implications of nanoscience and nanotechnology », National Science Foundation , février 2004, page 2.
- 5-Image 1 : Conseil national de recherches Canada 613-991-1431. 03 juillet 2003.

²⁹ Nano-X Caractérisation de nanomatériaux , Contact et accès 29, rue Jeanne Marvig 31400 Toulouse.

- 6-Modélisation géométrique des matériaux nanostructurés , par :Patrick Laug,Azdinne Benabbou,Houman Borouchaki,Jun Lu , Publié le 20/11/2007, page 10.
- 7-Image 2 : Société Heinrich et Bock Zone industrielle Sud-BP 2020867790 Steinbourg .
- 8-Méthodes de synthèse des nanomatériaux, *par* Omar BAJJOU Faculté de sciences de Fès ,page 5.
- 9-Image 3 :Modélisation géométrique des matériaux nanostructurés Publié le 20/11/2007.
- 10-INTRODUCTION TO NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY, University of Tartu Institute of Physics,par : Vladimir Pokropivny Rynno Lohmus Irina Hussainova Alex Pokropivny Sergey Vlassov en 2007, page 17,18.
- 11-A general strategy for assembling nanoparticles in one dimension,C Zhang , L. Chen *Advanced Materials* 26(16) ,25016-2507 ,2014 .
- 12- Image 4 : Technical coordination committee-Nanotechnology and corrosion .Dr .Ananya bhattacharya , 2014.
- 13- the difference between one,two three and zero dimensional nanomaterials. Quora.com.
- 14-Les nanotechnologies, du fondamental aux applications Auteur(s) : Michel WAUTELET Date de publication : 10 oct. 2004 , page 280.
- 15- Synthèse de nanoparticules de ZnS et études de leurs propriétés structurales et optiques, Mr : HADJADI Abdelhamid, 2014, page 10 ,11.
- 16-Principales, Applications, Implications and Hands-on Activities. Directorate-General for Research and Innovation Industrial technologies (NMP).Pr. Matteo Bonazzi. Page 72 .
- 17-Collins, P. G., Bradley, K., Ishigami, M. Zettl, A., 'Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes', *Science*, 2000, 287(5459), 1801–1804.
- 18-Image 6 :Fichier:Isolator-metal-semicond-fr.svg, De Wikimedia Commons, le référentiel de médias gratuit.
- 19-Han, M. Gao, X., Su, J. Z., Nie, S., 'Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules', *Nature Biotechnology*?2001, 19, 631–635.
- 20-Michèle GOUIFFÈS, Apports de la Couleur et des Modèles de Réflexion pour l'Extraction et le Suivi de Primitives, Université de Poitiers, Avril 2002,page 12 .
- 21-Image 7 : Résumé de la conférence "Formuler la couleur dans le verre" donnée à Sars Poterie lors des 6 ème "Journées de la Perles de Verre", 14 Septembre 2013 (révision du texte: 2016)- par Laurent Dapolito .
- 22-Magnetic and electric properties of translation –metal-doped ZnO Films, Kenji Ueda,Hitoshi Tabata,Tomoji Kawai *Applied physics Letters*79 (7),988 , 990 , 2001.
- 23- Image 8 :José-Philippe Pérez, Robert Carles et Robert Fleckinger, *Électromagnétisme fondements et applications*, Liège, Dunod, 2001 (ISBN 2-10-005574-7).
- 24- Antibacterial and mechanical properties of bone cement impregnated with chitosan nanoparticles
- 25-Image 9 : Par Thomas Scherer catégorie : initiation & formation Les nanotubes de carbone à fibre longue sont cancérigènes, 23 novembre 2017.
- 26-Image 10 : réimprimé à partir de 'Nanoteknologi- 12 historier om den nyeste danske nanoforskning', © iNANO, Université d'Aarhus.
- 27-Les nanomatériaux Département Hygiène Sécurité Environnement MOY Romain par : Pierre DAVOUST,2010,page 16.
- 28-Preparation,characterisation and physico-chemical properties (SLN) and nanostructured lipid carries (NLC) par : Pharmazie –An International journal of pharmaceutical sciences 61 (5),375-386 .
- 29-Image 11 :¹ Nano-X Caractérisation de nanomatériaux ,Contact et accès 29, rue Jeanne Marvig 31400 Toulouse.

Chapitre III :

CARACTERISATION ET FABRICATION DES NANOPARTICULES DE CUIVRE

Sommaire

Introduction.....	40
Partie I : Caractérisation et méthode de fabrication des nanomatériaux	
I. Caractérisation des nanomatériaux	41
I. 1 .La microscopie	41
I. 1.1. Le microscope à effet tunnel à balayage.....	42
I. 1.2. Le microscope à force atomique	42
I. .2.Les méthodes de spectroscopie	44
I. 2.1. Méthodes de rayons X	44
I. 2.2. L'absorption et l'émission de plasmon UV-visible.....	45
I. 2.3. Dispersion de la lumière par résonance psalmodique.....	45
I. 2.4. Diffusion Raman surfacique	46
I. .3.Les Méthodes de caractérisation non-radiatives et non-électroniques.....	46
II. Les méthodes de fabrication.....	47
II. .1.Les méthodes Ascendante (bottom-up)	47
II. 1.1. Arc de plasma.....	48
II. 1.2. Dépôt chimique en phase vapeur	49
II. 1.3.Épitaxie par faisceau moléculaire	49
II. 1.4.Synthèse sol-gel	50
II. 1.5. Auto-assemblage moléculaire	51
II. .2.Les méthodes descendante (Top down).....	52
II. .2.1.lithographie conventionnelle.....	52
II. 2.2. La photolithographie	53
II. 2.3. Lithographie par faisceau d'électron.....	54
II. 2.4. Lithographie douce	55
II. 2.5. Lithographie colloïdale, Lithographie de nano sphère	55
Partie II : La synthèse des nanoparticules de cuivre (Résultats et discussions)	
Introduction.....	56
I. La synthèse	56
I. 1. Historique des procédés de synthèse des nanoparticules de cuivre	56
I. 2. Application des nanoparticules de cuivres dans le domaine des énergies renouvelables	57

I. 3. Produits chimiques et matériels utilisés.....	59
I. 4 .Le protocole expérimental	60
II. La caractérisation (Résultats et discussions)	61
II. -1 Caractérisation par spectrophotométrie DRX	61
II. -2 –Caractérisation des échantillons par MEB	62
II. 3 – Analyse UV VIS	64

Partie III : Applications des nanoparticules de cuivre dans les applications photovoltaïques

Conclusion	66
------------------	----

Références bibliographiques :.....	67
------------------------------------	----

Conclusion générale

Résumé

Introduction :

Les nanomatériaux ont attirés l'attention en raison de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques uniques qui diffèrent de celles des solides en vrac et des molécules. Les nanomatériaux présentent des propriétés dépendantes de la taille dans la gamme de 1 à 100 nm où des phénomènes quantiques sont impliqués. Autrement dit, lorsque le rayon de la particule se rapproche du rayon asymptotique de Bohr, l'influence du confinement quantique devient apparente. La grande surface des nanomatériaux est l'une des raisons de leurs nouvelles propriétés et le rapport élevé entre la surface et le volume entraîne des effets significatifs importants des propriétés de surface sur leur structure¹. Des recherches intensives sont menées pour l'utilisation des nanomatériaux dans de nombreuses applications telles que le stockage d'énergie, la conversion d'énergie, les cellules solaires, les produits pharmaceutiques, les sciences de la vie, l'optoélectronique, la catalyse et les matériaux composites. La caractérisation des nanomatériaux devient plus importante dans de nombreux secteurs industriels, notamment la chimie de spécialité, la chimie fine, l'industrie textile, l'électronique, l'aérospatiale, le domaine pharmaceutique et les dispositifs médicaux.

«Voir c'est croire» Donc, l'imagerie des nanomatériaux est un élément essentiel des nanosciences et des nanotechnologies. Imager en nanoscience ne signifie pas simplement «créer une image», mais comprendre sa signification. Les scientifiques ont aujourd'hui accès à une variété d'instruments vraiment incroyables qui leur permettent de voir des objets à l'échelle nanométrique. C'était un rêve pour les scientifiques jusqu'à il y a quelques décennies, un rêve qui s'est réalisé quand un instrument révolutionnaire a été inventé, le microscope à effet tunnel et, peu de temps après, le microscope à force atomique². Une fois que les scientifiques ont pu voir des objets à l'échelle nanométrique, ils ont commencé à les analyser, à comprendre leur comportement et à imaginer des façons de les manipuler.

Ce chapitre résume certaines des méthodes utilisées pour l'imagerie et la caractérisation des nanomatériaux, c'est-à-dire des matériaux ayant au moins une dimension au niveau nanométrique (1-100 nm). Il s'agit notamment de surfaces nanostructures, de nanoparticules,

¹ Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against staphylococcus aureus and Escherichia coli, Ahmed R Shahverdi, Ali Fakhimi, Hamid R Shahverdi, Sara Miniam- Nanomedicine : Nanotechnology, biology and medicine 3(2), 168-171, 2007 .

² Caractérisation micromécanique de matériaux en couche mince destinés aux micro et nano technologies, Cédric Seguineau, Institut polytechnique de Grenoble-INPG, 2009.

de matériaux nano-poreux, etc. L'objectif de ce chapitre est de répondre aux questions suivantes: Comment les nanomatériaux sont-ils imagés et caractérisés ? Comment fabriquons-nous des nanomatériaux? Quels outils de fabrication sont utilisés dans les nanosciences et les nanotechnologies?

En général, deux types fondamentaux de méthodes de caractérisation existent: l'imagerie par microscopie et l'analyse par spectroscopie. Aussi il existe deux méthodes fondamentales de la synthèse (fabrication) des nanomatériaux : les méthodes ascendantes et les méthodes descendantes ; dans chacune de ces méthodes contient des types différents pour la synthèse des nanomatériaux à l'échelle nanométrique.

I. Caractérisation des nanomatériaux :

I. 1 .La microscopie :

Un microscope optique utilise une lumière visible (c'est-à-dire un rayonnement électromagnétique) et un système de lentilles pour agrandir des images de petits échantillons. Pour cette raison, il est également appelé un microscope optique ;c'est le plus ancien et le plus simples des microscopes, la limite de résolution d'un microscope optique est régie par la longueur d'onde de la lumière visible e l'ordre de la centaine de nanomètres pour le rayonnement optique³. La lumière visible est la partie du spectre électromagnétique avec des longueurs d'onde comprises entre 400 et 700 nm et le pouvoir de résolution d'un microscope optique est d'environ 0,2 μm ou 200 nm: ainsi, pour distinguer deux objets, ils doivent être séparés d'au moins 200 nm. Les objets uniques plus petits que cette limite ne peuvent pas être distingués: ils sont considérés comme des «objets flous». Ceci est connu comme la «limite de diffraction» de la lumière visible.

Afin de surmonter les limites fixées par la limite de diffraction de la lumière visible, d'autres microscopes ont été conçus qui utilisent d'autres faisceaux: plutôt que de la lumière, ils utilisent des faisceaux d'électrons pour éclairer l'échantillon. Les microscopes à lumière et à électrons ont des limitations de résolution, imposées par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. La plus grande résolution et l'agrandissement du microscope électronique est parce que la longueur d'onde d'un électron (sa longueur d'onde de Broglie) est beaucoup plus petite que celle d'un photon de la lumière visible.

Il se trouve divers types de microscopes électroniques, tels que le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission (TEM). Conceptuellement, ces

³ Rotating neutron stars as the origin of pulsating radio sources, Thomas gold , Nature 218 (5143) ,731,1968.

microscopes sont similaires à un microscope optique en ce sens qu'ils utilisent un rayonnement pour visualiser un échantillon: des photons dans le cas d'un microscope optique, et des électrons dans le cas de microscopes électroniques.

En 1981, Binning et ses collègues (prix Nobel de physique en 1986) ont présenté un tout nouveau concept d'imagerie. Ils ont utilisés une petite pointe de métal placée à une distance minuscule d'une surface conductrice: lorsque les deux sont placés très près l'un de l'autre, mais ne se touchent pas, un biais entre les deux peut permettre aux électrons de passer dans le vide, cela crée un courant tunnel et une forte densité électronique autour des atomes et des liaisons dans les molécules. Ce type est appelé la microscope à effet tunnel à balayage.

I. 1.1. Le microscope à effet tunnel à balayage :

Le MEB est un outil fondamental en nanosciences et nanotechnologies. Il est utilisé dans la recherche industrielle et fondamentale pour obtenir des images à l'échelle atomique de surfaces métalliques et semi-conductrices (Figure1), réaliser les nanostructures par lithographie électronique⁴. Il fournit un profil tridimensionnel de la surface, permettant l'observation des défauts de surface et la détermination de la taille et de la conformation des molécules et des agrégats. Une autre propriété étonnante de MEB est qu'elle peut être utilisée pour manipuler les atomes, déclencher des réactions chimiques, elle peut créer des images 3D détaillées d'un échantillon avec une résolution atomique. Cela signifie que la résolution est réellement si élevée qu'il est possible de voir et de distinguer les atomes individuels ($0,2 \text{ nm} = 2 * 10^{-10} \text{ m}$) sur la surface.

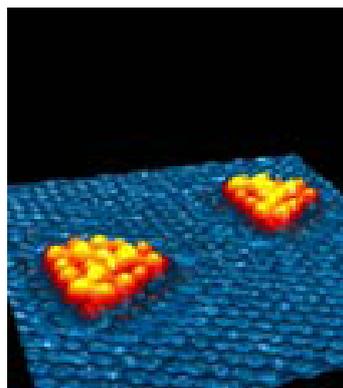


Figure 1 : Nanocatalyseur utilisé pour le nettoyage du soufre du pétrole brut: cette image STM montre deux nanoparticules de molybdène-disulfure composés chacun de 15 atomes de Mo et 42 atomes de S⁵.

⁴Core chemistry influences the toxicity of multicomponent metal oxide nanomaterials,lithium nickel manganese cobalt oxide , and lithium oxide , Jared Bozich , Mimi Hang,Robert Hamers , Rebecca Klaper , Environmental toxicology and chemistry 36 (9) 2493-2502, 2017.

⁵ Image 1 : Emission de lumière sous la pointe d'un microscope à effet tunnel.

I. 1.2. Le microscope à force atomique :

Le microscope à force atomique (AFM) a été développé spécifiquement pour surmonter les limitations intrinsèques de MEB, qui ne convient pas à l'imagerie des surfaces revêtues d'entités biologiques telles que l'ADN ou les protéines. L'AFM fonctionne dans l'air et non sous vide. Certaines versions de l'instrument permettent également un fonctionnement en liquide, ce qui est très avantageux lors de l'imagerie d'échantillons biologiques qui nécessitent souvent des tampons pour rester biologiquement actifs. Un microscope à force atomique opère suivant trois régimes de fonctionnement principaux, à savoir le **mode contact**, le **mode non contact** et le **mode de contact intermittent**⁶.

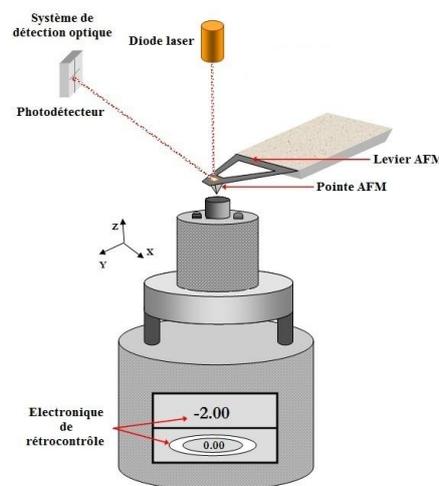


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'une source AFM⁷.

Les domaines d'application sont très vastes : des semi conducteurs à la biologie⁸ ; L'AFM mesure la force d'interaction (attractive ou répulsive) entre la sonde et la surface, Contrairement au MEB qui nécessite un échantillon conducteur. La sonde solide est située à l'extrémité d'un porte-à-faux très flexible; un système optique détecte la déflexion d'un faisceau laser qui rebondit sur le dos réfléchissant du porte-à-faux, signalant ainsi les fluctuations en porte-à-faux, qui sont proportionnelles à la force appliquée. La sonde est continuellement déplacée le long de la surface et la déflexion en porte-à-faux est constamment surveillée. Une boucle de rétroaction change continuellement la hauteur de la sonde sur la

⁶Caractérisation mécanique de la paroi cellulaire des fibres végétales par microscopie à Force Atomique .Christelle Lopez,Oumaima et Thakafy,Venkata Ramana Murthy Appala,GEM XIX Congrès international du groupe d'Etude des membranes,np,2017.

⁷ Image 2 :Mesure des forces intercrystallins à l'origine de la prise du plâtre par microscopie à force atomique,Eric FINOT.

⁸ Utilisation de la microscopie à force atomique pour l'étude de la biomécanique des parois secondaires , Olivier Arnould , Marie Capron , Michel Ramonda, Françoise Laurans , Réunion de lancement du GDR PHYP , 2017

surface afin de maintenir la force appliquée constante. Le mouvement vertical de la sonde est enregistré pour créer une carte topographique de la surface à l'étude. Si la surface analysée est molle, la sonde peut y pénétrer, avec le risque de l'endommager et de dégrader la résolution spatiale de la micrographie résultante. Dans ces systèmes, la sonde n'est pas simplement traînée sur la surface mais oscille verticalement par rapport à la surface pendant son balayage. Ces techniques réduisent significativement les dommages pouvant être causés par la sonde et permettent l'imagerie d'échantillons mous et compressibles, tels que des biomolécules et des cellules.

D'autre part, la pointe d'un AFM peut être utilisée pour «gratter» délibérément et retirer certaines molécules d'une surface ou pour écrire avec une «encre». Les deux sont des méthodes 'd'écriture' dans le sens où elles permettent la création de nanostructures sur une surface avec n'importe quelle géométrie.

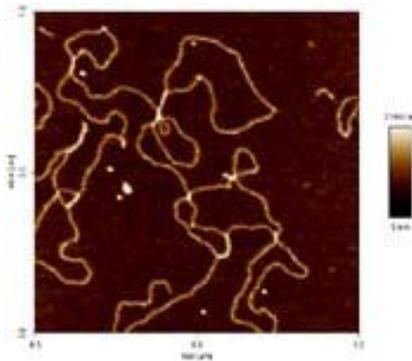


Figure 3 : Image AFM de doubles brins d'ADN sur une surface de mica⁹.

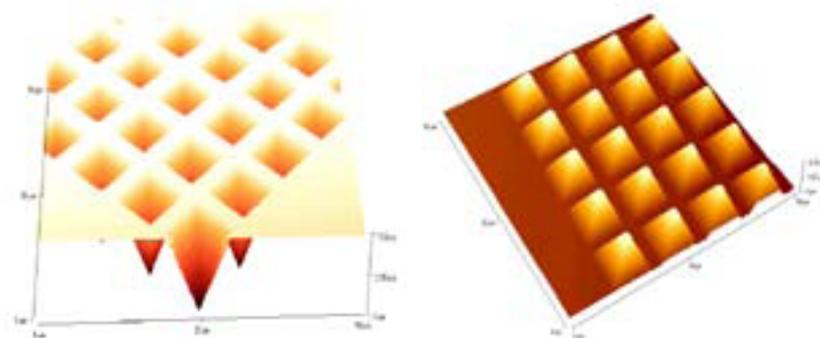


Figure 4 : Image AFM d'un tableau de puits pyramidaux (à gauche) et de poteaux pyramidaux (à droite): les extrémités des poteaux mesurent environ 100 nm de large¹⁰.

⁹Image 3 : JPK Instruments AG.

¹⁰ Image 4: L. Filipponi, PhD thesis, 'New micropatterning techniques for the spatial immobilisation of proteins', L. Filipponi, 2006 Creative Commons Attribution ShareAlike 3.

I. .2.Méthodes de spectroscopie :

La spectroscopie, ou spectrométrie, est l'étude du spectre électromagnétique d'un phénomène. Le suffixe « -scopie » fait référence à l'observation visuelle, par exemple l'impression sur un film photographique¹¹. Aussi elle peut être définie comme la branche de la science qui est concernée par l'étude et la mesure des spectres produits lorsque la matière interagit avec ou émet un rayonnement électromagnétique, Selon la longueur d'onde de l'électromagnétique utilisé et le type d'interaction avec la matière (absorption, diffusion, etc).

I. 2.1. Les méthodes de rayons X :

Les méthodes de rayons X impliquent d'exciter un échantillon soit avec des rayons X (créant plus de rayons X) ou avec des électrons (créant des rayons X) Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1 Å (limite des rayons γ) à 100 Å (limite de l'U.V. lointain)¹². Les RX peuvent être générés en bombardant un échantillon avec des particules alpha. Différentes méthodes utilisent les rayons X: fluorescence X (XRF), diffraction des rayons X (XRD), etc. Dans le contexte des nanomatériaux, la méthode la plus importante est l'analyse par diffraction des rayons X aux petits angles, elle est basée sur le principe de la diffusion des rayons X, c'est le résultat de la diffusion à partir d'atomes configurés dans des réseaux réguliers. En DRX classiques, seuls les matériaux cristallins peuvent être visualisés, car il faut avoir une périodicité dans la structure à longue distance, elle est utilisée pour les cristaux en vrac. La méthode peut être utilisée pour imager des poudres à l'état sec ou en suspension dans un milieu, également peut être utilisée pour mesurer la taille des nanoparticules.

I. 2.2. L'absorption et l'émission de plasmon UV-visible :

Les nanoparticules métalliques, en particulier l'or l'argent et le cuivre, sont caractérisées par une absorption par résonance plasmon qui donne lieu à des solutions intensément colorées. La bande d'absorption est due à des électrons confinés à la surface des particules qui oscillent collectivement à une fréquence spécifique, communément appelée fréquence de résonance plasmonique de surface. A titre d'exemples, la bande plasmonique d'une particule d'argent (Ag) 20 nm est centrée à 395 nm, ce qui donne une solution jaune, tandis qu'une particule d'or

¹¹ La spectroscopie, Gillet Steve, D.Sc,page 64.

¹² Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres par : Pierre Gravereau, Université de Bordeaux ,7 Feb 2012,page 96.

20 nm (Au) absorbe à 520 nm, ce qui donne une solution rouge. L'effet d'absorption plasmonique se produit pour des particules atteignant environ 50 nm de diamètre et varie avec le volume de particules. Les particules peuvent être visualisées par absorbance en solution à des concentrations nanomolaires et picomolaires.

I. 2.3. La dispersion de la lumière par résonance plasmonique :

Dans les plus grandes nanoparticules métalliques (> 30 nm), un autre effet, la diffusion de la lumière, est observé. Lorsqu'elles sont éclairées par de la lumière blanche, les nanoparticules métalliques dans la gamme de tailles de 50 à 120 nm de diamètre diffusent une lumière d'une couleur spécifique à la fréquence de résonance plasmonique de surface. Cet effet est appelé diffusion de la lumière par résonance plasmonique. Dans le cas de l'absorbance plasmonique, la diffusion de la lumière varie avec le volume des particules, mais la lumière diffusée peut être détectée à des concentrations beaucoup plus faibles que la lumière absorbée. Par exemple, la lumière diffusée par une solution de particules d'or de 80 nm de diamètre est détectable jusqu'à une concentration de 5 fm (fm = 10^{-15} m). Pour cette raison, les nanoparticules métalliques sont des matériaux intéressants à utiliser dans les techniques qui reposent sur l'étiquetage (comme la technologie des puces à ADN).

I. 2.4. La diffusion Raman surfacique :

La diffusion Raman est une approche non destructive admettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau¹³. Normalement, lorsque la lumière est diffusée à partir d'un atome ou d'une molécule, elle a la même énergie (fréquence) et la même longueur d'onde que la lumière incidente (diffusion de Rayleigh). C'est une diffusion élastique. Cependant, une petite fraction de la lumière diffusée (environ 1 sur 10 millions de photons) est diffusée par excitation, les photons diffusés ayant une énergie (fréquence) différente de la fréquence des photons incidents. Les surfaces métalliques à rugosité nanométrique augmentent la diffusion Raman des molécules qui y sont absorbées.

I. 3. Les méthodes de caractérisation non-radiatives et non-électroniques :

Il existe de nombreuses méthodes pour caractériser les nanomatériaux qui ne reposent pas sur l'utilisation du rayonnement électromagnétique. Ils comprennent des méthodes pour

¹³ Comprendre la diffusion Raman exaltée de surface , Leila Boubekeur-Lecaque , Nordin Felidj, Marc Lamy de la Chapelle, Photoniques, 41-44, 2018 .

déterminer la taille des particules, la surface et la porosité; méthodes thermodynamiques (telles que l'analyse thermogravimétrique, TGA) pour évaluer la dépendance en température du nanomatériau ; et la spectroscopie de masse, pour déterminer la composition chimique du nanomatériau¹⁴. Une méthode de surface importante est la microbalance à quartz (QCM), qui peut mesurer des changements de masse aussi faibles que quelques nano-grammes par centimètre carré. Ceci est suffisamment sensible pour détecter les monocouches de matériaux déposés. Il peut être utilisé pour mesurer la quantité de métal déposée sur une surface après pulvérisation ou évaporation, ou mesurer la quantité de protéine absorbée sur une surface.

II. Les méthodes de fabrication :

Il existe deux groupes: méthodes descendantes et méthodes ascendantes. Dans le premier cas, les nanomatériaux sont dérivés d'un substrat massif et obtenus par élimination progressive du matériau, jusqu'à l'obtention du nanomatériau souhaité. Un moyen simple d'illustrer une méthode descendante est de penser à tailler une statue dans un grand bloc de marbre. Les méthodes d'impression appartiennent également à cette catégorie.

Les méthodes ascendantes fonctionnent dans le sens inverse: le nanomatériau, tel qu'un nano revêtement, est obtenu à partir des précurseurs atomiques ou moléculaires et progressivement assemblé jusqu'à la formation de la structure désirée. Dans les deux méthodes, deux conditions sont fondamentales: le contrôle des conditions de fabrication (par exemple l'énergie du faisceau d'électrons) et le contrôle des conditions d'environnement (présence de poussière, de contaminants, etc.). Pour ces raisons, les nanotechnologies utilisent des outils de fabrication très sophistiqués qui fonctionnent principalement sous vide dans les laboratoires de salles blanches.

II. .1.Les méthodes Ascendantes (bottom-up) :

Définition : Une approche ascendante, ou approche bottom-up « de bas en haut » (en anglais), se caractérise par une suite de processus qui apportent chacun une partie

¹⁴ Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities, EUROPEAN COMMISSION Directorate-General for Research and Innovation Industrial technologies par : Matteo Bonazzi ,2013,page 134 .

fondamentale de l'édifice qu'elle cherche à produire, à partir d'éléments de base¹⁵. Elle consiste à assembler entre eux des petits éléments afin de former un nouvel élément grand.

Le Botton-up peut se faire grâce à des procédés comme : l'évaporation/condensation, l'ablation au laser, la décharge électrique, les flammes de la combustion, la pyrolyse au laser, des micro-ondes, l'irradiation ionique ou électronique. Les méthodes ascendantes peuvent être divisées en méthodes en phase gazeuse et en phase liquide. Dans les deux cas, le nanomatériau est fabriqué par une voie de fabrication contrôlée qui part du ou des atomes uniques: les méthodes en phase gazeuse: celles-ci comprennent l'arc plasma et le dépôt chimique en phase vapeur et phase liquide: la méthode la plus connue est la synthèse sol-gel; l'auto-assemblage moléculaire émerge comme une nouvelle méthode.

II. 1.1. Arc de plasma :

C'est la méthode la plus courante pour fabriquer des nanotubes, utilise un plasma qui est un gaz ionisé. Une différence de potentiel est placée entre deux électrodes et le gaz entre les ions. Un dispositif d'arc typique est constitué de deux électrodes, et un arc passe d'une électrode à l'autre, la première électrode (anode) se vaporise au fur et à mesure que les électrons en sont extraits par la différence de potentiel. Par exemple, une électrode de carbone est utilisée pour produire des nanotubes de carbone et celle-ci est consommée pendant la réaction, produisant des cations de carbone. Ces ions positivement chargés passent à l'autre électrode, captent des électrons et se déposent pour former des nanotubes.

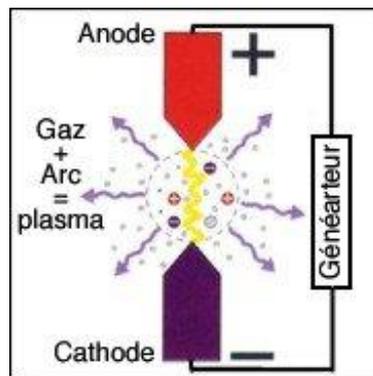


Figure 5 : chemin typique de l'Arc en plasma¹⁶.

Les plasmas sont neutres parce que la charge des ions et les électrons s'équilibrent, mais comme les électrons (en particulier) et les ions peuvent se déplacer indépendamment, les

¹⁵ Fabrication of nanoparticles and nanostructures using ultrafast laser ablation of silver with Bessel beams, G Krishna Podagatlapalli, Sayed Hamad, Md Ahmed Mohiddon, S Venugopal, Laser physics Letters 12 (3), 2015.

¹⁶ Image 5 : Optimisation of process parameters in Plasma arc cutting .

plasmas conduisent l'électricité comme les métaux¹⁷. Les arcs de plasma peuvent également être utilisés pour déposer des nano couches sur des surfaces plutôt que de fabriquer de nouvelles structures. Le dépôt peut être aussi petit que quelques atomes en profondeur.

II. 1.2. Dépôt chimique en phase vapeur :

La CVD est une technique utilisée pour des dépôts de couches minces et des revêtements sur la surface d'une pièce. Selon cette technique, la pièce à recouvrir est positionnée dans la zone chauffée d'un réacteur¹⁸. Dans ce procédé, le matériau à déposer est d'abord chauffé à sa forme gazeuse puis laissé se déposer sous forme de solide sur une surface. Le dépôt peut être direct ou par une réaction chimique de sorte que le matériau déposé est différent de celui volatilisé. Ce procédé est couramment utilisé pour fabriquer des nano-poudres d'oxydes et de carbures de métaux, elle peut également être utilisée pour générer des nanopoudres de métaux purs.

II. 1.3.Épitaxie par faisceau moléculaire :

Il s'agit essentiellement d'une méthode d'évaporation très sophistiquée dans laquelle les faisceaux moléculaires interagissent sur un substrat cristallin chauffé dans des conditions de vide ultra-élevé (UHV) pour produire un film monocristallin. L'épitaxie par faisceaux moléculaires (MEB) permet de fabriquer des cristaux une couche atomique à la fois. Le processus de croissance est fortement contrôlé pour éviter que des contaminants soient introduits pendant la croissance des cristaux. Une gamme de techniques d'analyse de surface est utilisée pour surveiller le processus de croissance et assurer la pureté du cristal. Le MBE est actuellement utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs, où la performance du dispositif (par exemple une puce informatique) dépend d'un contrôle précis des dopants et de la production de couches de cristaux extrêmement minces avec des interfaces hyper-abruptes. MBE est utilisé pour la fabrication de nombreux dispositifs importants tels que les diodes électroluminescentes, les diodes laser, les transistors à effet de champ, les têtes de lecture-écriture pour les lecteurs d'ordinateur et plus encore.

¹⁷ Single-step synthesis of carbon encapsulated magnetic nanoparticles in arc plasma and potential biomedical applications Xuiqi Fabg, Xiaoqian cheng , Yuerou Zhang , Lijie Grace Zhang , Michael Keidar , Journal of colloid and interface science 509, 414-421 ,2018.

¹⁸ DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR D'Al, Cu ET Fe EN VUE D'ELABORATION DE FILMS COMPOSES DE PHASES INTERMETALLIQUES, par : Lyacine ALOUI, octobre 2012, Ecole doctorale, Toulouse. Page 21

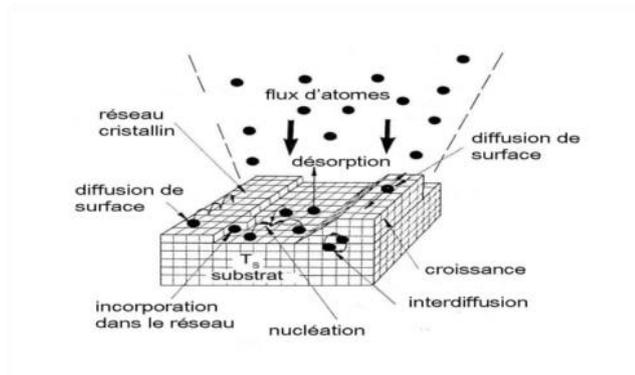


Figure 6 : épitaxie par faisceaux moléculaires¹⁹.

II. 1.4. Synthèse sol-gel :

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organominéraux, à partir de précurseurs en solution. C'est un processus d'auto-assemblage utile pour fabriquer des nanoparticules, réalisées en phase liquide²⁰. Un «sol» est un type de colloïde dans lequel une phase solide dispersée est mélangée dans un milieu liquide homogène. Un exemple d'un sol naturel est le sang. Comme son nom l'indique, le processus sol-gel implique l'évolution des réseaux à travers la formation d'une suspension colloïdale (sol) et la gélification du sol pour former un réseau dans une phase liquide continue (gel).

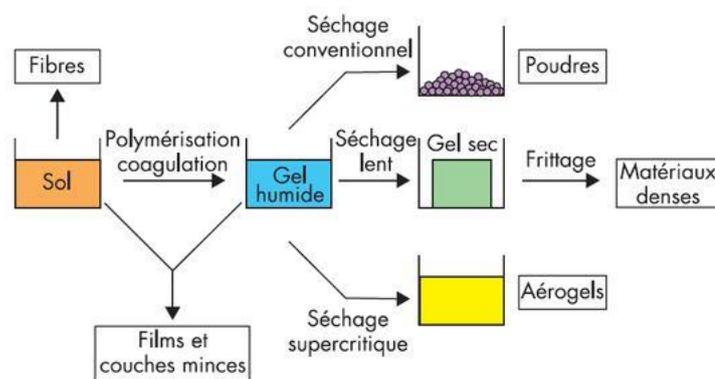


Figure 7 : Principales étapes de synthèse d'un matériau par la voie sol-gel²¹.

La première étape du processus est la synthèse du colloïde, les précurseurs sont normalement des ions d'un métal. Les alcoxydes métalliques et les alcoxydes silanes sont les plus populaires car ils réagissent facilement avec l'eau (hydrolyse). Les alcoxydes silanes les plus largement utilisés sont le tétraméthoxysilane (TMOS) et le tétraéthoxysilane (TEOS) qui forment des gels de

¹⁹ l'hétéro-épitaxie SCHIESTEL Kévin / PESCE Flavien / CLASEN Yann Etudiants à l'Université de Nice.

²⁰ Elaboration et caractérisation des films Minces de Sb-SnO₂ par voie Sol-Gel, D Lakhdar, M Hemissi, O Belgherbi, L Lamiri Première Conférence National sur la chimie et des applications (CNCA1), 2016.

²¹ Image 7 : Département de Métallurgie Matériaux inorganiques, Groupe électrochimie et spectroscopie synthèse sol-gel.

silice. Des alcoxydes tels que des aluminates, des titanates et des borates sont également utilisés, souvent mélangés à du TMOS ou du TEOS. De plus, étant donné que les alcoxydes et l'eau sont non miscibles, un solvant mutuel est utilisé, tel qu'un alcool.

Le processus sol-gel comporte quatre étapes. D'abord, la réaction d'hydrolyse est plus rapide et plus complète lorsque des catalyseurs sont utilisés, le catalyseur peut être une base (NaOH ou NH_3) ou un acide (HF ou CH_3COOH).

Après, le sol commence à se condenser et à polymériser, cela conduit à une croissance de particules en fonction de diverses conditions telles que le pH, atteignent des dimensions de quelques nanomètres. La réaction de condensation / polymérisation est assez complexe et implique de nombreux produits intermédiaires. Les particules s'agglomèrent ensuite: un réseau commence à se former dans tout le milieu liquide, ce qui se traduit par la formation d'un gel. Les quatre étapes décrites sont affectées par les conditions initiales de la réaction d'hydrolyse et de la condensation / polymérisation. Ces conditions comprennent le pH, la température et le temps de réaction, la nature du catalyseur, etc.

II. 1.5. Auto-assemblage moléculaire :

L'auto-assemblage est «l'outil de fabrication» de la nature: tous les matériaux naturels, organiques et inorganiques, sont produits par un processus d'auto-assemblage. Dans les processus biologiques naturels, les molécules s'auto-assemblent pour créer des structures complexes à la précision nanométrique. Des exemples sont la formation de la double hélice d'ADN ou la formation de la cellule membranaire à partir de phospholipides.

La nanotechnologie de l'ADN exploite les motifs structuraux et les propriétés de reconnaissance de l'ADN pour auto-assembler des nanostructures préconçues dans une approche ascendante. Des structures en deux et trois dimensions ont été fabriquées en utilisant cette méthode. Récemment, la méthode révolutionnaire de l'origami de l'ADN a été développée pour construire des structures d'ADN adressables bidimensionnelles de forme arbitraire qui peuvent être utilisées comme une plate-forme pour organiser les nanomatériaux avec une précision et une spécificité élevées.

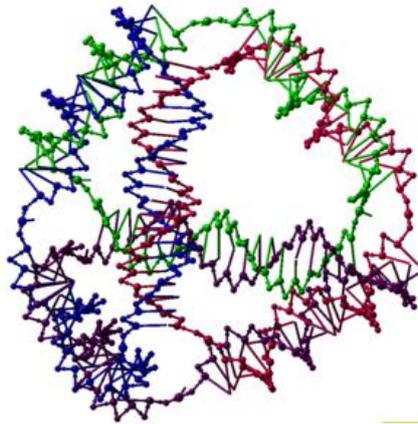


Figure 8 : La nanotechnologie en ADN s'intéresse à la conception de structures naines artificielles à partir d'acides nucléiques, telles que ce tétraèdre²².

La nanotechnologie de l'ADN représente l'un des derniers développements en nanotechnologie. Il a des applications pour la fabrication de nano-guides (des guides d'ondes), de capteurs (pour le diagnostic et l'imagerie), de portes logiques, de médicaments, de nano-moteurs et d'électronique (fils, transistors). Cela pourrait conduire à l'électronique ascendante et à l'informatique ADN, qui pourraient devenir l'informatique du futur.

II. 2. Les méthodes descendantes (Top down) :

Définition : Une technique descendante ou approche top-down (de haut en bas) se caractérise à partir d'un apport de matière première brute, visent à forger celle-ci, à la transformer par étapes, souvent en lui enlevant des parties indésirables. Le top-down consiste à commencer à travailler sur un objet d'étude, en le visualisant et en le délimitant rapidement, on commence par faire la forme brute puis par étapes on va progressivement vers des détails de plus en plus petits²³. L'inconvénient de cette approche selon Richard Feynman est que le top-down entraîne des résultats prématurés au niveaux de la décision et de la conception, se qui rend difficile les correction.

II. 2.1. Lithographie conventionnelle :

Les méthodes de lithographie conventionnelles sont des techniques qui impliquent une interaction entre un faisceau incident (photons, électrons...) et un substrat solide dont la

²² Image 8 :Danish National Research Foundation, Centre for DNA Nanotechnology (cDNA), and the Interdisciplinary Nanoscience Centre (iNANO) at Aarhus University, © 2009.

²³ A Top-Down Synthesis Route to Ultrasmall Multifunctional Gd-Based Silica Nanoparticles for Theranostic Applications, Dr. Anna Mignot ,Charles Truillet ,Dr. François Lux ,Dr. Lucie Sancey ,Dr. Cédric Louis, 13 Mars 2013.

structure est modifiée chimiquement par cette interaction²⁴. La lithographie comprend une série de techniques de fabrication qui partagent le principe du transfert d'une image d'un masque à un substrat récepteur, elle consiste en 3 étapes successives: (i) revêtir un substrat d'une couche de polymère sensible (appelée réserve), (ii) exposer la réserve à la lumière, aux électrons ou aux faisceaux d'ions; (iii) développer l'image de réserve avec un produit chimique approprié (développeur), qui révèle une image positive ou négative sur le substrat en fonction du type de réserve utilisé.

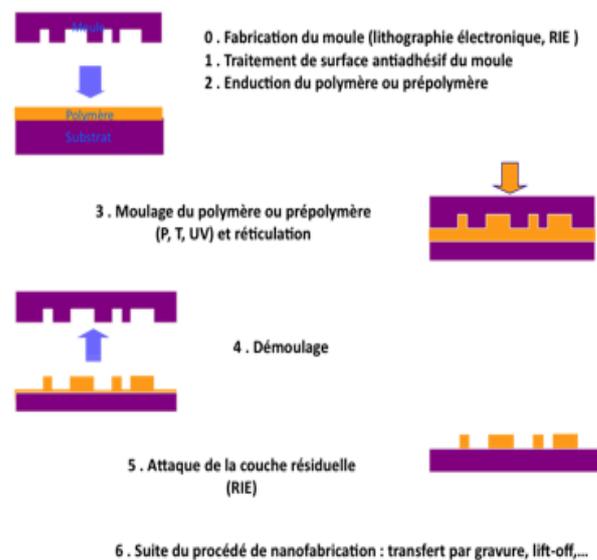


Figure 9 : la série de technique de fabrication de la lithographie.

Les techniques lithographiques peuvent être largement divisées en deux groupes :

1.Méthodes qui utilisent un masque physique, où la réserve est irradiée à travers le masque qui est en contact ou à proximité de la surface de réserve

2.Méthodes utilisant un masque logiciel, où un faisceau de balayage irradie séquentiellement la surface de la réserve, point par point, à travers un programme commandé par ordinateur où le motif de masque est défini

II. 2.2. La photolithographie :

C'est une technique permettant de graver des motifs sur des surfaces à l'aide de la lumière, elle permet de transférer les formes géométriques d'un masque sur un substrat à l'aide de photons²⁵. La photolithographie utilise la lumière (UV, UV profond, UV extrême ou rayons

²⁴ Développement de procédés de gravure plasma innovants pour les technologies sub-14 nm par couplage de la lithographie conventionnelle avec l'approche auto-alignée par copolymère à blocs par Philippe Bézard, Ecole doctorale électronique (Grenoble), 29-01-2016,

²⁵ Modelage chimique et techniques lithographiques, Jean-François Morin, page 8.

X) pour exposer une couche de polymère sensible aux rayonnements à travers un masque. Le masque est une plaque de verre (ou de quartz, selon la lumière utilisée) quasiment optiquement plate qui contient le motif souhaité: des zones opaques (le motif, fait d'un métal absorbant) sur un fond transparent aux UV. L'image sur le masque peut être reproduite telle quelle, en plaçant le masque en contact physique avec la résine (photolithographie en mode contact) ou réduite, généralement d'un facteur 5 ou 10, et projetée sur la couche résistée à travers un système optique (photolithographie en mode projection) (Figure 10).

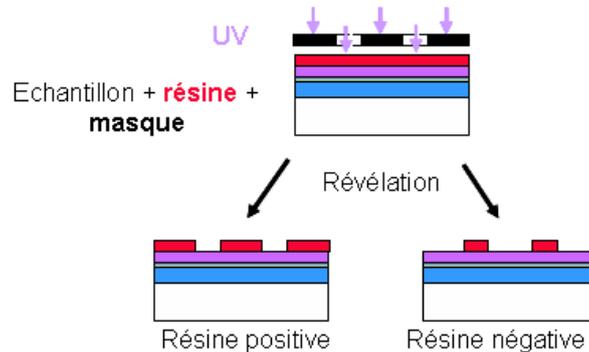


Figure 10 : les étapes de processus de la photolithographie²⁶.

II. 2.3. Lithographie par faisceau d'électrons :

La lithographie électronique utilise un faisceau d'électrons focalisé et accéléré qui présentera une longueur d'onde beaucoup plus faible que la lumière même ultraviolette²⁷. L'avantage de la lithographie par faisceau d'électrons par rapport à la photolithographie est sa haute résolution: des motifs ayant des caractéristiques aussi petites que 50 nm peuvent être générés de manière routinière. Cependant, lorsqu'on utilise des particules ayant une masse supérieure à celle des électrons, cet effet est largement réduit. La lithographie par faisceau ionique focalisé fonctionne sur le même principe de la lithographie par faisceau d'électrons. Les deux techniques offrent une résolution bien supérieure à celle de la photolithographie mais partagent un inconvénient majeur: sont des techniques en série, très lentes en cours de fabrication, leur utilisation est donc limitée à la réalisation de photo-masques en lithographie optique.

²⁶ technologie semi-conducteur CrheaTecCréée en 1998, CRHEATEC est un service au sein du Centre de Recherche sur l'Hétéro Epitaxie et ses applications (CNRS-CRHEA).

²⁷ Fabrication de réseaux de Bragg particuliers par lithographie électronique : application à la réalisation de dispositifs photoniques et optoélectroniques sur matériaux de la filière InP par Sophie Garidel, Thèse de doctorat en Micro-ondes et microtechnologies ,2004 à Lille 1 .

II. 2.4. Lithographie douce :

La lithographie douce est le nom d'un certain nombre de techniques qui fabriquent et utilisent un moule souple préparé en coulant un précurseur de polymère liquide contre une matrice rigide. Ces méthodes ont été développées pour réaliser des micro et nanostructures à grande échelle avec des équipements plus faciles à utiliser que ceux utilisés en lithographie «conventionnelle», moins chers et également disponibles dans les laboratoires de biologie.

II. 2.5. Lithographie colloïdale, Lithographie de nano sphère :

La lithographie par nano sphère (NSL) est un outil de fabrication peu coûteux et prometteur pour la production de réseaux réguliers et homogènes de nanoparticules de différentes tailles. Cette méthode combine les avantages des approches descendantes et ascendantes²⁸. La lithographie colloïdale partage le même principe de la lithographie nano sphérique en utilisant un colloïde comme masque pour la fabrication de nanostructures sur des surfaces (Figure 11).

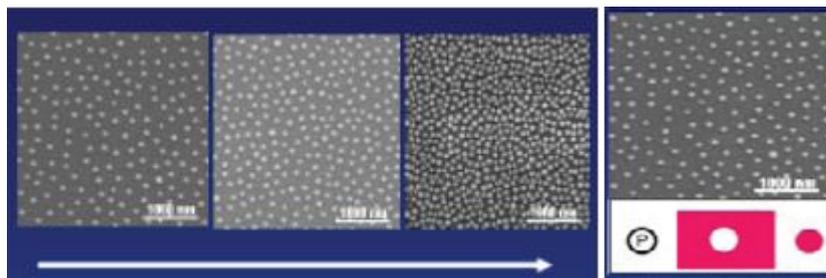


Figure 11: (à gauche) effet de l'augmentation de la concentration de l'électrolyte²⁹.

dans la formation du tableau ordonné; (à droite) principe général de la lithographie colloïdale.

Dans ce procédé, des forces électrostatiques sont utilisées pour obtenir des réseaux ordonnés à courte distance de nano sphères sur la surface. Se sont les différents types de nanostructures qui peuvent être formées: trous, cônes, bagues, faits de matériaux différents, etc. (Figure12). Ces matériaux sont donc à l'étude pour diverses applications de détection (par exemple pour des dispositifs médicaux).



Figure 12 : Résumé des différentes nanostructures qui peuvent être formées sous la forme de réseaux réguliers sur des surfaces³⁰

²⁸ Article de révision Nanosphere Lithography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials , Pierre Colson ,Catherine Henrist and Rudi Cloots , université de Leij departement de chemie , Belgique, 10 July 2013 .

²⁹ Image 12 :D. Sutherland, iNANO, Aarhus University.

³⁰ Image 13 :le même reference 29.

Partie II : La synthèse des nanoparticules de cuivre (Résultats et discussion) :

Introduction :

Les nanoparticules métalliques ont suscité un grand intérêt en particulier en raison de la dépendance de la taille des propriétés physiques et chimiques, des avancées pionnières se réfèrent à l'or et l'argent, on s'intéresse de plus en plus aux nanoparticules de cuivre, principalement en raison de leur coût relativement faible. Nous avons réalisés des nanoparticules de cuivre Cu avec le procédé Sol-Gel, en vérifiant des paramètres et des conditions initiales. Nous avons obtenus des résultats après avoir caractérisées par le MEB, DRX et la spectrophotométrie.

I. La synthèse :

I. 1. Historique des procédés de synthèse des nanoparticules de cuivre :

L'une des premières utilisations des nanoparticules de cuivre a été de colorer le verre et la céramique au neuvième siècle en Mésopotamie. Cela a été fait en créant une glaçure avec des sels de cuivre et d'argent et en l'appliquant à la poterie d'argile. Lorsque la poterie a été cuite à haute température dans des conditions réductrices, les ions métalliques ont migré vers la partie extérieure de la glaçure et ont été réduits en métaux. Le résultat final était une double couche de nanoparticules métalliques avec une petite quantité de glaçure entre eux³¹. Lorsque la poterie finie était exposée à la lumière, la lumière pénétrait et se reflétait sur la première couche. La lumière pénétrant dans la première couche se refléterait sur la deuxième couche de nanoparticules et provoquerait des effets d'interférence avec la réflexion de la lumière sur la première couche, créant un effet de lustre résultant à la fois d'une interférence constructive et destructive.

I. 2. Application des nanoparticules de cuivres dans le domaine des énergies renouvelables :

Les domaines d'application du cuivre couvrent une grande variété de disciplines différentes : Des nanoparticules de cuivre avec de grandes activités catalytiques peuvent être appliquées aux biocapteurs et aux capteurs électrochimiques. Les réactions d'oxydoréduction utilisées dans ces capteurs sont généralement irréversibles et nécessitent également des surtensions élevées (plus d'énergie) pour fonctionner. En effet, les nanoparticules ont la capacité de rendre

³¹ Surface characteristics, copper Release, and toxicity of copper (II), par : Klara Midander, Pontus Croholm, 2009.

réversibles les réactions d'oxydoréduction et d'abaisser les sur-potentiels lorsqu'elles sont appliquées aux capteurs³².

Un des exemples est un capteur de glucose. Avec l'utilisation de nanoparticules de cuivre, le capteur ne nécessite aucune enzyme et n'a donc pas besoin de traiter la dégradation et la dénaturation des enzymes. Comme décrit dans la figure 3, en fonction du niveau de glucose, les nanoparticules dans le capteur diffractent la lumière incidente sous un angle différent. Par conséquent, la lumière diffractée qui en résulte donne une couleur différente en fonction du niveau de glucose. En effet, les nanoparticules permettent au capteur d'être plus stable à haute température et à pH variable, et plus résistant aux produits chimiques toxiques. De plus, en utilisant des nanoparticules, des acides aminés natifs peuvent être détectés. Une électrode de carbone sérigraphiée plaquée de nanoparticules de cuivre fonctionne comme un système de détection stable et efficace pour la détection de 20 acides aminés³³.

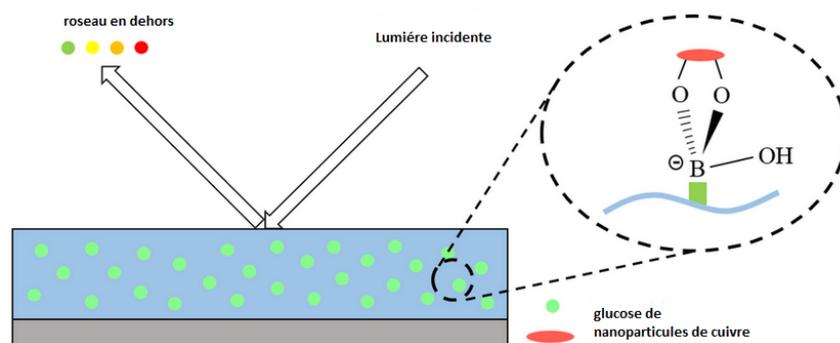


Figure 13 : Un hydrogel de polyacrylamide avec des nanoparticules de cuivre à l'intérieur est capable de déterminer les niveaux de glucose dans un échantillon ajouté au gel³⁴.

L'impression par jet d'encre d'une électrode utilisant des applications de nanoparticules de cuivre est présentée. L'électrode a été imprimée sur un substrat composite époxy en verre flexible en utilisant un distributeur piézoélectrique à la demande et a été frittée à 200 ° C à basse température dans des conditions de gaz N₂. Les électrodes imprimées ont été réalisées avec différentes largeurs et épaisseurs. La technologie électronique imprimée a attiré beaucoup d'attention dans ses applications telles que les étiquettes flexibles d'identification

³² Luo, X. ; Morrin, A. ; Killard, A.J. ; Smyth, M. R. (2006). "Application de nanoparticules dans des capteurs électrochimiques et des biocapteurs". *Electroanalyse*. 18: 319-326.

³³ Zen, J.-M. ; Hsu, C.-T. ; Kumar, A. S. ; Lyuu, H.-J. ; Lin, K.-Y. (2004). "Analyse d'acides aminés utilisant des électrodes plaquées de nanoparticules de cuivre jetables". *Analyste*. 129: 841.

³⁴ Yetisen, A. K. ; Montelongo, Y. ; Vasconcellos, F. D. C. ; Martinez-Hurtado, J. ; Neupane, S. ; Butt, H. ; Qasim, M. M. ; Blyth, J. ; Burling, K. ; Carmody, J. B. ; Evans, M. ; Wilkinson, T. D. ; Kubota, L.T. ; Monteiro, M. J. ; Lowe, C. R. (2014). "Nanocapteur Photonique Laser Réutilisable, Robuste et Précis". *Nano Letters*. 14: 3587-3593.

par radiofréquence (RFID), l'électronique portable, les diodes électroluminescentes organiques et les cellules solaires organiques. Conventionnellement, une méthode de photolithographie à base de masque a été utilisée pour réaliser un motif conducteur souhaité. fabriquer une encre conductrice en utilisant la nanoparticule de cuivre Des applications ont été développées telles que la décomposition thermique, les microémulsions non ioniques, l'irradiation aux ultraviolets et la réduction des sels de cuivre.

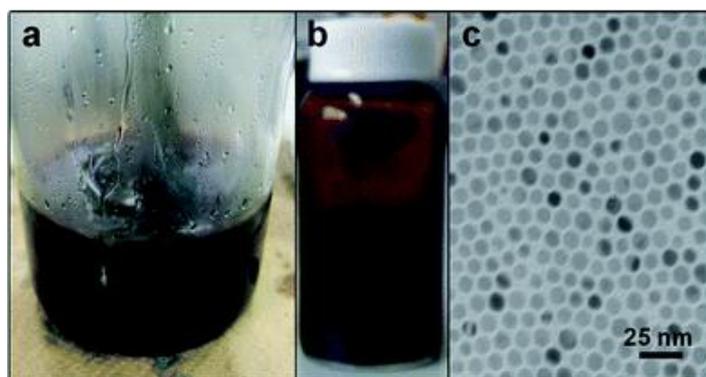


Figure 14 : Encre par des nanoparticules de cuivre³⁵.

Les applications des nanoparticules de cuivre et l'effet des épaisseurs des électrodes imprimées sur la qualité et la fiabilité des motifs conducteurs imprimés sur un stratifié fibre de verre / époxy. Les encres à jet d'encre à base de nanoparticules de cuivre ont fait l'objet d'une analyse comparative en ce qui concerne leur potentiel à former des structures conductrices imprimées pour des applications futures dans des dispositifs électroniques organiques.

Les micros batteries au Lithium sont destinées à une utilisation pour des applications très diverses telles que l'alimentation de capteurs ou d'étiquettes intelligentes, la sécurisation de cartes à puce. Une nouvelle classe de matériaux d'électrode pour micro batterie au Lithium (Li- ion) regroupée sous nom de "matériaux de conversion" qui sont utilisés pour atteindre des capacités volumiques plus importantes. Parmi ces matériaux de conversion on trouve l'oxyde de cuivre le CuO, ce dernier possédant une capacité volumique supérieure à $(100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1})$, qui est à égale $(Q_v \text{ theo (CuO)} = 426 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1})$ est un potentiel de réduction voisin de $1,4\text{V vs Li}^+ / \text{Li}$ ³⁶.

³⁵ Nanoshel Creating miracles in Black, Copper Nanoparticle Applications For Ink.

³⁶ Issue and challenges facing rechargeable lithium batteries J-M Tarascon, Michel Armand, Article from Nature Publishing Group, 171-179, 2011.

Autre applications :

- Dissipateurs thermiques et matériaux fortement thermo-conducteurs.
- Catalyseur efficace pour les réactions chimiques et pour la synthèse du méthanol et du glycol
- Comme additifs de frittage et matériaux de condensateur.
- Les encres conductrices et les pâtes contenant des nanoparticules de Cu peuvent être utilisées comme substitut aux métaux nobles très coûteux utilisés dans l'électronique imprimée, les affichages et les applications de couches minces conductrices transmissives³⁷.
- Traitement de revêtement conducteur superficiel de métal et de métal non ferreux
- Production d'électrode interne MLCC et d'autres composants électroniques en suspension électronique pour la miniaturisation de dispositifs microélectroniques;

La recherche sur les nanoparticules de cuivre est en cours pour découvrir leurs propriétés potentielles diélectriques, magnétiques, électriques, optiques, d'imagerie, catalytiques, biomédicales et de biosciences.

I. 3. Produits chimiques et matériels utilisés :

- Les matériels utilisés dans ce travail sont :
 - balance électronique de précision, étuve, Centrifugeuse, Agitateur magnétique, béchers, les fioles jaugées, micropipette, spatules, les seringues et pipette, masques et gants.
- Les produits chimiques utilisés Lors de la synthèse des nanoparticules de Cu sont :
 - Le sulfate de cuivre (CuSO_4), est un composé chimique ionique. Souvent commercialisé sous forme anhydre, on le trouve également sous certaines formes hydratées. Il tient son nom des ions qui le composent : l'ion sulfate et l'ion cuivre .Ces deux ions sont présents en proportions identiques³⁸.
 - L'acide ascorbique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$) existe sous 4 formes (énantiomères) dont une seule est la vitamine C³⁹
 - l'eau (H_2O) est utilisée comme solvant.

³⁷ Large scale production of carbon coated copper nanoparticles for sensor applications, Evagelos K Athanassiou, Robert N Grass, Wendelin J Stark, Nanotechnology ,2006.

³⁸ <https://www.superprof.fr/ressources/physique-chimie/tout-niveau/dictionnaire/couperose-bleue.html>

³⁹ <http://www.additifs-alimentaires.net/E300.php>



CuSO_4

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6$

H_2O

I. 4 .Le protocole expérimental :

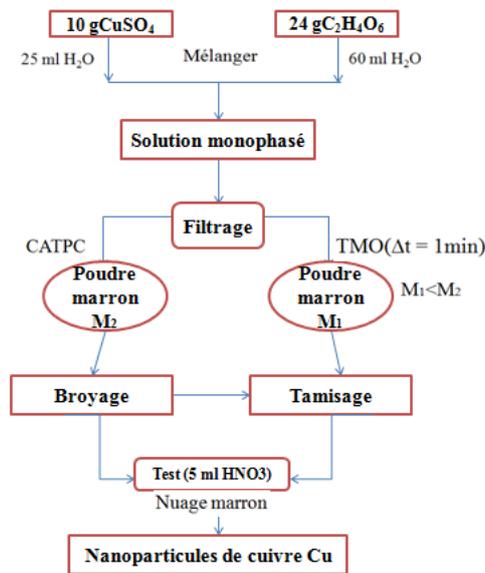


Figure 15 : L'organigramme du protocole expérimental.

Avant de commencer la synthèse de Cu, Premièrement nous avons préparé la verrerie qu'on a besoin, on la bien nettoyé avec un détergent et l'eau par la suite afin d'éviter toute contamination et présence impureté, nous l'avons nettoyé avec de l'eau distillée ensuite avec de l'éthanol puis une deuxième fois rincée avec de l'eau distillée.

Dans cette expérience, nous allons préparer une poudre de nanoparticules de cuivre ayant une taille de 40-100 nm, nous commençons par le sulfate de cuivre anhydre $M_c=10 \text{ g}$ $62,7 \text{ mol}$, maintenant nous avons besoin de $V_1=25 \text{ ml}$ pour obtenir une solution de saturation après avoir mesuré $M_a=24 \text{ g}$ d'acide ascorbique (vitamine C) 136 mol encore nous avons besoin de $V_2=60 \text{ ml}$ d'eau pour la deuxième solution de saturation(1), nous ajoutons une solution de sulfate de cuivre à l'acide(2), nous laissons la solution pendant quelques jours(3), après, nous faisons 4-5 cycles dans le micro onde ($\Delta t = 1 \text{ min}$) se traduira par un dépôt de cuivre raisonnable(4), la concentration de la solution est suffisamment réduite pour que la réaction ultérieure ne soit que très lente(5). Ensuite, nous utilisons du papier filtre, pour filtrer la solution finale(6), donc

nous avons obtenus une poudre marron (7) indique la présence de nanoparticules de cuivre Cu(8).

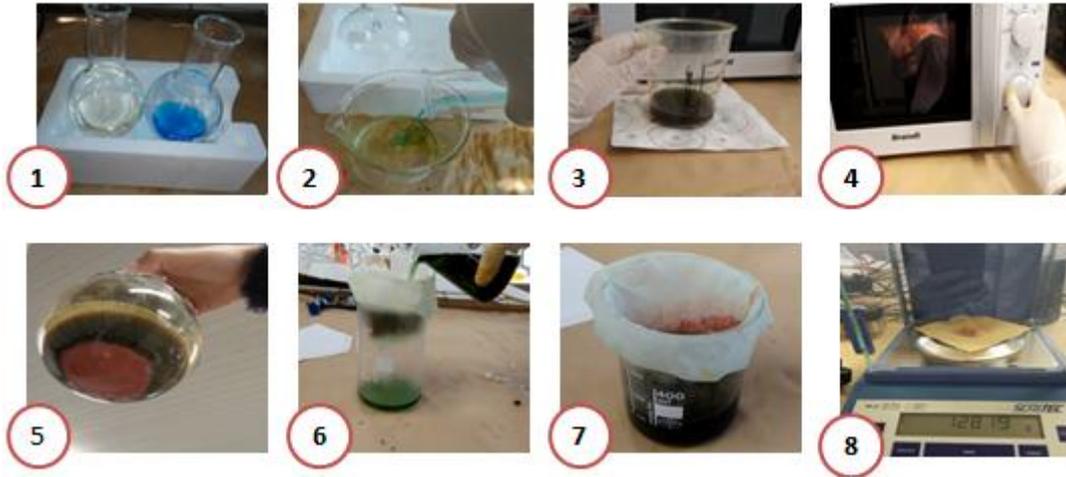


Figure 16 : les différentes étapes de la synthèse des nanoparticules de cuivre.

II. La caractérisation (Résultats et discussions) :

A l'échelle nanométrique, un matériau possède des propriétés physiques, chimiques et biologiques spécifiques⁴⁰, pour cela il existe plusieurs méthodes de caractérisations telles que la spectrophotométrie UV, la MEB, la DRX.

II-1 Caractérisation par MEB :

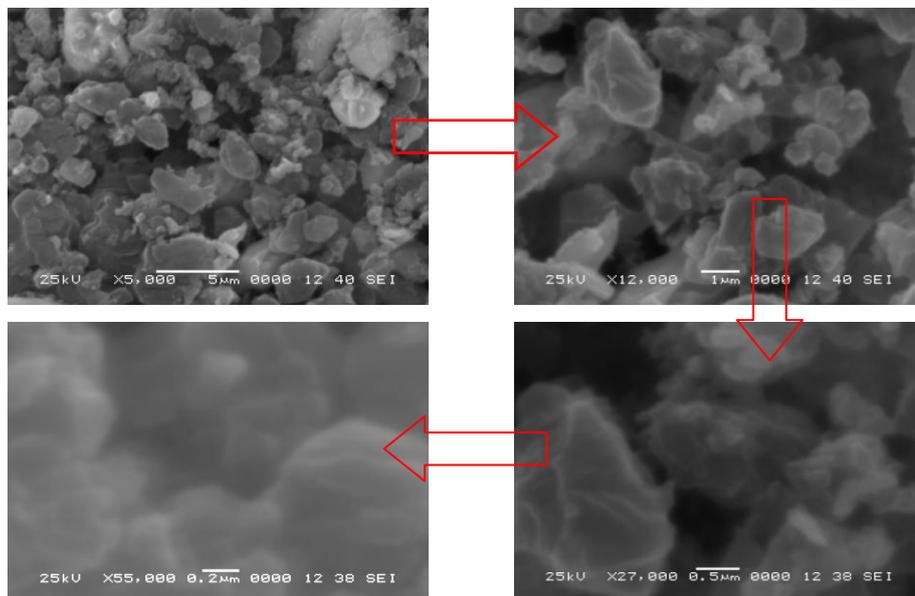


Figure 17 : Image MEB de nanoparticules de cuivre a différentes résolution.

⁴⁰ Synthèse et caractérisation de supports de catalyseurs nano-macro à base de carbone et carbure de silicium : application à l'oxydation catalytique du sulfure d'hydrogène, 2010.

Interprétation :

Les résultats des études morphologiques et nanostructurales MEB sont présentés sur la figure 17. Elles montrent que des nanoparticules de cuivre sont de natures mono dispersives et hautement cristallines. L'apparence est de forme octaédrique. On constate des structures de type agglomérées, ceci est essentiellement dû à la technique utilisée pour l'obtention de poudre de taille nanométrique (Broyage manuel). D'après la géométrie, il est clair que les tailles des petites particules individuelles sont inférieures à 400 nm de diamètre, tandis que les particules composites de plus basse résolution sembleraient avoir une taille de particule plus élevée. Généralement, à l'échelle nanométrique, les métaux (dont la plupart sont des CFC) ont tendance à nucléé et à se développer en particules jumelées et multipliées (MTP) avec leurs surfaces délimitées par les facettes (111) les plus pauvres en énergie. En outre, ils peuvent être attribués au fait que les nanoparticules de Cu ont tendance à s'agglomérer en raison de leur énergie de surface élevée et de leur tension de surface élevée autant que nanoparticules ultrafines. La taille fine des particules se traduira par une grande surface qui, à son tour, augmentera l'activité catalytique des nanoparticules.

II-2 – Caractérisation des échantillons par DRX :

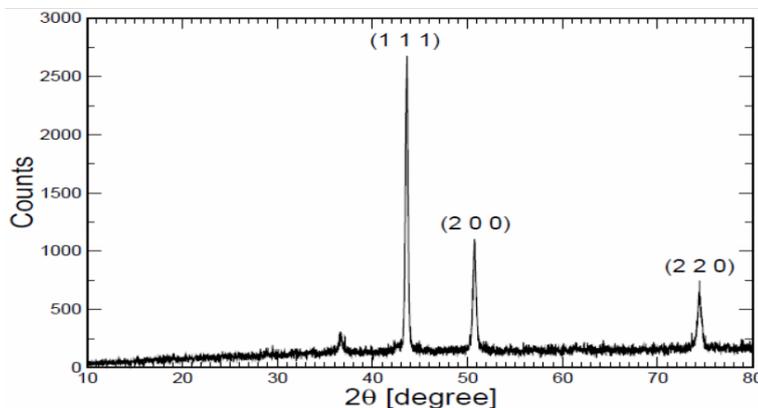


Figure 18: Analyse DRX de nanopoudre de cuivre.

L'indexation est le processus de détermination des dimensions des cellules unitaires à partir des positions de pic. C'est la première étape de l'analyse des modèles de diffraction. Pour indexer un diagramme de diffraction de poudre, il est nécessaire d'affecter des indices de Miller (h k l) à chaque pic. Malheureusement, il ne s'agit pas simplement de l'inverse du calcul des positions de pic à partir des dimensions de la cellule unitaire et de la longueur d'onde .

L'analyse DRX de l'échantillon préparé de nanopoudre de cuivre a été faite par (le D8 Advance de Brucker). Les données ont été prises pour la gamme 2θ de 10 à 80 degrés avec un pas de 0,02 degré. Les données pour une certaine plage de 2θ ont été données dans le Tableau.1. Le processus d'indexation du diagramme de diffraction des poudres a été effectué et les indices de Miller (h k l) pour chaque pic.L'indexation a été faite dans deux méthodes différentes et les données sont dans le Tableau 1 et le Tableau 2.

Position du Pic (2θ)	$1000x \sin^2(\theta)$	$1000x \sin^2(\theta)/46$	Reflection	Observations
43.6	138	3	(1 1 1)	$1^2+1^2+1^2 = 3$
50.8	184	4	(2 0 0)	$2^2+0^2+0^2 = 4$
74.4	366	8	(2 2 0)	$2^2+2^2+0^2 = 8$

Tableau 1: Indexation des pics de l'échantillon de nanoparticules de Cuivre

Dans le tableau 1, il est nécessaire de trouver une constante de division et les valeurs dans la 3^{ème} colonne deviennent des entiers (approximativement). Ici, la constante est 46 (= 184-138). De plus, le pic intense pour les matériaux de structure cristalline CFC est généralement (1 1 1), ce qui est observé dans l'échantillon.

2θ	D	1000/2d	(1000/2d) / 747.32	h k l
43.64	2.073	232.07	3.01	(1 1 1)
50.80	1.796	310.02	4.01	(2 0 0)
74.42	1.274	616.11	8.00	(2 2 0)

Tableau 2: Indexation des pics par la méthode de l'espacement d (distance entre deux atomes).

(2θ) des pics intenses (deg)	h k l	(θ) des pics intenses (deg)	FWHM (full width at half maximum) Intense peak (β) radians	Taille des nanoparticules	Paramètre "d"
43.64	(1 1 1)	21.82	0.0059	250.32	0.2073
50.80	(2 0 0)	25.40	0.0066	230.26	0.1796
74.42	(2 2 0)	37.21	0.0070	240.88	0.1274

Tableau 3: Taille des nanoparticules de cuivres.

La diffraction des rayons X est un outil de caractérisation moderne et l'un des plus importants utilisés dans le domaine de la recherche sur les nanomatériaux. Ici, les résultats confirment la nanopoudre, taille uniforme entre 230 et 450 nm. Trois pics à 2.

Des valeurs de θ de 43,64, 50,80 et 74,42 degrés correspondant aux plans (111), (200) et (220) du cuivre ont été observées et comparées aux JCPDS, numéro de cuivre 04-0836 et

ASTM 03-1005- Structure cristalline de type « Cubique à face centrées » - carte de diffraction de poudre standard.

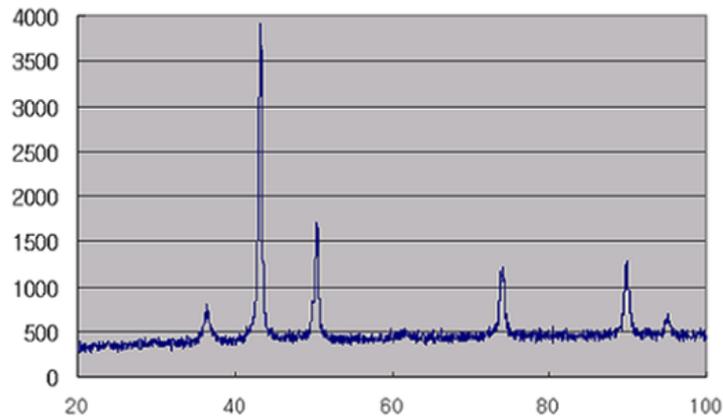


Figure 19: Base de données / image de NT Base Co., Ltd

En plus de cela, le diagramme de diffraction de poudre expérimental présenté sur la figure 19 a été comparé à celui de la figure 18 comme une vérification des empreintes DRX. Le diagramme de diffraction de la figure 19 est une base de données / image de NT Base Co., Ltd. (Séoul, 449-934, Corée). Les deux diagrammes de diffraction de la poudre sont en état d'adaptation.

II. .3Analyse UV-VIS :

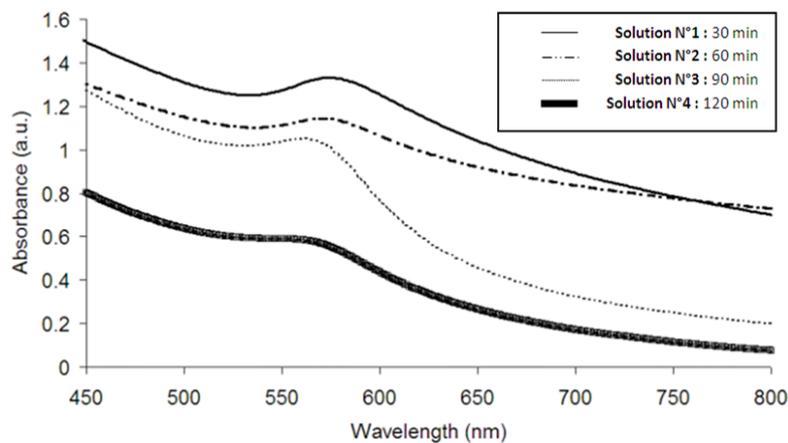


Figure 20 : Analyse UV-VIS de différentes préparations de nanoparticules de cuivres (Temps de réaction, Température, Broyage).



Figure 21: Solution de Cu fraîchement (Différents temps de réaction) :

Solution N°1 : 30 min ; *Solution N°2* : 60 min ; *Solution N°3* : 90 min ; *Solution N°4* : 120 min ;

Le temps est un paramètre très important dans la synthèse des nanoparticules. En règle empirique, la disponibilité d'un plus grand nombre de noyaux à un moment donné induit une diminution de la taille des nanoparticules, parce que les plus petits noyaux de métal se développent et consomment les ions de cuivre en même temps.

Pour étudier l'effet du temps de réaction pendant la synthèse sur la formation du produit et la stabilité des nanoparticules de cuivre, tous les échantillons ont été préparés selon la procédure décrite, avec la seule variable étant la durée de la réaction chimique avec l'acide ascorbique.

Ceci suggère un mécanisme d'homogénéisation, qui fournit un plus grand nombre de noyaux avec le temps. Pour 90 minutes, une absorption nette plage inférieure de longueur d'onde. Cela pourrait indiquer une plus petite taille de particule.

À l'heure actuelle, le mécanisme associé à ce phénomène n'est pas bien compris. L'acide ascorbique est bien connu pour piéger les radicaux libres et ainsi fournir une action antioxydante lors de la formation des noyaux de cuivre. Ceci fournit les bonnes conditions pour une réduction rapide ultérieure par $C_2H_4O_6$ et l'achèvement des nanoparticules de cuivre. La couleur rouge caractéristique des nanoparticules de cuivre bien définies est essentiellement obtenue à 60 min et s'assombrie avec le temps. Il apparaît également que ces particules présentent le plus long temps pour la stabilité sous atmosphère ambiante. Le mécanisme responsable du changement de couleur reste peu clair: oxydation, une nouvelle dissolution des particules, ou les deux en même temps.

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons étudiés les différents méthodes de la caractérisation des nanomatériaux ; la microscopie, la spectroscopie et les méthodes non-radiatives et non-électroniques. Nous avons traités les différents méthodes de la synthèse de nanomatériaux ; des méthodes ascendantes et des méthodes descendantes.

En conclusion, un itinéraire réussi et pratique a été adopté pour la synthèse de nanoparticules de cuivre Cu utilisant l'acide ascorbique et le sulfate de cuivre via une méthode de décomposition thermique, cette méthode est simple, peu onéreuse et généralement transposable aux dépôts de couches minces de plus grandes dimensions pour permettre une utilisation industrielle. Cette méthode tire avantage des autres méthodes de synthèse de nanoparticules de Cu mono dispersées forme et taille finies. De l'analyse DRX, il confirme la formation de nanoparticules de Cu de pureté avec cristallin monophasé, et de la caractérisation MEB, nous avons obtenus des images à l'échelle atomique de surfaces métalliques et semi-conductrices, la taille des nanoparticules compris entre 40-100 nm.

Les résultats de la caractérisation des nanoparticules de cuivre montrent que ces dernières ne sont pas pures et qu'une couche d'oxyde se forme à leur surface, Ces travaux ont permis de montrer que les nanoparticules de cuivre et un antibactérien très important, mais les doses utilisées pourraient être trop toxiques pour des applications biomédicales.

Les références bibliographiques :

- 1-Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against staphylococcus aureus and Eschherichia coli,Ahmed R Shahverdi,Ali Fakhimi,Hamid R Shahverdi,Sara Miniam-Nanomedecine : Nanotechnology,biology and medecine 3(2),168-171,2007 .
- 2-Characterisation micromécanique de matériaux en couche mince destinés aux micro et nano technologies,Cédric Segueineau,Institut polytechnique de Grenoble-INPG,2009.
- 3-Rotating neutron stars as the origin of pulsating radio sources,Thomas gold , Nature 218 (5143) ,731,1968.
- 4-Core chemistry influences the toxicity of multicomponent metal oxide nanomaterials,lithium nickel manganese cobalt oxide , and lithium oxide , Jared Bozich , Mimi Hang,Robert Hamers , Rebecca Klaper , Environmental toxicology and chemistry 36 (9) 2493-2502, 2017.
- 5-Image 1 : Emission de lumière sous la pointe d'un microscope à effet tunnel.
- 6-Characterisation mécanique de la paroi cellulaire des fibres végétales par microscopie à Force Atomique .Christelle Lopez,Oumaima et Thakafy,Venkata Ramana Murthy Appala,GEM XIX Congrès international du groupe d'Etude des membranes,np,2017.
- 7-Image 2 :Mesure des forces intercrystallins à l'origine de la prise du plâtre par microscopie à force atomique,Eric FINOT.
- 8-Utilisation de la microscopie à force atomique pour l'étude de la biomécanique des parois secondaires , Olivier Arnould , Marie Capron , Michel Ramonda, Françoise Laurans , Réunion de lancement du GDR PHYP , 2017
- 9-Image 3 : JPK Instruments AG.
- 10-Image 4: L. Filippini, PhD thesis, 'New micropatterning techniques for the spatial immobilisation of proteins', L. Filippini, 2006 Creative Commons Attribution ShareAlike 3.
- 11-La spectroscopie, Gillet Steve, D.Sc,page 64.
- 12-Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres par : Pierre Gravereau, Université de Bordeaux , 7 Feb 2012,page 96.
- 13-Comprendre la diffusion Raman exaltée de surface , Leila Boubekeur-Lecaque , Nordin Felidj,Marc Lamy de la Chapelle,Photoniques,41-44,2018 .
- 14-Principles, Applications,Implications and Hands-on Activities, EUROPEAN COMMISSION Directorate-General for Research and Innovation Industrial technologies par : Matteo Bonazzi ,2013,page 134 .
- 15-Fabrication of nanoparticles and nanostructures using ultrafast laser ablation of silver with Bessel beams,G Krishna Podagatlapalli,Sayed Hamad,Md Ahmed Mohiddon,S Venugopal,Laser physics Letters 12 (3) , 2015.
- 16-Image 5 :Optimisation of process parameters in Plasma arc cutting .
- 17-Sngle-step synthesis of carbon encapsulated magnetic nanoparticles in arc plasma and potential biomedical applications Xuiqi Fabg,Xiaoqian cheng , Yuerou Zhang , Lijie Grace Zhang , Michael Keidar , Journal of colloid and interface science 509, 414-421 ,2018.
- 18-DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR D'Al, Cu ET Fe EN VUE D'ELABORATION DE FILMS COMPOSES DE PHASES INTERMETALLIQUES,par : Lyacine ALOUI, octobre 2012, Ecole doctorale, Toulouse.Page 21
- 19-l'hétéro-épitaxie SCHIESTEL Kévin / PESCE Flavien / CLASEN Yann Etudiants à l'Université de Nice.
- 20-Elaboration et caractérisation des films Minces de Sb-SnO₂ par voie Sol-Gel,D Lakhdar,M Hemissi,O Belgherbi,L Lamiri Première Conférence National sur la chimie et des applications (CNCA1),2016.
- 21-Image 7 : Département de Métallurgie Matériaux inorganiques ,Groupe électrochimie et spectroscopie synthèse sol-gel.
- 22-Image 8 :Danish National Research Foundation, Centre for DNA Nanotechnology (cDNA), and the Interdisciplinary Nanoscience Centre (iNANO) at Aarhus University, © 2009.
- 23-A Top-Down Synthesis Route to Ultrasmall Multifunctional Gd-Based Silica Nanoparticles for Theranostic Applications, Dr. Anna Mignot ,Charles Truillet ,Dr. François Lux ,Dr. Lucie Sancey ,Dr. Cédric Louis, 13 Mars 2013.

24-Développement de procédés de gravure plasma innovants pour les technologies sub-14 nm par couplage de la lithographie conventionnelle avec l'approche auto-alignée par copolymère à blocs par Philippe Bézard, Ecole doctorale électronique (Grenoble), 29-01-2016,

25-Modelage chimique et techniques lithographiques, Jean-François Morin, page 8.

26-technologie semi-conducteur CrheaTec Créée en 1998, CRHEATEC est un service au sein du Centre de Recherche sur l'Hétéro Epitaxie et ses applications (CNRS-CRHEA).

27-Fabrication de réseaux de Bragg particuliers par lithographie électronique : application à la réalisation de dispositifs photoniques et optoélectroniques sur matériaux de la filière InP par Sophie Garidel, Thèse de doctorat en Micro-ondes et microtechnologies, 2004 à Lille 1

28-Article de révision Nanosphere Lithography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials, Pierre Colson, Catherine Henrist and Rudi Cloots, université de Leij departement de chemie, Belgique, 10 July 2013.

29-Image 12 :D. Sutherland, iNANO, Aarhus University.

30-Image 13 :le même référence 29.

Conclusion générale :

Au cours des dernières décennies, les nanomatériaux de cuivre ont fait l'objet d'études intensives pour leur application à la conversion de l'énergie solaire en électricité en raison de leur compatibilité avec les technologies modernes. Les percées continues dans la synthèse et les modifications des nanomatériaux de cuivre ont apporté de nouvelles propriétés et applications dans le photovoltaïque avec des performances améliorées. En outre, de nouveaux dispositifs basés sur un nouveau concept ont largement étendu la gamme d'application de cuivre et ont également augmenté les nouvelles exigences pour les propriétés de cuivre. L'importance des nanoparticules de cuivre par rapport aux autres nanoparticules de métal est due à une conductivité élevée.

Différentes méthodes de synthèse de nanoparticules de cuivre ont été décrites, notamment des méthodes chimiques et des méthodes physiques. Les nanoparticules de cuivre (np-Cu) jouent un rôle important dans l'optique, l'électronique et les champs antimicrobiens pour les applications photovoltaïques. Le développement de méthodes améliorées pour la synthèse de nanoparticules de cuivre est hautement prioritaire pour l'avancement de la science et de la technologie des matériaux. Nous avons présenté des méthodes de synthèse pour produire des nanoparticules de cuivre avec différentes tailles et morphologies. La méthode de synthèse utilisée dans ce travail est la synthèse chimique. Les autres méthodes utilisent des produits chimiques moins agressifs et permettent de modifier la morphologie des particules obtenues.

Les résultats des études morphologiques et nanostructurales MEB sont présentés sur la figure 17. Elles montrent que des nanoparticules de cuivre sont de natures mono dispersives et hautement cristallines. L'apparence est de forme octaédrique. On constate des structures de type agglomérées, ceci est essentiellement dû à la technique utilisée pour l'obtention de poudre de taille nanométrique (Broyage manuel). D'après la géométrie, il est clair que les tailles des petites particules individuelles sont inférieures à 400 nm de diamètre, tandis que les particules composites de plus basse résolution sembleraient avoir une taille de particule plus élevée. Généralement, à l'échelle nanométrique, les métaux (dont la plupart sont des CFC) ont tendance à nucléé et à se développer en particules jumelées et multipliées (MTP) avec leurs surfaces délimitées par les facettes (111) les plus pauvres en énergie. En outre, ils peuvent être attribués au fait que les nanoparticules de Cu ont tendance à s'agglomérer en raison de leur énergie de surface élevée et de leur tension de surface élevée autant que nanoparticules

ultrafines. La taille fine des particules se traduira par une grande surface qui, à son tour, augmentera l'activité catalytique des nanoparticules.

L'indexation est le processus de détermination des dimensions des cellules unitaires à partir des positions de pic. C'est la première étape de l'analyse des modèles de diffraction. Pour indexer un diagramme de diffraction de poudre, il est nécessaire d'affecter des indices de Miller (h k l) à chaque pic. Malheureusement, il ne s'agit pas simplement de l'inverse du calcul des positions de pic à partir des dimensions de la cellule unitaire et de la longueur d'onde.

L'analyse DRX de l'échantillon préparé de nanopoudre de cuivre a été faite par (le D8 Advance de Brucker). Les données ont été prises pour la gamme 2θ de 10 à 80 degrés avec un pas de 0,02 degré ; pour une certaine plage de 2θ ont été données dans le Tableau.1. Le processus d'indexation du diagramme de diffraction des poudres a été effectué et les indices de Miller (h k l) pour chaque pic. Dans le tableau 19, il est nécessaire de trouver une constante de division et les valeurs dans la 3^{ème} colonne deviennent des entiers (approximativement). Ici, la constante est $46 = (184 - 138) (1\ 1\ 1)$, ce qui est observé dans l'échantillon. La DRX est un outil de caractérisation moderne et l'un des plus importants utilisés dans le domaine de la recherche sur les nanomatériaux. Ici, les résultats confirment la nanopoudre, taille uniforme entre 230 et 450 nm. Trois pics à 2. Des valeurs de θ de 43,64, 50,80 et 74,42 degrés correspondant aux plans (111), (200) et (220) du cuivre ont été observées et comparées aux JCPDS, numéro de cuivre 04-0836 et ASTM 03-1005- Structure cristalline de type « Cubique à face centrées » - carte de diffraction de poudre standard. En plus de cela, le diagramme de diffraction de poudre expérimental présenté sur la figure 19 a été comparé à celui de la figure 18 comme une vérification des empreintes DRX. Le diagramme de diffraction de la figure 19 est une base de données / image de NT Base Co., Ltd. (Séoul, 449-934, Corée). Les deux diagrammes de diffraction de la poudre sont en état d'adaptation.

Le temps est un paramètre très important dans la synthèse des nanoparticules. En règle empirique, la disponibilité d'un plus grand nombre de noyaux à un moment donné induit une diminution de la taille des nanoparticules, parce que les plus petits noyaux de métal se développent et consomment les ions de cuivre en même temps. Pour étudier l'effet du temps de réaction pendant la synthèse sur la formation du produit et la stabilité des nanoparticules de cuivre, tous les échantillons ont été préparés selon la procédure décrite, avec la seule variable étant la durée de la réaction chimique avec l'acide ascorbique. Ceci suggère un mécanisme d'homogénéisation, qui fournit un plus grand nombre de noyaux avec le temps. Pour 90

minutes, une absorption nette plage inférieure de longueur d'onde. Cela pourrait indiquer une plus petite taille de particule.

À l'heure actuelle, le mécanisme associé à ce phénomène n'est pas bien compris. L'acide ascorbique est bien connu pour piéger les radicaux libres et ainsi fournir une action antioxydante lors de la formation des noyaux de cuivre. Ceci fournit les bonnes conditions pour une réduction rapide ultérieure par $C_2H_6O_4$ et l'achèvement des nanoparticules de cuivre. La couleur rouge caractéristique des nanoparticules de cuivre bien définies est essentiellement obtenue à 60 min et s'assombrie avec le temps. Il apparaît également que ces particules présentent le plus long temps pour la stabilité sous atmosphère ambiante. Le mécanisme responsable du changement de couleur reste peu clair: oxydation, une nouvelle dissolution des particules, ou les deux en même temps.

Comme perspectives, nous souhaitons développer les applications des nanoparticules de cuivre dans le domaine du textile pour ses propriétés antifongiques, anti bactériennes et anti microbiennes. Aussi, L'utilisation des nanoparticules de cuivre en couches minces est un de recherche d'actualité et représente une solution intéressante pour optimiser le rendement des cellules solaires actuelles.

Résumé :

Le cuivre a depuis toujours fasciné les hommes par son aspect marron et brillant, sa rareté et sa maniabilité. L'histoire est marquée par sa présence de l'Antiquité jusqu'à nos jours. Cependant, les particules de cuivre à échelle nanométrique possèdent des propriétés étonnantes qui varient en fonction de la taille, la forme et l'environnement de ces nanoparticules. Les nanoparticules de cuivre occupent une place importante dans divers domaines de sciences et de technologies en raison de leurs propriétés spécifiques de leur large champ d'application (biologie, médecine, électronique ...etc.). Le cuivre est largement utilisé pour son activité antibactérienne dans les produits médicaux et de consommation en raison de son large éventail d'activités et de sa toxicité moindre par rapport à d'autres bactéricides. De plus en plus de produits utilisent le cuivre sous forme de nanoparticules pour son activité bactéricide plus efficace, qui permet de l'utiliser en plus petite quantité. Dans la première partie de ce manuscrit nous présentons une recherche bibliographique de préparation des nanoparticules de cuivre reportées dans la littérature tout en essayant de mettre en évidence les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles. Un rappel des principales techniques d'élaboration des nanoparticules. Dans la deuxième partie consacrée à la partie expérimentale, nous allons décrire la méthode opératoire de synthèse des nanoparticules de cuivre par voie chimique (réduction chimique) et leur caractérisation par la technique DRX , la spectroscopie UV-Visible, et les analyses MEB qui fera l'objet de notre travail.

Mots clés : Nanoparticule – Cuivre (Cu) – Synthèse chimique – Oxydo réduction – la technique DRX – Spectrophotométrie UV-VIS – les analyses MEB.

Abstract :

Copper has always fascinated us by its brown and glossy appearance, rarity and maneuverability. The history is marked by its presence from antiquity to the present. However, nanoscale of copper particles have surprising properties which vary depending on the size, form and the environment of these nanoparticles. Nanocopper prominently in various fields of science and technology for their specific properties to their wide scope (biology, medicine, electronics ... etc.). Copper is widely used for its antibacterial activity in medical and consumer products because of its wide range of activities and its reduced toxicity compared to other bactericides. More and more products use money as nanoparticles for its effective bactericidal activity, which allows use in smaller quantities. In the first part of this manuscript we present a literature preparation copper nanoparticles reported in the literature while trying to highlight the advantages and disadvantages of each. A reminder of the main techniques developed nanoparticles. In the second part devoted to the experimental section, we describe the operative method of synthesis of copper nanoparticles chemically (chemical reduction) and their characterization by DRX technique, UV-Visible spectroscopy and analyses MEB will be the subject of our work.

Keywords: Nanoparticle - Silver (Ag) - Chemical synthesis - Oxidation reduction - UV-VIS spectrophotometry.

خلاصة

لطالما سحر النحاس الرجال من خلال مظهره البني اللامع ، ندرته وقابليته للمناورة. التاريخ يتميز بحضوره من العصور القديمة وحتى يومنا هذا. ومع ذلك ، فإن جزيئات النحاس النانوية لها خصائص مذهلة تختلف من حيث الحجم والشكل والبيئة لهذه الجسيمات النانوية. تحتل الجسيمات النانوية النحاسية مكانة هامة في مختلف مجالات العلوم والتكنولوجيا بسبب خصائصها الخاصة في مجالها الواسع للتطبيق (علم الأحياء ، الطب ، الإلكترونيات ... الخ). يستخدم النحاس على نطاق واسع لنشاطه المضاد للبكتيريا في المنتجات الطبية والاستهلاكية بسبب نطاقه الواسع من الأنشطة وانخفاض سُميته مقارنة بالبكتيريا الأخرى. تستخدم المزيد والمزيد من المنتجات النحاس في شكل جسيمات نانوية لنشاطها الأكثر فعالية للجراثيم ، والذي يسمح باستخدامها بكميات أقل. في الجزء الأول من هذه المخطوطة نقدم بحثاً عن الأدب لإعداد الجسيمات النانوية النحاسية الواردة في الأدبيات بينما نحاول إبراز مزايا وعيوب كل منها. تذكر التقنيات الرئيسية لتطوير الجسيمات النانوية. في الجزء الثاني المكرس للجزء التجريبي ، سوف نصف طريقة التركيب ، التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية XRD الكيميائي للجسيمات النانوية النحاسية (الحد الكيميائي) وتوصيفها بواسطة تقنية SEM ، تحليل - VIS قياس الأشعة فوق البنفسجية - DRX الذي هو هدف من عملنا .

الكلمات المفتاحية: الجسيمات النانوية - النحاس (النحاس) - التركيب الكيميائي - تقليل الأكسدة - تقني