

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU - BEKR BELKAID DE TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX
ET ENERGIES RENOUVELABLES (URMER)



MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de

MASTER EN PHYSIQUE

Option : *Matériaux, Systèmes et Energies Renouvelables*

Par

Belkacem Izzeddine

Sur le Thème

**Synthèse et caractérisation optique des nanoparticules d'argent pour
des applications médicales (antibactériennes)**

Soutenu publiquement le 23/06/2015, devant le Jury composé de :

Président	Pr. GHELLAI NASSERA	(Univ. Tlemcen)
Directeur de Thèse	Dr. CHIALLI ANISSE	(Epst. Tlemcen)
Examineurs :	Pr. CHABANE SARI NASR-EDDINE	(Univ. Tlemcen)

Année universitaire : 2014 - 2015

Remerciements

Remerciements

Louange à Dieu qui m'a permis d'accéder au savoir et m'a faciliter l'étude et la compréhension que m'ont inculqué mes professeur avec la ferme détermination de me conduire vers une réussite certaine.

*Je tiens à remercier Monsieur le professeur **BENMANSOUR ABDELHALIM** directeur du labo URMER pour son soutien périodique et sa complicité indéniable et son aide à l'achat des produits sans lequel le travail serait sans impact réel.*

*Je tiens à remercier Monsieur le docteur **CHIALLI ANISSE** pour sa présence, son orientation et sa compétence qui ont boosté nos modestes travaux avec toujours cette authentique capacité à ce dépasser pour mener à bien notre sujet.*

*Je remercie avec respect et inclination madame le professeur **GHELLAI NASSERA** qui a voulu sans la moindre hésitation à postuler le poste de présidente de la commission et dont les honneurs reviennent aux dames dont elle est le symbole à travers son choix si délicat.*

*Je tiens à remercier Monsieur le professeur **CHABANE SARI NASR-EDDINE** pour son dévouement et sa noble modestie, je ne saurai trop lui être redevable de ce travail si laborieux et si bien diligenté et dont le mérite lui revient pour ces travaux consistants sacrifiant un temps précieux afin que le sujet traité soit un succès.*

*Je remercie également Monsieur le professeur **BENOUAZ TAYEB** pour son orientation si prometteuse, ses efforts réels et dont les réponses à nos attentes étaient si promptes et sans égoïsme ; un homme sincère et dont j'ai été honoré de sa présence.*

*Enfin 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 réussite **incha allah.***

D é d i c a c e s

Je dédie cette thèse

A ma très chère mère

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon Père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A ma très chère sœur, son mari et leur fille.

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous.

Malgré la distance, vous êtes toujours dans mon cœur. Je vous remercie pour votre hospitalité sans égal et votre affection si sincère.

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mes très chers frères

Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.

Je vous exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.

A mes très chers oncles et tantes

Vous avez toujours été présents pour les bons conseils.

Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand secours au long de ma vie professionnelle et personnelle.

Veillez trouver dans ce modeste travail ma reconnaissance pour tous vos efforts.

A tous les membres de ma famille, petits et grands

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection la plus sincère.

A mes chères amies

Benali Amine, Bencherif Mohammed, Saïd Housseyn, Mostefaoui Amine, Abdesami Menouar, Ahmed Sidi Yakoub, Lachgueur Abdellah, Hamidi Houcine, Kadri Ahmed el Hadi, Dazi Yassine, Karam Fouad, Mohammed Mehiaoui, Mekellech Sidi Mohammed, Belkacem Mourad, Hadjij Mohammed Salim, Bellaoui Mimoun

Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des frères et des amis sur qui je peux compter.

En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

*A tous les internes et résidents de la cité
Ouled Belkacem- Maghnia- Tlemcen*

S o m m a i r e

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre 1 : Recherche bibliographique

I. Introduction	6
II. Définitions	6
II.1. Le nano monde	6
II.2. Qu'est-ce que le nanomètre ?	6
II.2.1. Observer à l'échelle nanométrique.....	7
II.3. Nanosciences	8
II.4. Nanotechnologies	9
II.5. Nanomatériaux	9
II.5.1. Les nano-objets.....	9
II.5.2. Les matériaux nanostructurés.....	11
II.5.2.1. Les agrégats et agglomérats de nano-objet.....	12
II.5.2.2. Les nanocomposites.....	12
II.5.2.3. Les matériaux nanoporeux	12
III. Historique des nanotechnologies	14
IV. Etat de l'art des applications des nanotechnologies	21
IV.1. Dans le domaine militaire	21
IV.2. Dans le domaine d'électronique	22
IV.2.1. Les grands axes de recherche	23
IV.3. Dans le domaine de médecine	28
IV.3.1. Dans la vectorisation des médicaments	28
IV.3.2. les puces ADN et l'utilisation de quantum dots.....	30
IV.3.3. Dans la chirurgie.....	32
IV.3.4. Dans le traitement du cancer.....	32

IV.3.5. Dans le traitement du diabète	33
IV.3.6. Dans l'imagerie et le diagnostic biomédical.....	35
IV.3.7. Dans le domaine dentaire.....	36
IV.4. Dans le domaine d'environnement	36
V. Conclusion.....	37
Références	38

Chapitre 2 : méthodes de réalisation des nanoparticules

I. Différentes méthodes de réalisation des nanoparticules	41
I.1 Introduction.....	41
I.2. Méthodes de réalisation des nanoparticules	41
I.3. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique	44
I.3.1. Ablation laser.....	44
I.3.2. Implantation ionique.....	45
I.3.3. Pulvérisation cathodique.....	46
I.3. 4. Élaboration par plasma chaud.....	47
I.3. 5. Pyrolyse laser.....	47
I.3. 6. Evaporation thermique	49
I.3. 7. Méthode aérosol.....	49
I.3. 8. Décharge électrique	50
I.3. 9. Micro-ondes.....	50
I.4. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique.....	51
I.4. 1. Dépôt chimique en phase vapeur.....	51
Figure 13 : Principe de l'évaporation thermique	52
I.4. 2. Réaction en milieu liquide.....	52
I.4. 3. Réactions en milieu solide.....	53
I.4. 4. Techniques sol-gel.....	54

II. Différentes formes des nanoparticules	57
III. Nanoparticules d'argent	58
IV. Conclusion	60
Références	61

Chapitre 3 : Synthèse chimique des nanoparticules d'argent

I. Synthèse chimique de nanoparticules d'argent	63
I.1. Synthèse de nanoparticules d'argent par Réduction chimique.....	63
I.2. Protocole expérimentale	64
I.2.1 Consignes de sécurité	64
I.2.2 matériel de laboratoire, appareils de mesures utilisées	66
I.2.3 Préparation des solutions chimiques	68
II. Techniques de caractérisation	71
II.1. La spectrophotométrie d'absorption (UV-VIS)	71
II.1.1. Lois de l'absorption, analyse quantitative.....	74
II.1.2. Instrumentation.....	79
II.1.2.1. Organisation des composants	79
II.1.2.2. Sources de rayonnement.....	81
II.1.2.3. Monochromateurs et spectrographes (polychromateurs).....	81
II.1.2.4. Cellules d'absorption.....	82
II.1.2.5. Détecteurs	83
II.1.3. Les applications	84
II.1.4. Bonnes pratiques d'utilisation du spectrophotomètre.....	85
III. Caractérisation des échantillons obtenus	87
IV. Conclusion	88
Références	89

Conclusion générale	90
----------------------------------	----

Liste des figures

Figure 1 : Surface externe et interne de Coquille de l'oreille de mer (l'Abalone).....	2
Figure 2 : La Coupe de Lycurgue éclairée	2
Figure 3 : Fenêtres en verre des églises médiévales.....	3
Figure 4 : Echèle nanométrique.....	7
Figure 5 : Schéma récapitulatif sur les nanomatériaux	13
Figure 6 : circuit intégré à base de nanotubes de carbone individuels	28
Figure 7 : approche bottom –up (ascendante) et approche top – down (descendante)	43
Figure 8 : Principe de l'ablation laser	45
Figure 9 : principe d'un implanteur.....	46
Figure 10 : Principe de la pulvérisation cathodique	47
Figure 11 : Principe de la pyrolyse laser	48
Figure 12 : Principe de l'évaporation thermique.....	49
Figure 13 : Principe de l'évaporation thermique.....	52
Figure 14 : Principe de Techniques sol-gel	55
Figure 15 : Différentes méthodes de réalisation des nanoparticules	56
Figure 16 : Différentes formes des nanoparticules.....	57
Figure 17 : Différent équipement utilisées lors de la synthèse des nanoparticules d'argent.....	67
Figure 18 : échantillon 1 - Expérience 1 -	68
Figure 19 : échantillon 1 - Expérience 2 -	69
Figure 20 : échantillon 2 - Expérience 2 -	70
Figure 21 : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique	71
Figure 22 : Transitions électroniques des atomes et des molécules	73
Figure 23 : Schéma d'une cellule d'absorption.....	75
Figure 24 : Tracé de la droite d'étalonnage et détermination des concentrations inconnues.....	76
Figure 25 : Effet d'une régression linéaire sur la détermination de la concentration.....	78
Figure 26 : Schéma des appareils à simple faisceau.....	80
Figure 27 : Schéma de principe du spectrophotomètre à double faisceau	80
Figure 28 : Montage des monochromateurs et spectrographes	82
Figure 29 : Le spectre d'absorption des différentes solutions préparée	87

Références des figures

Figure 1 : <http://www.rainbowdoorways.com/blog/rainbow-doorways/the-metaphysical-and-healing-properties-of-abalone-shells/>

Figure 2 : <http://www.joook.fr/2014/09/la-coupe-de-lycurgue-ou-la-nanotechnologie-romaine.html>

Figure 3 : <http://voirdit.blog.lemonde.fr/page/2/>

Figure 4 : <http://www.lepointveterinaire.fr/images/769/d99b785330e995ae764005310534a.jpg>

Figure 6 : M. Sensitive and M. Efficient, “NANOTECHNOLOGY FOR ELECTRONICS AND SENSORS APPLICATIONS,” pp. 1–8.)

Figure 9 : <http://www.n2bio.com/surface-modification-technology/ion-implantation.php>

Figure 11 : <http://www.cooling-masters.com/articles-46-2.html>

Figure 12 : <http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8b.htm>

Figure 13 : <http://www.made-in-zelenograd.com/products/mvu-tm-izopphase-cvd-icp/>

Figure 16 : S. J. Tan, M. J. Campolongo, D. Luo, and W. Cheng, “Building plasmonic nanostructures with DNA.,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 5, pp. 268–276, 2011.

Figure 21 : <http://www.elementschimiques.fr/?fr/decouverte/spectroscopie>

Figure 22 : Dominique DI BENEDETTO, Philippe BREUIL, “Spectrophotométrie d’absorption dans l’ultraviolet et le visible,” *technique de l’ingénieur*.

Figure 24 : Dominique DI BENEDETTO, Philippe BREUIL, “Spectrophotométrie d’absorption dans l’ultraviolet et le visible,” *technique de l’ingénieur*.

Figure 25 : Dominique DI BENEDETTO, Philippe BREUIL, “Spectrophotométrie d’absorption dans l’ultraviolet et le visible,” *technique de l’ingénieur*.

Figure 26 : <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD1011/bei/beiere/groupe4/node/111>

Figure 27 : <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD1011/bei/beiere/groupe4/node/112>

Figure 28 : Dominique DI BENEDETTO, Philippe BREUIL, “Spectrophotométrie d’absorption dans l’ultraviolet et le visible,” *technique de l’ingénieur*.

Introduction

Générale

Les nanosciences et les nanotechnologies représentent l'un des développements les plus prometteurs des sciences de la matière. Le préfixe « nano », qui signifie très petit en grec, définit un domaine de tailles pour les objets étudiés entre un et quelques centaines de nanomètres.

Les nano particules relèvent de la nanotechnologie, qui est un domaine fortement exploré et étudié ces dernières années par la communauté scientifique, par son aspect multidisciplinaire qui inclut différents domaines dont : la physique, la chimie, la médecine, la biologie, etc.

L'intérêt croissant porté à ces systèmes provient des propriétés physiques ou chimiques particulières opérant à cette échelle, très différentes de celles du même matériau à l'état massif ou à l'état atomique.

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. Elles sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. Il est clairement établi qu'à cette échelle, le comportement de la matière donne lieu à de nouvelles propriétés fondamentales

Depuis une vingtaine d'années, la communauté scientifique et le secteur industriel s'intéressent au développement des nanomatériaux. Trois grandes familles sont distinguables : les nano-objets (nanoparticules, nanotubes, nanofibres), les matériaux structurés en surface et les matériaux structurés en volume. Différentes méthodes (physique, chimique, biologique) permettent leur fabrication. Un effort important a notamment été porté sur le développement et l'amélioration des méthodes de synthèse permettant l'obtention de nano objets de tailles et de formes contrôlées, prérequis nécessaire à leur organisation et à l'étude de leurs propriétés intrinsèques et collectives.

Plus particulièrement, les nanoparticules d'or et d'argent 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, catalyse ...etc.).

Dans la nature, les nano particules ont été observés dans l'**Oreille de mer** ; surnommée **Abalone**. Ce mollusque marin possède des coquilles ayant des surfaces internes irisées constituées de briques nano structurées de calcium carbonaté assemblées par une colle composée d'un mélange de protéines d'hydrate de carbone. A cause des briques nano structurées, les fissures provoquées à l'extérieur ne peuvent se propager à l'intérieur de la

coquille. Cette architecture prouve que les structures fabriquées naturellement à partir de nano particules peuvent être très résistantes.

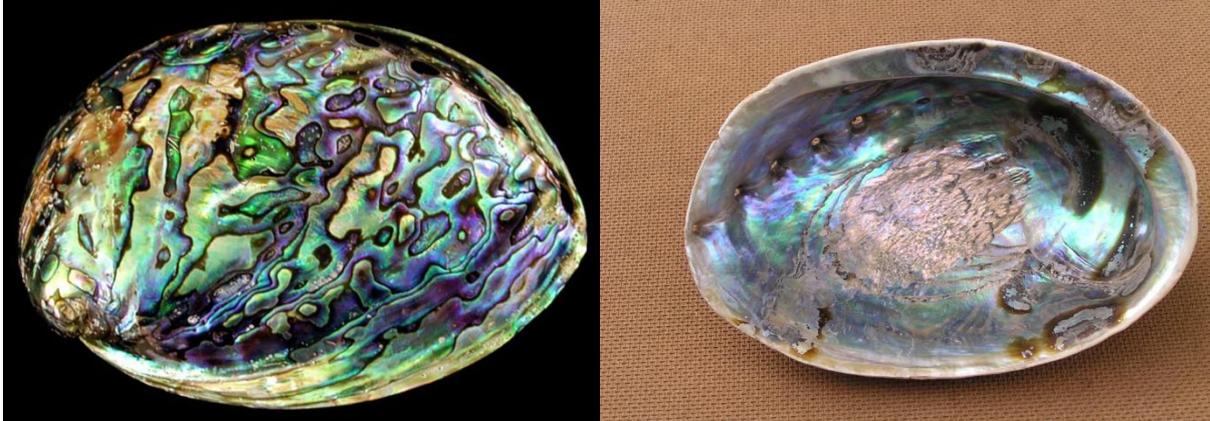


Figure 1 : Surface externe et interne de Coquille de l'oreille de mer (l'Abalone)

Historiquement, la synthèse des nano particules n'est pas aussi récente qu'on imagine, car dans le quatrième siècle après **J-C**, les artisans romains ont fabriqués des verres qui contenaient des métaux de dimensions nanométriques. Un objet datant de cette période ; appelé tasse de **Lycrugus** se trouve dans un musée à Londres. La tasse, qui représente la mort du roi **Lycrugus**, est fabriquée à partir de verre qui contient des nano particules d'argent et d'or. La couleur de la tasse change selon l'éclairage : Si elle est éclairée par l'intérieur (lumière transmise), sa couleur devient rouge et si elle éclairée par l'extérieur (lumière réfléchie) sa couleur devient verte.



Figure 2 : La Coupe de Lycrugue éclairée

Dans les églises médiévales, les grandes variétés des belles couleurs des fenêtres, sont dues à la présence dans le verre de nano particules de métal, ayant une taille comparable à la longueur d'onde de la lumière. Les particules de différentes tailles, dispersent différentes longueurs d'onde de la lumière, donnant au verre différentes couleurs. La figure 03 représente les variétés de belles couleurs des fenêtres en verre, imprégné par des nano particules d'or ou d'argent.

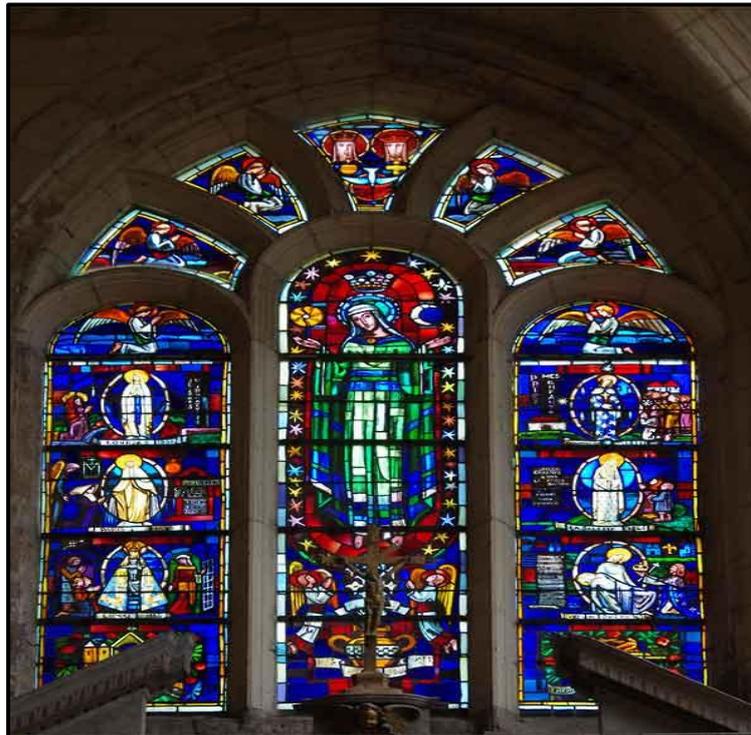


Figure 3 : Fenêtres en verre des églises médiévales

La photographie est une technologie avancée et arrivée à maturité, développée dans le dix-huitième et dix-neuvième siècle, elle dépend de la production de nano particules d'argent sensibles à la lumière. Les films photographiques se composent d'une émulsion (couche mince de gélatine contenant des halogénures d'argent, comme le bromure d'argent, et d'une base d'acétate). La lumière décompose les halogénures d'argent, produisant ainsi des nano particules d'argent, ces derniers représentent les pixels de l'image.

En **1960 Mr. Feynman** a donné sa vision dans l'assembler de la communauté physique d'Amérique sur les possibilités et les potentialités des matériaux de dimensions **nanométriques** et a travers son article intitulé *Il y a plein de place dans le fond (There is plenty of room at the bottom)*.

La synthèse, la visualisation, la manipulation et la caractérisation de façon concrète et pratique des nano structures et des nano particules, n'étaient possible qu'après la découverte de nouveaux procédés et de nouvelles méthodes, ainsi qu'à l'invention d'outils et de dispositifs spécifiques. Cette avancée technologique a permis l'étude des propriétés des matériaux, avec une résolution proche du niveau atomique (le rang de taille des nano particules se situe à un niveau intermédiaire entre le niveau atomique ou moléculaire et le matériau massif). Parmi tous ces dispositifs nous pouvons citer :

Le microscope à effet tunnel qui a été développé durant les années quatre vingt par **G.K Binning** et **H. Roher** (lauréats du prix **Nobel** en **1986**) dans les laboratoires de recherche de **IBM** a **Zürich**. L'invention du microscope à balayage à effet tunnel **STM** (scanning tunneling microscope), et le microscope à force atomique (**AFM**), offrent de nouveaux outils très performants pour l'étude complète des nano structures. En **1987**, **T.A. Fulton** et **G.J.**

Dans ce mémoire nous présenterons les différentes méthodes de synthèse pour l'étude des nano particules. Nous avons considéré, comme application pratique, «Synthèse et caractérisation optique des nanoparticules d'argent pour des applications médicales (antibactérienne) » par approche chimique : *la réduction chimique*

Le mémoire est constitué des chapitres suivants :

- **Le premier chapitre** est constitué d'une étude bibliographique, d'une introduction à la théorie générale de nanotechnologie et son histoire.

Quelques avantages et applications pratiques de cette technologie dans la médecine ; en militaire ; en électronique.

- **Le deuxième chapitre** traite des différentes méthodes de synthèse des nano particules, est leurs différentes formes.

La nanoparticule d'argent est ses applications.

- **Le troisième et dernier chapitre** présente :

La synthèse et caractérisation optique des nanoparticules d'argent **par voie chimique : réduction chimique** (La synthèse et la caractérisation avec la spectrophotométrie ont été réalisées au sein du laboratoire URMER).

Présentation du travail expérimental et résultats.

Chapitre 01 :
Recherche Bibliographique

I. INTRODUCTION

Le vingtième siècle a été témoin d'avancées spectaculaires dans notre compréhension de la matière qu'elle soit inerte ou vivante. À la suite d'une longue série de découvertes qu'il s'agisse de méthodes d'élaboration comme les techniques de synthèse chimique, l'épitaxie, la lithographie ou d'observation comme le microscope électronique, et récemment le microscope à effet tunnel ou le microscope à force atomique, il est désormais possible de « voir » et d'agir à l'échelle de la molécule voire de l'atome. Ces développements techniques ou scientifiques ont donné naissance aux nanosciences.

Les nanotechnologies concernent des technologies variées pluridisciplinaires. Elles concernent l'ensemble d'outils, d'instruments, des techniques qui permettent aux sciences de progresser en offrant des moyens d'étudier, de manipuler, de fabriquer, de mesurer les objets à l'échelle nanométrique.

Les nanotechnologies est un sujet scientifique que l'ont entend de plus en plus, que ce soit dans les revues scientifiques ou tout simplement dans les journaux télévisés. Les possibilités que peut offrir la recherche sur les nanotechnologies sont énormes, elles ont des applications dans beaucoup de domaines, c'est ce que nous souhaitons découvrir.

II. DEFINITIONS

II.1. Le nano monde

Le monde des nanosciences et des nanotechnologies - le « nano monde » - recouvre les objets de taille nanométrique dont certains phénomènes et effets sont inattendus. Ces spécificités leur ouvrent un large éventail d'applications et même si certaines sont déjà autour de nous, leur potentiel de développement est considérable. [1]

II.2. Qu'est-ce que le nanomètre ?

Le nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, soit un milliardième de mètre) est l'unité reine du monde des nanosciences et des nanotechnologies.

Un nanomètre, c'est environ :

- 500 000 fois plus fin que l'épaisseur du trait de stylo à bille.
- 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu.
- 100 fois plus petit que la molécule d'ADN. [2]

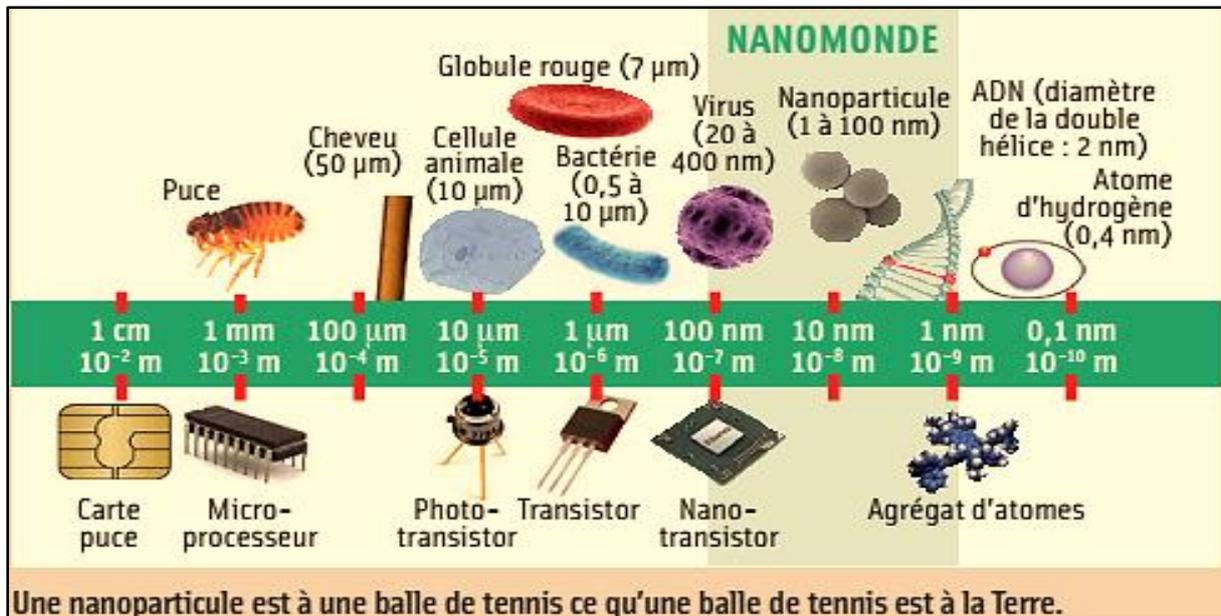


Figure 4 : Echèle nanométrique

II.2.1. Observer à l'échelle nanométrique

Les microscopes optiques créés en 1605, ne peuvent observer des objets de taille inférieure au micromètre. De nouveaux microscopes, utilisant des techniques différentes, se sont développés depuis plusieurs décennies et requièrent notamment un degré de technicité avancé pour préparer les échantillons d'observation.

Le développement des microscopes électroniques à transmission (1931, 1970) a permis de donner des images à l'échelle atomique (1/10 nm) mais nécessite une préparation complexe des échantillons. Le microscope électronique à balayage (1965), bien que moins sensible permet de visualiser rapidement la présence, la forme et la disposition de nano-objets. [3]

Les deux outils actuels des nanotechnologies sont le microscope à effet tunnel (ou STM pour Scanning Tunneling Microscope) et le microscope à force atomique (ou AFM pour atomic force microscope). Le microscope à effet tunnel est l'outil essentiel

dans l'histoire du développement des nanotechnologies car il fut le premier à permettre l'observation d'objets à cette échelle.

Le microscope à effet tunnel STM fut inventé en 1981 par des chercheurs d'IBM, Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, qui reçurent le Prix Nobel de physique pour cette invention en 1986. Ce microscope utilise une pointe métallique extrêmement fine qui se déplace à quelques nanomètres d'une surface conductrice ou semi-conductrice. Le courant électrique qui passe entre cette pointe et cette surface est appelé « courant tunnel ». On peut enregistrer, par traitement informatique, en fonction de la position de la pointe sur la surface, les variations du courant d'électrons qui franchissent l'espace séparant la pointe de la surface et en déduire la topologie et certaines propriétés.

Le microscope à force atomique AFM est un dérivé du microscope STM, qui peut servir à visualiser la topologie de la surface d'un échantillon ne conduisant pas l'électricité, car il mesure une force de contact au lieu d'un courant électrique.

Le principe se base sur les interactions (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...) entre les atomes de l'échantillon et une pointe, idéalement atomique, montée sur un microlevier (cantilever). La pointe balaie (scanne) la surface à représenter entraînant la déflexion du cantilever. Un ordinateur enregistre ce mouvement et peut ainsi reconstituer une image de la surface.

Pour effectuer les manipulations à l'échelle nanométrique, deux démarches sont utilisées :

- la méthode dite « descendante » (« top-down » en anglais),
- la méthode dite « ascendante » (« bottom-up » en anglais). [4]

II.3. Nanosciences

Les chercheurs en nanotechnologies, eux, travaillent quotidiennement sur des molécules d'un milliardième de mètre. Pour cela, ils utilisent des instruments très spéciaux, comme le microscope à effet tunnel qui, grâce à une pointe métallique très fine, peut se déplacer à quelques nanomètres d'une surface et "voir" les atomes de la surface.

Les nanosciences concernent l'étude des phénomènes observés pour des objets dont la taille est de quelques nanomètres et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique. D'une manière générale la « nanoscience » est l'étude des phénomènes et la manipulation des matériaux aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés diffèrent significativement de celles à plus grande échelle.

II.4. Nanotechnologies

«Nanotechnologie» est un terme générique qui décrit des applications dans de nombreux domaines scientifiques mais recouvre d'une manière générale la recherche sur les principes et propriétés existant à l'échelle nanométrique.

L'objectif des nanotechnologies consiste à produire des objets ou matériaux inférieurs à 100 nanomètres. C'est-à-dire regroupent tout ce qui touche à la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, dispositifs et systèmes par contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique.

Les nanotechnologies relèvent de la recherche appliquée. Les applications concernées présentent un potentiel économique important dans de nombreux domaines tels que la médecine, la chimie, l'énergie, l'économie des ressources ou encore l'environnement. [5]

II.5. Nanomatériaux

Le 18 octobre 2011, la Commission européenne publie ses recommandations relative à la définition des nanomatériaux (recommandation 2011/696/UE) : « on entend par "nanomatériau" un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm ». [6]

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

- **Les nano-objets**
- **Les matériaux nanostructurés**

II.5.1. Les nano-objets

Le terme ne possède toutefois pas une définition unique. Pour certains, un nano-objet est un objet dont toutes les dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre (on entend par là comprises entre 1 et 100 nanomètres). Pour d'autres, Les nano-objets sont des objets dont au moins une des dimensions (longueur, diamètre, épaisseur) est comprise entre

approximativement entre 1 et 100 nm. Ils peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes, de couches minces ou de constituants structurels.

Les nano-objets sont utilisés soit en tant que tel soit en vue de l'élaboration d'un nouveau matériau. [7 ; 8]

Nous distinguerons :

- ❖ **Si les 3 dimensions externes sont inférieures à 100 nm : ce sont des nanoparticules**

- ❖ **Si 2 dimensions externes sont inférieures à 100 nm, ce sont des nanofibres**
 - Nanofibres creuses : ce sont les nanotubes
 - Nanofibres pleines : ce sont les nanotiges
 - Nanofibres électriquement conductrices ou semi-conductrices : ce sont les nanofils

- ❖ **Si 1 dimension externe est inférieure à 100 nm, ce sont les nanoplaques**
(sachant que les dimensions externes les plus grandes ne sont pas nécessairement à l'échelle nanométrique) : Nanofeuil ; Nanocouches ; Nanorevêtement

II.5.1.1. les nanoparticules

Les nanoparticules sont des nano-objets dont les trois dimensions sont comprises entre un et cent nanomètres. La forme n'a aucune importance dans cette définition. Seul le paramètre de taille doit être respecté. Ainsi, on rencontre des nanoparticules de formes sphériques, oblongues ou encore anguleuses aussi bien sous forme amorphe que cristalline. Certains outils de synthèse (par exemple les torches à plasma) délivrent dans certains cas des nano-objets à l'état vitreux. On peut également citer les fullerènes, qui sont une forme cristalline particulière du carbone pur. Certains fullerènes, tels les « buckyballs » sont de formes sphériques et peuvent dès lors être qualifiés de nanoparticules. [5]

II.5.1.2. les Nanofibres

Les nanofibres sont des nano-objets dont seulement deux des trois dimensions sont comprises entre un et cent nanomètres. On peut rencontrer plusieurs formes de nanofibres. Par exemple, on trouve des fibres qui sont très longues par rapport à leur diamètre, ce qui les rend relativement souples. Il existe également des nanotubes qui sont des cylindres creux et qui peuvent absorber et emprisonner d'autres composés chimiques. On peut encore citer les nano-aiguilles, qui sont généralement bien plus courtes que les fibres mais également moins souples. La morphologie des nanofibres est importante car certaines de leurs propriétés en dépendent fortement. Ainsi, les nano-aiguilles sont généralement biologiquement plus dangereuses car elles traversent les parois cellulaires plus facilement que d'autres nano-objets. [5]

II.5.1.3. les Nanofeuillets

Les nanofeuillets sont des objets dont une seule dimension est comprise entre un et cent nanomètres. Bien des formes sont possibles. Il résulte toutefois de la définition que la plupart des nanofeuillets ressemblent à de petites plaques qui peuvent s'empiler ou se recouvrir les unes les autres. [5]

II.5.2. Les matériaux nanostructurés

Un matériau nanostructuré comporte des nanoparticules dans sa structure, superficiellement (traitement de surface) ou dans tout son volume c.-à-d. qui a une **structure interne** ou de **surface** à l'échelle nanométrique. En 2010, les matériaux nanostructurés représentaient environ un tiers du secteur des nanotechnologies. il est possible de distinguer plusieurs familles, parmi lesquelles :

II.5.2.1. Les agrégats et agglomérats de nano-objet

Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c.-à-d. sous forme de particules primaires), soit sous forme d'agrégats ou agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm. [9]

II.5.2.2. Les nanocomposites

Le terme nanocomposite définit un matériau constitué d'une matrice solide (métal, céramique, polymère...) dans laquelle des nano-objets sont incorporés. La définition ne précise pas si la dispersion doit être homogène ou non. Il importe toutefois de signaler que les propriétés macroscopiques d'un nanocomposite dépendent fortement du caractère homogène ou non de la dispersion. Les buts recherchés par l'incorporation de nano-objets sont multiples et variés. Il peut s'agir d'un renforcement du matériau par rapport à certaines dégradations dont notamment la corrosion ou l'abrasion, l'amélioration de propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction ou bien la dureté, ou encore l'amélioration de propriétés physiques comme la conductivité électrique ou thermique. Ces améliorations rendent les nanocomposites intéressants et prometteurs pour les applications présentes et futures. [5]

II.5.2.3. Les matériaux nanoporeux

Un matériau nanoporeux est un matériau solide contenant des nanopores. Un nanopore est une cavité dont au moins une dimension est à l'échelle nanométrique et qui peut contenir un gaz ou un liquide. Quand les nanopores sont reliés entre eux, ils peuvent assurer un transport à travers le matériau (perméabilité). Le principal intérêt de ces composés poreux est d'être exploitables en séparation de gaz, en catalyse, en tamisage moléculaire, mais aussi d'offrir des potentialités remarquables comme structure hôte pour des molécules à propriétés optiques non linéaire ou magnétiques.

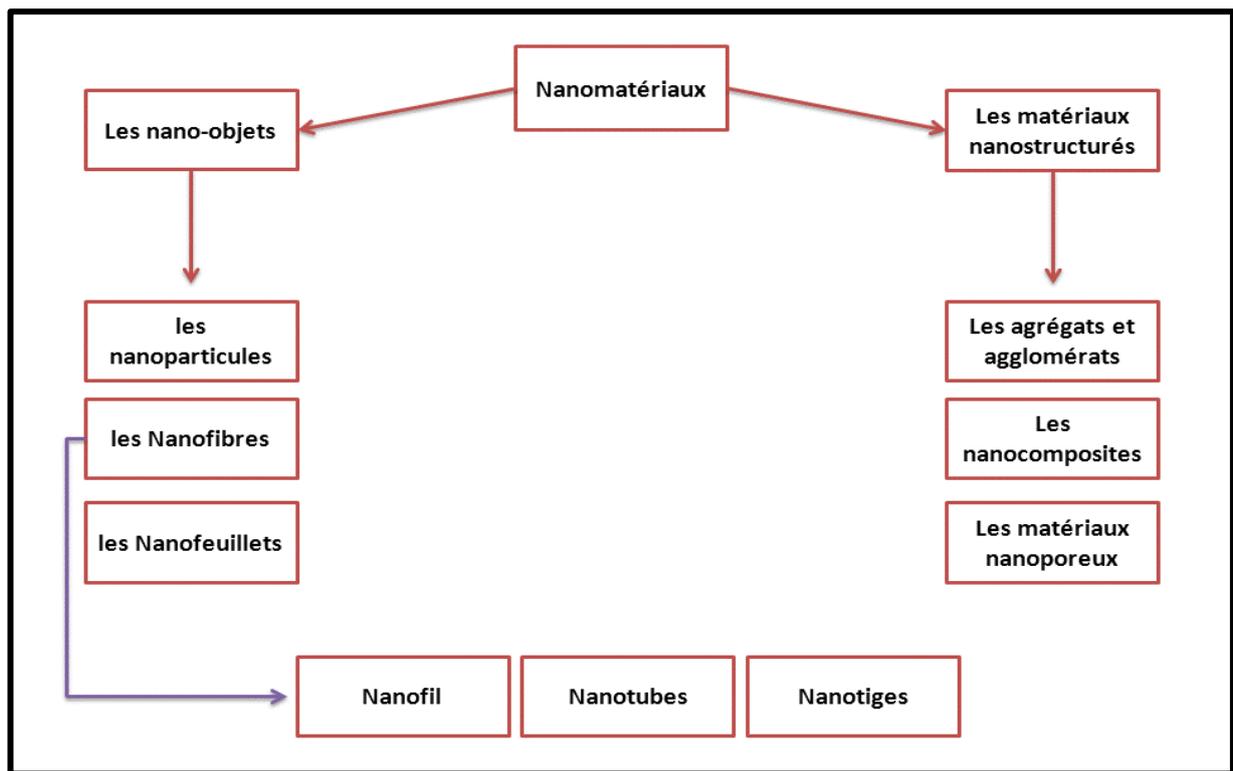


Figure 5 : Schéma récapitulatif

III. Historique des nanotechnologies

- **(1857) Observation de propriétés optiques de particules liées à leur taille**

En 1857, Michael Faraday observe que l'or colloïdal possède des propriétés optiques particulières. L'or colloïdal est une suspension de fines particules d'or obtenue par réduction d'une solution aqueuse de chlorure d'or par du phosphore. La couleur de cette suspension est rouge rubis. En ajoutant de petites quantités de divers sels à la suspension, Faraday constate que la couleur change et devient bleue. Il explique ce changement de couleur par une agglomération des particules et donc un changement de taille.

- **(1931) Le principe du microscope électronique en transmission (TEM)**

En 1931, la dualité onde–corpuscule permet l'élaboration du microscope électronique par Ernst Ruska et Max Knoll, point de départ des générations de microscopes à balayage (Charles Oatley, 1952) et de microscopes à balayage en transmission (Albert Crewe, 1968). Le microscope optique utilisait une source lumineuse remplacée, dans le microscope électronique, par une source d'électrons. Bien que la résolution de tels microscopes ait formidablement augmenté, ceux-ci travaillent toujours dans un domaine que les opticiens nomment le «champ lointain».

- **(1952) Développement du microscope électronique à balayage (SEM)**

Charles Oatley et Dennis McMullan construisent le premier microscope électronique à balayage réellement opérationnel, appelé SEM1 pour Scanning Electron Microscope 1, capable d'atteindre une résolution de 50 nm et donnant déjà un effet de relief.

- **(1959) Le potentiel théorique des nanosciences**

Richard Feynman, physicien américain, est le premier à faire référence aux nanotechnologies lors d'une conférence donnée au California Institute of Technology (Caltech), le 29 décembre 1959. Il y prononce sa célèbre phrase «There is Plenty of Room at the Bottom» (il y a beaucoup d'espace en bas) et avance l'idée que l'homme sera bientôt

capable de transformer la matière au niveau atomique. Pour expliquer les enjeux technologiques de la miniaturisation, il donne pour exemple la possibilité de faire tenir 24 volumes de l'Encyclopædia Britannica sur une tête d'épingle.

- **(1965) La loi de Moore**

En 1965 dans un article de la revue Electronics magazine, Gordon Moore, un des deux fondateurs d'Intel, constate que la complexité des circuits intégrés (c'est-à-dire le nombre de composants par puce) double tous les ans et émet l'hypothèse que cette tendance continuera dans les années à venir. En 1975, il reverra cette estimation à la baisse en prévoyant un doublement de la complexité tous les deux ans. Ces prédictions, rebaptisées Loi de Moore, se sont réalisées dans les faits avec une valeur moyenne d'un doublement du nombre de transistors par puce tous les 18 mois entre 1960 et 2000.

- **(1968) Le microscope électronique à balayage en transmission (STEM)**

Le microscope électronique dans sa version STEM (microscope électronique à balayage en transmission) d'Albert Crewe offre la possibilité de "voir" des atomes lourds isolés déposés sur une lame de carbone ultra-mince.

- **(1970) La chimie supramoléculaire**

Les travaux de Jean-Marie Lehn (Prix Nobel 1987 de Chimie) ont mené progressivement à la définition d'un nouveau domaine de la chimie, la «chimie supramoléculaire». L'objectif est de comprendre ou de construire des édifices de taille nanométrique en utilisant deux ou plusieurs espèces chimiques, qui une fois mélangées en solution, dans des conditions contrôlées, s'autoassemblent pour donner des édifices plus complexes. C'est le principe du bottom up.

- **Vectorisation des médicaments**

Les premières expérimentations de vectorisation des médicaments sont réalisées par Peter Paul Speiser et Patrick Couvreur dans les années 1970. Ils utilisent les liposomes comme vecteurs car leurs propriétés hydrophobes et hydrophiles sont intéressantes pour le transport de médicaments.

- **(1974) Première utilisation du terme nanotechnologie**

Le Japonais Norio Taniguchi professeur à la Tokyo Science University crée le terme «nanotechnologie» pour faire référence à une technologie qui aurait pour but de concevoir, fabriquer et utiliser des structures d'une dimension de l'ordre du nanomètre.

- **(1980) Les quantum dots**

Découverts par Louis Brus, les quantum dots sont des cristaux semi-conducteurs dont la taille ne dépasse pas quelques nanomètres. Ils sont utilisés en imagerie biologique pour leurs propriétés de fluorescence. En effet, lors d'une excitation lumineuse dans l'ultraviolet, les quantum dots réémettent des photons dans le spectre visible, avec une longueur d'onde qui varie du rouge au bleu quand leur taille diminue. Ils sont donc utilisés comme marqueurs photoluminescents et sont susceptibles de remplacer les fluorophores organiques.

- **(1981) Premier microscope à champ proche (STM)**

L'invention du premier microscope à champ proche, le microscope à effet tunnel, (STM pour Scanning Tunneling Microscope), par des chercheurs d'IBM, l'Allemand Gerd Binnig et le Suisse Heinrich Rohrer, ouvre un champ très vaste d'investigations scientifiques : le monde atomique. Cette nouvelle technique permet l'observation de surfaces conductrices ou semi-conductrices. Elle fournit des images en trois dimensions avec une très haute résolution, inférieure au dixième de nanomètre. Elle permet également une manipulation des atomes, d'où de nouvelles expérimentations à l'échelle du nanomètre.

- **(1985) Les fullerènes**

Les fullerènes sont découverts en 1985 par le Britannique Harold Kroto et les américains Robert Curl et Richard Smalley. Molécules constituées par un assemblage d'atomes de carbone, les fullerènes constituent la troisième forme allotropique du carbone (jusqu'en 1985, les seules formes cristallisées de carbone pur connues étaient le graphite et le diamant). Les fullerènes se présentent sous une forme quasi sphérique, et sont tous constitués d'un nombre pair d'atomes de carbone. Le plus célèbre est le fullerène C₆₀, appelé aussi footballène pour sa ressemblance avec un ballon de football.

- **(1986) Le microscope à force atomique et la publication d'un livre visionnaire**

Un deuxième microscope à champ proche, le microscope à force atomique, est inventé en 1986 par G. Binnig, C.F. Quate et C. Gerber. Il étend les possibilités du microscope à effet tunnel à l'étude de surface de matériaux non-conducteurs. Le livre "Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology" (Engins de création : l'avènement des nanotechnologies) d'Eric Drexler, publié en 1986, poursuit l'idée du physicien Richard Feynman et sensibilise le grand public aux nanotechnologies. Il y décrit une révolution technologique fondée sur la maîtrise de la matière à l'échelle nanométrique. Il évoque en particulier la possibilité de reproduire et de contrôler les processus biochimiques qui construisent nos molécules. Il anticipe la création de nanomachines voyageant dans l'organisme afin, par exemple, de régénérer des tissus, de réparer des cellules ou de détruire des cellules cancéreuses.

- **(1988) Découverte de la magnétorésistance géante**

La "magnétorésistance géante" (en anglais, Giant Magnetoresistance Effect ou GMR) a été découverte par deux équipes indépendantes en 1988 : celle d'Albert Fert du CNRS à Orsay et celle de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne. Albert Fert a reçu la médaille d'or du CNRS pour cette découverte et pour sa contribution au développement de l'électronique de spin. C'est un domaine de recherche important pour les nanosciences et plus particulièrement pour les technologies de l'information et de la communication. La GMR est notamment à l'origine de l'élaboration de têtes de lecture magnétiques extrêmement sensibles qui équipent aujourd'hui tous les disques durs. Bientôt

d'autres secteurs comme la téléphonie mobile ou les ordinateurs portables pourront bénéficier de ses applications.

- **(1989) Première manipulation de la matière à l'échelle atomique**

A l'aide du microscope à effet tunnel, Donald Eigler, physicien chez IBM, parvient à déplacer un à un 35 atomes de xénon et à dessiner les initiales d'IBM sur une surface de nickel. En approchant la pointe du microscope plus près de la surface, il provoque une interaction plus forte qu'auparavant entre la pointe et l'atome situé en face d'elle, ce qui lui permet de le déplacer.

- **(1990) Micro-technologies appliquées à la biologie, les biopuces**

De la même façon que les puces électroniques sont fabriquées sur un "wafer" de silicium (tranche très fine de silicium monocristallin) depuis une trentaine d'années, on a appliqué plus récemment ce concept de fabrication en parallèle à d'autres objets : les micro-systèmes. C'est ainsi qu'apparaissent, dans les années 90, les micro-technologies appliquées à la biologie : les biopuces. Celles-ci permettent de réaliser des analyses sur une surface de quelques cm² et en quelques heures, ce qui diminue les coûts et le temps de travail.

- **(1991) Découverte des nanotubes de carbone et des nanocomposites**

En 1991, le chercheur japonais Sumio Iijima de N.E.C. Corporation identifie pour la première fois la structure en cylindres concentriques des nanotubes de carbone par microscopie électronique, dans un sous-produit de synthèse des fullerènes. En effet, lorsque le nombre d'atomes de carbone devient très grand, la forme quasi sphérique des fullerènes n'est plus mécaniquement stable et la structure évolue vers celle de nanotubes. La même année, Niihara et Nakahira inventent le concept de «nanocomposites». Ils partent d'un matériel de base en céramique dans lequel ils introduisent de fines particules de carbure de silicium dont la taille est de niveau nanométrique afin d'en améliorer les propriétés. Ils annoncent une augmentation spectaculaire de la résistance en flexion.

- **(1992) les matériaux catalytiques nanostructurés**

C. T. Kresge et ses collègues de Mobil Oil ont découvert les matériaux catalytiques nanostructurés MCM-41 et MCM-48, maintenant largement utilisé dans le pétrole brut de raffinage ainsi que pour l'administration de médicaments, traitement de l'eau, et d'autres applications variées.

- **(1993) points quantiques**

Moungi Bawendi du MIT ont inventé une méthode pour la synthèse contrôlée de nanocristaux (points quantiques), ouvrant la voie à des applications allant de l'informatique à la biologie au photovoltaïque à haut rendement et de l'éclairage. Dans les prochaines années, les travaux d'autres chercheurs comme Louis Brus et Chris Murray a également contribué méthodes pour synthétiser les points quantiques.

- **(1998) Découverte d'un rotor moléculaire**

Une collaboration entre l'équipe de Christian Joachim (CEMES/CNRS à Toulouse) et le groupe Nanoscale Sciences de James Gimzewski (laboratoires de recherche d'IBM à Zürich) a permis d'observer pour la première fois une seule et même molécule en rotation, ouvrant la voie à la conception de moteurs moléculaires artificiels dont les dimensions seraient de l'ordre du nanomètre. Programme national américain Bill Clinton, alors Président des Etats-Unis, lance l'Interagency Working Group on Nanotechnology (IWGN) qui deviendra en 2000 le National Nanotechnology Initiative (NNI). Ce programme est doté de 497 millions de dollars et fait des nanotechnologies une priorité nationale. C'est le début de l'ère des nanosciences.

- **(1999) Construction d'un nanomoteur de moins de 100 nm**

Les scientifiques tentent de comprendre les propriétés des objets nanométriques et s'inspirent souvent de la biologie pour les fabriquer. C'est le cas de la réalisation d'un nanomoteur par l'Américain Carlo Montemagno et son équipe en s'inspirant du moteur

ATPase. En effet, ce dernier avait compris que pour passer à l'échelle nanométrique il fallait construire plutôt que réduire.

- **(2001) Programme national français et construction d'une brouette moléculaire**

En 2001, le Ministère français chargé de la recherche, en partenariat avec le CNRS et le CEA, lance un programme national pour financer la recherche fondamentale en nanosciences et la recherche orientée vers l'industrie ainsi que des infrastructures. Ce programme est aujourd'hui repris par l'Agence nationale de la recherche. La même année, l'équipe de Christian Joachim (CEMES/CNRS de Toulouse) est parvenue à construire une brouette moléculaire composée de deux roues, d'un châssis et de deux poignées, capable de transporter des atomes. Cette nanobrouette, que l'on peut manipuler avec la pointe d'un microscope à effet tunnel, démontre que la synthèse chimique de nano-outils est possible par un procédé BOTTOM-UP, c'est-à-dire que les chercheurs ont réussi à assembler des atomes pièce par pièce pour fabriquer cette nanomachine.

- **(2004) Premier rapport gouvernemental britannique sur les nanosciences et les nanotechnologies**

En juin 2003, le Ministère de la recherche britannique demande un rapport à la Royal Society et à la Royal Academy of Engineering sur les risques, les possibilités et les incertitudes des nanosciences et des nanotechnologies. Ce rapport, Nanoscience and nanotechnologies : opportunities and uncertainties, est publié le 29 septembre 2004 au cours d'une réunion-débat, organisée à Londres par la Royal Society afin de lancer un grand débat public sur les nanotechnologies au Royaume-Uni.

Premiers microprocesseurs gravés avec une finesse de 0,09 μm , soit 90 nm, chez Intel et AMD. [10 ; 11 ; 12 ; 13 ; 14 ; 15]

- **(2005) Intel construit des transistors de 65 nm**

IV. Etat de l'art des applications des nanotechnologies

A l'heure actuelle, la nanotechnologie a déjà un impact sur de nombreux produits. Cependant, c'est dans un futur proche que celle-ci devrait être indispensable à notre société avec la fabrication ou même l'amélioration de nombreux produits. Etant une technologie révolutionnaire, la nanotechnologie possède de nombreux domaines d'applications. Voici quelques exemples:

IV.1. Dans le domaine militaire

L'objectif des nanotechnologies à usage militaire est d'élaborer des solutions à des problèmes que l'armée ne peut régler de manière conventionnelle.

On peut suivre Jürgen Altman qui classe les applications militaires des nanotechnologies selon trois catégories :

- Miniaturisation, allègement, accroissement de la résistance des équipements.
- Utilisation de nouveaux matériaux nanostructurés.
- Modification du métabolisme humain par hybridation, implants, puces et prothèses.

Parmi les cibles de recherche on peut citer :

- L'armure « intelligente », une veste militaire légère et fonctionnelle qui durcit au contact des projectiles (Interceptor Body Armor)
- Vêtements avec la plus grande tolérance aux changements de température
- "Invisibilité"
- Les avions plus rapides qui utilisent moins de combustible
- Les sous-marins et les avions qui peuvent aller non détectés par le radar
- Des membranes intelligentes capables de filtrer poisons et virus et d'alerter de leur présence.
- Le « Bionic hornet », un frelon bionique qui seraient en mesure de pister, de photographier et de tuer les cibles qui lui seraient assignées.
- Les micros capteurs, capables de détecter les radiations électromagnétiques, les signatures acoustiques, sismiques ou infrarouges. Ainsi que les radiations d'armes ou

d'industries nucléaires, ou les émanations d'armes ou d'industries chimiques ou biologiques.

- Amélioration des soins médicaux avec l'aide des biotechnologies (sang artificiel, biomatériaux, neuroprotection)
- Réduire les vibrations dans les avions grâce à des composites
- Des micro-turbines, batteries, « supercapacitors » et systèmes hybrides rechargeable par énergie solaire, micro-onde ou infrarouge.
- Renforcer les capacités des soldats avec des muscles artificiels qui pourraient permettre à des soldats de sauter de hauts murs, s'il est blessé ou requis
- Défense antibalistique
- de nouveaux matériaux nanostructurés pour améliorer la protection des personnels et des systèmes d'armes. Ils peuvent être dédiés à la protection immédiate contre une menace ou être à la base de dispositifs permettant d'anticiper, de mesurer ou de communiquer. [16 ; 17 ; 18 ; 19]

IV.2. Dans le domaine d'électronique

Suivant les lois de Moore, l'évolution de l'électronique prévoit un accroissement des performances des composants grâce à une diminution des dimensions et une augmentation de la densité d'intégration des transistors. Les unités de production les plus modernes atteignent actuellement les 90nm. Les générations suivantes à 65nm puis à 45nm seront accessibles grâce à une évolution des technologies actuelles mais au prix de lourds investissements. En dessous de ces dimensions, de nombreux problèmes apparaîtront (grilles des transistors trop minces, augmentation des courants de fuite, complexité des composants, consommation électrique) et ne permettront pas de poursuivre la miniaturisation tout en maintenant le niveau de performances. La Roadmap des semi-conducteurs ITRS prévoit que ces dimensions seront atteintes d'ici dix à quinze ans. Les industriels et les universités se mobilisent pour trouver de nouvelles solutions remplaçant la technologie actuelle du CMOS.

Donc l'électronique est un secteur où l'échelle nanométrique est l'étape suivante dans le domaine de l'infiniment petit, domaine de cette industrie. Cette échelle permettra de continuer l'incroyable accroissement des puissances des processeurs et des mémoires, qui a permis le déferlement de ses applications vers la vie courante. Les microprocesseurs Pentium

et autres n'ont pas cessé de monter en puissance et de diminuer en taille, au point qu'on arrive à une miniaturisation et à une densification de transistors effarantes dans les derniers processeurs. Aller au-delà veut dire entrer dans le domaine du nanométrique. Mais ce changement d'échelle va se traduire par un remodelage complet de l'architecture des circuits électroniques.

IV.2.1. Les grands axes de recherche

- **Les objectifs sont de :**

1. continuer à améliorer les performances des composants (consommation, capacité de calcul, stockage terabit, composants terahertz) ;
2. développer de nouvelles fonctionnalités (circuits nophotoniques, interfaces biologiques) ;
3. à plus long terme, mettre au point des dispositifs pour l'informatique quantique ou les ordinateurs ADN.

Les nouveaux composants nécessiteront de définir de nouveaux types de transistors et plus généralement de nouvelles cellules de base. Les grandes thématiques peuvent être classées de la façon suivante :

- **Silicium ultime** : études des couches ultraminces pour les oxydes de grille et des nouvelles architectures des transistors, en particulier pour augmenter le nombre de grilles actives.
- **Matériaux III-V**: les hétérostructures sont prévues pour le domaine du térahertz : circuits ultrarapides et optoélectroniques.
- **Electronique moléculaire**: utiliser les propriétés physiques, chimiques ou biologiques des molécules pour réaliser de nouvelles fonctions, notamment avec des nanotubes de carbone, des nanofils de semi-conducteur, des quantum dots ou des biomolécules. Un des objectifs reste le transistor à un seul électron.
- **Spintronique et nanomagnétisme**: le spin de l'électron est utilisé pour porter l'information. Applications industrielles : têtes de lecture et nouveaux types de mémoires magnétiques (MRAM), à plus long terme, nouveaux types de composants logiques et l'informatique quantique.

Pistes envisagées pour les nouvelles méthodes de fabrication «top-down» (lithographie et nanoimprint) ou «bottom-up» (assemblage moléculaire):

- **Lithographie:** Les travaux portent sur la lithographie par immersion à 193nm, à 157nm puis en extrême UV. Les dimensions atteignables pour les composants seront de 32nm à l'horizon 2010. Des progrès sont attendus notamment grâce à la lithographie sans masque.
- **Nanoimprint :** Cette technologie permettrait d'atteindre des dimensions de transistors inférieures à 32nm.
- **Auto-assemblage et biomimétisme:** utiliser les propriétés d'auto-organisation des structures : croissance des nanotubes et des nanofils, assemblages supramoléculaires. L'utilisation de biomolécules est envisagée pour mimer les mécanismes de réplication et d'organisation des systèmes biologiques.

De nombreuses barrières continuent à subsister pour contrôler l'assemblage 3D de systèmes hétérogènes (alignement, interconnexion), pour développer des techniques de fabrication à haut rendement et pour tester la fiabilité des composants. Reste également le problème d'interfaçage des composants à taille nanométrique avec les circuits macroscopiques. [20]

Depuis les années 1970, les chimistes et physiciens conçoivent, dessinent et fabriquent des molécules qui, individuellement, remplissent les fonctions des résistances, diodes, transistors, interrupteurs. Dès le début des années 1970, des chercheurs d'IBM ont breveté l'idée qu'une seule molécule puisse fonctionner comme un élément de mémoire. Quelques années plus tard, d'autres chercheurs ont imaginé qu'une molécule puisse se comporter comme une diode quand elle est placée entre deux électrodes métalliques. Le passage de la théorie à la pratique ne fut cependant pas simple. Mais avec l'invention du STM, en 1981, les choses se sont accélérées. Des essais d'interconnexion sur une molécule, la possibilité de manipuler les atomes, la mesure de la résistance électrique d'une molécule sont autant d'étapes expérimentales nécessaires, réalisées grâce au STM. Néanmoins, des difficultés diverses sont apparues qui rendent cette approche aujourd'hui plus éloignée d'une réalisation technologique qu'on ne l'espérait vers 1980.

Parallèlement, des travaux portant sur la structure électronique des matériaux polymères ont montré que ceux-ci pourraient servir dans des ordinateurs quantiques. Certains imaginent aussi des systèmes complètement différents, basés sur la manipulation de fragments

d'ADN. Le domaine des ordinateurs moléculaires et biomoléculaires est donc actuellement en pleine ébullition. Simultanément, certains imaginent utiliser des particules plus grosses que les molécules, mais de taille nanométrique : les puits quantiques. Dans ce domaine de taille, les nanoparticules ont des propriétés électroniques particulières. Néanmoins, outre des problèmes physico-chimiques liés à leur synthèse et à leur arrangement contrôlé, des questions fondamentales restent à résoudre telles que la cohésion des nanoparticules et leur stabilité structurelle, leurs propriétés thermiques (dont dépendent les possibilités d'évacuation de la chaleur) ou encore l'effet de la forme sur la structure électronique. D'autres problèmes très terre à terre se posent aussi, liés par exemple au fait que les éléments électroniques dissipent de la chaleur. Plus les éléments sont petits et nombreux, plus la dissipation de chaleur devient importante et perturbe le fonctionnement des ordinateurs.

Le premier composant, brique élémentaire des processeurs ou des systèmes de stockage d'informations actuels, est le transistor MOS, qui sert à moduler la courant qui le parcourt. Des travaux sont en cours pour le miniaturiser jusqu'au niveau du seul électron, en particulier dans le programme européen Nano CMOS.

Autre application des nanotechnologies, l'utilisation de nanofils (de silicium par exemple), ou de nanotubes pour remplacer diodes et transistors. Le cœur de l'électronique et de l'informatique, qui est le passage ou non de courant qui matérialise les nombres zéro et un, serait remplacé par l'utilisation d'une molécule particulière, qui prendrait deux formes différentes suivant qu'elle serait soumise ou non à telle ou telle forme d'excitation.

Les chercheurs se penchent sur les projets en matière de nanoélectronique suivantes:

- Des nanocristaux de séléniure de cadmium déposés sur des feuilles de plastique se sont révélés former des circuits électroniques flexibles. Les chercheurs visent une combinaison de flexibilité, un procédé de fabrication simple et une faible consommation électrique.
- Intégration de composants nanophotonique de silicium dans les circuits intégrés CMOS. Cette technique optique est destinée à fournir une transmission de données plus élevée et plus vite entre les circuits intégrés qu'il ne l'est avec les signaux électriques.
- Des chercheurs de l'Université de Berkeley ont démontré une méthode de faible puissance à utiliser des nano-aimants dans les commutateurs, comme des transistors, des circuits électriques. Leur méthode pourrait conduire à des circuits électriques avec une consommation électrique beaucoup plus faible que les circuits à base de transistors.

- Des chercheurs de Georgia Tech, l'Université de Tokyo et de Microsoft Research ont développé une méthode pour imprimer des cartes de circuits prototypes utilisant des imprimantes jet d'encre standard. Encre en nanoparticule d'argent a été utilisé pour former les lignes conductrices nécessaires dans les cartes de circuits.
- Transistor de construction à partir de nanotubes de carbone pour permettre des dimensions minimales de transistors de quelques nanomètres et le développement de techniques pour la fabrication de circuits intégrés construits avec des transistors à nanotubes.
- Des chercheurs de l'Université de Stanford ont montré une méthode pour faire fonctionner les circuits intégrés à base de nanotubes de carbone. Afin de faire fonctionner le circuit, ils ont développé des méthodes pour supprimer des nanotubes métalliques, ne laissant que des nanotubes semi-conducteurs, ainsi que d'un algorithme pour traiter les nanotubes mal alignés. Le circuit de démonstration fabriqué dans les laboratoires universitaires contient 178 transistors de fonctionnement.
- Développer une soudure sans plomb suffisamment fiable pour les missions spatiales et d'autres environnements de stress élevé utilisant des nanoparticules de cuivre.
- En utilisant des électrodes à base de nanofils qui permettent la création d'écrans plats afin d'être plus flexible et plus mince que les écrans plats actuels.
- En utilisant des nanofils de semi-conducteurs pour fabriquer des transistors et des circuits intégrés.
- Transistors intégrés dans un seul atome film de graphène épais pour leurs permettre de très grande vitesse.
- Les chercheurs ont développé une méthode intéressante de former des jonctions PN, un élément clé du transistor en graphène. Il modélise la région p et n dans le substrat. Lorsque le film de graphène a été appliqué aux électrons de substrat ils ont été soit ajouté ou prélevé au graphène, selon le dopage du substrat. Les chercheurs croient que cette méthode réduit la perturbation du réseau de graphène qui peut se produire avec d'autres méthodes.
- La combinaison des nanoparticules d'or avec des molécules organiques pour créer un transistor connu comme un NOMFET (nanoparticules bio Memory Transistor à effet de champ).
- Utilisation de nanotubes de carbone pour diriger des électrons pour illuminer des pixels, ce qui entraîne un panneau léger de un millimètre d'épaisseur "nanoemmissive", d'affichage.

- Fabrication de circuits intégrés avec des fonctions qui peuvent être mesurées en nanomètres (nm), tels que le processus qui permet la production de circuits intégrés avec 22 nm grilles des transistors larges.
- Utilisation des anneaux magnétiques nanométriques pour faire mémoire magnétorésistance (Random Access MRAM) dont la recherche a indiqué qu'il peut permettre une densité de mémoire de 400 Go par pouce carré.
- Développer la taille des transistors moléculaires de façon à ce qu'ils peuvent nous permettre de réduire la largeur de leurs grilles à environ un nanomètre ce qui permettra d'accroître considérablement la densité des transistors dans des circuits intégrés.
- Utilisation de nanostructures auto-alignement pour fabriquer des circuits intégrés à l'échelle nanométrique.
- Utilisation de nanofils afin de construire des transistors sans jonctions pn.
- Utilisation de nanofils en un alliage de fer et de nickel pour créer des dispositifs de mémoire denses. En appliquant un courant à sections magnétisées le long de la longueur du fil. Étant donné que les sections aimantées se déplacent le long du fil, les données sont lues par un détecteur stationnaire. Cette méthode est appelée mémoire de piste de course.
- Utilisation de nanofils d'argent incorporés dans un polymère en couches conductrices qui peuvent fléchir, sans endommager le conducteur.
- IMEC et Nantero développent une puce de mémoire qui utilise des nanotubes de carbone. Cette mémoire est étiquetée NRAM pour nanotubes à base non volatile Random Access Memory et est destinée à être utilisée à la place de puces de mémoire flash de haute densité.
- les chercheurs ont mis au point une colle nano organique qui forme une pellicule d'épaisseur nanométrique entre une puce électronique et un dissipateur de chaleur. Ils signalent que l'utilisation de ce nano colle augmente significativement la conductance thermique entre la puce d'ordinateur et le dissipateur de chaleur, ce qui pourrait aider à garder les puces d'ordinateur et d'autres composants froids. [21 ; 22 ; 23 ; 24]

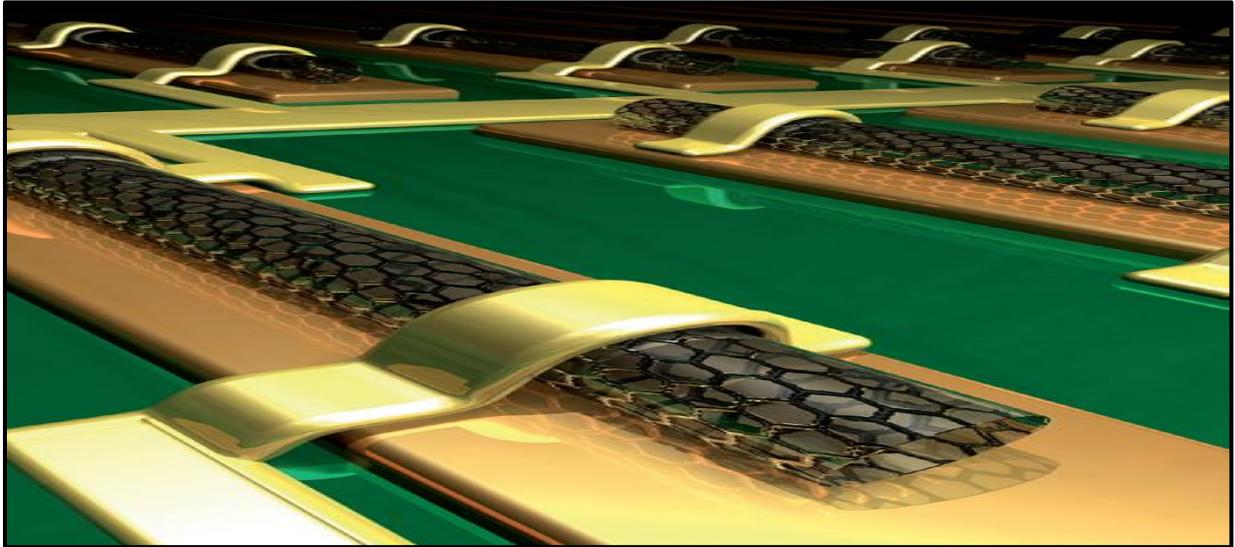


Figure 6 : circuit intégré à base de nanotubes de carbone individuels

IV.3. Dans le domaine de médecine

L'utilisation de nanoobjets – dispositifs et nanomatériaux - en médecine, appelée plus couramment la nanomédecine, permet d'apporter de nouveaux espoirs dans le domaine de la santé.

Discipline émergente, la nanomédecine se crée peu à peu une place en ouvrant de nouvelles perspectives sur des enjeux clés : optimiser la délivrance du médicament, en ciblant spécifiquement des tissus ou des cellules, mieux contrôler la vitesse de libération du médicament dans l'organisme, offrir des voies de détection précoce et précise des maladies. Voici quelques exemples : [25]

IV.3.1. Dans la vectorisation des médicaments

Une autre solution proposée par la nanomédecine est le développement de systèmes pour le transport et la libération contrôlée de médicaments. L'idée consiste à utiliser des nanostructures pour transporter le médicament et le libérer en réponse à un stimulus particulier seulement après la reconnaissance de la cible. Les systèmes de ce genre pourraient réduire la toxicité dans les tissus sains et accroître l'efficacité thérapeutique. [26]

La vectorisation est un phénomène qui consiste à administrer des médicaments directement à la cellule malade afin d'éviter aux cellules saines d'être affectées par ce médicament. Le gros avantage est donc que l'on peut cibler chaque cellule, et surtout doser la quantité de médicament à administrer. La nanoparticule va donc servir de vecteur ; son rôle est de protéger le médicament des attaques causées par les anticorps humains, mais aussi de cibler l'endroit de traitement. [27 ; 28]

Vectoriser un médicament, c'est utiliser un support nommé « vecteur » pour l'acheminer sur le site malade dans un but thérapeutique. On peut dire que les nanoparticules sont des vecteurs efficaces car leur capacité à traiter une maladie est élevée par rapport aux techniques conventionnelles. Cela est dû au fait que l'utilisation des nanoparticules permet, dans un premier temps, de cibler les cellules malades, donc de n'incorporer que la dose qu'il faut.

Les différents types de vecteurs de médicaments :

❖ **Le liposome** est une vésicule biodégradable constituée d'une double couche de phospholipides et d'un compartiment aqueux. Certains liposomes peuvent comporter plusieurs bicouches de phospholipides et plusieurs compartiments aqueux.

Le principe actif du médicament est encapsulé dans la phase aqueuse quand il est hydrophile, et dans la bicouche quand il est lipophile.

La structure phospholipidique du liposome est proche de celle de la membrane de la cellule : on dit que le liposome est biomimétique.

Un liposome est environ 70 fois plus petit qu'un globule rouge. Sa taille varie entre 100 et 300 nm.

❖ **La nanosphère** est une nanoparticule constituée d'un polymère enchevêtré formant un réseau, ce polymère étant de préférence biodégradable. Le médicament est dispersé ou dissous dans la matrice polymère. Son principe actif sera libéré par simple diffusion vers l'extérieur ou à la suite de sa biodégradation dans l'organisme.

La taille d'une nanosphère varie entre 100 et 200 nm.

❖ **La nanocapsule** est une nanoparticule de type réservoir. Elle est constituée d'une mince paroi de polymère généralement biodégradable, dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques nanomètres, entourant un compartiment huileux ou aqueux qui contient le médicament.

La taille d'une nanocapsule varie entre 100 et 200 nm.

- ❖ D'autres vecteurs comme les micelles, les USPIO (Ultra small Super Paramagnetic Iron Oxide) ou les fullerènes peuvent également être utilisés pour vectoriser des médicaments.

Les nanovecteurs les plus évolués remplissent trois fonctions :

- ✓ protéger leur charge durant le trajet
- ✓ se diriger spécifiquement vers leur cible
- ✓ libérer leur charge en fonction des conditions locales (températures ou acidité) ou en réponse à un signal extérieur.

IV.3.2. les puces ADN et l'utilisation de quantum dots

- **Les puces ADN**

Les puces à ADN sont un réseau de sondes d'ADN très dense déposé sur une surface solide. Elles permettent de mesurer la quantité des ADN complémentaires à ces sondes en une seule hybridation. Les puces à ADN permettent de mesurer les variations du génome ou du transcriptome, de reséquencer un gène ou une région génomique, de déterminer les sites de fixation d'un facteur de transcription sur la chromatine ou bien de doser la présence d'un organisme pathogène dans des fluides biologiques. Les puces à ADN sont l'outil le plus abouti de la génomique qui vise à étudier la séquence et l'expression des génomes. L'application la plus courante des puces à ADN est la mesure du niveau d'expression de tous les gènes d'un génome : le transcriptome. [29]

La capacité des puces à ADN à proposer de nouvelles classifications moléculaires des tumeurs y a été démontrée. Ceci est notamment le cas des leucémies et des lymphomes pour lesquels l'étude du profil d'expression des gènes a permis un reclassement en sous-types particuliers, non accessibles aux critères cliniques ou histopathologiques classiques. À ces nouvelles classifications par profils génétiques sont associés des pronostics évolutifs ou de réponse thérapeutique, qui sont un élément clé de la prise en charge thérapeutique du patient.

Les maladies inflammatoires auto-immunes forment un ensemble complexe de pathologies, dont l'étiologie est inconnue. Pour ces maladies de nombreux facteurs génétiques et environnementaux sont fréquemment incriminés mais rarement identifiés et leur physiopathologie est souvent mal élucidée. Elles forment donc une cible privilégiée des

études par puce à ADN, qui peuvent donner de ces maladies multifactorielles une vision globale et génomique.

Ce n'est pourtant que récemment que certaines d'entre elles ont fait l'objet d'études. Les résultats bien que disparates et parfois obtenus sur un faible nombre de patients, ont permis de mettre en évidence des gènes ou groupes de gènes spécifiques d'un état pathologique et ouvrent donc de nouvelles voies d'approches de ces maladies complexes. Parmi ces maladies il y a la maladie de Crohn - le lupus érythémateux disséminé- la sclérose en plaque (SEP) - les myopathies inflammatoires - la polyarthrite rhumatoïde. [30]

- **Les quantum dots**

Les quantum dots sont des cristaux de quelques nanomètres de diamètre fabriqués à partir de matériaux semi-conducteurs tels que le séléniure de cadmium (CdSe), du tellure de cadmium (CdTe), le phosphore d'indium (InP), et l'arséniure d'indium (InAs). Les propriétés optiques, électriques et thermiques spéciaux des quantum dots sont déterminées par confinement quantique qui est, le confinement spatial des particules chargées (électrons) du nanocristal.

L'application principale des quantum dots dans les sciences biomédicales est leur utilisation comme marqueurs fluorescents de molécules dans les cellules et les tissus. Illuminé par un laser, ils produisent une fluorescence intense qui est utile pour localiser les tumeurs. Cette application peut être utile pour le marquage des cellules tumorales avec des anticorps spécifiques de la tumeur sélectif qui faciliterait la chirurgie de Mohs ainsi que pour le diagnostic précoce de tumeurs et de PDT, étant donné que les quantum dots peuvent générer des radicaux O₂ sans avoir besoin de molécules de photosensibilisateur. Les quantum dots sont donc capables d'agir en tant que nouveaux agents actifs dans PDT. Cependant, les quantum dots qui, rappelons, sont faites de métaux lourds ont une limitation importante: leur toxicité est inconnue. [26]

IV.3.3. Dans la chirurgie

Des scientifiques ont mis au point un nanorobot d'un diamètre de 250 nanomètres, soit l'épaisseur de 2 à 3 cheveux, potentiellement capable d'opérer le cerveau.

Les nanorobots futurs pourront effectuer des chirurgies intracellulaires précises et raffinés qui sont au-delà des capacités de manipulation directe par la main humaine. Les nanorobots chirurgicales peuvent trouver et éliminer les cellules cancéreuses isolées, enlever les obstacles microvasculaires et reconditionner les cellules endothéliales vasculaires, effectuer " greffes de tissus et d'organes «non invasives», effectuer des réparations moléculaires sur les structures extracellulaires et intracellulaires traumatisés, et même échanger de nouvelles ensemble de chromosomes pour les anciens à l'intérieur des cellules humaines de vie individuelle. [31]

Les cathéters sont souvent utilisés en médecine. Ce sont de petits tubes permettant l'injection ou le drainage du fluide dans ou hors du corps, le sang par exemple. La surface intérieure d'un cathéter peut induire une formation de caillot sanguin (thrombus). Le revêtement de la partie interne du cathéter de nanomatériaux comme les nanotubes de carbone permet de réduire la formation de thrombus et donne au cathéter de meilleures propriétés mécaniques. Revêtement avec des nanoparticules d'argent donne des propriétés antibactériennes au cathéter. [32 ; 33]

IV.3.4. Dans le traitement du cancer

La nanomédecine est en train de prendre son essor. Nanoparticules et autres nano-objets sont à l'étude pour lutter contre le cancer ou d'autres maladies. On vient de développer des nanotubes capables de mesurer in vivo des taux d'oxyde nitrique anormaux pouvant signaler le début d'un cancer. Ces nanocapteurs pourraient un jour aider des diabétiques à mieux vivre leur traitement.

Éloignant des agents chimiothérapeutiques classiques qui activent des mécanismes moléculaires normaux pour induire la mort cellulaire, les chercheurs étudient les moyens de détruire physiquement les cellules cancéreuses de l'intérieur. Une de ces technologies - nanobilles - est utilisée en laboratoire pour détruire thermiquement les tumeurs de l'intérieur.

les nanobilles peuvent être conçues pour absorber la lumière à différentes longueurs d'onde, la production de chaleur (hyperthermie). Une fois que les cellules cancéreuses absorbent les nanobilles (via un ciblage actif), les scientifiques appliquent une lumière proche infrarouge qui est absorbée par les nanobilles, créant une chaleur intense à l'intérieur de la tumeur qui tue sélectivement les cellules tumorales sans perturber les cellules saines voisines. De même, de nouvelles nanoparticules magnétiques ciblées sont en développement qui permettront à la fois d'être visible à travers l'imagerie par résonance magnétique (IRM) et peuvent également détruire les cellules par hyperthermie. [34]

IV.3.5. Dans le traitement du diabète

Des chercheurs ont mis au point un nouveau type d'insuline, expérimenté avec succès dans un modèle animal.

Une seule injection hebdomadaire de cette insuline pourrait remplacer les injections pluriquotidiennes d'insuline classique, indispensables aux diabétiques pour maintenir à un niveau normal leur taux de sucre dans le sang.

Expérimentée chez des souris diabétiques, cette insuline a permis, en une seule injection, de normaliser leur glycémie pendant une semaine et même, chez certaines souris, pendant deux semaines.

Les propriétés exceptionnelles de cette insuline tiennent au fait qu'elle est encapsulée dans un nanoréseau de molécules biologiques assimilables.

Ce nanoréseau a la particularité d'être formé d'enzymes qui vont libérer l'insuline en fonction de la glycémie. L'insuline reste confinée dans le réseau si le taux de sucre est normal mais elle est libérée, si ce taux augmente.

Pour parvenir à ce résultat, les chercheurs ont utilisé du dextran - un polysaccharide qui peut être administré en perfusion en cas d'hémorragie - qu'ils ont modifié chimiquement.

- **La capsule d'insuline**

Parmi toute les personnes atteintes de diabète, environ 40% doivent s'injecter de l'insuline et sont pour cela obligés de surveiller en permanence leur taux de glycémie. C'est cette contrainte qu'essaie de supprimer les chercheurs avec le principe de "l'insuline intelligente". Ce sont en fait des pilules composées de nano-capsules d'insulines qui réagit au taux de glucose dans le sang: chaque capsule possède des récepteurs a glucose et se dégrade lorsque leur concentration est trop élevé afin de libérer l'insuline. C'est pour l'instant le seul moyen connu d'administration orale d'insuline, les pillules classiques se dissolvant avant d'arriver dans le sang suite à l'action des différents acides du corps humain.

Les premiers tests réalisés sur des animaux sont positifs: l'insuline est bien délivrée directement dans le système sanguin. Cependant, il reste beaucoup de chemin avant de la rendre totalement sûre pour l'Homme, pour une mise sur le marché prévue en 2020.

La protéine hSGLT3 a une influence importante dans le maintien nerveux cholinergiques gastro appropriée et activités de la fonction du muscle squelettique, régulation concentration supplémentaire de glucose cellulaire. La molécule hSGLT3 peut servir à définir les niveaux de glucose et sert de capteur de glucose pour identifier les patients diabétiques. Pour la surveillance de la glycémie nanorobot utilise un chimiocapteur intégré qui implique la modulation de hSGLT3 activité de la protéine glucosensor. Grâce à son capteur chimique à bord, le nanorobot peut ainsi déterminer efficacement si le patient doit injecter de l'insuline ou de prendre d'autres mesures, comme tout médicament cliniquement prescrit. Ils s'écoulent avec les globules rouges par la détection des niveaux de glucose sanguin. Dans l'architecture de nanorobot médical, les données mesurées peuvent être importantes ensuite transférés automatiquement par des signaux RF sur le téléphone mobile porté par le patient. A tout moment, si le glucose atteint des niveaux critiques, le nanorobot émet une alarme par le téléphone mobile. [35]

IV.3.6. Dans l'imagerie et le diagnostic biomédical

Les applications des nanomédecines sont très variées, même si le domaine des traitements anticancéreux constitue l'immense majorité des applications. En effet dans ce domaine thérapeutique le ciblage des cellules cancéreuses à l'aide de vecteurs de médicaments revêt un intérêt tout particulier.

Il existe aussi des applications dans d'autres domaines thérapeutiques comme l'infectiologie ou les maladies inflammatoires. De nombreuses applications viennent aussi du fait que l'on cherche à utiliser les nanotechnologies dans le cadre de la thérapie génique en remplacement des vecteurs viraux qui restent potentiellement dangereux. Ainsi, les nanoparticules, en apportant de l'ADN ou des ARN aux cellules, permettent de modifier le phénotype cellulaire en altérant, par exemple, l'expression de protéines d'élite (ceci peut être obtenu par l'interférence ARN) ou au contraire en stimulant la production de protéines d'intérêt (par transfection d'ADN). La thérapie génique est beaucoup utilisée dans le domaine du cancer. Des essais cliniques impliquant des vecteurs non viraux ils sont aujourd'hui en cours (en 2014) et sont très prometteurs.

En dehors des aspects thérapeutiques, les nanoparticules sont utilisées depuis plus de 25 ans en imagerie médicale. C'est par exemple le cas des nanoparticules d'oxyde de fer utilisées depuis 1989 comme agent de contraste. Les applications en imagerie sont de plus en plus importantes et peuvent inclure aujourd'hui une composante thérapeutique. Les nano-objets ont alors un double rôle : imager une lésion et la traiter. Cette nouvelle stratégie s'appelle la théranostique .

De ce qui précède, il est aisé de constater que le monde des nanomédecines est vaste tant sur les nano-objets utilisés que sur les applications médicales. Le comportement de ces nouvelles formulations dans l'organisme dépendra de leurs caractéristiques physico chimiques mais aussi des tissus qu'ils rencontreront en fonction de la voie par laquelle ils sont administrés. Bien comprendre les facteurs jouant sur le devenir de ces nano-objets dans l'organisme est essentiel pour en optimiser les performances. [36]

IV.3.7. Dans le domaine dentaire

De nombreuses applications des nanotechnologies sont également possibles dans le domaine dentaire. Certaines résines composites contiennent déjà des nanoparticules mais d'autres technologies plus élaborées seront disponibles à l'avenir. Par exemple, dent renaturalisation, en utilisant des biomatériaux indigènes, peut remplacer les amalgames dentaires, couronnes, etc. menant à réparer des désagréments indiscernables des dents d'origine. Si nécessaire, l'émail des dents supérieur pourrait aussi être remplacé par des matériaux plus durs, comme le saphir ou du diamant, en particulier adaptée à l'échelle nanométrique en vue d'améliorer leur dureté, et lié de manière covalente à la surface inférieure de la dent. Dans le long terme, nanorobots pourraient être conçus pour réparer les dents localement, repositionner en manipulant les tissus parodontaux, et de réduire la hypersensibilité dentine par l'occlusion des tubules de dentine spécifiques. Ces opérations pourraient être effectuées beaucoup plus rapidement qu'avec les technologies actuelles avec l'avantage d'être sans douleur pour le patient. [37 ; 38 ; 39]

IV.4. Dans le domaine d'environnement

En matière d'environnement, l'utilisation des nanomatériaux est envisagée pour la réduction des émissions de polluants, le traitement des effluents notamment par photocatalyse et la purification des gaz, la production d'eau ultrapure 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 nanoporeuses et d'aérogels.

V. Conclusion

Nous avons vu que les nanotechnologies sont un domaine très prometteur. De nombreuses applications sont possibles dans de vastes domaines. Celui de la médecine profite largement des bénéfices apportés par les nanoparticules. En effet, qu'il s'agisse du nanotube de carbone ou encore d'une nanoparticule à cœur magnétique les nano-objets ouvrent une nouvelle branche de la recherche : il devient possible de traiter le cancer, d'injecter des particules de taille nanométriques et d'en contrôler la quantité, de localiser certains types de cellules, etc.

Grace à elles, on peut démultiplier les possibilités actuelles : il est possible de faire mieux avec moins, et d'avoir une dispersion rapide sur un élément ciblé. Mais les nanotechnologies ne doivent pas être utilisées à outrance. Il faut savoir réguler leur emploi pour éviter une éventuelle catastrophe sanitaire. Enfin, le développement durable à besoin des nanotechnologies pour progressivement amener une nouvelle visée de la science, celle d'informer et d'aider au développement mondial.

Références

- [1] M. Tchangna, “Les nanotechnologies et les risques de santé,” *Nature*, pp. 1–42, 2008.
- [2] R. Society, R. Academy, N. Tanigushi, R. Feynman, and E. Drexler, “E x p o N a n o m o n d e s Nanotechnologies.”
- [3] M. Alain Obadia “Les nanotechnologies,” 2008- N°21.
- [4] G. De and D. E. L. a Recherche, “Enjeux et défis de l’industrie des nanotechnologies en Île-de-France,” 2010.
- [5] Stéphanie GEORGE, Nicolas LAMPROYE, “Caractérisation des nano-objets, Tech. L’ingénieur
- [6] M. Ricaud and O. Witschger, “Les nanomatériaux. Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l’exposition professionnelle et mesures de prévention,” *Inst. Natl. Rech. sécurité*, pp. 1–52, 2012.
- [7] A.- Moselle and A. Moselle, “Nano-objets, nanomatériaux.”
- [8] Afsset – Les nanomatériaux : effets sur la santé de l’homme et sur l’environnement – Juillet 2006
- [9] M. Ricaud and O. Witschger, “Les nanomatériaux. Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l’exposition professionnelle et mesures de prévention,” *Inst. Natl. Rech. sécurité*, pp. 1–52, 2012.
- [10] J. N. Taniguchi, “Quelques dates marquantes Les applications, entre fantasme et réalité,” pp. 1–4, 1974.s
- [11] D. Sutherland, “Chapter 3 – History of Nanotechnologies,” no. January, pp. 1–10, 2010.
- [12] N. a. Ochekepe, P. O. Olorunfemi, and N. C. Ngwuluka, “Nanotechnology and drug delivery part 1: Background and applications,” *Trop. J. Pharm. Res.*, vol. 8, no. June, pp. 265–274, 2009.

- [13] “History and Future of Nanoscience / nanotechnology Feynman’s Challenge (~ 1960).”
- [14] H. Choi and C. C. M. Mody, “The Long History of Molecular Electronics: Microelectronics Origins of Nanotechnology,” *Soc. Stud. Sci.*, vol. 39, pp. 11–50, 2009.
- [15] A. Melnik and O. Shagalina, “History of Nanotechnology,” *Молодёжь И Наука Сборник ...*, 2011.
- [16] M. Czerwińska, “Military nanomaterials applications,” no. 6, pp. 4–7, 2014.
- [17] A. Tiwari, “Military nanotechnology,” no. 4, pp. 825–830, 2012.
- [18] N. Defense and H. Security, “Nanotechnology in the Military.”
- [19] A. T. E. D. E. Redaction, “NANOTECHNOLOGIES ET UTILISATIONS MILITAIRES,” pp. 1–4, 2009.
- [20] A. D. E. France, “Nanoélectronique - USA.”
- [21] A. Rae, “Real Life Applications Of Nanotechnology In Electronics,” 2015.
- [22] E. Summary and P. Cells, “Nanotechnologies and nanomaterials in electrical and electronic goods : A review of uses and health concerns,” no. December, 2007.
- [23] M. Sensetive and M. Efficient, “ NANOTECHNOLOGY FOR ELECTRONICS AND SENSORS APPLICATIONS,” pp. 1–8.
- [24] F. Breu, S. Guggenbichler, and J. Wollmann, “Applying,” *Vasa*, 2008.
- [25] D. D. E. Presse, “Dossier de presse - Avancées récentes en nanomédecine,” vol. 33, no. 0, 2013.
- [26] P. Boixeda, F. Feltes, J. L. Santiago, and J. Paoli, “Future Prospects in Dermatologic Applications of Lasers, Nanotechnology, and Other New Technologies,” *Actas Dermo-Sifiliográficas (English Ed., no. xx*, 2015.
- [27] G. Chuto and P. Chaumet-Riffaud, “Les nanoparticules,” *Med. Nucl.*, vol. 34, pp. 370–376, 2010.

- [28] T. S. . Satyanarayana and R. Rai, “Nanotechnology: The future,” *J. Interdiscip. Dent.*, vol. 1, no. 2, p. 93, 2011.
- [29] D. Baron, M. Raharijaona, and R. Houlgatte, “Puces à ADN,” *Itbm-Rbm*, vol. 28, no. 2007, pp. 210–215, 2007.
- [30] V. Devauchelle and G. Chiochia, “Quelle place pour les puces à ADN dans les maladies inflammatoires ?,” *La Rev. Médecine Interne*, vol. 25, pp. 732–739, 2004.
- [31] R. a. Freitas, “Nanotechnology, nanomedicine and nanosurgery,” *Int. J. Surg.*, vol. 3, pp. 243–246, 2005.
- [32] C. Ngô and M. Van de Voorde, “Nanotechnology in a Nutshell,” pp. 23–37, 2014.
- [33] M. Loizidou and a. M. Seifalian, “Nanotechnology and its applications in surgery,” *Br. J. Surg.*, vol. 97, pp. 463–465, 2010.
- [34] P. Boisseau and B. Loubaton, “Nanomedicine, nanotechnology in medicine,” *Comptes Rendus Phys.*, vol. 12, no. 7, pp. 620–636, 2011.
- [35] M. Kharwade, M. Nijhawan, S. Modani, and A. June, “Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences Nanorobots : A Future Medical Device in Diagnosis and Treatment,” vol. 4, no. 2, pp. 1299–1307.
- [36] M. Sablier, “ Devenir des nanoparticules utilisées comme médicament dans l’organisme et appareillage Par : ’ es Devenir des nanoparticules utilise ’ dicament dans l ’ organisme comme me,” 2015.
- [37] S. K. Kovvuru, V. N. Mahita, B. S. Manjunatha, and B. S. Babu, “Nanotechnology : The Emerging Science in Dentistry,” *Jaypee Journals*, vol. 2, no. March, pp. 33–36, 2012.
- [38] N. J. Shetty, P. Swati, and K. David, “Nanorobots: Future in dentistry,” *Saudi Dent. J.*, vol. 25, no. 2, pp. 49–52, 2013.
- [39] M. Kumarsomanna, K. R. Reddy, and M. Bharathi, “N anodentistry : Today’s Vision, Tomorrow’s Reality,” vol. 1, no. 3, pp. 155–158, 2014.

Chapitre 02 :
Méthodes de réalisation
des nanoparticules

I. Différentes méthodes de réalisation des nanoparticules

I.1 Introduction

Depuis plusieurs décennies, un effort important de la recherche sur les nanomatériaux est consacré au développement et à l'amélioration des méthodes de synthèse. En effet, l'obtention de matériaux de taille et de forme contrôlées à l'échelle nanométrique, est un prérequis nécessaire à de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que l'électronique (stockage de l'information...), l'optique (effet laser...), la catalyse ou bien encore la médecine (marquage cellulaire, ...).

I.2. Méthodes de réalisation des nanoparticules

De nombreuses méthodes de synthèse aussi bien physiques que chimiques, ont été développées, pour permettre l'obtention de tels matériaux. Les méthodes physiques dites « top-down », sont basées sur la décomposition d'un matériau massif afin d'en réduire la taille.

L'approche top-down « descendante » comprend : le crénelage et l'attrition ou le broyage, le trempage répété et la lithographie. Avec l'attrition ou le broyage on peut fabriquer des nano particules dont le diamètre varie d'une dizaine à plusieurs centaines de nanomètre. [1]

Partant d'un matériau massif, elle consiste à transformer ce dernier en petites particules de taille nanométrique. Dans ce cas, les nanoparticules sont principalement fabriquées par réduction de taille des fragments de métaux ou d'oxydes métalliques. Comme exemple, on peut citer :

- **La mécanosynthèse**

La mécanosynthèse est un procédé de la métallurgie des poudres. Comme son nom l'indique, il consiste à utiliser l'énergie mécanique pour réduire la taille de grain du matériau.

C'est un processus qui consiste à broyer des poudres métalliques afin de réduire la taille des particules. Cette méthode ne permet pas de contrôler la taille et la morphologie des particules car les structures sont graduellement fractionnées jusqu'à l'obtention des particules de dimensions nanométriques.. Cette technique est très élaborée et nécessite

énormément de temps, de plus l'efficacité et le rendement ne sont pas toujours au rendez-vous.

- **La lithographie**

La lithographie consiste à dupliquer un motif de plus en plus petit dans une couche de résine polymère photosensible déposée à la surface d'un substrat. La résine est par la suite exposée à un rayonnement (UV, X...) ou à un faisceau de particules chargées (électrons, ions). Contrairement aux méthodes des poudres, la lithographie permet de contrôler plus facilement la morphologie et l'organisation des nano-objets sur une surface. Bien que cette approche permette de contrôler avec précision la taille, la forme et la position des structures, la qualité des structures nanométriques réalisées n'est pas toujours optimale à cause des défauts (cristallin) générés lors de l'élaboration. De plus, le temps d'élaboration est long et l'inconvénient majeur est sa limite de résolution du fait notamment des problèmes de diffraction liés à la longueur d'onde du rayon utilisé (X ou UV.)

L'un des avantages de la méthode descendante serait une capacité de production plus volumineuse mais un contrôle de l'état nanométrique plus délicat.

Les méthodes chimiques dites « bottom-up » « ascendante » vient des laboratoires de recherche et des nanosciences ; quant à elles, sont plus aisées à mettre en œuvre et consistent à faire croître les particules c'est-à-dire construire les nano-objets et les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat, en utilisant des molécules comme entités de départ. [2]

L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée.

L'approche ascendante permettrait la production d'une plus grande diversité d'architectures et, souvent, un meilleur contrôle de l'état nanométrique (tailles et distribution granulométrique relativement mono disperse, positionnement des molécules, homogénéité des produits).

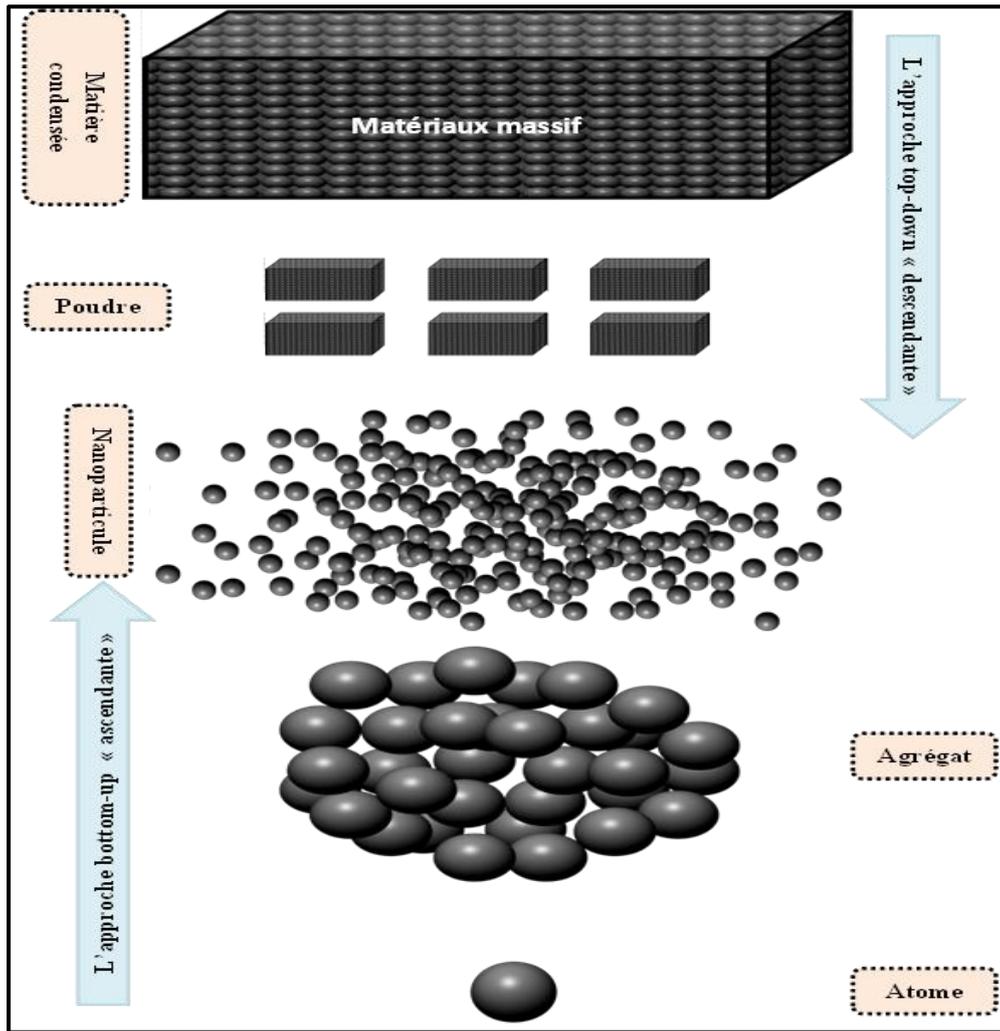


Figure 7 : approche bottom –up (ascendante) et approche top – down (descendante)

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en deux grandes catégories :

- Élaboration par voie physique.
- Élaboration par voie chimique.

I.3. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie physique

I.3.1. Ablation laser

C'est en 1965 que les premiers dépôts par ablation laser pulsée ou PLD (Pulsed Laser Deposition) ont été réalisés par H.M. Smith et A.F. Turner à l'aide d'un laser à impulsions à rubis ($\lambda = 694$ nm). Par la suite, la technique de l'ablation laser est faiblement développée à cause du manque de fiabilité des premiers lasers mais également de leur coût. C'est au milieu des années 70 que le premier élan de la PLD a lieu grâce au développement des lasers à « Q-switch » électroniques délivrant de fortes irradiances et permettant ainsi l'utilisation d'une plus large gamme de matériaux. Le véritable essor de l'ablation laser date cependant de la fin des années 80 avec la réalisation de films minces de supraconducteurs à haute température critique (Y-Ba-Cu-O).

Depuis, cette technique s'est considérablement développée (en parallèle avec le développement des lasers) avec la réalisation de films minces épitaxiés (d'oxyde, de nitrure, de métaux...), de multicouches... Ceci est dû aux caractéristiques particulières de la PLD qui présente de nombreux avantages par rapport à d'autres techniques de dépôts de couches minces, comme :

- un procédé hors équilibre thermodynamique qui permet de déposer tous les types de matériaux,
- la conservation supposée de la stoechiométrie de la cible dans la couche mince,
- un contrôle de la stoechiométrie du film possible suivant la nature du gaz ambiant,
- faible contamination par des impuretés,

L'ablation laser consiste à focaliser le faisceau laser à impulsions brèves (nano, pico, femto-secondes) sur une cible massive du matériau à déposer, et de placer un substrat chauffé ou non en vis-à-vis, et de placer ensemble dans une enceinte sous atmosphère contrôlée c'est-à-dire vaporiser une partie de cette cible pour ensuite condenser les particules obtenues sur le substrat.

Sous l'impact du laser, une certaine quantité de matière de la cible va passer de l'état solide à l'état de vapeur, conduisant à une éjection de matière sous la forme d'un panache plasma. Cette bulle de matière qui se déplace à très grande vitesse (de l'ordre de 10 km/s) dans une direction perpendiculaire à la surface de la cible, vient se déposer sur le substrat et conduit à la croissance d'un film mince.

La taille de ces nanoparticules dépend de la nature du gaz porteur, de sa pression et de l'intensité des impulsions laser.

Les mécanismes mis en jeu au cours d'un dépôt par ablation laser sont très complexes, on peut les définir en quatre grandes étapes :

- l'interaction faisceau laser-cible,
- la formation du panache plasma,
- l'interaction panache plasma-substrat. [3 ; 4 ; 5 ; 6]

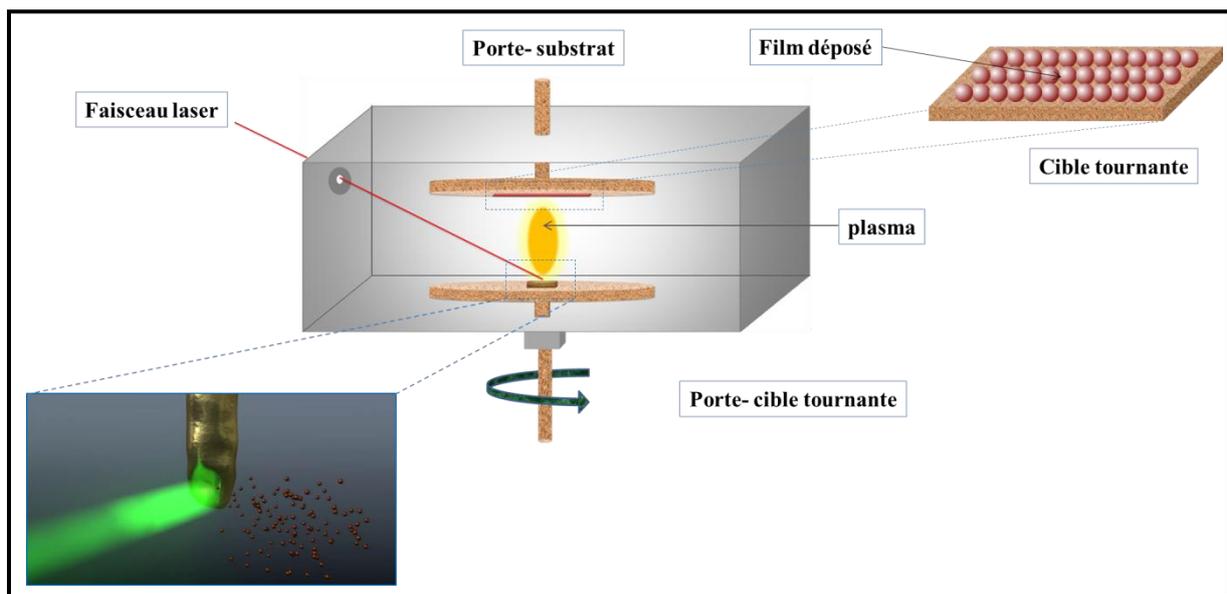


Figure 8 : Principe de l'ablation laser

I.3.2. Implantation ionique

L'implantation ionique a vu ses premières applications industrielles au début des années 70, dans le domaine des semi-conducteurs.

Cette opération est devenue une méthode puissante et largement utilisée pour élaborer des nanoparticules enterrées dans une matrice et est utilisée dans la fabrication des dispositifs à semi-conducteurs, pour le traitement de surface des métaux, ainsi que pour la recherche en science des matériaux. Elle consiste à introduire des atomes ionisés projectiles avec suffisamment d'énergie pour pénétrer dans l'échantillon cible. Cette pénétration ne s'effectue que dans des régions de surface. [7]

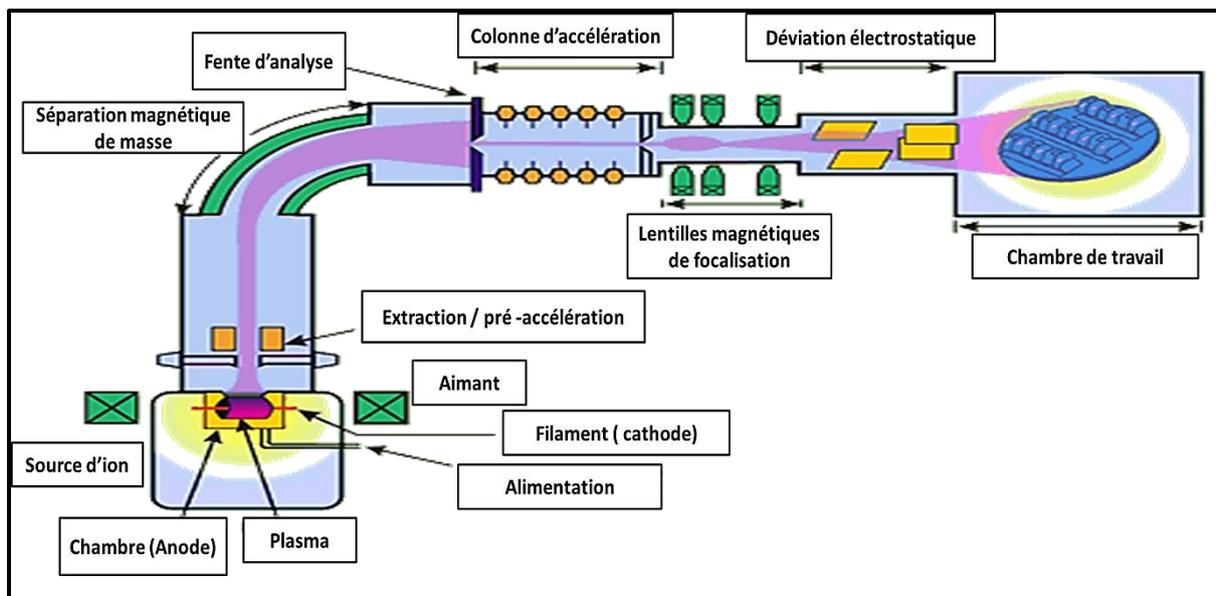


Figure 9 : principe d'un implanteur

I.3.3. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions de gaz rares c'est-à-dire (argon ou krypton) accélérés sous l'action d'un champ électrique c'est-à-dire à établir un plasma de gaz rare au voisinage de la cible d'un matériau à pulvériser par décharge. L'énergie des ions incidents doit être suffisamment élevée pour arracher les ions de la cible et à les envoyer se déposer sur le substrat. [8 ; 9]

Le principe de pulvérisation peut se décrire en trois temps. En premier lieu, le bombardement est obtenu en ionisant un gaz par une décharge électrique produite au voisinage du matériau cible qui est polarisé négativement et joue le rôle de cathode. Le gaz ionisé (généralement de l'argon), appelé plasma, apparaît sous forme d'un nuage luminescent et est composé d'atomes d'argon, d'ions Ar^+ et d'électrons. La cible est alors bombardée par des ions positifs Ar^+ extraits du plasma.

Une partie d'entre eux est réfléchi, mais la plupart transfèrent leur énergie au matériau à pulvériser. Cette énergie est suffisamment élevée pour rompre les liaisons chimiques du matériau cible lors de la collision. Enfin, des atomes (ou clusters d'atomes) sont éjectés, puis traversent le plasma avant de venir se condenser sur le substrat. Le bombardement de la cible par les ions Ar^+ produit également des électrons secondaires

qui, lorsqu'ils traversent le plasma, ionisent les molécules de gaz rencontrées, entretenant ainsi la décharge. [10]

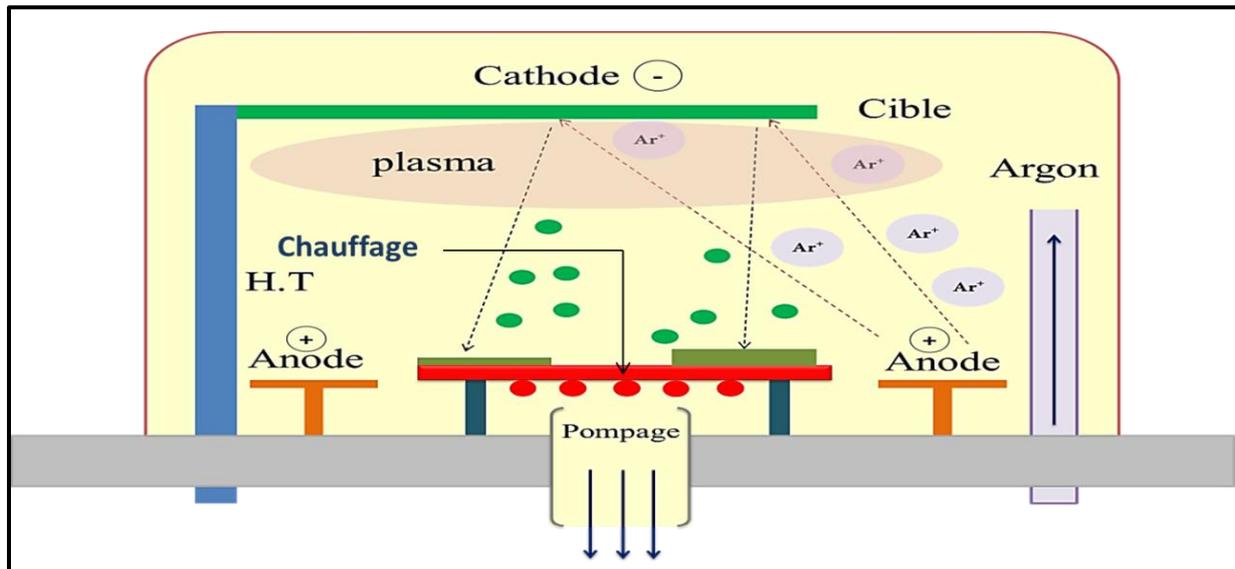


Figure 10 : Principe de la pulvérisation cathodique

I.3. 4. Élaboration par plasma chaud

On établit entre deux électrodes un courant continu de forte intensité, sous faible tension. Pour des atmosphères raréfiées, il se forme un plasma, avec, au cœur, des températures très élevées, de l'ordre de 10 000 °C. Dans certaines conditions (pressions intermédiaires, supérieures à 10^2 Pa) il se forme sur l'anode un impact de l'arc suffisamment localisé pour en entraîner la vaporisation. Les atomes ainsi extraits se retrouvent sous forme d'ions dans le plasma, et forment les amas à la périphérie de ce dernier. La collecte s'effectue à la sortie de l'espace où se développe le plasma sur une paroi refroidie à l'azote liquide. [8]

I.3. 5. Pyrolyse laser

La pyrolyse laser est une méthode souple et efficace de synthèse de poudres nanométriques.

C'est une méthode de synthèse permettant d'obtenir des particules dont la taille est de l'ordre de 10 à 50nm de diamètre avec une dispersion en taille étroite. Son principe repose sur

l'interaction entre les jets croisés d'un faisceau laser infrarouge CO₂ et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie provoque une élévation de température dans la zone de réaction entraînant la dissociation des précurseurs et la formation des nanoparticules. Les précurseurs peuvent être gazeux ou liquides. Dans le cas d'un liquide, le précurseur est injecté dans le réacteur sous forme d'aérosol. Le rendement chimique peut aller jusqu'à 90% dans le cas des précurseurs gazeux.

Parmi les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules, la pyrolyse laser se distingue par sa souplesse et la variété des composés qu'elle peut produire tant en termes de composition chimique que de morphologie et de cristallinité. Cette méthode est utilisée pour produire des nanoparticules sphériques d'une pureté extrême de faible diamètre, de faible distribution de tailles et avec un faible taux d'agglomération. [11]

Parmi les avantages de cette méthode, on peut citer la réaction en flux, une grande pureté chimique des produits, essentiellement limitée par la pureté des réactifs, une bonne homogénéité physique et chimique, une vitesse de trempe rapide et une bonne souplesse d'utilisation. Selon les mélanges de précurseurs introduits dans le réacteur, une grande variété de poudres a été synthétisée (Si, SiC, SiCN, SiCNAIY, SiCO, Si₃N₄, TiC, TiO₂, fullerènes, suies carbonées, etc.). [12]

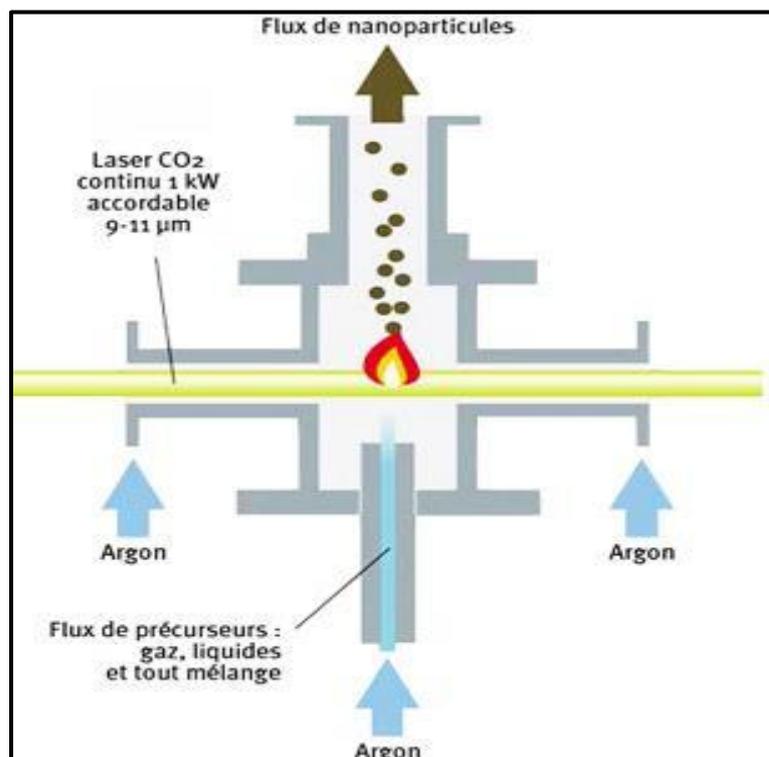


Figure 11 : Principe de la pyrolyse laser

I.3. 6. Evaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats c.-à-d. à condenser la vapeur métallique afin d'obtenir des nanopoudres formées de particules nanométriques dispersées. Le type de chauffage dépend de la tension de vapeur du métal, c'est-à-dire de sa capacité à s'évaporer, fonction de la force de la liaison chimique mais également de l'état de surface (oxydation). [13]

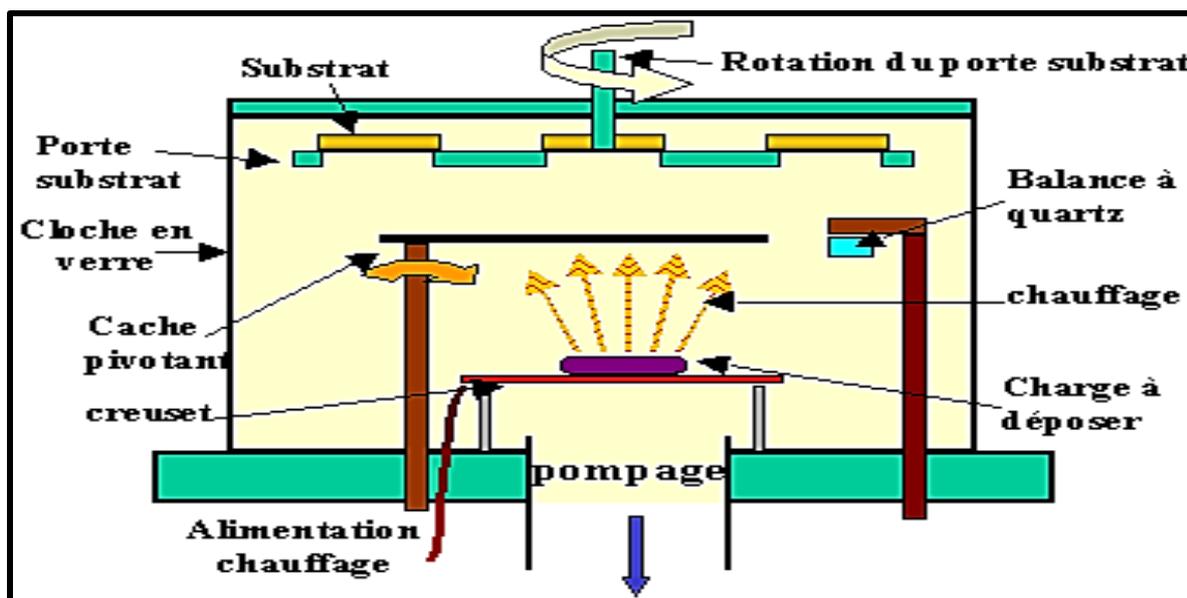


Figure 12 : Principe de l'évaporation thermique

I.3. 7. Méthode aérosol

Un aérosol est un ensemble de particules, solides ou liquides, d'une substance chimique donnée en suspension dans un milieu gazeux. La synthèse de nanoparticules peut être obtenue par oxydation dans des flammes à très haute température ou plasma thermique à partir de précurseurs gazeux ou liquides amenés sous forme d'aérosol.

La formation d'un aérosol ne nécessite pas un grand volume de liquide. La durée de réaction est très courte et permet l'obtention de particules pures avec un débit et un rendement intéressants.

Ce procédé permet notamment la production de plusieurs tonnes par an de dioxyde de titane, silice ou noir de carbone. [13]

I.3. 8. Décharge électrique

Cette méthode consiste à créer un arc électrique par passage d'un courant de haute intensité entre deux électrodes dont l'anode est constituée du métal à évaporer. Un jet d'hélium sous haute pression, synchronisé avec la décharge électrique permet de thermaliser et de déposer les agrégats sur les parois internes de la chambre d'évaporation. La taille de ces agrégats peut être modifiée en contrôlant la vitesse du jet d'hélium. Il est possible de changer la composition chimique des nanoparticules en modifiant la nature de l'électrode à évaporer. Ainsi, il est possible d'enrober les nanoparticules par du carbone amorphe ou graphitique en utilisant une anode de graphite creuse contenant le métal à évaporer.

Il y a alors co-évaporation du métal et du carbone sous l'influence de l'arc électrique, et cette méthode fait apparaître des nanotubes, ou des structures fullerènes. [6]

I.3. 9. Micro-ondes

Les micro-ondes sont utilisées couplées aux voies de synthèse des nanoparticules, d'une part, pour permettre un chauffage plus rapide du milieu par le transfert de l'énergie micro-onde en

énergie thermique dans les milieux polaires et, d'autre part, pour accéder à un chauffage à cœur et donc à une meilleure homogénéité en température du milieu réactionnel. Ce meilleur contrôle du procédé de synthèse permet d'accéder à des particules nanométriques. A titre d'exemple, des particules de nickel de 7 nm sont obtenues par réduction de l'hydroxyde de nickel dans l'éthylène (Yamamoto et coll., 2004) et des particules d'argent de 24 nm sont obtenues par réduction du nitrate d'argent en solution aqueuse avec du formaldéhyde comme réducteur et du trisodium citrate comme surfactant (Yin et coll., 2004). Sur ce même principe, les micro-ondes peuvent être couplées à différents procédés :

- de fabrication de nanotubes de carbone par ablation laser ou par décomposition catalytique ;
- d'élaboration de couches minces d'épaisseur nanométrique par PVD (Physical Vapor Deposition) ou par croissance épitaxiale. [12]

I.4. Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique

I.4. 1. Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) repose sur une réaction chimique entre un composé volatil du matériau à déposer et la surface du substrat à recouvrir. Cette réaction peut être activée par un chauffage du substrat (CVD thermique) ou par l'action d'un plasma électrique (CVD assistée plasma).

Le procédé CVD est une méthode de dépôt de films minces, à partir de précurseurs gazeux. La CVD est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Fréquemment, des sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction. Ces techniques sont utilisées pour réaliser des dépôts denses mais aussi pour obtenir des organisations nanostructurées.

Les expériences effectuées par cette technique ont permis la synthèse d'un grand nombre de nano-objets de diverses formes, tels que les nanofils de Si, GeO₂, Ga₂O₃ et de bâtonnets de ZnO. [14]

À la vapeur produite à partir d'un matériau source, on substitue des gaz réactifs ou des produits réactifs pulvérulents qui sont mélangés au gaz neutre porteur avant d'être introduits dans la chambre de réaction. Ici encore, il convient d'ajuster les paramètres de l'élaboration de façon à éviter la croissance et l'agglomération des particules formées. L'augmentation de la température, conduisant dans des conditions extrêmes à un accroissement dit « explosif » du nombre de germes, permet par exemple de tarir la quantité de matériau disponible pour leur croissance.

On peut soit chauffer le mélange réactif dans un four, soit développer un plasma, obtenu en faisant passer un courant fort entre deux électrodes ou en irradiant en hyperfréquence (méthode qui a l'avantage d'éviter la contamination par le métal des électrodes), soit encore l'irradier par laser. Cette dernière technique est la meilleure car elle permet un chauffage très

localisé et des gradients de température très importants autour de la zone irradiée, ce qui permet d'optimiser la taille des nanoparticules. Ces technologies ont été utilisées pour produire des poudres nanométriques de nitrures ou de carbures de silicium et des métaux du début des séries de transition (Ti, Zr, Hf...). [8]

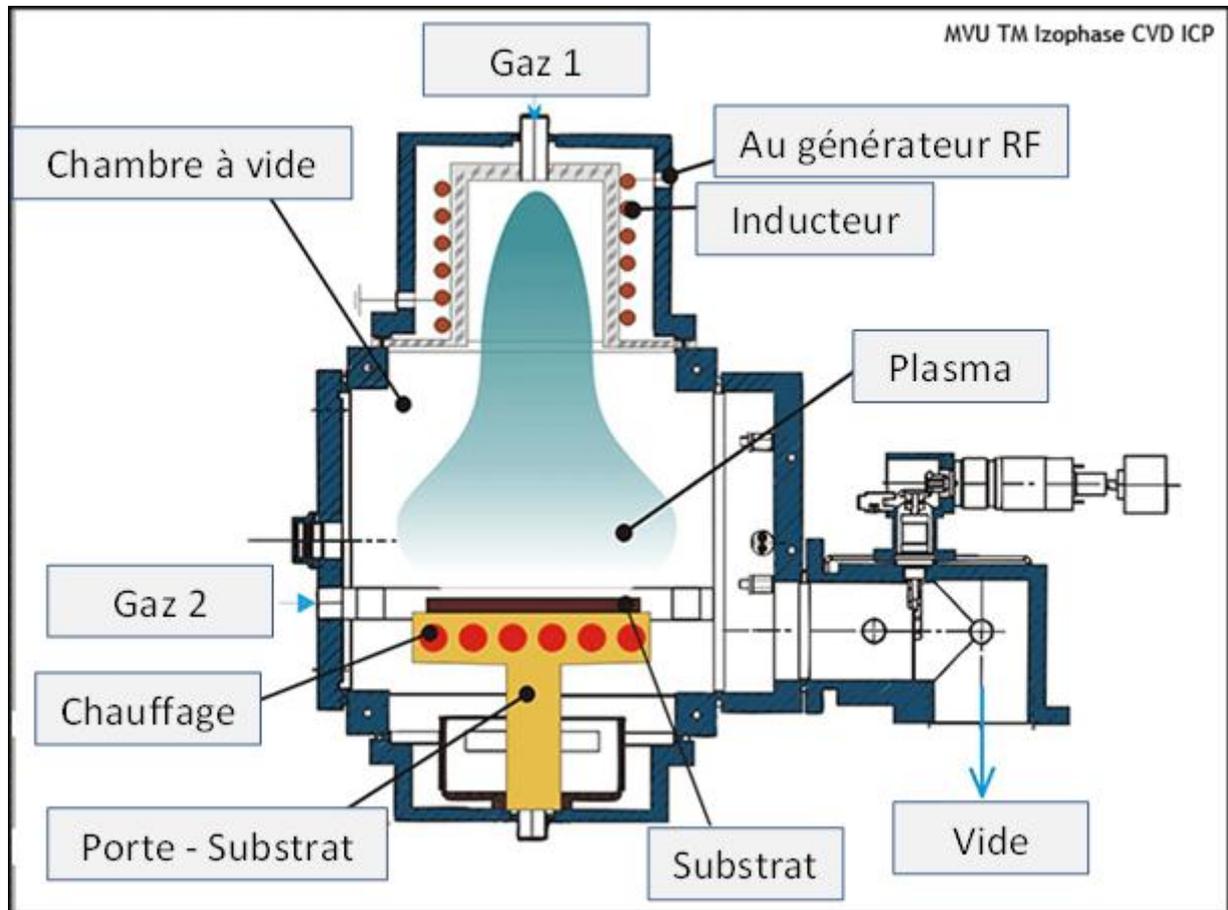


Figure 13 : Principe de l'évaporation thermique

I.4. 2. Réaction en milieu liquide

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants c'est-à-dire réalisée à partir de la mise en solution de réactifs qui vont conduire à la formation des nanoparticules. Les nanoparticules peuvent aussi être obtenues par modification des conditions physico-chimiques du milieu (pH, température, concentration, etc.).

C'est la voie la plus classique d'obtention de nanoparticules. Ainsi, la plupart des métaux peuvent être réduits à partir d'une solution aqueuse en augmentant le pH ou

en augmentant la concentration en ions du métal que l'on veut produire sous forme de nanomatériaux.

L'un des moyens employés pour éviter la croissance des cristallites est l'utilisation de surfactants ou en réalisant la réaction à l'intérieur de nano-réacteurs. Ces deux voies sont présentées successivement.

Les surfactants sont des produits dont les molécules comportent à la fois des sites qui attirent le solvant et d'autres sites qui le repoussent. De ce fait, le surfactant organise le solvant autour des cristallites qui se repoussent à cause d'effets électrostatiques d'une part et d'autre part d'effets entropiques (les mouvements des chaînes moléculaires de surfactant se trouvent limités spatialement).

Pour le nanoréacteur, cette voie consiste à effectuer la réaction chimique au sein de gouttelettes de microémulsions.

Elle consiste en deux étapes principales :

- préparation de deux microémulsions identiques contenant chacune un des deux réactifs ;

mélange des deux microémulsions conduisant par diffusion des réactifs ou par réarrangement des microémulsions à la mise en contact des réactifs et à la formation des nanoparticules. [8 ; 12]

I.4.3. Réactions en milieu solide

Dans cette rubrique se retrouvent des méthodes très diverses :

- la cristallisation d'alliages métalliques amorphes (cristallites de Nd-Fe-B) ;
- la synthèse par diffusion à l'état solide de nanoparticules au sein d'un verre puis cristallisation (par exemple amas de semi-conducteurs : CdS, CdTe, CuCl). Dans certains cas les amas sont séparés par dissolution de la matrice ;
- la production de nano-amas de platine dans un film de carbone vitreux, à partir de la réaction d'un précurseur organométallique du platine sur un composé diacétylénique, qui conduit à une macromolécule portant des atomes de platine isolés, que l'on convertit par pyrolyse, les atomes de platine se réunissant en amas .
- la synthèse au sein de polymères (comme le Nafion) qui présentent des sites échangeurs d'ions (par exemple particules de Fe₂O₃) ;

la réaction entre des corps qui se trouvent confinés par un environnement limitant (couloirs dans les NaSiCON, plans d'insertion dans les composés graphitiques, cages de zéolithes échangeuses d'ions), avec dans ce dernier cas la possibilité d'avoir une organisation ordonnée entre amas, reproduisant la structure cristallographique de la zéolithe. [8]

I.4. 4. Techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales.

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée

Le principe de base du procédé sol-gel est la transformation permettant le passage du sol au gel c'est à dire : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ».

Les techniques sol-gel permettent de contrôler la taille et l'homogénéité de la distribution des particules. Elles permettent la production de pièces massives, de dépôts de couches minces sur plaques, fibres ou de composites fibreux. Toutefois, ces techniques présentent certains inconvénients tels que le coût élevé des précurseurs de base, un faible rendement, des produits de faible densité (pour les matériaux à hautes densité, une étape de recuit à haute température est nécessaire) et des résidus de carbones et autres composés, certains pouvant être dangereux pour la santé (pour les matériaux ultra purs, une étape de purification complexe est nécessaire). [12,15]

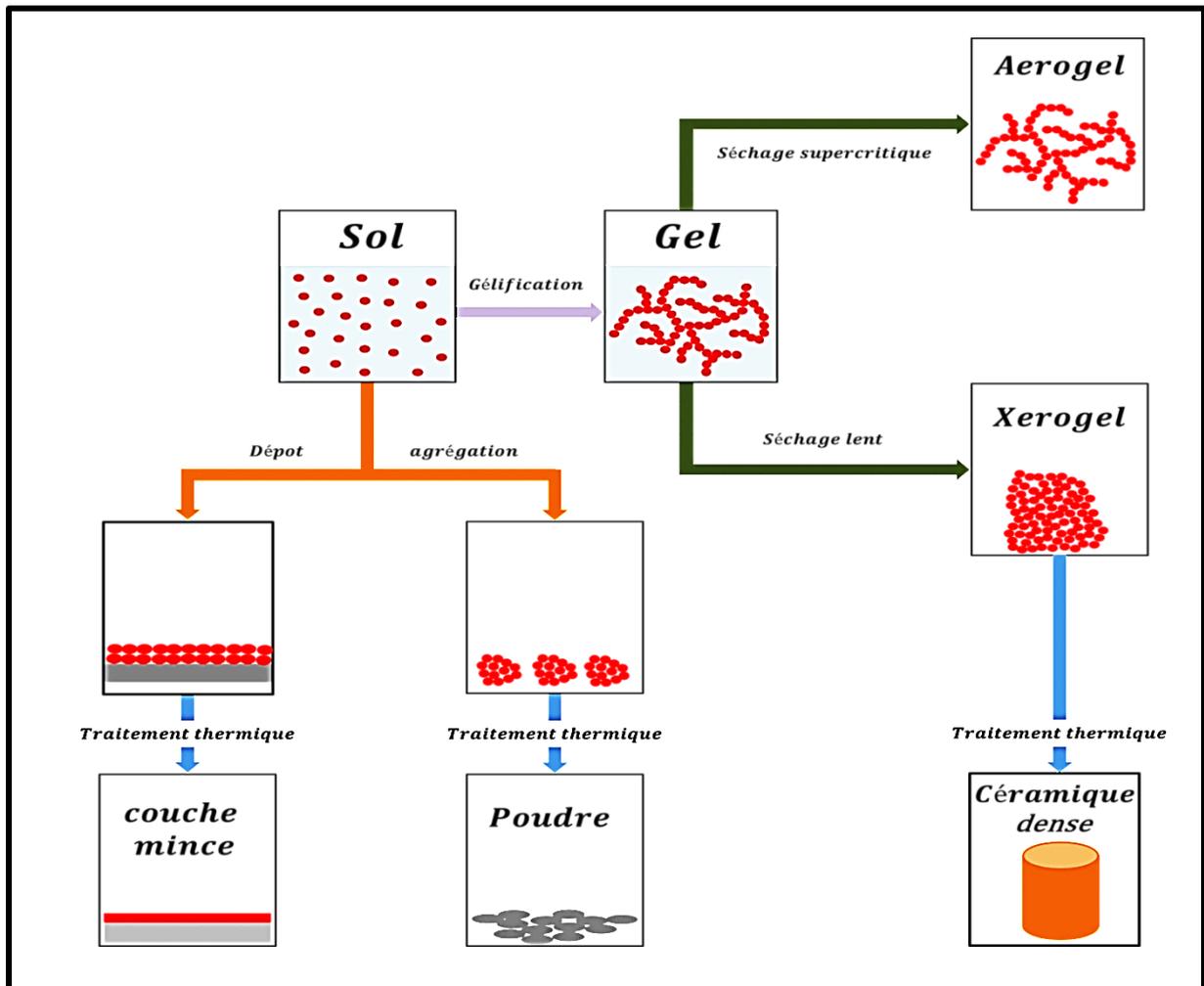


Figure 14 : Principe de Techniques sol-gel

II. Différentes formes des nanoparticules

Par définition les nanoparticules sont des nano-objets dont les trois dimensions sont comprises entre 1 et 100 nanomètres.

Ils peuvent se présenter sous la forme de nanosphère ; nanoprisme ; nanofibres , nanotiges , nanofiles , Nanofeuil ou nanotubes...etc.

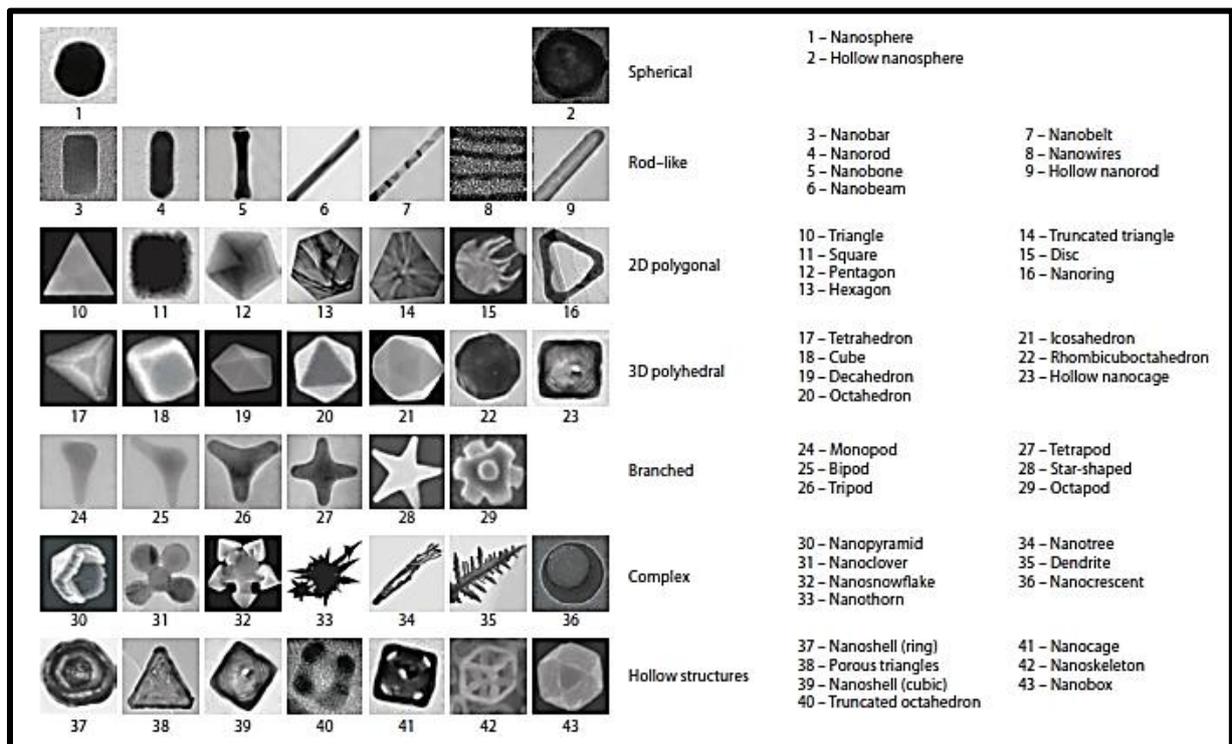


Figure 16 : Différentes formes des nanoparticules

III. Nanoparticules d'argent

Les métaux nobles sont les métaux qui sont résistants à la corrosion et à l'oxydation à l'air humide. La liste contient le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'argent, l'osmium, l'iridium, le platine et l'or, par ordre de numéro atomique. [16]

Depuis la fin des années 1990, l'utilisation de nanoparticules d'argent connaît un essor extrêmement important en raison de leur réactivité élevée et de leur capacité à libérer progressivement, et de manière contrôlée et durable, les ions Ag⁺. Aujourd'hui, on assiste à une véritable explosion du marché économique des produits contenant des nanoparticules d'argent. Le marché européen des produits et équipements contenant de l'argent est passé de 30 tonnes environ en 2004 à 130 tonnes en 2010. En 2008, une étude de l'union européenne estimait la production mondiale de nano argent à environ 500 tonnes/an.

L'utilisation la plus répandue de l'argent sous forme de nanoparticules correspond à :

- L'argent est, un agent inorganique sûr non toxique antibactérien utilisé depuis des siècles et est capable de tuer environ 650 types de maladies causant des micro-organismes. L'argent a été décrit comme étant oligodynamique en raison de sa capacité à exercer un effet bactéricide à des concentrations de minutes. Il dispose d'un potentiel important pour un large éventail d'applications biologiques tels que agent antifongique (Argent avec le cuivre, est couramment utilisé pour inhiber la croissance bactérienne et fongique dans les élevages de poulets et en post récolte nettoyage des huîtres), des agents antibactériens pour les bactéries résistantes aux antibiotiques, la prévention des infections, la cicatrisation des plaies et anti-inflammatoire. Les ions argent (Ag⁺) et ses composés sont hautement toxiques pour les micro-organismes présentant des effets biocides fortes sur de nombreuses espèces de bactéries, mais ont une faible toxicité envers les cellules animales.

Par conséquent, les ions argent, qui sont les composants antibactériens, sont utilisés dans la formulation de composites dentaires en résine, un ciment osseux, de fibres échangeuses d'ions et des revêtements pour des dispositifs médicaux.

- Le pansement à base des nanoparticules d'argent a été largement utilisé comme un traitement pour les infections dans les brûlures, les plaies ouvertes et les ulcères

chroniques. Les transporteurs nanoparticules d'argent Ag^+ peuvent être bénéfiques dans la cicatrisation des plaies diabétique et les infections secondaires.

- Un autre domaine dans lequel les nanoparticules d'argent ont prouvé leur efficacité celle du contrôle et de la suppression de la croissance bactérienne. Ils ont déjà développé plusieurs applications qui utilisent l'effet bactéricide des nanoparticules d'argent. Les propriétés antibactériennes de l'argent sont documentées depuis 1000 avant JC, quand les récipients en argent ont été utilisés pour préserver l'eau. Le nitrate d'argent et La sulfadiazine argentique ont été largement utilisés pour le traitement des brûlures dermiques superficielles et profondes de blessures et pour l'enlèvement des verrues.
- Les scientifiques ont découvert que les fluides les plus importants de l'organisme sont de nature colloïdale, les particules en suspension ultrafines. Par exemple sang transporte l'alimentation et de l'oxygène aux cellules du corps. Procédé d'électro-colloïdal (électriques atomes d'argent) est utilisée pour la fabrication de l'argent colloïdal. L'argent colloïdal semble être, un antibiotique naturel puissant et de protection contre les infections. Agissant comme un catalyseur, il désactive l'enzyme qui aurait bactéries unicellulaires, les virus et les champignons ont besoin pour leur métabolisme de l'oxygène.
Ils étouffent sans dommage survenant correspondant aux enzymes humaines ou des parties de la chimie du corps humain. Le résultat est la destruction des organismes pathogènes dans le corps et dans l'aliment. [17]
- Ces nanoparticules ont également de nombreuses applications dans différents domaines tels que l'imagerie médicale, des nano-composites, filtres, l'administration de médicaments et d'hyperthermie de tumeurs.
Nanoparticules d'argent ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs applications étendues dans des domaines tels que les circuits intégrés. [18]
- Ces nanoparticules peuvent aider les patients diabétiques dans plaies au début de guérison avec des cicatrices minimes. Le nitrate d'argent est toujours un antimicrobien couramment utilisé dans le traitement de plaies chroniques.

Ils sont capables de pénétrer à l'intérieur des bactéries et causer des dommages éventuellement par interaction avec des composés contenant du soufre et du phosphore tels que l'ADN. [19]

IV. Conclusion

Comme nous le montre l'étude bibliographique, les nanoparticules métalliques trouvent des applications dans un large domaine d'applications. En fonction des applications visées, elles peuvent être obtenues par diverses méthodes présentant des avantages et des inconvénients.

Les deux approches «top-down» et «bottom-up» tendent à converger en termes de gamme de tailles et de formes de nano-objets. L'approche «bottom-up» semble néanmoins plus riche en terme de matériau, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche «top-down» permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais dont le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat. L'approche «bottom-up» fait appel à des procédés d'élaborations chimiques et physiques alors que l'approche «top-down» nécessite principalement l'utilisation de méthodes mécanique. Malgré tous les avantages que présentent certaines de ces techniques, la synthèse des nanoparticules métalliques via les techniques de chimie colloïdale reste la plus efficace, la plus fiable et la plus polyvalente.

On a présenté les différentes méthodes de synthèses des nanoparticules et par la suite on a parlé en générale sur la nanoparticule d'argent et ces applications.

Dans le chapitre suivant on va choisi d'utiliser la méthode par réduction chimique car celle ci reste plus adaptée aux différentes applications visées dans cette étude.

Références

- [1] Guozhong Cao. , Nanostructures and nanomaterials : Synthesis, properties and applications. by Imperial College Press ISBN 1-86094-415-9, ISBN 1-86094-480-9 (pbk). (2004)
- [2] Arnaud GLARIA, Généralisation d'une approche de synthèse par voie organométallique, à température ambiante, de nanoparticules monocristallines d'oxydes métalliques. Etude de leurs propriétés optiques ou magnétiques. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse Délivré par Université Toulouse III – Paul Sabatier Ecole doctorale Sciences de la Matière spécialité : Chimie Organométallique et de Coordination. (2007).
- [3] P. Dutheil, Thèse de doctorat, Films minces et multicouches de matériaux piézoélectriques synthèse par ablation laser ; caractérisation microstructurale et intégration dans des dispositifs SAW, Université de Limoges (2012) n° - 14 -2012
- [4] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. a. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, and M. Croft, "Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high Tc bulk material," Appl. Phys. Lett., vol. 51, no. 8, pp. 619–621, 1987.
- [5] H. M. Smith and a. F. Turner, "Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser," Appl. Opt., vol. 4, no. 1, p. 147, 1965.
- [6] Céline D'ORLEANS, "Elaboration par implantation ionique de nanoparticules de cobalt dans la silice et modifications de leurs propriétés sous irradiation d'électrons et d'ions de haute énergie," Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2003
- [7] Claude Chabrol, "implantation ionique," Tech. L'ingénieur.
- [8] P. Costa, "Structure et élaboration," Tech. L'ingénieur, pp. 1–11.
- [9] Laurent PUECH, "Élaboration et caractérisations de couches minces de magnétite pour des applications microbolométriques," Thèse de doctorat," Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.

- [10] Chapelle A, “Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂,” Thèse Dr. Sci. Génie des matériaux, p. Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.
- [11] Djoumessi Lekeufack Diane Elodie, thèse de doctorat, synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d’or pour des applications en optique. Perspective en photocatalyse, université clude bernard lyon1(2010), n° 319-2010
- [12] Afsset – Les nanomatériaux : effets sur la santé de l’homme et sur l’environnement – Juillet 2006
- [13] Marie-Anne Guitou, “Nanoparticules et santé : des applications aux risques potentiels. L'exemple du TiO₂,” thèse de doctorat,” UNIVERSIT DE BORDEAUX - U.F.R DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES, N°27-2014
- [14] I. Mtimet, “Elaboration of antibacterial surfaces containing silver nanoparticles,” thèse de doctorat,” Institut National Des Sciences Appliquées De Rouen,”2012.
- [15] M. Besbes, N. Fakhfakh, and M. Benzina, “Characterization of silica gel prepared by using sol-gel process,” Phys. Procedia, vol. 2, no. 3, pp. 1087–1095, 2009.
- [16] R. Vajtai, Springer Handbook of Nanomaterials. 2013.
- [17] P. Prema, “Chemical Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles and its Potential Antibacterial Application.”
- [18] E. Abbasi, M. Milani, S. F. Aval, M. Kouhi, A. Akbarzadeh, and H. Tayefi, “Silver nanoparticles : Synthesis methods , bio-applications and properties,” Crit. Rev. Microbiol., vol. 00, no. 00, pp. 1–8, 2014.
- [19] K. V. Rao and J. V. R. Rao, “Study of Chemically Synthesized Ag NP’s by Varied Characterization Techniques. Silver nanoparticles synthesis with Sodium Borohydride,” pp. 40–45, 2013.

Chapitre 03 :
Synthèse chimique
des nanoparticules d'Argent
(Ag)

I. Synthèse chimique de nanoparticules d'argent

I.1. Synthèse de nanoparticules d'argent par Réduction chimique

La réduction chimique reste de loin la méthode la plus utilisée pour la synthèse de nanoparticules. L'obtention des nanoparticules métalliques s'effectue ici en milieu liquide. Elle peut être réalisée en phase aqueuse ou organique et les principaux réactifs sont les suivant:

Sel métallique + Solvant + Réducteur + Surfactant

Dans ce schéma, le sel est le précurseur contenant le métal, le solvant peut être aqueux ou organique (polyol, toluène par exemple) et doit être polaire c'est-à-dire posséder un moment dipolaire assez élevé pour pouvoir rompre les liaisons du sel et le dissoudre. Le réducteur est choisi pour réduire les espèces métalliques dissoutes afin qu'elles précipitent en particules métalliques et en ce qui concerne le surfactant, il joue le rôle d'agent protecteur des particules métalliques en s'adsorbant à la surface des particules permettant ainsi d'éviter qu'elles s'agglomèrent. La morphologie ainsi que la distribution en taille des nanoparticules sont contrôlés par les paramètres tels que la cinétique de réduction et la nature du stabilisant.

De par sa simplicité, la synthèse de nanoparticules par réduction chimique est sans contredit la technique la plus utilisée pour former des solutions colloïdales de nanoparticules métalliques.

De plus, parmi toutes les techniques de synthèse, elle offre probablement le meilleur contrôle de taille, de forme et la meilleure versatilité.

L'approche la plus commune pour la synthèse de nanoparticules d'argent est la réduction chimique par des agents réducteurs organiques et inorganiques.

En général, les différents agents réducteurs, tels que le citrate de sodium, l'ascorbate, le borohydrure de sodium (NaBH₄), l'hydrogène élémentaire, le processus de polyol, le réactif de Tollens, N, N-diméthylformamide (DMF) et le poly (éthylène glycol), sont utilisés pour

la réduction des ions d'argent (Ag^+) dans des solutions aqueuses ou non aqueuses. Les agents réducteurs mentionnés ci-dessus réduisent les ions argent (Ag^+) et conduisent à la formation d'argent métallique (Ag^0), qui est suivie par une agglomération en amas oligomériques. Ces grappes éventuellement conduire à la formation de particules d'argent colloïdales métalliques.

Il est essentiel d'utiliser des agents de protection de stabiliser des nanoparticules dans le cadre de la préparation de nanoparticules d'argent, et de protéger les nanoparticules qui peuvent être absorbées sur ou se lier sur des surfaces de nanoparticules, ce qui évite leur agglomération.

La présence d'agents tensio-actifs comprenant des fonctionnalités (par exemple, les thiols, les amines, les acides et alcools) pour les interactions avec les surfaces des particules peut stabiliser la croissance des particules et de le protéger de la sédimentation des particules, l'agglomération ou la perte de leurs propriétés de surface. Les composés polymères tels que le poly (alcool vinylique), le poly (vinylpyrrolidone), le poly (éthylène glycol), le poly (acide méthacrylique) et le polyméthacrylate de méthyle ont été rapportés comme étant des agents de protection efficaces pour stabiliser les nanoparticules. [1 ; 2 ; 3]

I.2. Protocole expérimentale

I.2.1 Consignes de sécurité

- **Les interdits :**

- ✓ manipuler des produits chimiques directement avec les doigts ou les goûter.
- ✓ Pipeter avec la bouche : cette opération doit être réalisée avec des poires aspirantes, pipeteur...
- ✓ Porter des vêtements inadaptés (flottants ou inflammables).
- ✓ Regarder de près les récipients contenant des liquides en ébullition.
- ✓ Transvaser des liquides en ayant le visage à proximité ou au-dessus des récipients manipulés.
- ✓ Respirer le contenu d'un récipient pour l'identifier par son odeur.

- **Les obligations :**

- ✓ Blouse en coton ;
- ✓ Gants et lunettes de sécurité sous hotte pour manipuler les produits corrosifs (acides et bases forts, ...).
- ✓ Port de bas ou collants en nylon interdit.
- ✓ Port de lentilles de vue interdit.

- **Les recommandations :**

- ✓ Avoir une attitude réfléchie consciente des risques potentiels et des mesures adéquates à prendre, c'est à dire, travailler avec soin et méthode.
- ✓ Laisser les passages libres entre les paillasse, mettez vos blousons, manteaux, casques, sacs, etc. au vestiaire et rangez les tabourets sous les paillasse quand vous ne les utilisez pas.
- ✓ Travailler en position stable.
- ✓ Se déplacer sans courir.
- ✓ Se laver les mains avant et après la manipulation.
- ✓ Nettoyer immédiatement tout produit, liquide ou solide, répandu sur la paillasse ou sur le sol.
- ✓ Ne jamais verser d'eau dans une solution d'acide concentré (risque de projection et brûlure).
- ✓ Les produits chimiques (solide ou liquide) contenus dans les flacons doivent rester purs ; ne jamais remettre dans un flacon un produit inutilisé et attention à ne pas polluer un solide en utilisant une spatule souillée.
- ✓ Certains produits chimiques, notamment les solutions concentrées de produits volatils tels que HCl, NH₃, ..., les solvants organiques devront être manipulés sous la hotte ventilée.
- ✓ Ne pas chauffer la verrerie ordinaire non Pyrex. Le verre pyrex est un verre de borosilicate ayant un coefficient de dilatation faible lui permettant d'être chauffé.
- ✓ A la fin du TP, vider tous les récipients, rincer et ranger la vaisselle, remplir les burettes d'eau déminéralisée, nettoyer le plan de travail, appeler l'enseignant pour contrôler.

I.2.2 matériel de laboratoire, appareils de mesures utilisées

- **L'eau :**

L'eau du robinet contient des anions (chlorure, carbonate, hydrogénocarbonate, etc), des cations (calcium, magnésium, sodium, etc), des gaz dissous (dioxyde de carbone, dioxygène...), des matières en suspension (sables,...), parfois des bactéries. Elle ne peut donc être utilisée pour la préparation des solutions aqueuses. On utilise toujours l'eau Déminéralisée, distillée, désionisée

- **Matériel utilisé**

- ✓ 2 Eprouvettes graduées (100 ml et 50 ml)
- ✓ 3 Bécher 250 ml
- ✓ Pipeteur
- ✓ Pissette
- ✓ Spatule et pincette
- ✓ Agitateur magnétique
- ✓ Barreau magnétique
- ✓ Balance de précision
- ✓ Bain de glace
- ✓ Détecteur infrarouge de température

- **produits utilisés**

- ✓ Nitrate d'argent AgNO_3
- ✓ borohydrure de sodium (NaBH_4)
- ✓ polyvinyl pyrrolidone (PVP) 3%



Figure 17 : Différent équipement utilisées lors de la synthèse des nanoparticules d'argent

1. Agitateur magnétique
2. Balance de précision
3. Gants
4. Seringue
5. Spatule et pincette
6. Masques et chapeaux
7. Bain ultrason
8. 2 Eprouvettes graduées (100 ml et 50 ml)
9. Bécher 250 ml
10. Pissette
11. Produits utilisées
12. l'eau Déminéralisée

I.2.3 Préparation des solutions chimiques

I.2.3.1 Expérience 1 : échantillon 1

- **Préparation des solutions**

Pour AgNO_3 : on a dissous **0.0036 g** de AgNO_3 dans **50 ml** d'eau déminéralisé avec une agitation magnétique pendant **8 min** avec un agitateur magnétique.

Pour NaBH_4 : on a dissous **0.0194 g** de NaBH_4 dans **150 ml** d'eau déminéralisé avec une agitation magnétique pendant **8 min** avec un agitateur magnétique.

Pour **PVP** : on a dissous **0.1 g** de PVP dans **33 ml** d'eau déminéralisé avec une agitation magnétique pendant **8 min** avec un agitateur magnétique.

- **Procédure**

On a pris **30 ml** de la solution de NaBH_4 à l'aide d'une éprouvette et on l'a mis dans un bécher qu'on l'a mis dans un bain de glace.

On a laissé la solution refroidi pendant **20 min** sous agitation magnétique et tous en temps on contrôle la température de la solution qu'elle ne doit pas passée **2 °C** c.à.d. entre **0** et **2 °C** .

Après **20 min** on a mesuré la température et on l'a trouvé **1°C**, après on a ajouté **3 ml** de la solution AgNO_3 goutte à goutte (1 goutte / seconde) ainsi on a ajouté **2 goutte** de la solution PVP à l'aide d'un pipeteur.



Figure 18 : échantillon 1 - Expérience 1 -

I.2.3.2 Expérience 2 : échantillon 1

- **Préparation des solutions**

Pour **AgNO₃** : on a dissous **0.05 g** de AgNO₃ dans **50 ml** d'eau déminéralisé avec une agitation magnétique pendant 8 min avec un agitateur magnétique.

Pour **NaBH₄** : on a dissous **0.0195 g** de NaBH₄ dans **150 ml** d'eau déminéralisé avec une agitation magnétique pendant **8 min** avec un agitateur magnétique.

Pour **PVP** : on a dissous **0.1 g** de PVP dans **33 ml** d'eau déminéralisé avec une agitation magnétique pendant **8 min** avec un agitateur magnétique.

- **Procédure**

On a pris **30 ml** de la solution de NaBH₄ à l'aide d'une éprouvette et on l'a mis dans un bécher qu'on l'a mis dans un bain de glace.

On a laissé la solution refroidi pendant **20 min** sous agitation magnétique et tous en temps on contrôle la température de la solution qu'elle ne doit pas passée **2 °C** c.à.d. entre **0** et **2 °C** .

Après **20 min** on a mesuré la température et on l'a trouvé **1°C**, après on a ajouté **1 ml** de la solution AgNO₃ goutte à goutte (1 goutte / seconde) ainsi on a ajouté **2 goutte** de la solution PVP à l'aide d'un pipeteur.



Figure 19 : échantillon 1 - Expérience 2 -

I.2.3.3 Expérience 2 : échantillon 2

- **Préparation des solutions**

Pour **AgNO₃** : on a dissous **0.05 g** de AgNO₃ dans **50 ml** d'eau déminéralisé avec une agitation magnétique pendant 8 min avec un agitateur magnétique.

Pour **NaBH₄** : on a dissous **0.0195 g** de NaBH₄ dans **150 ml** d'eau déminéralisé avec une agitation magnétique pendant **8 min** avec un agitateur magnétique.

Pour **PVP** : on a dissous **0.1 g** de PVP dans **33 ml** d'eau déminéralisé avec une agitation magnétique pendant **8 min** avec un agitateur magnétique.

- **Procédure**

On a pris **50 ml** de la solution de NaBH₄ à l'aide d'une éprouvette et on l'a mis dans un bécher que on l'a mis dans un bain de glace.

On a laissé la solution refroidi pendant **20 min** sous agitation magnétique et tous en temps on contrôle la température de la solution qu'elle ne doit pas passée **2 °C** c.à.d. entre **0** et **2 °C** .

Après **20 min** on a mesuré la température et on l'a trouvé **1°C**, après on a ajouté **0.5 ml** de la solution AgNO₃ goutte à goutte (1 goutte / seconde) ainsi on a ajouté **2 goutte** de la solution PVP à l'aide d'un pipeteur.



Figure 20 : échantillon 2 - Expérience 2 –

II. Techniques de caractérisation

Il est indispensable pour appréhender un matériau de le caractériser, c'est-à-dire d'en analyser les propriétés. Il existe de nombreuses techniques de caractérisation des matériaux qui reposent sur différents principes physiques de base : les interactions rayonnement-matière, la thermodynamique et la mécanique.

II.1. La spectrophotométrie d'absorption (UV-VIS)

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-VIS) est une technique d'un âge respectable encore très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. Elle a bénéficié des progrès technologiques récents - miniaturisation, fibres optiques – et des moyens de calcul apportés par l'outil informatique. De plus, c'est une technique bien adaptée aux moyens de contrôle et de validation qui permettent de produire des données de qualité reconnue et quantifiée (est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution).

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500 nm par exemple. Ce domaine est illustré figure 21.

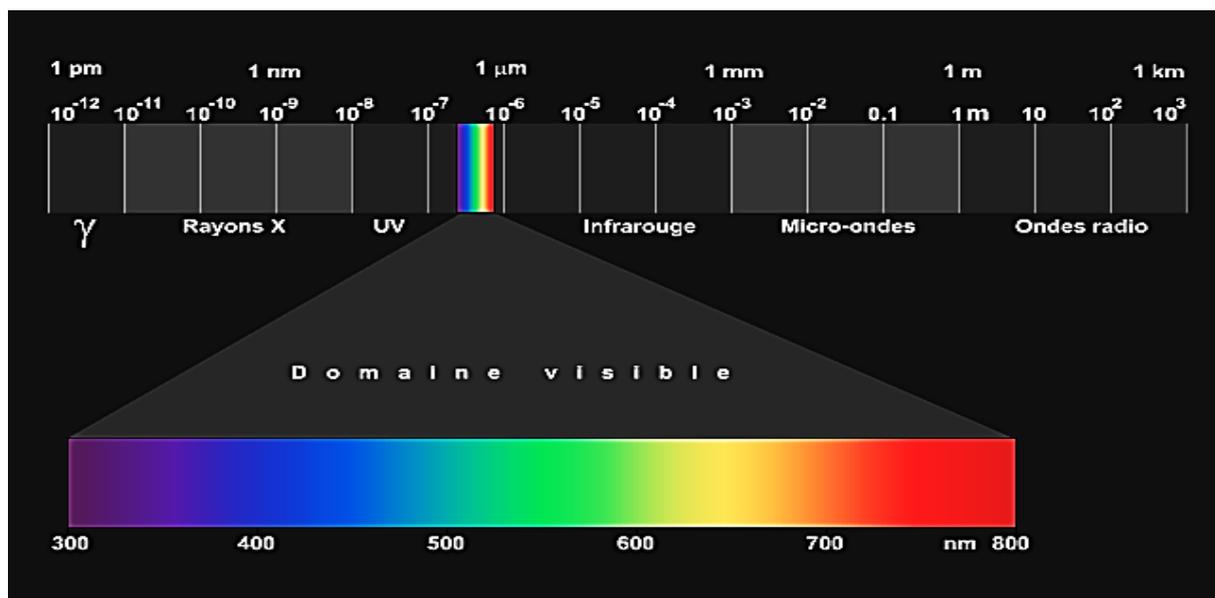


Figure 21 : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique

On peut considérer le rayonnement UV-VIS comme une onde électromagnétique qui transporte une énergie E liée à sa fréquence ν par la relation :

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

Avec h constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), c vitesse de la lumière dans le milieu où se propage l'onde ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ dans le vide).

λ longueur d'onde du rayonnement, exprimée habituellement en nanomètres (nm).

On remarque que le domaine UV-VIS n'occupe qu'une faible partie du domaine d'existence des rayonnements, allant des rayons cosmiques aux ondes radios. Dans l'UV-VIS, le domaine de 190-800 nm correspond à des fréquences allant de $1,6 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ à $3,8 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$, et des énergies de l'ordre de quelques électrons-volts (1eV correspond à une longueur d'onde de 1230 nm environ, donc l'UV-VIS de 200 à 800 nm correspond à des énergies de 6,5 à 1,5 eV environ.) Ces énergies correspondent aux énergies de transition électronique des molécules : à température ambiante, la plupart des molécules sont dans leur état électronique et leur état de vibration fondamental, plusieurs états de rotation pouvant être occupés conformément à la répartition de Boltzmann. Ces molécules vont donc pouvoir absorber des photons UV-VIS et changer leurs états énergétiques électroniques, de vibration et de rotation – comme le montre la figure 22 – ce qui explique la complexité des spectres d'absorption, même pour des molécules simples à l'état gazeux. On comprend aussi que le nombre de photons absorbés entraînant une diminution de l'intensité du rayonnement UV-VIS transmis par le milieu, cette diminution va dépendre du nombre de molécules traversées par le rayonnement. Ceci va se traduire par une loi d'absorption : **la loi de Beer-Lambert**.

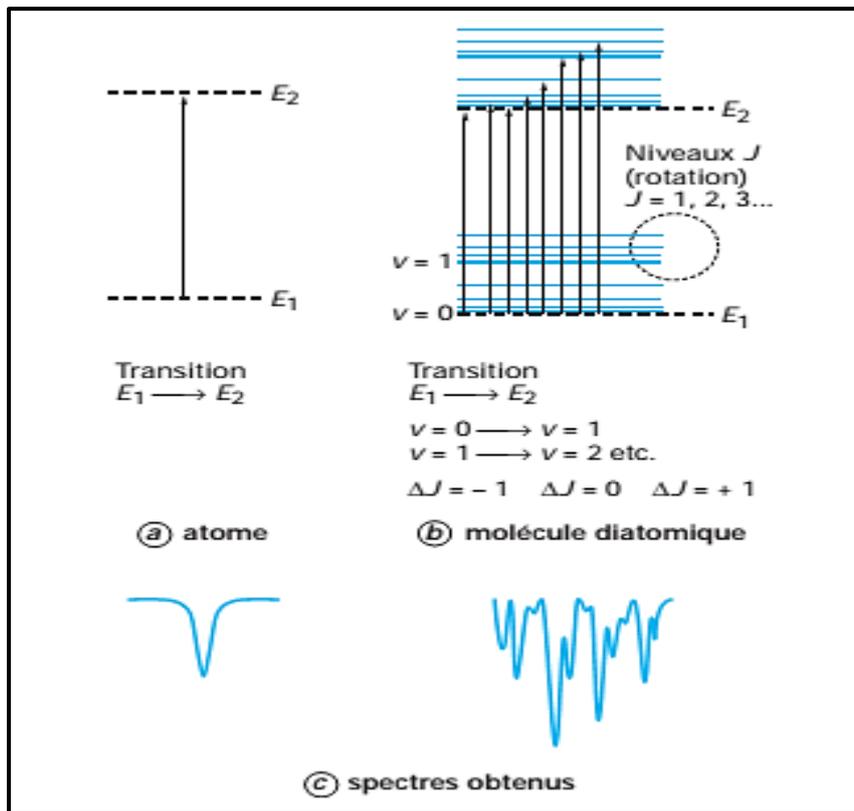


Figure 22 : Transitions électroniques des atomes et des molécules

La **figure 22** représente un schéma simplifié de l'absorption du rayonnement UV-VIS par les atomes et les molécules :

- **Pour les atomes**, il n'existe que des états électroniques quantifiés susceptibles d'absorber des photons. L'absorption du rayonnement se traduit par un spectre de raies pratiquement monochromatiques, absorption qui est mise en œuvre dans la spectrophotométrie d'absorption atomique.
- **Pour les molécules**, même simples comme les molécules diatomiques, les niveaux d'énergie quantifiés sont plus nombreux :
 - ✓ les niveaux électroniques : les écarts d'énergie entre ces niveaux sont de l'ordre de quelques électrons-volts, conduisant à des absorptions dans le domaine UV-VIS, comme pour les atomes.
 - ✓ les niveaux de vibration : les écarts d'énergie de quelques dixièmes d'eV correspondent à des absorptions dans le domaine de l'infrarouge moyen, soit de 2,5 à 40 μm (ou 4 000 à 50 cm^{-1} , avec $\sigma \text{ cm}^{-1} = 10^4 / \lambda \mu\text{m}$) ;

- ✓ les niveaux de rotation : les écarts d'énergie sont de l'ordre de quelques millièmes d'eV, correspondant à l'infrarouge lointain.

Quand les molécules sont soumises à un rayonnement du domaine UV-VIS - à température ambiante, ce qui suppose qu'elles se trouvent dans leur état fondamental, aussi bien électronique que vibrationnel – les transitions (absorptions) se produisent pour tous les niveaux d'énergie supérieurs permis par les règles de sélection, aussi bien électroniques, vibrationnels et rotationnels, ce qui explique la complexité des spectres d'absorption, même pour des molécules simples.

II.1.1. Lois de l'absorption, analyse quantitative

L'absorption du rayonnement UV-VIS par les molécules permet de mesurer le nombre (ou plutôt la concentration) de ces molécules présentes dans le trajet du rayonnement. On ne mesure pas directement ce nombre, mais on procède à un étalonnage en utilisant des mélanges étalons de concentrations connues des molécules que l'on veut doser. Ces étalons sont placés dans des cellules d'absorption traversées par le rayonnement UV-VIS. La quantité de rayonnement absorbée dans les zones d'absorption spécifiques des molécules à doser est déterminée par le spectrophotomètre.

À une longueur d'onde où la molécule absorbe, il existe une loi simple entre quantité de rayonnement transmis par le milieu et concentration des molécules qui absorbent (on suppose que seule l'espèce à doser absorbe à cette longueur d'onde). C'est **la loi de Beer-Lambert** qui relie absorption, à une longueur d'onde λ , et concentration **C** des molécules qui absorbent. Si l'intensité du rayonnement à la longueur d'onde λ , avant traversée de la cellule, est, I_{λ}^0 , l'intensité, après traversée de la cellule, sera I_{λ} , reliée à, I_{λ}^0 par la relation :

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^0 e^{-\varepsilon_{\lambda} l c}$$

Ou encore :

$$A_{\lambda} = \lg \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = \varepsilon_{\lambda} l c$$

Avec :

- ✓ A_{λ} : absorbance du milieu à la longueur d'onde λ , exprimée en *nm* dans l'UV-VIS.
- ✓ $\lg \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}}$: logarithme en base 10.
- ✓ ε_{λ} : le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en solution.
Il rend compte de la capacité de cette substance à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ [$L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]
- ✓ l : la longueur du trajet optique [*cm*]
- ✓ c : la concentration de la substance absorbante [*mol/L*]

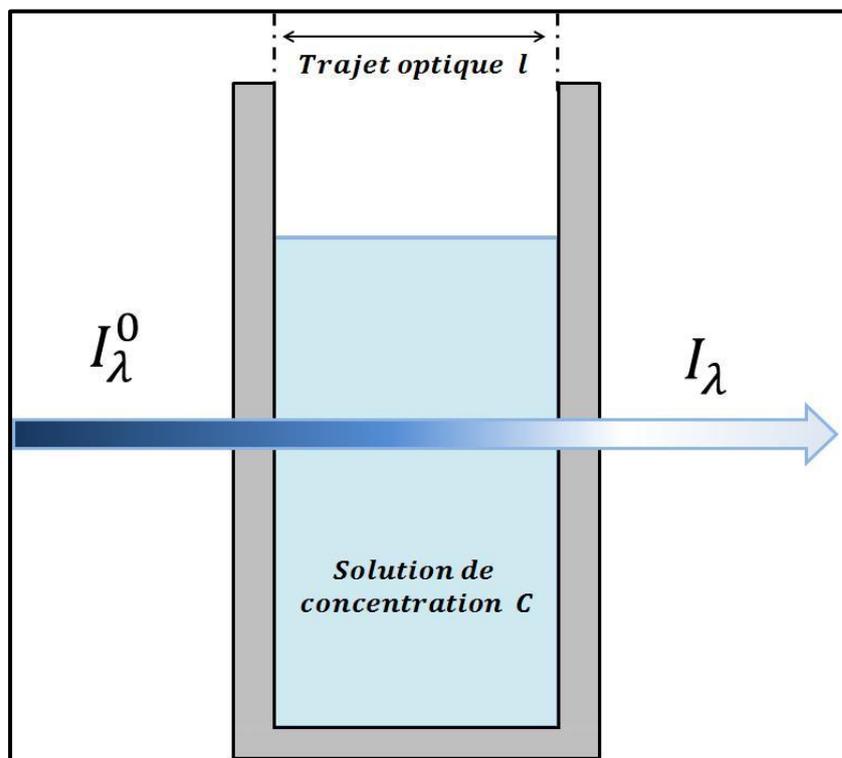


Figure 23 : Schéma d'une cellule d'absorption

La figure 23 représente le schéma d'une cellule et explicite les variables utilisées.

L'absorbance A_λ est donc proportionnelle à la concentration C des molécules de l'espèce qui absorbe (seule !) à cette longueur d'onde λ .

Il est alors possible de construire une droite d'étalonnage en utilisant plusieurs concentrations connues de la molécule à doser et en mesurant les absorbances correspondantes à la longueur d'onde λ . Cette droite d'étalonnage permet le calcul de ϵ_λ . En plaçant dans la cellule un échantillon dont on veut connaître la concentration $C_{éch}$, l'absorbance mesurée $A_{\lambda éch}$ permet le calcul direct de $C_{éch}$. On préfère utiliser la droite d'étalonnage pour déterminer $C_{éch}$ comme le montre la figure 24.

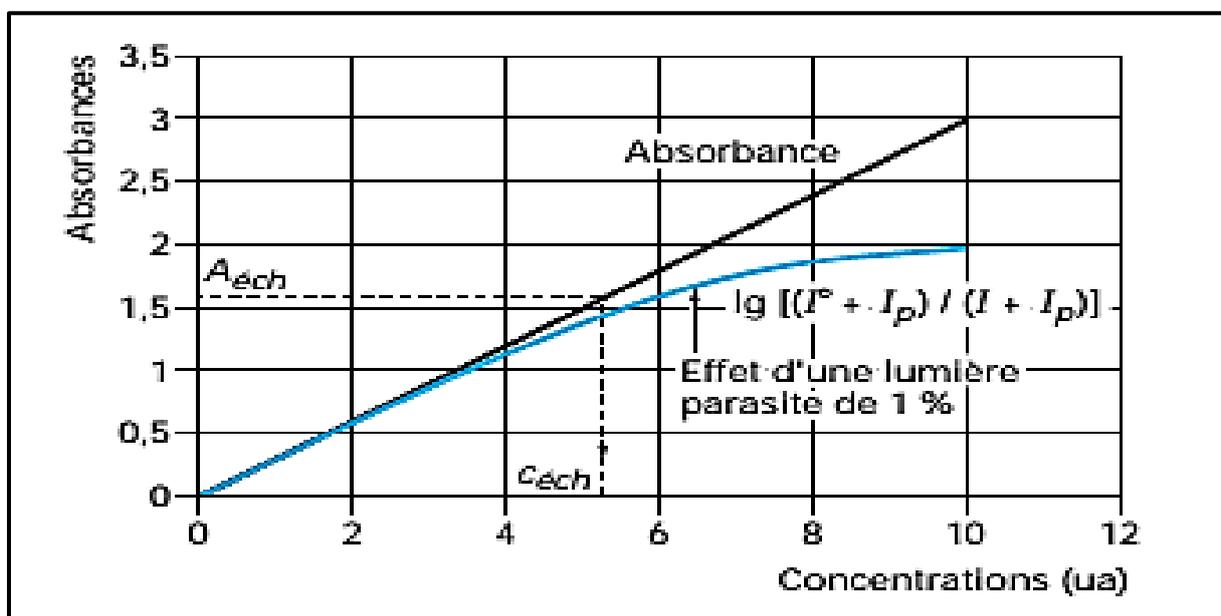


Figure 24 : Tracé de la droite d'étalonnage et détermination des concentrations inconnues

On a représenté, sur la même figure, l'effet d'une lumière parasite (on utilise traditionnellement le terme de lumière au lieu du terme rayonnement pour cette caractéristique), c'est-à-dire d'une lumière d'une autre longueur d'onde λ_p que celle pour laquelle on a tracé la loi de Beer-Lambert, et qui arrive au détecteur, superposée à la lumière de longueur d'onde de travail λ .

Si λ_p est en dehors de la bande d'absorption de la molécule à doser, la lumière à λ_p n'est pas absorbée. La loi de Beer-Lambert s'écrit alors :

$$A_{\lambda} = \lg \frac{(I_{\lambda}^0 + I_p)}{(I_{\lambda} + I_p)}$$

Lorsque I_{λ} tend vers zéro pour les fortes concentrations, la relation devient :

$$A_{\lambda} = \lg \frac{(I_{\lambda}^0 + I_p)}{I_p}$$

L'effet d'une lumière parasite de 1 % de I_{λ}^0 est représenté par la courbe bleue sur la figure 24. On note que la lumière parasite diminue la sensibilité de l'analyse en diminuant la pente. De plus, l'absorbance sera limitée à 2 (cf. $\lg(101/1) \approx 2$) : pour des échantillons d'absorbance proche de 2, l'incertitude sur la détermination de $C_{\text{éct}}$ – pour la même incertitude sur l'absorbance – sera plus grande que dans le cas de la droite obtenue sans lumière parasite.

Remarque : la lumière parasite augmente dans l'ultraviolet (diffusion, fluorescence...). Elle dépend des configurations des spectromètres. Elle peut prendre des valeurs élevées pour les spectromètres miniatures équipés de détecteurs de type barrettes de photodiodes (PDA ; Photodiode Array) ou de CCD (Charge Coupled Device: détecteur à transfert de charge).

En présence de lumière parasite, la droite se transforme en courbe qui a une signification physique. Il vaut mieux éviter, dans ce cas, de faire par exemple une régression linéaire sur les points expérimentaux ($A_{\lambda} ; C$). La droite de régression va couper la courbe en deux points (cercles) comme le montre la figure 25 provoquant une erreur (et non pas une incertitude) sur les résultats, sauf autour des deux points d'intersection représentés par les cercles bleus.

Bien entendu, cette erreur n'apparaît que si les incertitudes sur la mesure des absorbances sont faibles devant les déviations apportées par la régression, et si la lumière parasite n'est pas négligeable, ce qui est souvent le cas en pratique.

Dans l'exemple de la figure 6 qui correspond à un taux de lumière parasite de 1 %, la droite de régression calculée sur tous les points s'éloigne significativement de la courbe réelle, courbe qui illustre un phénomène physique. On remarque que le coefficient de corrélation R_2 vaut **0,95**, ce qui pourrait faire croire à une utilisation acceptable de la régression linéaire. Pour une absorbance de **1,2**, l'écart – que l'on peut appeler ici une erreur

– de concentration vaut **19%** ! Si l'on calcule la régression linéaire sur les 4 premiers points, on obtient la droite tracée en pointillé noir, $R^2 = 0,997$. L'erreur dans ce cas est limitée à **3,6 %**. Il faut donc utiliser l'outil statistique avec prudence, nous en verrons d'autres exemples dans la suite du dossier.

Cette approche ne peut être utilisée que dans les cas simples, pour lesquels n'interviennent pas ou peu les phénomènes de lumière parasite, la diffusion, les interférences chimiques ou spectrales, etc.

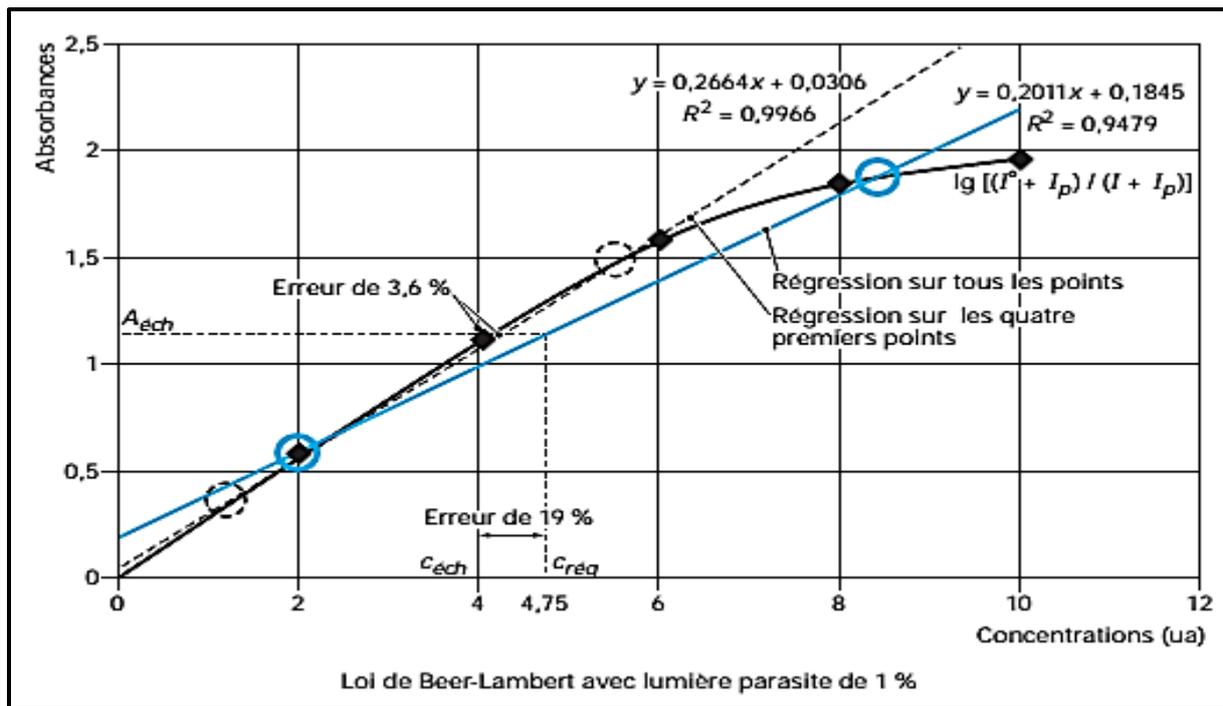


Figure 25 : Effet d'une régression linéaire sur la détermination de la concentration

On peut se rapprocher de ces cas simples au prix d'une préparation plus élaborée des échantillons, mais ce traitement préalable prend du temps, et peut être source d'erreurs et d'incertitudes. De plus, il est inapplicable pour l'analyse en ligne.

Lorsque plusieurs espèces absorbent à la même longueur d'onde, et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces, l'absorbance mesurée va être égale à la somme des absorbances de chacune des espèces :

$$A_{t\lambda} = \varepsilon_{1\lambda} l c_1 + \varepsilon_{2\lambda} l c_2 + \varepsilon_{3\lambda} l c_3 + \dots$$

- ❖ $A_{t\lambda}$: Absorbance totale.
- ❖ $\varepsilon_{1\lambda}$, $\varepsilon_{2\lambda}$, $\varepsilon_{3\lambda}$... coefficients spécifiques d'absorbance molaire à la longueur d'onde λ des constituants 1, 2, 3... aux concentrations c_1 , c_2 , c_3 ..., placés dans une cellule de mesure de trajet optique.

Cette équation est appliquée aux mélanges en utilisant les méthodes d'analyse multivariable quand le nombre de constituants dépasse deux.

II.1.2. Instrumentation

Des spectrophotomètres pouvant permettre l'obtention des spectres et la mesure des absorbances, ce qui exclut les simples colorimètres ou photomètres à longueur d'onde fixe.

II.1.2.1. Organisation des composants

On peut classer les appareils en deux catégories :

- les appareils à simple faisceau, eux-mêmes subdivisés en appareils à montage optique direct ou à montage optique inversé ;
- les appareils à double faisceau, à montage optique direct.

Le choix des appareils va dépendre des problèmes à résoudre : on peut dire que les appareils à double faisceau sont les appareils les plus performants en termes de possibilités d'analyses diverses et de caractéristiques métrologiques ; ce sont généralement les plus chers ! En revanche, beaucoup d'appareils à simple faisceau utilisent des techniques récentes comme les détecteurs à barrettes de diodes, les fibres optiques, les monochromateurs et lampes miniatures... Ils sont souvent constitués de modules simples à assembler, ce qui peut permettre de construire des spectrophotomètres bien adaptés aux problèmes à résoudre.

La figure 26 présente le schéma des appareils à simple faisceau, avec les deux montages existants, en excluant les appareils simples à filtres optiques colorés ou interférentiels. Ce montage nécessite au moins deux mesurages : un sur le blanc pour obtenir I_{λ}^0 , l'autre sur le (ou les) étalon(s) puis sur le (ou les) échantillon(s) pour obtenir I_{λ}

Le disperser est ici représenté par un prisme qui n'est plus utilisé dans les appareils récents, mais qui simplifie le schéma. Dans le même souci de simplicité, on a omis les composants optiques chargés de définir la géométrie du faisceau.

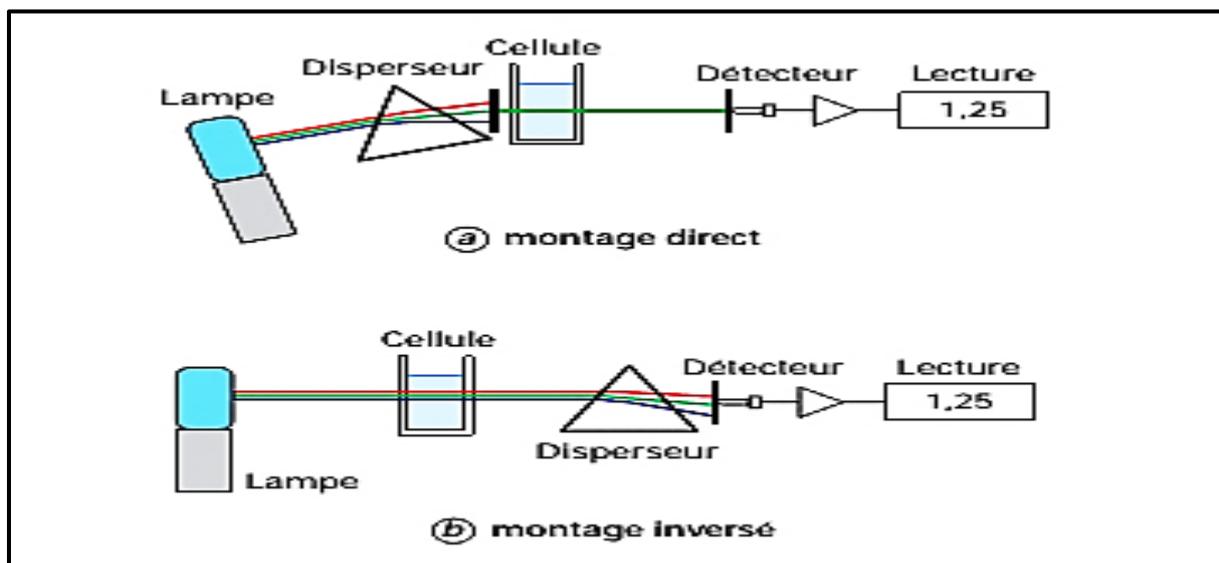


Figure 26 : Schéma des appareils à simple faisceau

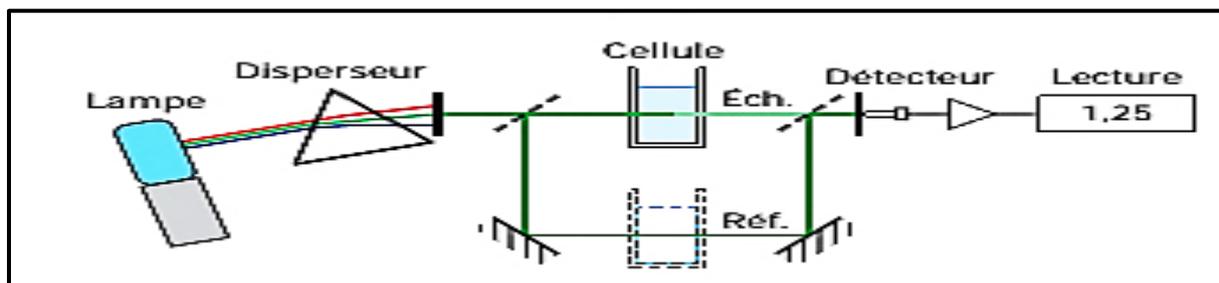


Figure 27 : Schéma de principe du spectrophotomètre à double faisceau

Les constituants sont les mêmes, et on utilise pratiquement toujours le montage à optique directe. À la sortie du monochromateur, un dispositif optique sépare le faisceau monochromatique en deux faisceaux qui vont traverser deux cuves de mesure :

- la cuve de mesure où se trouve l'échantillon
- la cuve de référence qui contient en général le solvant ou une solution dont la matrice est, si possible, identique à celle des échantillons, mais sans la molécule soumise à l'analyse.

Les deux faisceaux sont recombines et arrivent alternativement sur le détecteur. C'est l'électronique qui se charge de mesurer indépendamment les intensités des deux faisceaux et I_λ , et de calculer le pourcentage de transmission ($100 \times I_\lambda^0 / I_\lambda$) ainsi que l'absorbance. Les spectrophotomètres à double faisceau sont des appareils à balayage en longueurs d'onde. Ils sont en général d'une technologie plus compliquée et sont plus chers que les appareils à simple faisceau. Il existe chez chaque constructeur une large gamme de spectrophotomètres présentant des performances variées en termes de résolution, de lumière parasite, d'accessoires divers, etc.

II.1.2.2. Sources de rayonnement

Les sources de rayonnement sont constituées généralement de deux lampes pour couvrir tout le domaine UV-VIS.

Dans le domaine de l'ultraviolet, on utilise une lampe au deutérium qui émet un rayonnement continu, auquel se superposent deux raies de l'atome de deutérium.

Dans le visible, on utilise la lampe à filament de tungstène qui émet un spectre continu de type « corps noir ». L'ampoule contient un halogène qui permet de porter le filament vers 2850 K, sans trop réduire sa durée de vie. Dans certains cas, on peut n'utiliser qu'une seule lampe comme la lampe au xénon à haute pression, dont le spectre couvre tout le domaine UV-VIS.

II.1.2.3. Monochromateurs et spectrographes (polychromateurs)

On utilise les deux termes pour distinguer les montages à optique directe (monochromateurs) et ceux à optique inversée (spectrographes ou polychromateurs.)

La **figure 28** présente les montages de monochromateurs et spectrographes.

Dans le montage direct, représenté **figure 26**, le monochromateur est placé entre la source et la cellule de mesure, qui est donc traversée par un rayonnement monochromatique. Le rayonnement transmis est alors projeté sur le détecteur. Pour tracer un spectre, il faut faire un balayage en longueurs d'onde : les appareils à montage optique direct sont des appareils séquentiels. Le balayage est obtenu par rotation du disperseur, par un mécanisme qui peut limiter l'exactitude et la répétabilité des longueurs d'onde.

De plus, le temps de balayage peut atteindre plusieurs minutes, et descend rarement au-dessous de quelques secondes, au risque d'une incertitude accrue sur les absorbances et les longueurs d'onde. Les disperseurs les plus courants sont des réseaux de diffraction plans, de forme rectangulaire, qui font en même temps office de miroir plan et de séparation des longueurs d'onde. Cette séparation est obtenue par des sillons parallèles.

Les dimensions des réseaux sont de l'ordre de quelques cm, et ils peuvent contenir plusieurs centaines de milliers de sillons.

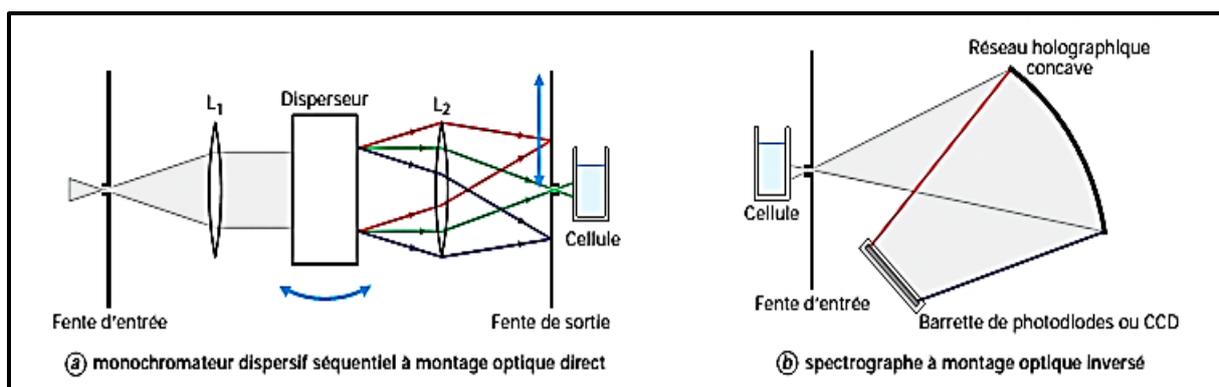


Figure 28 : Montage des monochromateurs et spectrographes

II.1.2.4. Cellules d'absorption

Elles dépendent de l'état physique des échantillons. Il existe une très grande variété de cellules – et de compartiments où s'installent ces cellules – dont les trajets optiques peuvent aller de quelques micromètres (détecteurs de chromatographie liquide à haute pression), à quelques centaines de mètres ! (mesure des polluants atmosphériques en trajet ouvert).

L'utilisation des fibres optiques multimodes à cœur de silice de type OH, de diamètre généralement de l'ordre de quelques centaines de micromètres (μm), permet d'aller faire la mesure in situ, même dans l'ultraviolet mais au-dessus de 220 nm, avec des fibres pas trop longues, de l'ordre de quelques mètres.

Les cellules de mesure associées aux fibres optiques peuvent se présenter sous forme cylindrique, comme les électrodes de mesure du pH par exemple. Elles sont plongées directement dans la solution à analyser. Dans l'analyse industrielle, ces cellules peuvent être montées sur des canalisations, en traversée, ou encore plongées dans le réacteur de

préparation d'un produit. On peut utiliser des porte-électrodes de type pH – avec des cellules cylindriques de diamètre 14 mm par exemple – qui permettent de nettoyer la cellule de mesure, et d'injecter un étalon, de façon manuelle ou automatique. On peut même utiliser la fibre elle-même comme cellule de mesure, en utilisant le phénomène d'évanescence. Pour cela, la fibre est dénudée sur une longueur qui dépend de la sensibilité voulue, et la partie dénudée de la fibre – le cœur – est plongée dans la solution. Le rayonnement qui traverse le cœur de la fibre passe en partie dans la solution, par évanescente à l'interface solution-fibre : on obtient à la sortie de la fibre un rayonnement qui ressemble à celui qui aurait été absorbé en traversant la solution, d'où la possibilité d'obtenir des spectres qui ont même allure que les spectres d'absorption traditionnels. Cette technique permet une analyse in situ, mais elle est plutôt adaptée à des solutions concentrées, car le phénomène d'évanescence est faible, l'essentiel du rayonnement restant dans le cœur de la fibre par réflexion.

Pour les solutions, on utilise le plus souvent des cellules parallélépipédiques, appelées aussi cuvettes, dont le trajet optique est généralement de l'ordre du centimètre. Les matériaux utilisés pour les fenêtres sont soit du quartz fondu, transparent jusqu'à 200 nm, soit la silice fondue qui permet de descendre jusqu'à 170 nm. Il existe des cellules à usage unique en matière plastique, transparentes jusqu'à 320 nm, et des cellules en verre transparentes jusqu'à 340 nm.

Remarques : au-dessous de 190 nm, l'oxygène de l'air et les surfaces réfléchissantes des miroirs et des réseaux de diffraction absorbent le rayonnement. De plus, les phénomènes parasites de fluorescence, de diffraction et de diffusion peuvent devenir très gênants. Peu de solvants sont transparents dans ce domaine en dessous de 190 nm.

Le silicium des détecteurs voit sa durée de vie raccourcie quand il reçoit ce rayonnement UV.

II.1.2.5. Détecteurs

Le détecteur fournit une tension électrique proportionnelle ou inversement proportionnelle à l'intensité du rayonnement. Les détecteurs de type photodiode ou photomultiplicateur qui équipent les montages à optique directe sont placés derrière la fente de sortie du monochromateur. Ils reçoivent donc le rayonnement monochromatique, I_{λ} , isolé par le monochromateur. Les spectres sont obtenus par rotation du disperser, et les différentes longueurs d'onde défilent devant le détecteur. Le système est dit à balayage. Dans les appareils modernes, il ne faut plus que quelques secondes pour obtenir un spectre

complet UV-VIS, mais c'est au détriment de la répétabilité des longueurs d'onde et du rapport signal/bruit.

Pour les spectrophotomètres équipés de détecteurs « multi-longueurs d'onde », comme le sont les barrettes de photodiodes et les CCD, le polychromateur disperse et projette directement le spectre sur les pixels (éléments unitaires du détecteur, voir figure 28). Il s'agit dans ce cas de montages de type inversé.

Tous les éléments spectraux sont mesurés simultanément, et le système optique ne comporte plus aucune pièce mobile, ce qui apporte un certain nombre d'avantages :

- ✓ acquisition rapide des spectres permettant de les accumuler afin d'augmenter le rapport signal/bruit
- ✓ choix étendu de longueurs d'onde disponibles
- ✓ répétabilité des longueurs d'onde
- ✓ miniaturisation et portabilité des spectrophotomètres.

II.1.3. Les applications

La spectrométrie s'utilise principalement dans deux cas:

- en laboratoire afin d'établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde,
- en analyse industrielle soit pour déterminer la composition d'un échantillon, soit pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...).

Parce que la majorité des molécules organiques complexes est transparente au radiation de longueur d'onde supérieure à 180nm, la mesure d'un pic d'absorption entre 200 et 400nm indique clairement la présence de molécules instaurées ou de groupes d'atomes tels les sulfures ou les halogènes. Ce genre de données complète parfaitement d'autres méthodes en particulier la spectrométrie IR et de masse, la résonance magnétique nucléaire, la solubilité et le point d'ébullition.

En outre de nombreuses substances inorganiques ou organiques qui n'absorbent pas les UV ou le visible, réagissent avec des chromophores dont on peut aisément suivre l'évolution.

- L'analyse monocomposant: on utilise directement la loi de Beer-Lambert (cf. théorie). A la limite, dans le cas d'une solution limpide sans recouvrement des spectres d'absorption des composés, il suffit d'une seule longueur d'onde pour effectuer la mesure. La qualité de la mesure dépend directement du calibrage initial.
- L'analyse multicomposants: elle demeure plus répandue dans le spectre IR.
- Turbidité et analyse granulométrique: la turbidité est un paramètre qui caractérise les suspensions de particules solides dans un liquide. Celles-ci provoquent une diffusion de la lumière incidente. On accède ainsi à leur concentration, leur taille, leur indice de réfraction, ... La mesure de la turbidité présente un grand intérêt dans le domaine agro-alimentaire: limpidité de l'eau, efficacité de filtres par exemple.

Elle peut se faire in situ à l'aide de fibre optique.

- Mesure des couleurs: on analyse la lumière réfléchie par une surface. La couleur correspond au complémentaire du spectre réfléchi.
- Mesure de l'épaisseur des films: cette mesure, que l'on peut mener en IR comme en UV-visible, se fait sur l'échantillon sans avoir recours à des méthodes mécaniques qui pourraient l'endommager. Elle intervient par exemple dans l'étude des semi conducteurs. On envoie le faisceau sur le film pour plusieurs longueurs d'onde et on observe les interférences entre les lumières réfléchie par le film et par le substrat. L'intensité totale du rayonnement réfléchi est une sinusoïde fonction du nombre d'onde. Par transformée de Fourier, on en déduit l'épaisseur du film déposé sur le substrat. Il est aussi possible de travailler en transmission: le film se comporte comme un interféromètre de Fabry-Pérot.

II.1.4. Bonnes pratiques d'utilisation du spectrophotomètre

- ✓ Allumer l'appareil et attendre environ 10 minutes avant son emploi
- ✓ Eviter les allumages et extinctions intempestives
- ✓ Etalonner le spectrophotomètre chaque fois qu'une nouvelle série d'échantillons doit être analysée.
- ✓ Fermer toujours la chambre de mesure pendant la lecture pour assurer une mesure correcte.
- ✓ Eviter de réutiliser les cuves à usage unique.

- ✓ Eviter d'utiliser des cuves en plastique si on travaille avec des solvants organiques.
- ✓ Nettoyer soigneusement les cuves en verre après usage.
Jeter celles qui sont rayées.
- ✓ Utiliser des réactifs de bonne qualité.

I.1.4.1. Entretien courant sur le spectrophotomètre

L'entretien du spectrophotomètre doit se faire avant tout conformément aux recommandations du fabricant L'entretien de conformément aux recommandations du fabricant. L'entretien de base qui peut se faire au laboratoire est le suivant :

- **Entretien journalier**

- ✓ Nettoyer l'extérieur du spectrophotomètre, y compris les touches de commande et les écrans.
- ✓ Nettoyer soigneusement les cuves en verre après usage. Jeter celles qui sont rayées sur la face transparente celles qui sont rayées sur la face transparente
- ✓ Recouvrir l'appareil avec une housse pour éviter la poussière

- **Entretien hebdomadaire**

- ✓ Effectuer un rinçage avec une solution détergente ou fongicide

- **Entretien semestriel**

- ✓ Dépoussiérer l'appareil (par un technicien spécialiste) ppp(p p) •Remplacer le cordon de la pompe d'aspiration (par un technicien spécialiste)
- ✓ Nettoyer la cuve de mesure (par un technicien spécialiste)

- **Entretien annuel**

- ✓ Nettoyer la source de lumière et le capteur (par un technicien spécialiste)
- ✓ Remplacer la lampe halogène si possible [4 ; 5 ; 6 ; 7]

III. Caractérisation des échantillons obtenus

On a caractérisé les échantillons à l'aide d'un spectrophotomètre et on a tracé les graphes d'absorption de chaque concentration.

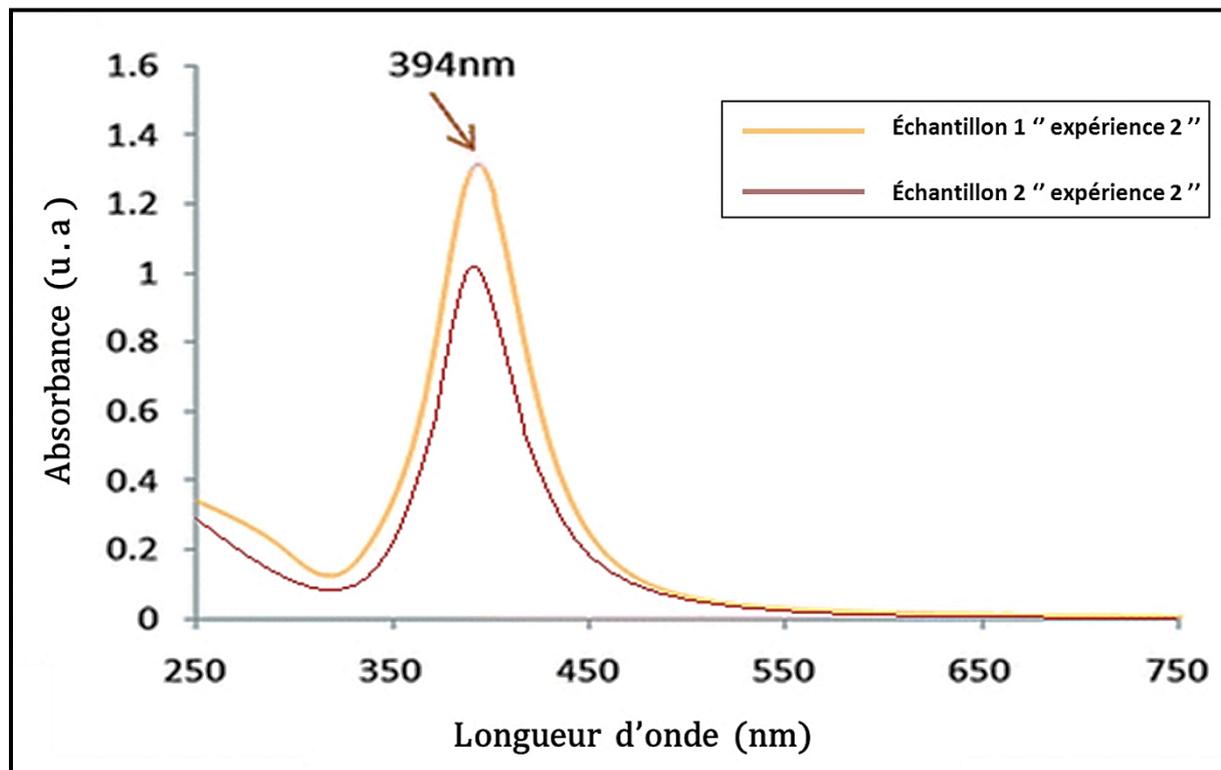


Figure 29 : Le spectre d'absorption des différentes solutions préparée

La Figure 29, représente le spectre d'absorption des différentes solutions préparée, nous remarquons deux courbes de même allure qui possèdent un pic à 394 nm (UV).

Nous remarquons un léger décalage (shift) vers la droite de l'ordre de 3 nm, entre les pics des deux courbes.

Ceci s'explique par le nombre croissant des nanoparticules d'argent (solution finale) qui évolue proportionnellement avec la concentration des solutions de départ. Donc une incidence directe sur l'interaction solution/lumière. Plus la concentration est importante, plus le spectre d'absorbance des nanoparticules évolue vers le bleu.

IV. Conclusion

Dans cette partie on a choisi d'utiliser la méthode par réduction chimique car celle-ci reste plus adaptée aux différentes applications visées dans cette étude (voir chapitre précédent). En effet, on a réalisés des nanoparticules d'argent en suivant un processus chimique rigoureux et basée sur des travaux scientifiques citée auparavant. On a préparé trois solutions de différentes concentrations (C1, C2, C3). Cette démarche nous permet d'observer l'influence de la concentration de l'argent sur les propriétés optiques de la solution obtenue. Pour ce faire, on a caractérisé nos échantillons par spectrophotométrie (UV- Visible et proche Infra-rouge).

En observant la figure obtenue, Figure 29, représentant le spectre d'absorption des différentes solutions préparée, nous remarquons deux courbes de même allures avec un pic à 394 nm. Aussi, nous constatons un léger décalage (shift) vers la droite de l'ordre de 3 nm, entre les pics des deux courbes.

Ceci s'explique par le nombre croissant des nanoparticules d'argent (solution finale) qui évolue proportionnellement avec la concentration des solutions de départ. Donc une incidence directe sur l'interaction solution/lumière.

Références

- [1] E. Abbasi, M. Milani, S. F. Aval, M. Kouhi, A. Akbarzadeh, and H. Tayefi, "Silver nanoparticles : Synthesis methods , bio-applications and properties," *Crit. Rev. Microbiol.*, vol. 00, no. 00, pp. 1–8, 2014.
- [2] K. M. M. Abou El-Nour, A. Eftaiha, A. Al-Warthan, and R. a a Ammar, "Synthesis and applications of silver nanoparticles," *Arab. J. Chem.*, vol. 3, no. 3, pp. 135–140, 2010.
- [3] D. Wang, J. An, Q. Luo, X. Li, and L. Yan, *Synthesis , Characterization and Application of Silver-Based Antimicrobial Nanocomposites*. 2012.
- [4] Dominique DI BENEDETTO, Philippe BREUIL," Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible," technique de l'ingénieur.
- [5] Maurice Legrand," Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible," technique de l'ingénieur
- [6] Pr Jean-François Nicoud ; Faculté de Chimie ; Université de Strasbourg , " PRINCIPES DE SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE"
- [7] DS SCIENCES PHYSIQUES MATHSPÉ " Spectrophotomètre à réseau," pp. 1–31, 2008.

Conclusion

Générale

Le « nanomonde » est le domaine des « nano-objets » : les objets de taille inférieure à cent nanomètres (un nanomètre = un milliardième de mètre). Un grand nombre de nouveaux procédés technologiques, les « nanotechnologies », se développent autour de ces objets et certains prédisent un nouveau bouleversement technologique comparable à la révolution informatique.

L'intérêt premier du passage à l'échelle nanométrique est de pousser la miniaturisation à l'extrême, mais les nano-objets, du fait même de leur très faible taille, présentent également des propriétés uniques. Par exemple, à cette échelle, la matière est le siège de phénomènes quantiques qui sont masqués à plus grande échelle. Ces phénomènes ouvrent la voie à des applications inédites et inconcevables jusqu'à présent.

L'appellation « nanosciences » regroupe l'ensemble des sciences qui étudient et fabriquent les nano-objets. Ces sciences sont multidisciplinaires, plusieurs branches de la chimie, de la physique et de la biologie y contribuent. Les défis à relever sont nombreux : il faut d'abord voir à l'échelle nanométrique, cela implique le développement et l'utilisation d'outils adéquats.

On peut dire que les nanotechnologies sont un domaine très prometteur. De nombreuses applications sont possibles dans de vastes domaines. Celui de la médecine profite largement des bénéfices apportés par les nanoparticules. En effet, qu'il s'agisse du nanotube de carbone ou encore d'une nanoparticule à cœur magnétique les nano-objets ouvrent une nouvelle branche de la recherche : il devient possible de traiter le cancer, d'injecter des particules de taille nanométriques et d'en contrôler la quantité, de localiser certains types de cellules, etc.

Grace à elles, on peut démultiplier les possibilités actuelles : il est possible de faire mieux avec moins, et d'avoir une dispersion rapide sur un élément ciblé. Mais les nanotechnologies ne doivent pas être utilisées à outrance. Il faut savoir réguler leur emploi pour éviter une éventuelle catastrophe sanitaire. Enfin, le développement durable à besoin des nanotechnologies pour progressivement amener une nouvelle visée de la science, celle d'informer et d'aider au développement mondial.

Les nanoparticules métalliques trouvent des applications dans un large domaine d'applications (dans l'industrie, l'électronique, l'informatique, le domaine de la santé). En fonction des applications visées, elles peuvent être obtenues par diverses méthodes présentant des avantages et des inconvénients.

Pour cela, deux approches sont actuellement mises en œuvre : Les deux approches «top-down» et «bottom-up» tendent à converger en termes de gamme de tailles et de formes de nano-objets. L'approche «bottom-up» semble néanmoins plus riche en terme de matériau, de diversité d'architecture et de contrôle de l'état nanométrique alors que l'approche «top-down» permet d'obtenir des quantités de matière plus importantes mais dont le contrôle de l'état nanométrique s'avère plus délicat. L'approche « bottom-up» fait appel à des procédés d'élaborations chimiques et physiques alors que l'approche «top-down» nécessite principalement l'utilisation de méthodes mécanique. Malgré tous les avantages que présentent certaines de ces techniques, la synthèse des nanoparticules métalliques via les techniques de chimie colloïdale reste la plus efficace, la plus fiable et la plus polyvalente.

Depuis la fin des années 1990, l'utilisation de nanoparticules d'argent connaît un essor extrêmement important en raison de leur réactivité élevée et de leur capacité à libérer progressivement, et de manière contrôlée et durable, les ions Ag^+ . Aujourd'hui, on assiste à une véritable explosion du marché économique des produits contenant des nanoparticules d'argent. Le marché européen des produits et équipements contenant de l'argent est passé de 30 tonnes environ en 2004 à 130 tonnes en 2010. En 2008, une étude de l'union européenne estimait la production mondiale de nano argent à environ 500 tonnes/an.

Les nanoparticules d'argent sont employées dans différentes applications industrielles, notamment les secteurs de l'alimentation (additifs, emballages alimentaires, revêtements internes de réfrigérateurs), du textile (vêtements et literie) et des produits cosmétiques et d'hygiène (brosses à dents, fers à lisser les cheveux, sprays désinfectants, etc.). Elles sont principalement utilisées pour leurs propriétés antibactériennes et antifongiques.

Concernant la synthèse des nanoparticules d'argent, on a choisi d'utiliser la méthode par réduction chimique car celle-ci reste plus adaptée aux différentes applications visées dans cette étude (voir chapitre 2). En effet, on a réalisés des nanoparticules d'argent en suivant un processus chimique rigoureux et basée sur des travaux scientifiques citée auparavant. On a préparé trois solutions de différentes concentrations (C1, C2, C3). Cette démarche nous permet d'observer l'influence de la concentration de l'argent sur les propriétés optiques de la solution obtenue. Pour ce faire, on a caractérisé nos échantillons par spectrophotométrie (UV- Visible et proche Infra-rouge).

En observant la figure obtenue, Figure 29, représentant le spectre d'absorption des différentes solutions préparées, nous remarquons deux courbes de même allure avec un pic à 394 nm. Aussi, nous constatons un léger décalage (shift) vers la droite de l'ordre de 3 nm, entre les pics des deux courbes.

Ceci s'explique par le nombre croissant des nanoparticules d'argent (solution finale) qui évolue proportionnellement avec la concentration des solutions de départ. Donc une incidence directe sur l'interaction solution/lumière.

Résumé :

L'argent a depuis toujours fasciné les hommes par son aspect gris et brillant, sa rareté et sa maniabilité. L'histoire est marquée par sa présence de l'Antiquité jusqu'à nos jours. Cependant, les particules d'argent à échelle nanométrique possèdent des propriétés étonnantes qui varient en fonction de la taille, la forme et l'environnement de ces nanoparticules. Les nanoparticules d'argent 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.).

L'argent 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 l'argent 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 d'argent 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 d'argent par voie chimique (réduction chimique) et leur caractérisation par spectroscopie UV-Visible qui fera l'objet de notre travail.

Mots clés : Nanoparticule – Argent (Ag) – Synthèse chimique – Oxydo réduction – Spectrophotométrie UV-VIS

A b s t r a c t :

Silver has always fascinated us by its gray and glossy appearance, rarity and maneuverability.

The history is marked by its presence from antiquity to the present. However, nanoscale silver particles have surprising properties which vary depending on the size, form and the environment of these nanoparticles. Nanosilver prominently in various fields of science and technology for their specific properties to their wide scope (biology, medicine, electronics ... etc.).

Silver 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 silver 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 silver nanoparticles chemically (chemical reduction) and their characterization by UV-Visible spectroscopy will be the subject of our work.

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

ملخص:

الفضة لطالما فتنت الانسان بلونها الرمادي اللامع ونذرتها في الطبيعة بالاضافة الى سهولة التعامل معها. الفضة تمتاز بتاريخ طويل جدا حيث كانت قيد الاستعمال من العصور القديمة ما قبل الميلاد الى وقتنا الحالي. ان جزيئات الفضة النانومترية تمتاز بخصائص مذهشة تتغير بتغير الشكل و الحجم و البيئة.

تمتلك جزيئات الفضة النانومترية مكانة هامة في جميع المجالات العلمية و التكنولوجية مثل البيولوجيا و الطب و الالكترونيات..... الخ.

الفضة ذات استعمال واسع نظرا لنشاطها المضاد للجراثيم في المنتجات الطبية والاستهلاكية بالاضافة الى سميتها المنخفضة مقارنة بالمضادات الاخرى. الكثير من المنتجات يستعمل فيها جزيئات الفضة النانومترية لنشاطها ضد الجراثيم.

في الجزء الاول من هذه المذكرة تطرقنا للحديث عن تاريخ و استعمالات الجزيئات النانومترية بالاضافة الى انواع الطرق التي تسمح لنا باستخلاصها.

في الجزء الثاني من المذكرة تطرقنا الى العمل التجريبي الذي يمكننا من استخلاص جزيئات الفضة النانومترية بسهولة الا وهو الأكسدة و الإرجاع ثم بعد ذلك التوجه الى معاينتها بمقياس الطيف الضوئي.

الكلمات المفتاحية : الجزيئات النانومترية – الفضة – التركيب الكيميائي – الأكسدة و الإرجاع – المطيافية