

# Nanomatériaux: Synthèses, caractérisations et applications

---

## Chapitre II

### Techniques de synthèse et d'élaboration des nanomatériaux

Ben Romdhane Med Ramzi

ENSTAB

AU:2019/2020

## I- Introduction

- Quelles sont les approches possibles pour faire les nanomatériaux?
- Quelles technologies peuvent être utilisées pour produire des nanostructures en utilisant une approche descendante?
- Quelle est l'approche ascendante - descendante?

## Comment se rendre à l'échelle nanométrique?

Il existe deux approches générales à la synthèse des nanomatériaux et à la fabrication de nanostructures

- Une approche en ascendante (bottom-up)
- Une approche descendante (top-down)

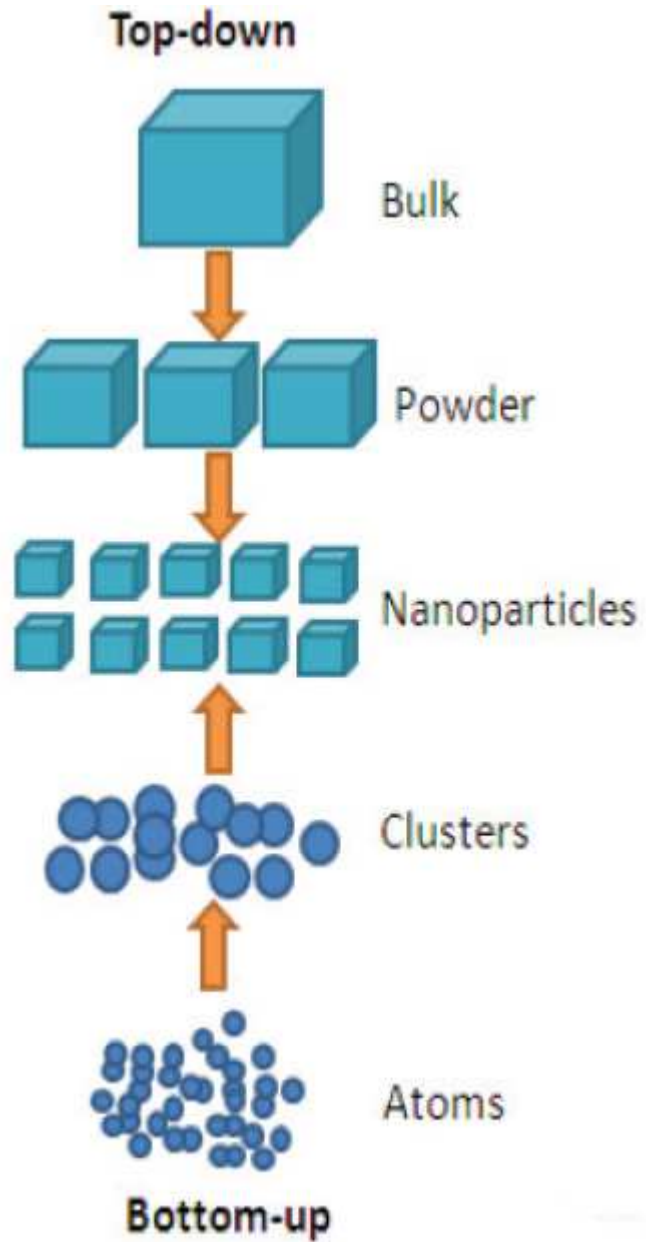
### Approche ascendante

Ces approches incluent la miniaturisation des composants des matériaux avec un processus d'auto-assemblage supplémentaire conduisant à la formation d'un assemblage de nanostructures.

Lors de l'auto-assemblage, les forces physiques opérant à l'échelle nanométrique sont utilisées pour combiner des unités de base dans des structures stables plus grandes.

### Approche descendante

Ces approches utilisent des structures initiales plus grandes (macroscopiques), qui peuvent être contrôlées de manière externe dans le traitement des nanostructures.



- broyage mécanique
- érosion

- Technique de pulvérisation
- précipitation chimique
- auto-assemblage

## Top-down vs. bottom-up

- méthodes descendantes

Commence par un modèle généré à plus grande échelle, puis réduit à l'échelle nanométrique.

- Par nature, ne sont pas bon marché et rapides à fabriquer
- Lent et ne convient pas à la production à grande échelle.

- Méthodes ascendantes

Commence par des atomes ou des molécules qui se constituent en nanostructures

- La fabrication est beaucoup moins chère

Ces techniques sont en outre classées en trois catégories, à savoir:

- **méthodes chimiques:** la synthèse sol-gel, technique de micro-émulsion, synthèse hydrothermale, synthèse de polyol, plasma déposition enrichi en phase vapeur.
- **méthodes physique :** Condensation dans un gaz inerte, dépôt physique en phase vapeur, pyrolyse laser, pyrolyse par pulvérisation à la flamme, techniques d'électro-pulvérisation, mélange à l'état fondu.
- **méthodes bio-assistées:**
  - Synthèse biogénique utilisant des microorganismes
  - Synthèse biogénique utilisant des biomolécules comme gabarits
  - Synthèse biogénique utilisant des extraits de plantes

### III- METHODES DE SYNTHESE CHIMIQUE

- Méthode sol-gel,
- technique de micro-émulsion,
- synthèse hydrothermale,
- polyol synthèse,
- synthèse chimique en phase vapeur,
- dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma technique.

Elles sont certaines des méthodes chimiques les plus couramment utilisées pour la synthèse des nanoparticules.

Ces techniques sont dans la catégorie ascendante de la synthèse des nanoparticules.

### 3.1. Méthode sol-gel

- La technique Sol-gel est une méthodologie de production de petites particules dans la chimie des matériaux. principalement utilisé pour la synthèse d'oxydes métalliques.
- L'étape initiale de ce processus est de convertir des monomères ou un matériau de départ en **un sol**, c'est-à-dire **une solution colloïdale** qui est le précurseur de la formation ultérieure d'un gel. Ce gel est composé de discret particules ou polymères.
- Ces précurseurs sont hydrolysés et polycondensés pour la formation des colloïdes.
- Le procédé sol-gel est préféré en raison de sa faisabilité économique et de la basse température qui nous permet de contrôler la composition du produit atteint.



- De petites quantités de dopants comme les terres rares et les colorants organiques peuvent être utilisées dans le sol qui se dissémine de manière homogène dans le produit formé finalement.
- Le produit synthétisé est utilisé comme matériau de moulage pour le traitement et la fabrication de céramique.
- Des films minces d'oxyde métallique peuvent également être produits en utilisant ceci pour d'autres utilisations.

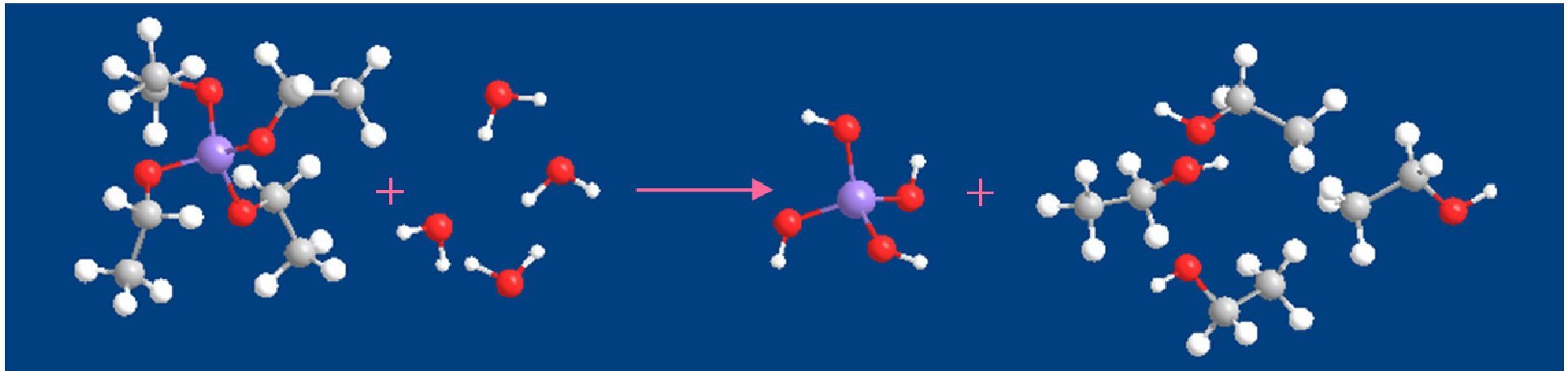
TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS																				
PÉRIODE	GROUPE 1 IA																		18 VIIIA	
	1	2																	18	19
1	1 1.0079 H HYDROGÈNE	2 4.0026 He HÉLIUM																	18	19
2	3 6.941 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BÉRYLLIUM																	18	19
3	11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNÉSIMUM																	18	19
4	19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANE	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROME	25 54.938 Mn MANGANESE	26 55.845 Fe FER	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu CUIVRE	30 65.39 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SÉLÉNIUM	35 79.904 Br BROME	36 83.80 Kr KRYPTON		
5	37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.94 Mo MOLYBDÈNE	43 (98) Tc TECHNÉTIUM	44 101.07 Ru RUTHÉNIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag ARGENT	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn ÉTAIN	51 121.76 Sb ANTIMOINE	52 127.60 Te TELLURE	53 126.90 I IODE	54 131.29 Xe XÉNON		
6	55 132.91 Cs CÉSBIUM	56 137.33 Ba BARYUM	57-71 La-Lu Lanthanides	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALE	74 183.84 W TUNGSTÈNE	75 186.21 Re RHÉNIUM	76 180.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINE	79 196.97 Au OR	80 200.59 Hg MERCURE	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb PLOMB	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATE	86 (222) Rn RADON		
7	87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinides	104 (261) Rf RUTHÉRFORIUM	105 (262) Db DUBNIUM	106 (263) Sg SEABORGIUM	107 (264) Bh BOHRRIUM	108 (268) Hs HASSIUM	109 (268) Mt MEITNERIUM	110 (281) Uun UNUNNIUM	111 (272) Uub UNUNBIUM	112 (285) Uuh UNUNQUADIUM								
Lanthanides																				
57 138.91 58 140.12 59 140.91 60 144.24 61 (145) 62 150.38 63 151.96 64 157.25 65 158.93 66 162.50 67 164.93 68 167.26 69 168.93 70 173.04 71 174.97																				
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																				
LANTHANE CÉRIUM PRASEODYME NÉODYME PROMÉTHIUM SAMARIUM EUROPIUM GADOLINIUM TERBIUM DYSPROSIUM HOLMIUM ERBIUM THULIUM YTTERBIUM LUTÉTIUM																				
Actinides																				
89 (227) 90 232.04 91 231.04 92 238.03 93 (237) 94 (244) 95 (243) 96 (247) 97 (247) 98 (251) 99 (252) 100 (257) 101 (258) 102 (259) 103 (262)																				
Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																				
ACTINIUM THORIUM PROTACTINIUM URANIUM NEPTUNIUM PLUTONIUM AMÉRICIUM CURIUM BERKÉLIUM CALIFORNIUM EINSTEINIUM FERMIUM MENDELÉVIUM NOBÉLIUM LAWRENCIUM																				

La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande.

Toutefois, pour les trois éléments Th, Pa et U qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Nous allons décrire ces deux réactions dans le cas du tétraéthoxysilane  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ou TEOS) qui correspond à un système modèle pour les matériaux sol-gel.

➤ L'hydrolyse (figure 1)



C'est la première réaction sur les groupements alkoxy du précurseur. L'eau introduite dans une solution alcoolique de TEOS hydrolyse les groupements éthoxy en groupements silanol ( $\text{Si-OH}$ ) et produit de l'éthanol. Cette réaction est catalysée en milieu basique et en milieu acide, sa vitesse est minimale à pH 7.

## La condensation

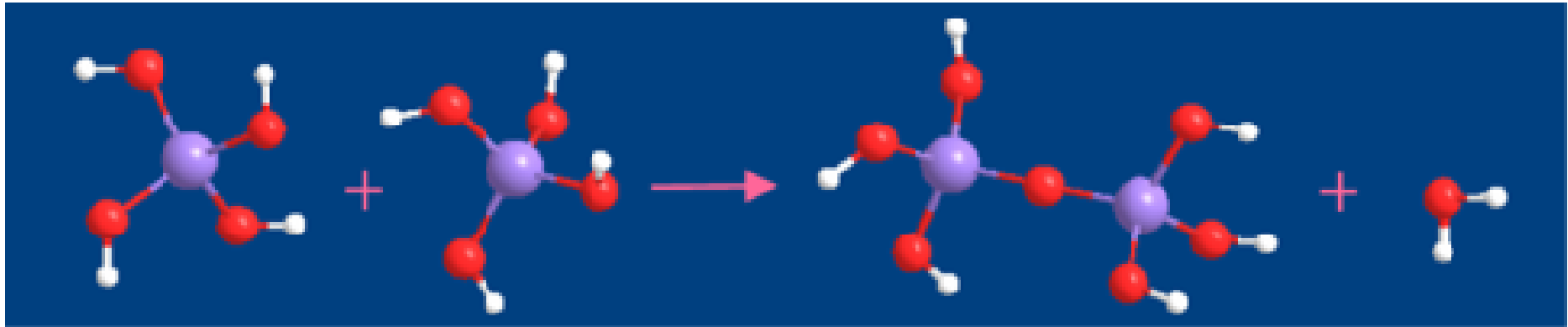
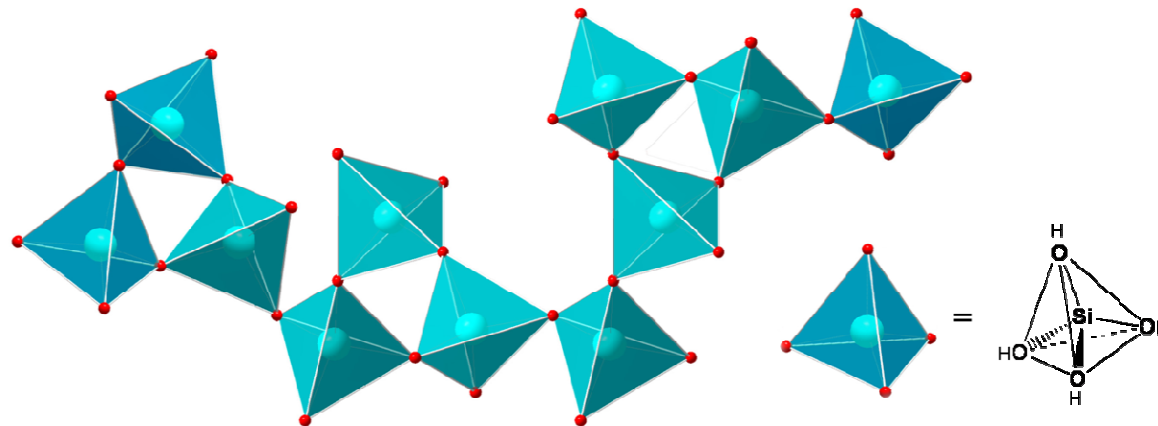


Figure 2 : schéma réactionnel de la condensation de deux groupements silanol.

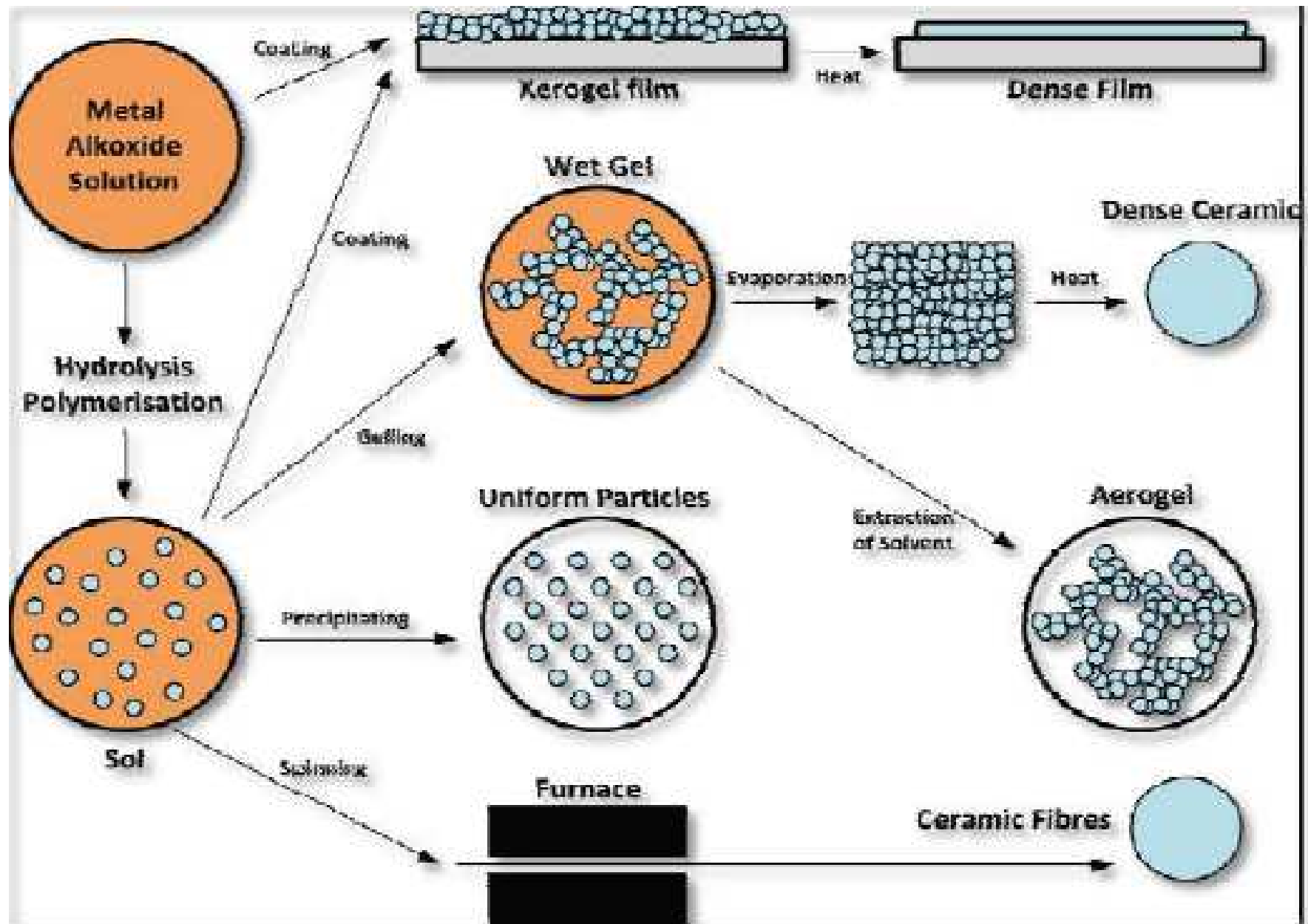


Cette réaction forme un pont siloxane (Si-O-Si) à partir de la condensation de deux groupements silanol et libère une molécule d'eau. Ces ponts siloxanes sont les unités de base du polymère inorganique. Dans les architectures moléculaires ainsi formées la « brique de base » est un tétraèdre ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) au centre duquel se trouve l'atome de silicium (figure 3)



- La solution sol ou colloïdale est une solution où la distribution de particules se produit dans un liquide dans lequel la seule force de suspension est le mouvement brownien
- Un gel se forme lorsque les phases solide et liquide sont bien dispersées les unes dans les autres.
- Dépôt de ce sol peut produire un revêtement mince sur n'importe quel substrat par pulvérisation, filage ou revêtement.
- Les particules dans le sol sont laissées à polymériser en éliminant les composants stabilisants et en produisant en outre un gel de réseau complexe.

- Les composants organiques et inorganiques restants pyrolysent à la fin par des traitements thermiques pour former des revêtements amorphes ou cristallins.
- Sol-gel comprend deux réactions majeures: l'hydrolyse du groupe alcoolique et sa condensation. Le sol précurseur qui est obtenu peut recevoir une forme souhaitée en utilisant un récipient de coulée approprié.
- Il peut également être déposé sur un substrat pour former un film par trempage ou revêtement par centrifugation ou pour synthétiser des poudres de microsphères ou de nanosphères.
- Les étapes de la synthèse sol-gel sont le mélange, le coulage, la gélification, le vieillissement, le séchage et la densification



### 3.2. Synthèse Hydrothermale

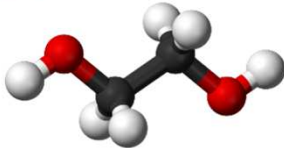
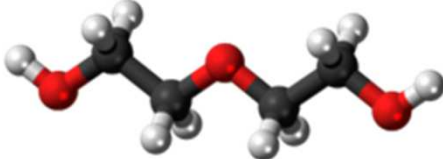
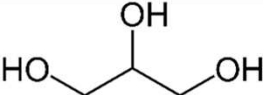
- Cette méthode consiste en la précipitation en milieu aqueux à des températures d'un maximum de 350 °C à des pressions élevées d'environ 5 MPa durant plusieurs heures à pH contrôlé.
- Méthode utilisée pour fabriquer des NP d'oxyde métallique, en faisant varier les propriétés de l'eau proche ou supercritique en utilisant différentes conditions de pression et de température.
- Peut être effectué dans deux types de systèmes, traitement hydrothermal discontinu ou traitement hydrothermal continu: Le premier est capable de réaliser un système avec le ratio souhaité tandis que le dernier permet un taux de réaction plus élevé à atteindre à une durée plus courte de temps.

- L'avantage d'utiliser cette méthode comprend la capacité de synthétiser une énorme quantité de NP avec une taille, une morphologie, une composition et une chimie de surface optimisées rationnellement peu coûteux.
- Hydrothermal est un processus facile et rapide pour la synthèse des NP de divers autres matériaux tels que  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , Ag,  $\text{FeWO}_4$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ , CdS, Zr, ZnO, etc.



### 3.3. Synthèse de polyol

La synthèse du polyol désigne la synthèse en phase liquide dans les alcools multivalents à point d'ébullition élevé et s'adresse principalement aux nanoparticules. La famille des polyols commence avec l'éthylène glycol (EG) comme représentant le plus simple. De ce vaste groupe de polyols, EG, DEG, GLY et BD sont généralement utilisés le plus souvent pour préparer nanoparticules.

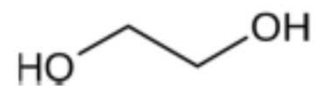
Nom	Ethylène glycol	Diéthylène glycol	Glycérol
F S D			
Point d'ébullition °C	197,3	245	290

- Les polyols peuvent être considérés comme des solvants équivalents à l'eau mais à point d'ébullition élevé. Par conséquent, les polyols présentent des solubilités de composés similaires à l'eau, ce qui permet d'utiliser des sels métalliques simples et peu coûteux comme matériaux de départ.
- La polarité énorme détermine la solubilité des composés polaires et des sels dans l'eau. Cependant, la faible polarité est compensée par les propriétés chélatantes des polyols, ce qui aboutit à une solubilité comparable à celle de l'eau.
- L'effet chélateur des polyols est très bénéfique pour contrôler la nucléation des particules, la croissance et l'agglomération de nanoparticules à mesure que les polyols adhèrent à la surface des particules et servent de stabilisants colloïdaux.

## Synthèse en milieu polyol

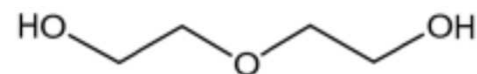
- Solvants polaires ;  $\epsilon$  relativement élevée
- T ébullition  $> 190\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Agents réducteurs
- Agents complexants

### $\alpha$ -diols

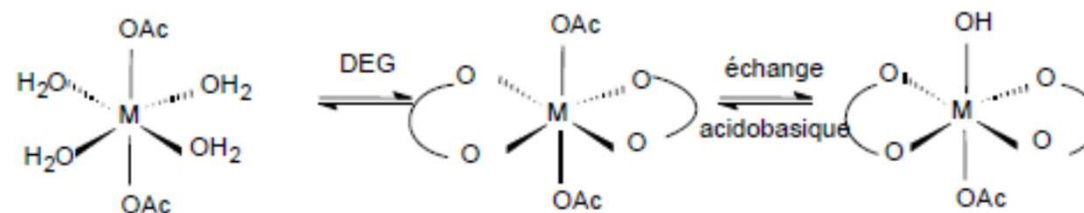


1,2 -éthanediol  
(éthylène glycol)  
EG

### Éther-glycol

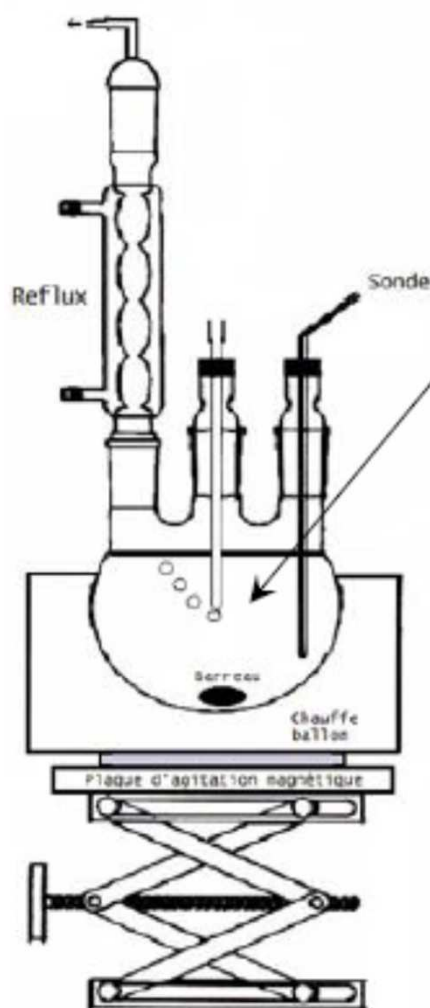


diéthylène glycol  
DEG



formation *in situ* de complexes (alkoxyacétates)

## Synthèse en milieu polyol



Solvants : diol  
Précurseur métallique :  $M(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ...  
( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ , tensioactifs, additifs, ...)

⇒ **simplicité et reproductibilité**

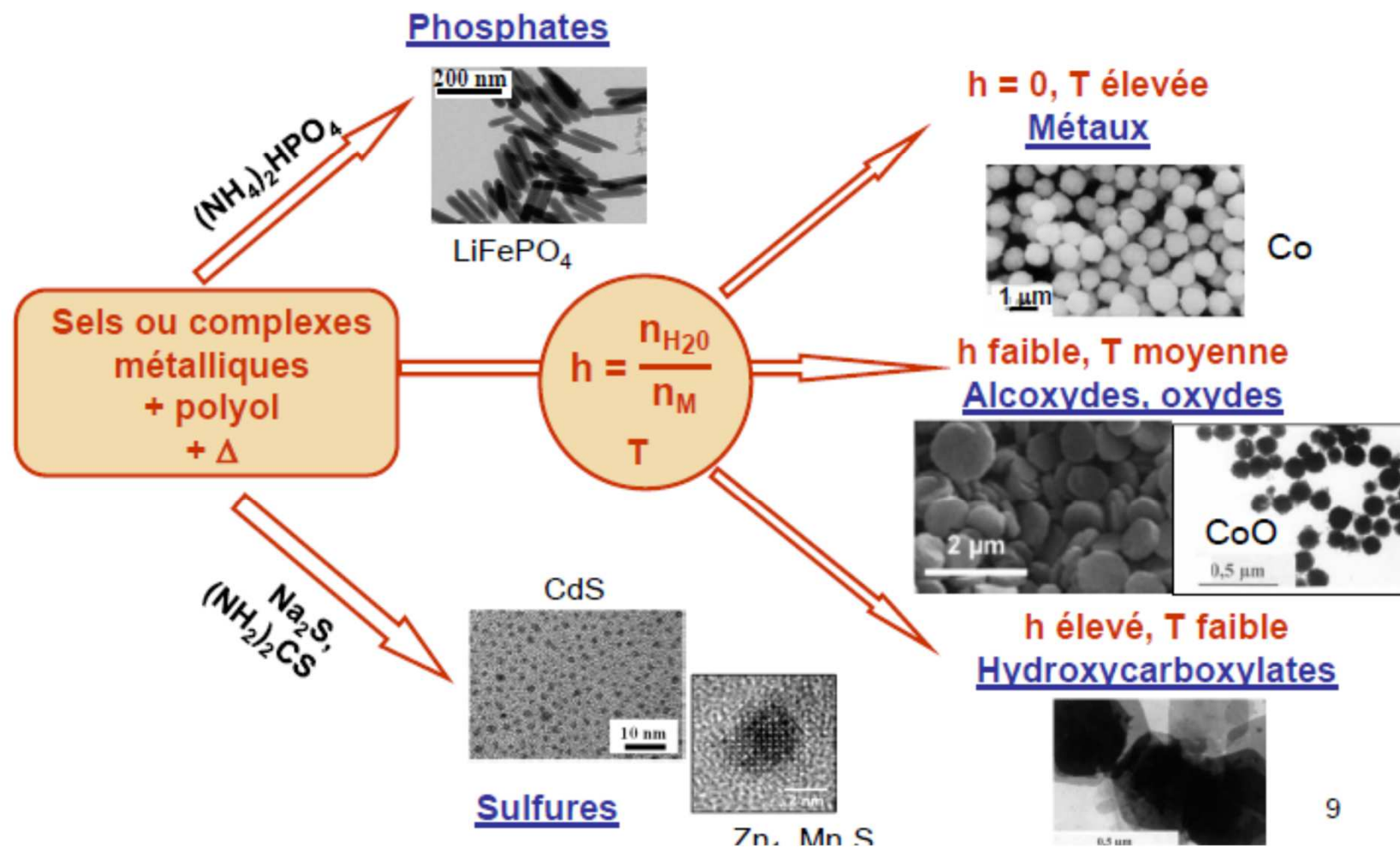
### Plusieurs paramètres :

- Nature du polyol
- Nature du précurseur métallique
- Basicité du milieu
- Température et rampe de température
- Mode de chauffage (convectif,  $\mu$ -ondes)
- Taux d'hydrolyse
- Additifs

⇒ **richesse**

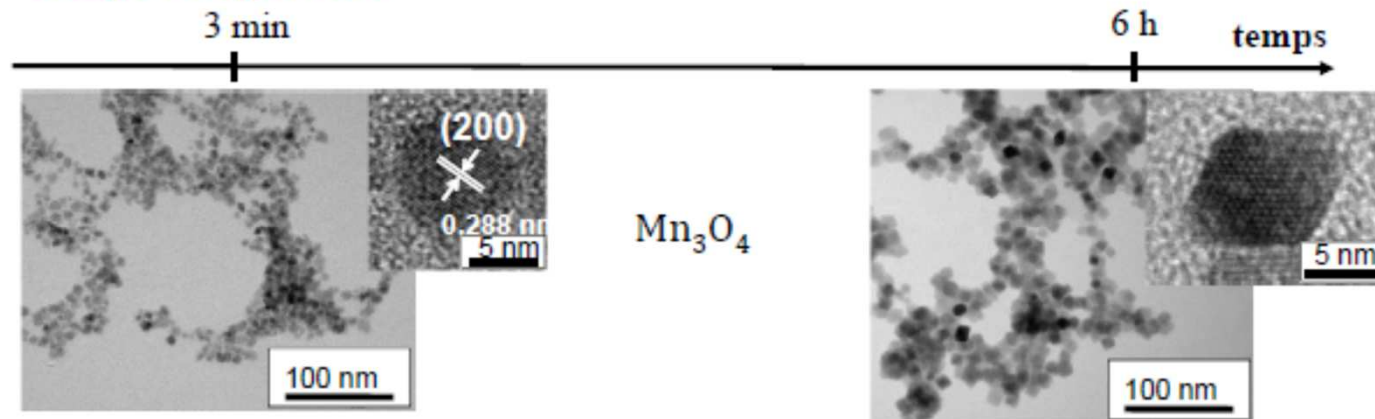
# Voie polyol : un procédé versatile

Réduction vs. hydrolyse

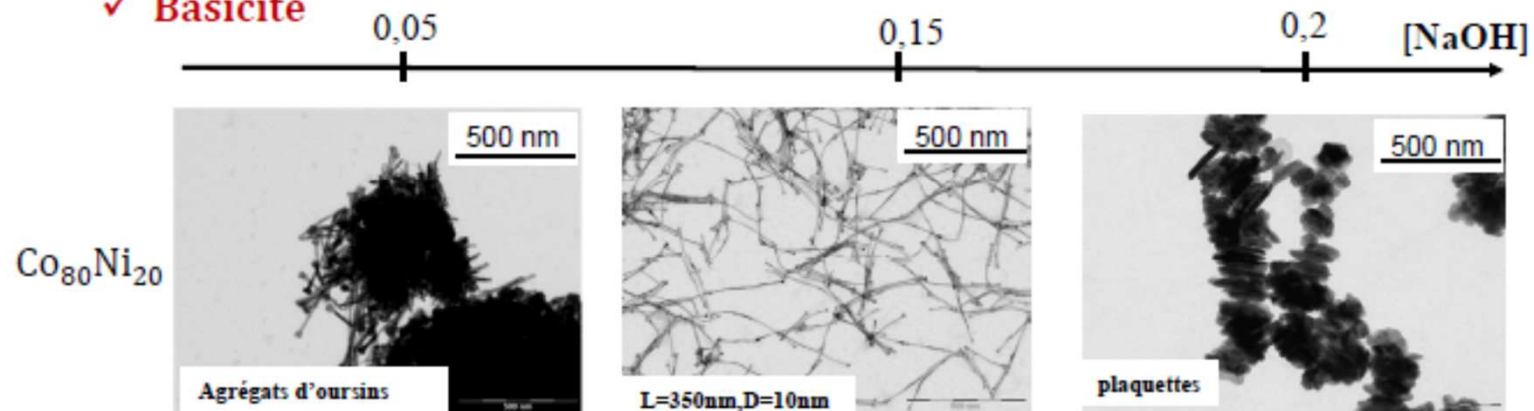


## Voie polyol : contrôle de la morphologie des NP

### ✓ Temps de synthèse



### ✓ Basicité



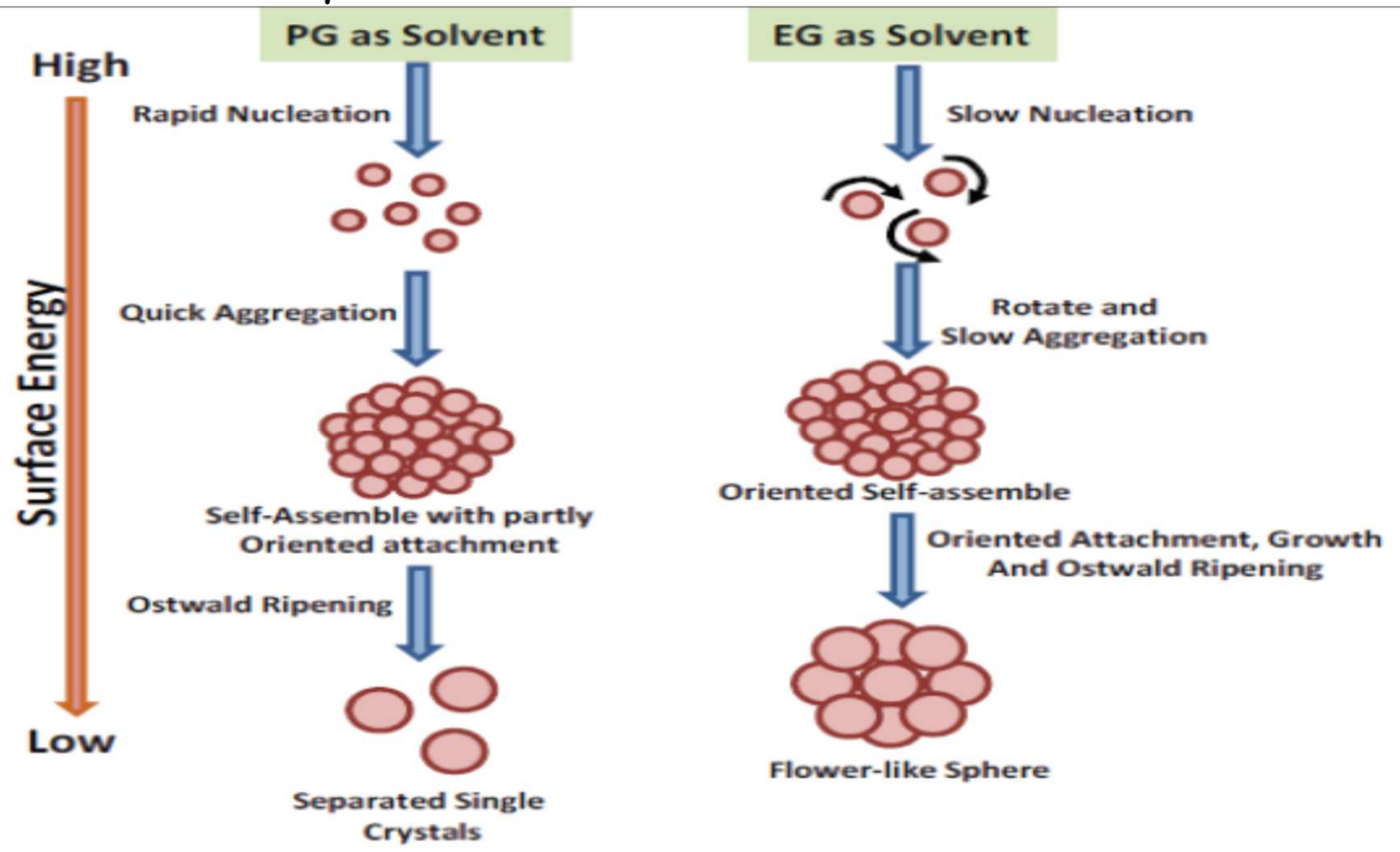
⇒ Morphologie et taille ajustable  
⇒ Excellente cristallinité

⇒ Particules isolées  
⇒ Suspensions colloïdales  
⇒ Facilité de mise en forme : films, ...



Le procédé polyol utilisant des polyols comme milieu réactionnel, jouant à la fois un rôle de solvant, d'agent réducteur et d'agent complexant, agents stabilisants / protecteurs. Ce procédé chimique a été utilisé pour synthétiser une large gamme de

- 1) nanoparticules métalliques
- 2) nanoparticules d'oxydes métalliques
- 3) chalcogénures métalliques nanométriques et éléments du groupe principal non métalliques.



### 3.4. Technique de la micro-émulsion

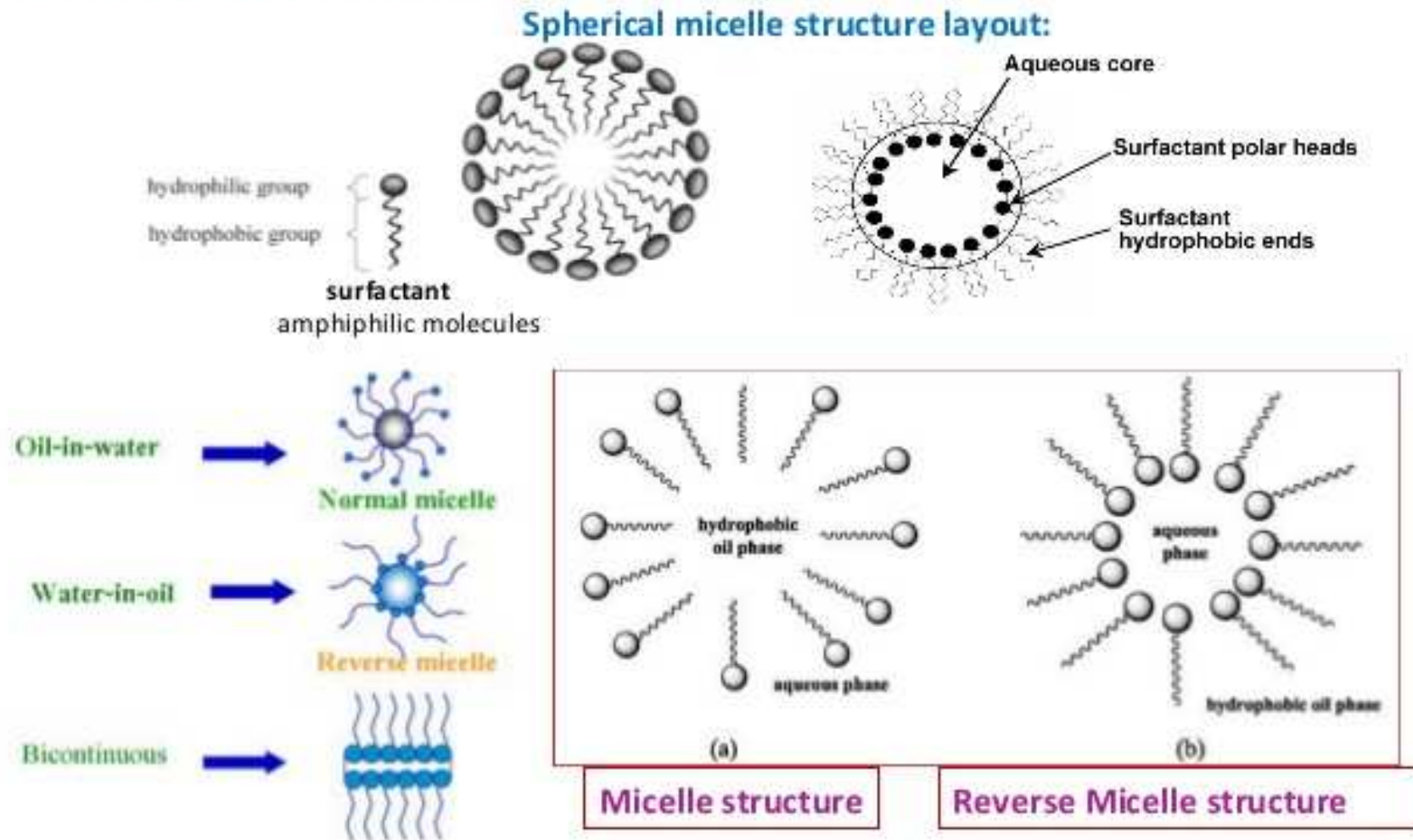
- Les microémulsions sont des dispersions isotropes, optiquement transparentes et thermiquement stables, homogènes au sens macroscopique, contenant au minimum trois composants, la phase polaire (l'eau), la phase non polaire (un hydrocarbure liquide ou huile) et le tensioactif.
- Les surfactants créent la couche interfaciale séparant les phases aqueuse et organique, réduisent la tension interfaciale entre la microémulsion et la phase en excès et agissent comme une barrière stérique empêchant la coalescence des gouttelettes. Le système de micro-émulsion est constitué de gouttelettes sphériques monodispersées d'eau dans huile (w / o) ou huile dans eau (o / w), en fonction du surfactant utilisé.

*Le système micellaire agit comme un site de réaction pour la synthèse de nanoparticules.*

- La micelle inverse est une micro-émulsion eau-dans-huile où les groupes de têtes polaires du surfactant créent le noyau aqueux et résident vers l'intérieur tandis que les queues organiques des molécules de surfactant sont dirigées vers l'extérieur.



## • Microemulsion method

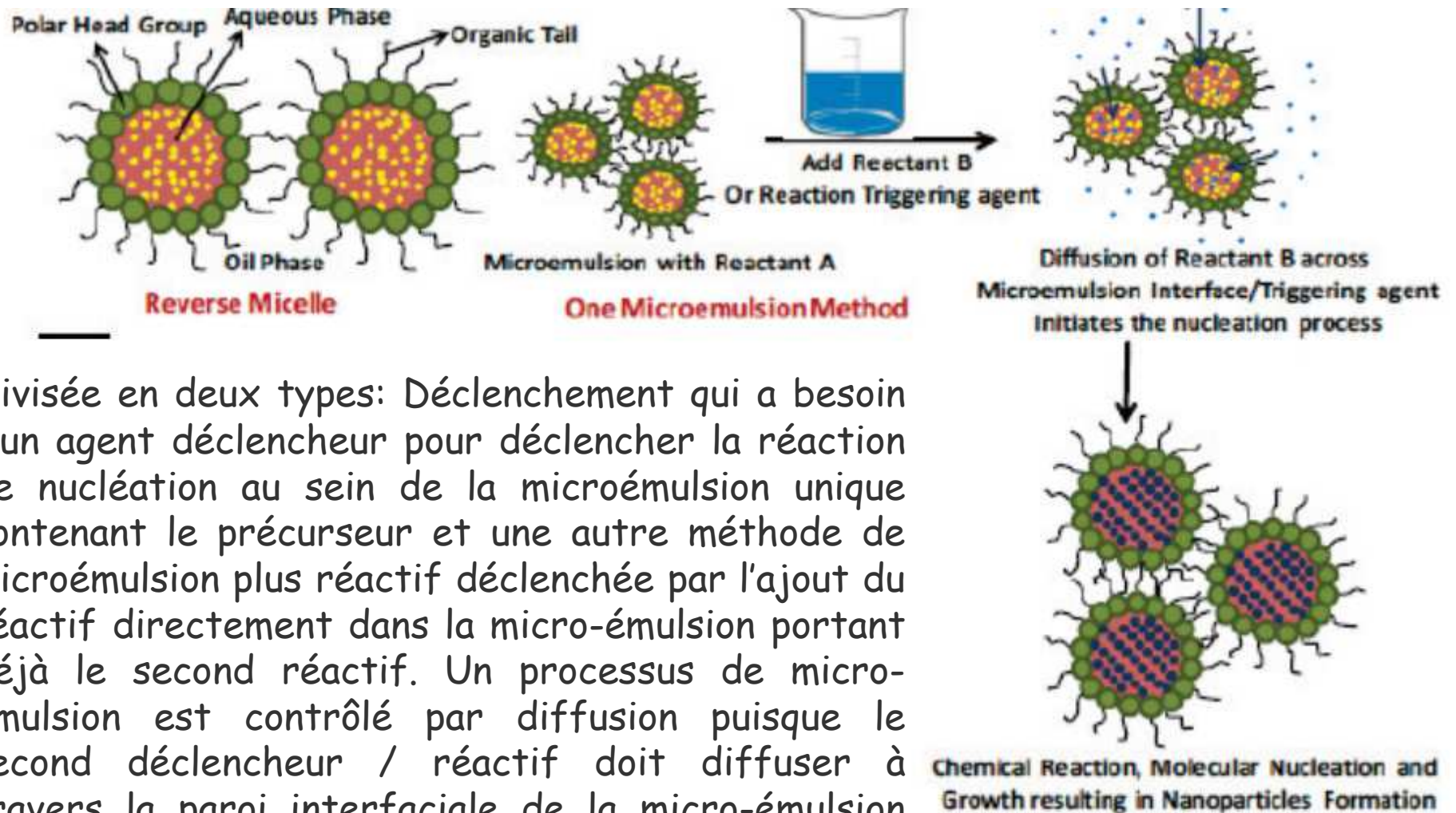


If the dispersion medium is aqueous solvent, several molecules aggregate in such a manner that hydrophobic radicals form a core (inner element), while hydrophilic groups form the surface layer of a micelle (a micelle structure develops)

If the dispersion medium is an organic liquid, molecules in a micelle may have a reverse orientation, when the core is made up of polar groups, and hydrophobic radicals are turned inwards (reverse micelle structure develops)

- En général, il existe deux voies de micro-émulsion pour synthétiser les nanoparticules, à savoir:

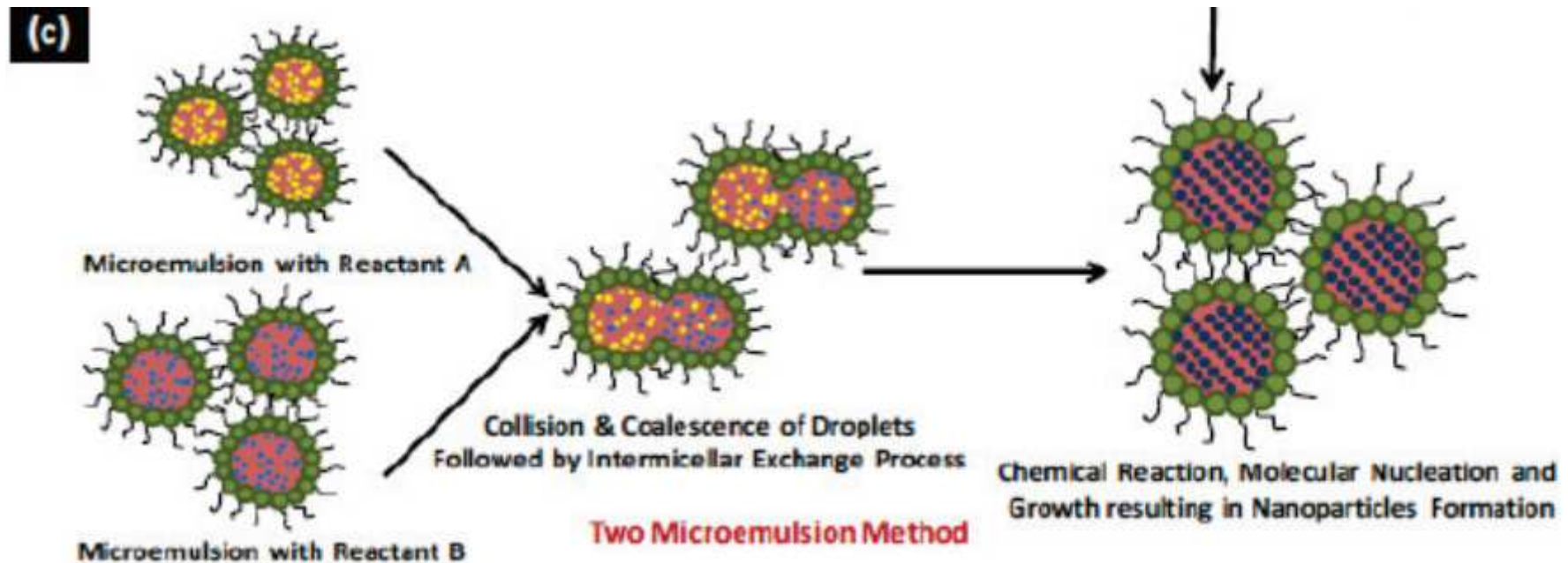
1) *Méthode à une micro émulsion*



Divisée en deux types: Déclenchement qui a besoin d'un agent déclencheur pour déclencher la réaction de nucléation au sein de la microémulsion unique contenant le précurseur et une autre méthode de microémulsion plus réactive déclenchée par l'ajout du réactif directement dans la micro-émulsion portant déjà le second réactif. Un processus de micro-émulsion est contrôlé par diffusion puisque le second déclencheur / réactif doit diffuser à travers la paroi interfaciale de la micro-émulsion encapsulant le premier réactif pour réaliser la synthèse de nanoparticules.

## 2) Méthode à deux micro émulsion

Dans le procédé à deux microémulsions, les deux microémulsions portant les réactifs séparés sont mélangées dans des rapports appropriés (figure). Le mouvement brownien des micelles les aide à s'approcher les unes des autres, ce qui entraîne des collisions entre les micellaires et les collisions suffisamment énergétiques conduisent au mélange des composants micellaires. Une fois que le réactif vient dans un même compartiment micellaire, la réaction chimique a lieu dans ce nano-réacteur.



- En tant que nombre critique de molécules atteintes dans la micelle, elle initie le processus de nucléation et aboutit à la formation de nanoparticules.
- De nombreuses collisions inter-micellaires sont nécessaires pour permettre un échange suffisant de réactif, leur mélange et enfin leur réaction pour se terminer au produit final.
- La technique des micro-émulsions a été utilisée le plus souvent pour la synthèse de nanomatériaux inorganiques, notamment des nanoparticules métalliques, des nanoparticules métalliques sulfites semi-conductrices, des nanoparticules de sels métalliques, des nanoparticules d'oxydes métalliques, des nanoparticules magnétiques et des nanoparticules composites.

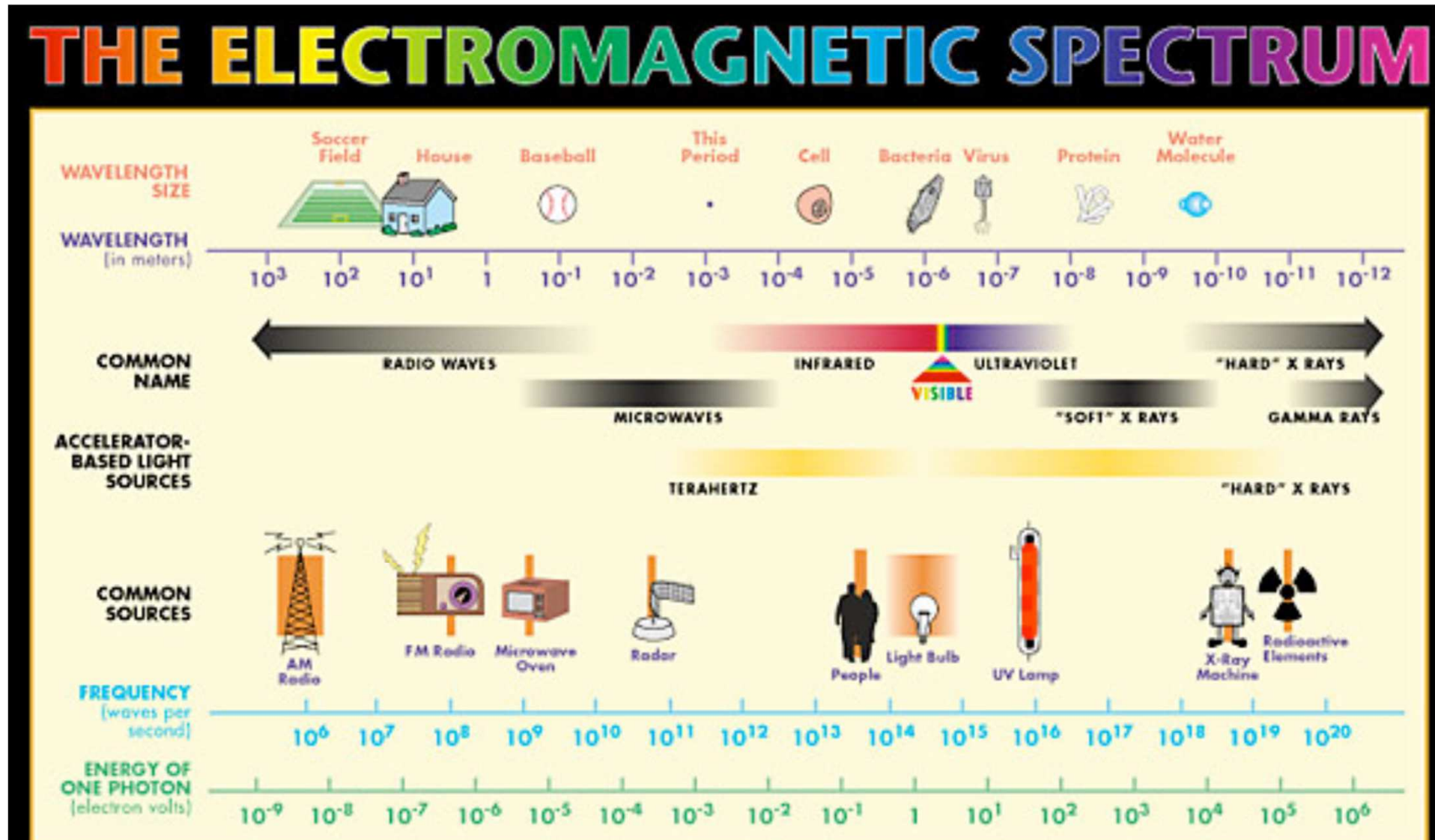


*Several parameters, such as the concentration of the reactive precursor in the micelle and the weight percentage of the aqueous phase in the microemulsion, affect the properties including particle size, particle size distribution, and phases of the final particles formed.*

There are several advantages to using this method—  
the preparation of very small particles and  
the ability to control the particle size.

Disadvantages - include low production yields and  
the need to use large amount of liquids.

### 3-5 Synthèse assistée par micro-ondes



### 3-5 Synthèse assistée par micro-ondes

- La chimie améliorée par micro-ondes repose sur le chauffage efficace des matériaux par des effets de «chauffage diélectrique par micro-ondes». Ce phénomène dépend de la capacité d'un matériau spécifique (solvant ou réactif) à absorber l'énergie des micro-ondes et à la convertir en chaleur.
- Les micro-ondes sont définies comme des ondes électromagnétiques ayant une longueur d'onde de vide comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$  ou, de manière équivalente, avec des fréquences comprises entre 0,3 et 300 GHz.
- Avec le chauffage par micro-ondes, l'énergie peut être appliquée directement à l'échantillon plutôt que de manière conductrice, via la cuve. Le chauffage peut être démarré ou arrêté instantanément, ou le niveau de puissance peut être ajusté en fonction des besoins.

- L'intérêt pour la synthèse organique assistée par micro-ondes s'est accru au cours des dernières années.
- Le chauffage par micro-ondes est basé sur le chauffage diélectrique, c'est-à-dire qu'une molécule présentant un moment dipolaire permanent essaiera de s'aligner sur le champ électromagnétique appliqué, ce qui entraînera la rotation, le frottement et la collision de molécules et, par conséquent, la génération de chaleur.
- Parmi les principaux avantages, citons:
  - la réduction spectaculaire du temps de réaction,
  - l'amélioration des conversions,
  - la formation de produits propres,
  - l'ampleur des possibilités de développement de nouvelles conditions de réaction.

Des rapports récents ont montré que le chauffage par micro-ondes peut être très pratique dans un grand nombre de méthodes de synthèse organique.



## II- METHODES PHYSIQUES DE LA SYNTHESE DE NANOPARTICULES

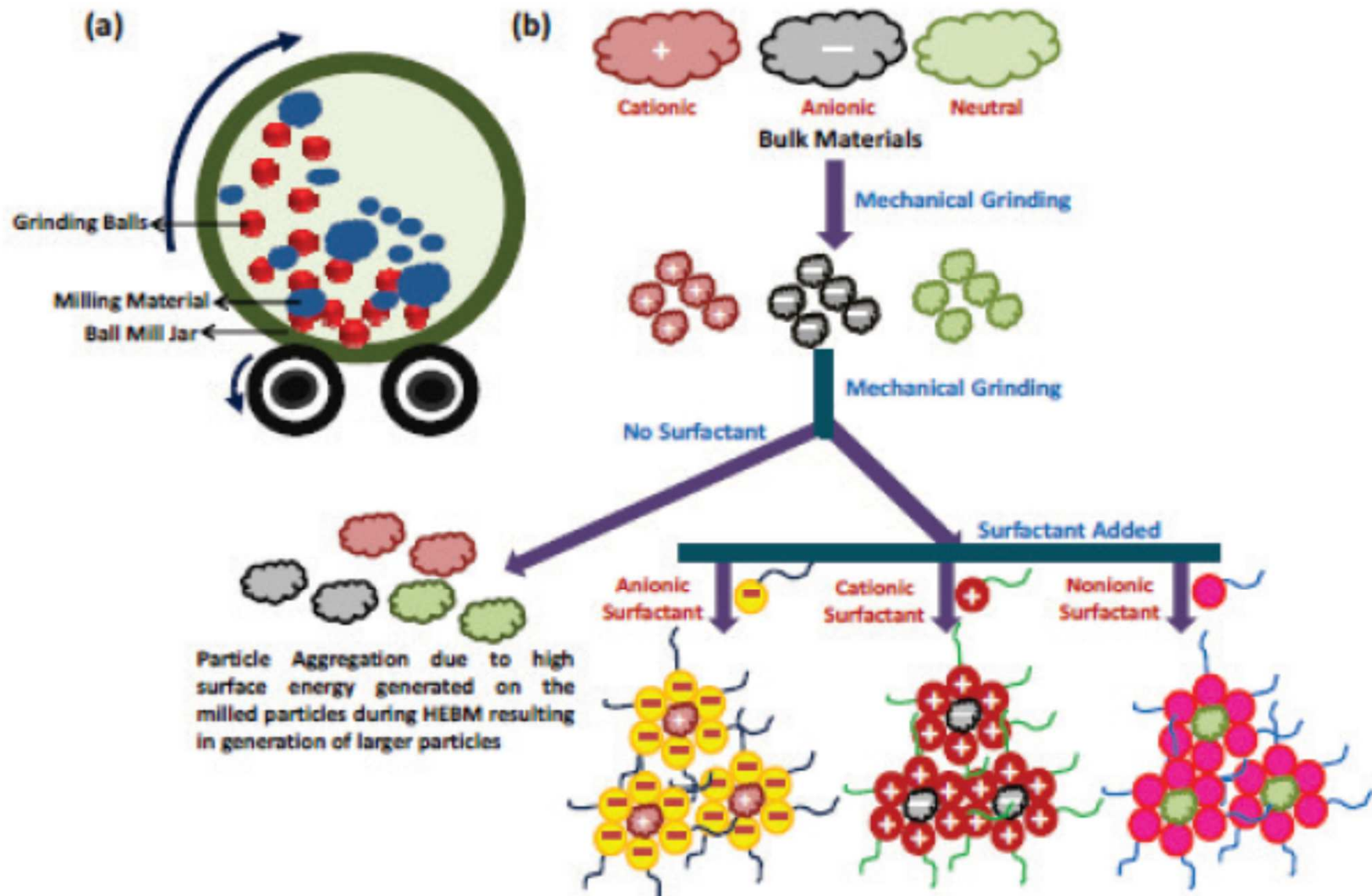
- Les méthodes physiques appliquent la pression mécanique, les rayonnements à haute énergie, l'énergie thermique ou énergie électrique pour provoquer une abrasion, une fusion, une évaporation ou une condensation du matériau pour élaborer des nanoparticules.
- Ces méthodes sont avantageux car ils sont exempts de toute contamination par solvant et produisent des dispersions homogènes des nanoparticules. Mais l'abondance des déchets produits pendant la synthèse rend ces processus physiques moins économiques.
- Broyage à haute énergie (High energy ball milling), ablation laser (laser ablation), électro-pulvérisation (electro spraying), condensation à gaz inerte (inert gas condensation) , dépôt physique en phase vapeur (physical vapour deposition), pyrolyse au laser (laser pyrolysis), pyrolyse par pulvérisation éclair (flash spray pyrolysis), fusion du mélange (melt mixing) sont les méthodes physiques les plus utilisées pour préparer des nanoparticules.

## 1- Broyage à billes à haute énergie (High Energy Ball Milling)

- le HEBM est une méthode de synthèse robuste et économe en énergie pour élaborer des nanoparticules de formes et de dimensions variables.
- Dans le procédé de broyage à billes à haute énergie, les billes en mouvement transfèrent leur énergie cinétique au matériau broyé. Ceci entraîne la rupture des liaisons chimiques et la rupture des matériaux broyés en petites particules avec des surfaces nouvellement créées

- les propriétés physiques et morphologiques des nanomatériaux résultants dépendent du:
  - Milieu de broyage,
  - vitesse de broyage,
  - rapport pondéral boule-poudre,
  - type de broyage (sec ou humide),
  - type de broyeur à billes à haute énergie (broyeur vibreur, broyeur planétaire, broyeur à billes, etc.),
  - atmosphère de broyage.....

Remarque : Ce procédé implique parfois une très haute température ( $> 1000^{\circ} \text{C}$ ) et pression (plusieurs GPa) et donc peut être considéré comme un procédé de synthèse mécano-chimique



(a) Système de broyage à billes à haute énergie (HEBM) (b) Représentation schématique de la synthèse HEBM avec et sans tensioactif

## 2. Lithographie par faisceau d'électrons (Electron Beam Lithography (EBL))

Lithographie: procédé qui permet d'inscrire des motifs dans un film mince appelé résine, à l'aide d'une interaction localisée entre cette couche et un micro-instrument d'écriture ou un faisceau de particules.

Selon la nature de ce micro-instrument ou la nature du rayonnement utilisé:

- photolithographie : photons
- Lithographie électronique: électrons
- Lithographie ionique: ions
- Lithographie par impression: interaction mécanique entre un moule dur et une couche de résine molle
- Lithographie en champ proche: plusieurs types d'interaction (électrique, mécanique, thermique, optique)

La lithographie ne structure pas le matériaux actif qui constituera le cœur du nanodispositif. Elle dessine simplement la forme du futur dispositif dans une couche sacrificielle: la résine

# Lithographie par faisceau d'électrons

- Les techniques de lithographie par faisceau d'électrons et de lithographie par rayons X ont été développées en tant qu'alternatives à la photolithographie.
- Dans le cas de la lithographie par **faisceau d'électrons**, le motif est écrit dans un film polymère avec un faisceau d'électrons.
- Les effets de diffraction sont largement réduits en raison de la longueur d'onde des électrons, les caractéristiques ne sont pas floues, ce qui améliore considérablement la résolution.
- La technique du faisceau d'électrons est très coûteuse et très lente.
- Dans le cas de la lithographie **aux rayons X**, les effets de diffraction sont également minimisés en raison de la courte longueur d'onde des rayons X, mais les lentilles conventionnelles ne permettent pas de focaliser les rayons X et ces radiations endommagent la plupart des matériaux utilisés pour les masques et les lentilles.

# Lithographie par faisceau d'électrons

- L'absorption énergétique sur des lieux spécifique provoque les phénomènes intra-moléculaires qui définissent les caractéristiques du la couche polymérique.
- Ce procédé lithographique comprend trois étapes :
  - exposition du matériau sensible,
  - développement de la réserve,
  - transfert du motif.
- Un grand nombre de paramètres, conditions et facteurs dans les différents sous-systèmes sont impliqués dans le processus et contribuent à l'opération et au résultat EBL.
- Dans un système EBL à écriture directe, les conceptions sont directement définies en scannant un faisceau d'électrons, puis le matériau sensible est modifié physiquement ou chimiquement. Ce matériau est appelé le resist, puisque, plus tard, il résiste au processus de transfert vers le substrat. L'énergie déposée pendant l'exposition crée une image latente qui se matérialise lors du développement chimique.



# Lithographie par faisceau d'électrons

Pour les résistances positives, le développement élimine la zone à motifs, tandis que pour résiste négativement, l'inverse se produit.

## Which resist to choose

- Which resist to choose depends on which will give the minimum exposure area.
- For isolated sparse features, positive resist is suitable for liftoff process, while negative for direct etch process.
- To pattern Si (or  $\text{SiO}_2$ ...), either Cr liftoff then RIE using Cr as mask, or direct etch of Si using resist as mask will work, though Si can be etched deeper with more vertical sidewall using Cr as mask.

### Liftoff process using positive resist

resist (polymer) → 

1. Spin on positive resist

 2. EBL

 3. Cr deposition

 4. Liftoff Cr

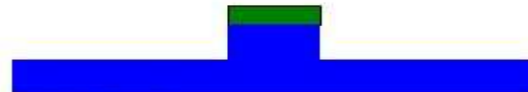
5. RIE substrate using Cr as mask (not shown)

### Direct etch process using negative resist

resist (polymer) → 

1. Spin on negative resist

 2. EBL

 3. RIE substrate



## Diapositive 40

---

**UP1**

RIE reactivie ion etching

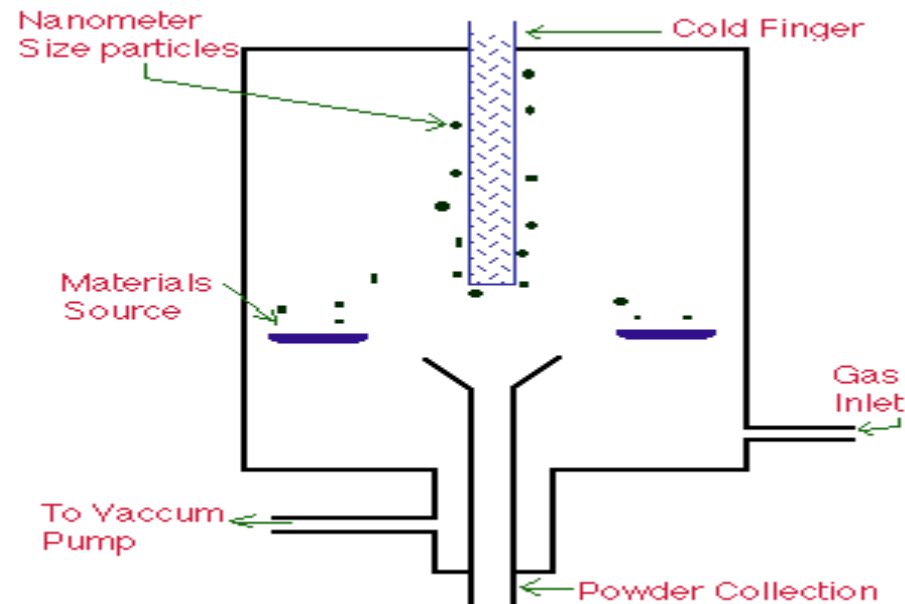
Universel Pro; 03/10/2018

- ✓ *La forme et les caractéristiques du faisceau d'électrons,*
- ✓ *l'énergie et l'intensité des électrons,*
- ✓ *la structure moléculaire et épaisseur de la résine,*
- ✓ *les interactions électron - solide,*
- ✓ *la chimie du révélateur dans la résine,*
- ✓ *les conditions de développement et le processus d'irradiation, à partir de la structure conception à la déviation et au contrôle du faisceau,*

*Ces paramètres sont déterminants pour les résultats, en termes de dimensions, profil résistant, rugosité de bord, définition des caractéristiques, etc....*

### 3. Condensation par gaz inerte (Inert Gas Condensation (IGC))

Le procédé de condensation par gaz inerte (IGC) est l'une des techniques les plus connues et les plus simples pour la production de nanoparticules.



- Un matériau inorganique est vaporisé dans une chambre à vide dans laquelle un gaz inerte (habituellement de l'argon ou de l'hélium).
- Une fois les atomes sont en ébullition, ils perdent rapidement leur énergie en entrant en collision avec le gaz inerte.
- La vapeur se refroidit rapidement et se sursature pour former des nanoparticules de tailles comprises entre 2 et 100 nm qui s'accumulent sur un doigt refroidi par de l'azote liquide.

### 3. Condensation par gaz inerte (Inert Gas Condensation)

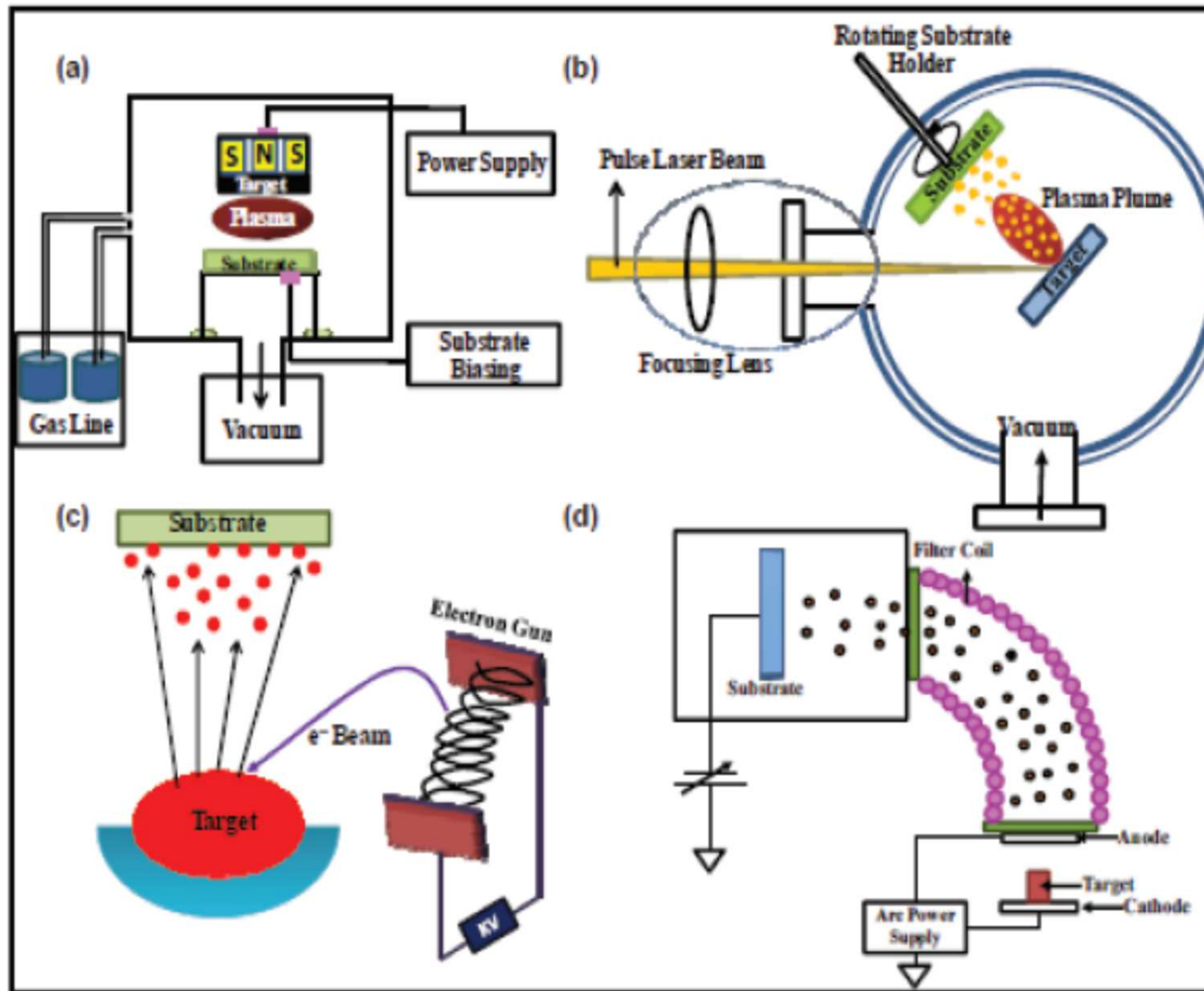
- Un matériau, souvent un métal, est évaporé d'une source métallique chauffée dans une chambre préalablement évacuée à environ  $10^{-7}$  torr et remplie de gaz inerte à basse pression.
- La vapeur métallique se refroidit et entre en collisions avec les atomes de gaz inerte qui devient sursaturés et se nucléée ensuite de manière homogène; la taille des particules se situe généralement entre 1 et 100 nm et peut être contrôlée en faisant varier la pression du gaz inerte.
- les particules sont collectées et peuvent être compactées pour produire un nanomatériau dense.

## 4. Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapour Deposition (PVD))

- Ensemble collectif de processus couramment utilisés pour produire des nanoparticules et déposer des couches minces de matériau, généralement dans la gamme de quelques nanomètres à plusieurs micromètres.
- Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) est une technique de dépôt sous vide respectueuse de l'environnement composée de trois éléments fondamentaux:
  1. Vaporisation du matériau à partir d'une source solide
  2. Transport du matériau vaporisé
  3. Nucléation et croissance pour générer des films minces et des nanoparticules.

Les méthodes PVD les plus couramment utilisées pour la synthèse des nanoparticules sont la pulvérisation cathodique, Evaporation par faisceau d'électrons, dépôt laser pulsé, arc à vide.

## 4. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)



*Représentation schématique de :*

*(a) Pulvérisation par plasma,*

*(b) Évaporation par faisceau d'électrons*

*(c) Dépôt par pulsation laser*

*(d) Technique à l'arc sous vide*

## Pulvérisation plasma

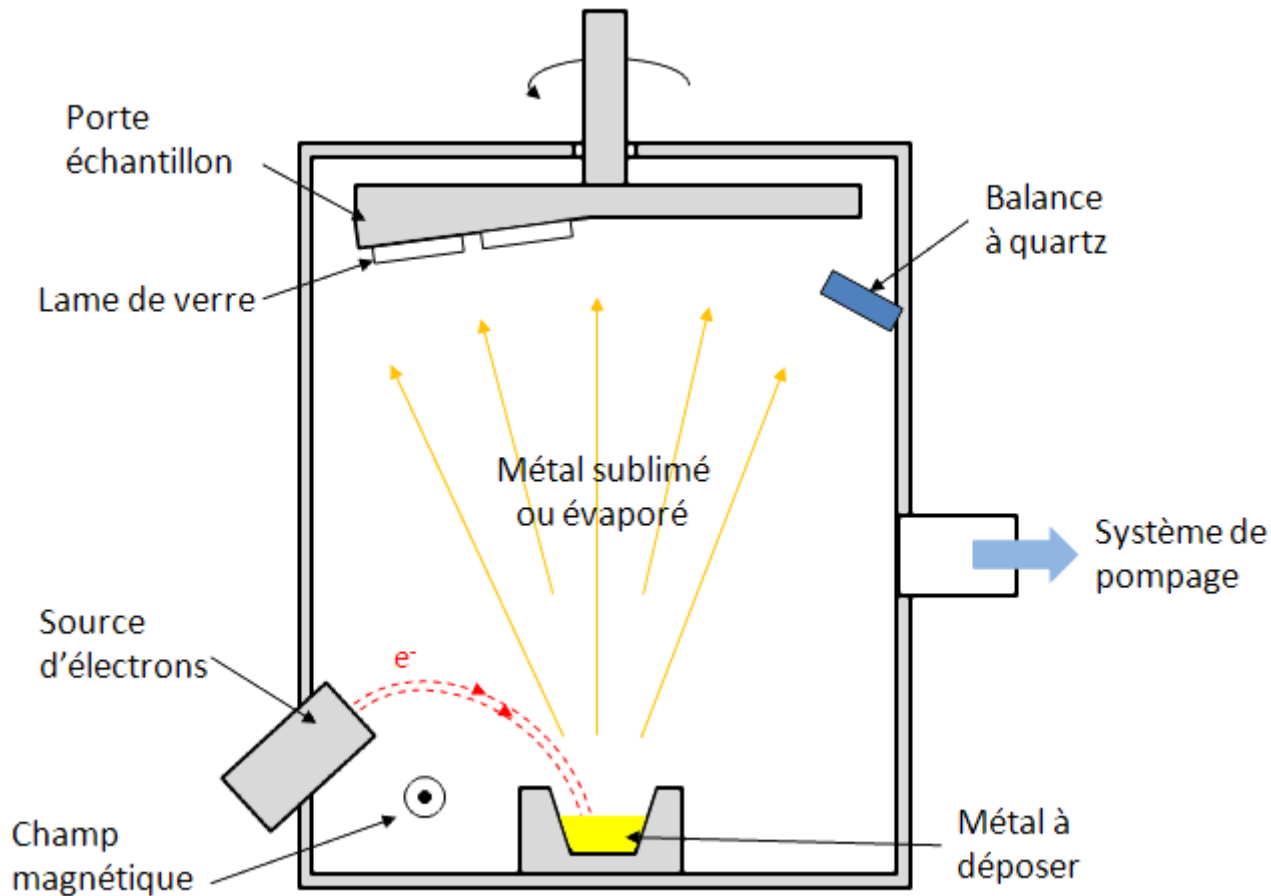
La pulvérisation plasma consiste à faire fondre le matériau de pulvérisation en poudre à l'aide d'un "jet de plasma" à l'intérieur ou à l'extérieur du pistolet de pulvérisation, et à le propulser sur la surface de la pièce.

Le plasma est produit par un arc qui provoque la combustion d'argon, d'hélium, d'azote et d'hydrogène (ou un mélange de ces gaz). Les gaz sont ainsi chauffés jusqu'à dissociation et ionisation. Ils atteignent alors de très grandes vitesses et cette énergie thermique permet de pulvériser les particules sur la surface.

Ce processus peut être exécuté sous une atmosphère normale ou inerte (avec de l'argon, par exemple), sous vide d'air ou sous l'eau. Cette technique est surtout employée dans l'industrie aéronautique (notamment pour les pales de turbine), dans la technologie médicale (implants) et dans la production de revêtements de protection thermique.



L'évaporation par faisceau d'électrons est une technique qui consiste à évaporer un matériau placé dans un creuset porté à haute température, soit par un courant traversant une nacelle résistive (effet Joule), soit par le bombardement d'un faisceau d'électrons.



- L'ablation laser pulsé (PLD) est une méthode de dépôt en couches minces utilisant un laser de très forte puissance.
- Les dépôts par ablation laser pulsé sont fondés sur l'interaction entre le matériau cible et un faisceau laser de forte énergie. Lors du processus d'irradiation laser, des particules sont éjectées de la cible. Dans un premier temps, confinées près de la surface de la cible, ces particules constituent ce que l'on appelle la couche de Knudsen, principalement composée d'ions, d'électrons, mais également d'atomes neutres, de particules diatomiques ou encore de gouttelettes de matériaux en fusion...
- Relativement dense ( $10^{19}$  à  $10^{20}$  particules. par  $\text{cm}^3$ ), la couche de Knudsen constitue le siège d'un grand nombre de collisions entre particules, ce qui engendre une élévation de la température au niveau du matériau cible. Ce fort taux de collisions, couplé à l'absorption du faisceau laser conduisent alors à l'ionisation de la couche de Knudsen, puis à la formation d'un plasma,
- L'expansion de celui-ci, permet enfin la libération et le dépôt des particules à la surface du substrat monocristallin, positionné en vis-à-vis de la cible.

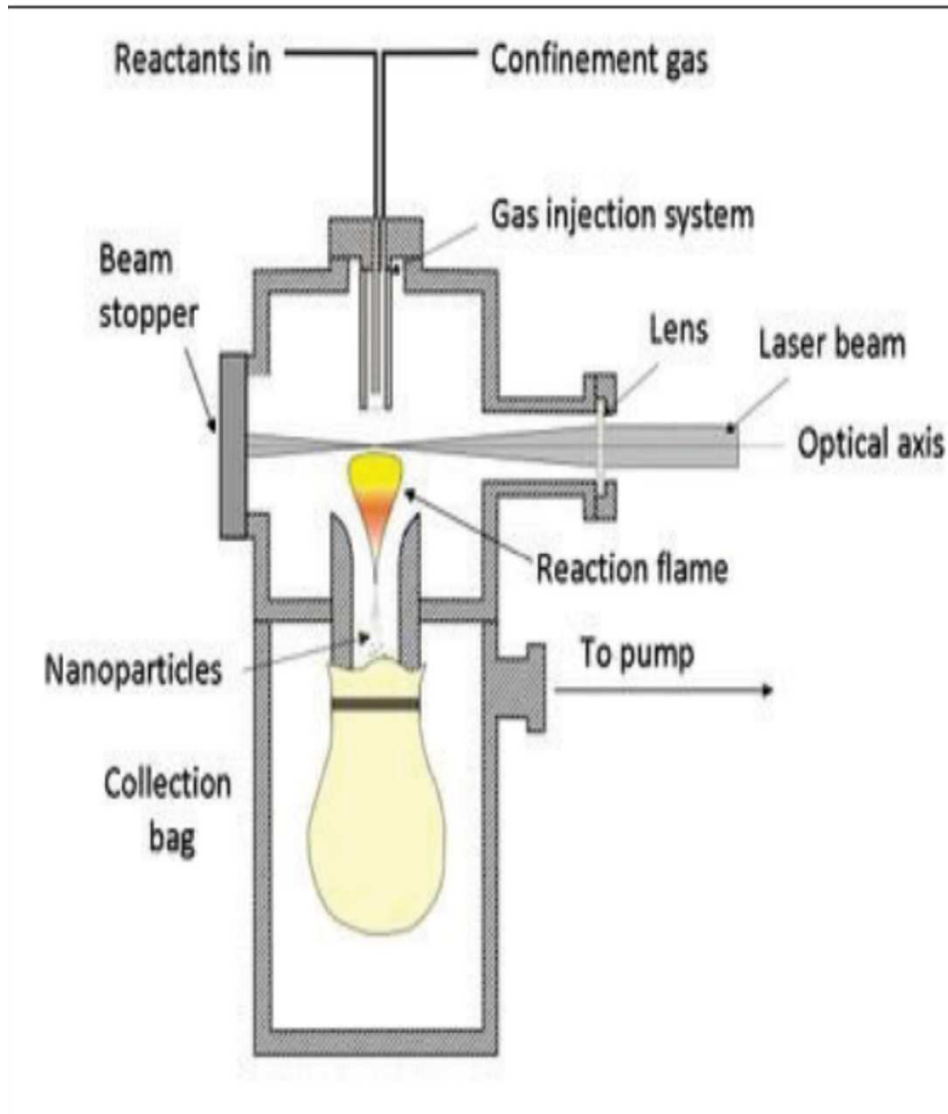
Un arc sous vide est un type d'arc électrique pouvant se produire entre des électrodes placées dans le vide émettant des électrons par chauffage ([émission thermoionique](#)) ou par création d'un champ électrique ([émission par effet de champ](#)). Une fois créé, un arc sous vide peut persister parce que les particules libérées accélérées par l'énergie cinétique du champ électrique, échauffent les surfaces métalliques. Ce processus peut créer un point d'incandescence sur la cathode, et, à des [courants](#) suffisamment élevés, un point d'incandescence peut également se former sur l'anode.

L'accélération du faisceau d'électrons sur l'anode chauffe le creuset - et son contenu - à haute température. Une fois que la densité d'évaporation des matériaux de l'anode a atteint un état stable et lorsque la tension appliquée est suffisamment élevée, un arc lumineux apparaît entre les électrodes

## 5. Pyrolyse au laser (Laser Pyrolysis Method)

- La technique de pyrolyse laser au  $\text{CO}_2$  est un processus de synthèse en phase vapeur.
- Méthode peut être utilisée pour synthétiser des nanoparticules de grande variété d'oxyde ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), des composites non-oxyde ( $\text{Si}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ) et des composites ternaires comme  $\text{Si} / \text{C} / \text{N}$  et  $\text{Si} / \text{Ti} / \text{C}$ .
- 
- La formation de nanoparticules commence brusquement lorsqu'un degré suffisant de sursaturation des produits condensables est atteint en phase vapeur.
- Une fois que la nucléation se produit, une croissance rapide des particules aura lieu par coalescence / coagulation
- À une température suffisamment élevée, la coalescence des particules (frittage) est plus rapide que la coagulation et des particules sphériques se forment.

## 5. Pyrolyse au laser (Laser Pyrolysis Method)



Représentation schématique de la méthode de pyrolyse laser

- À basse température, la coalescence est ralentit et des particules non sphériques sont formés.
- Les produits condensables résultent des réactions des produits chimiques avec le laser au point de croisement du faisceau laser et du flux moléculaire en phase vapeur.
- La forte puissance du laser CO<sub>2</sub> induit l'absorption séquentielle de plusieurs photons IR dans la même molécule, suivie de la mise en commun des énergies libérés par collision augmentant la température moyenne dans le gaz et de l'apparition d'une flamme dans le volume d'interaction.
- Si les molécules sont excitées au-dessus du seuil de dissociation, la décomposition moléculaire se produit avec la formation de produits condensables et / ou volatils.
- La nucléation et la croissance des nanoparticules se produisent très rapidement par coagulation et coalescence des produits de réaction et la croissance est brusquement interrompue dès que les particules quittent la région d'irradiation. a région chaude.

## 4. MÉTHODES BIO-ASSISTÉES POUR LA SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES

- Les méthodes bio-assistées, la biosynthèse ou la synthèse verte fournissent un protocole respectueux de l'environnement, peu toxique, rentable et efficace pour la synthèse et la fabrication de nanoparticules.
- Ces méthodes utilisent des systèmes biologiques tels que des bactéries, des champignons, des virus, des levures, des actinomycètes, des extraits de plantes, etc. pour la synthèse de nanoparticules de métaux et d'oxydes métalliques. Les méthodes bio-assistées peuvent être divisées en trois catégories:
  - i) Synthèse biogénique à l'aide de microorganismes
  - ii) Synthèse biogénique utilisant des biomolécules comme modèles
  - iii) Synthèse biogénique à partir d'extraits de plantes