

# AMBASSADE DE FRANCE AUX ETATS-UNIS MISSION SCIENTIFIQUE ET TECHNOLOGIQUE



Serge Hagège, [serge.hagege@ambafrance-us.org](mailto:serge.hagege@ambafrance-us.org)  
Attaché pour la Science et la Technologie

Washington, Novembre 2000

## RAPPORT SUR L'ATELIER

### “ NANOMATERIALS : TOWARDS ENGINEERING APPLICATIONS ”

\*\*\*\*\*

Montréal du 22 au 25 octobre 2000

ALAIN THOREL

MAITRE DE RECHERCHE A L'ÉCOLE DES MINES DE PARIS

## Plan :

### 1. Contexte général de l’atelier sur les Nanomatériaux

- 1.1. Les Nanomatériaux, la Nanotechnologie
- 1.2. Les outils de la Nanotechnologie
- 1.3. Le contexte de l’atelier de Montréal

### 2. L’atelier

- 2.1. Géométrie de l’atelier
- 2.2. Le contenu de l’atelier

### 3. Conclusion

\*\*\*\*\*

## 1. CONTEXTE GENERAL DE L'ATELIER

### 1.1. Les Nanomatériaux, la Nanotechnologie

“ Il y a plein de place en bas de l'échelle ! Considérons la possibilité de faire un objet très petit, à l'image des cellules, aussi petit et aussi fonctionnel, que nous puissions commander, et qui exerce une fonction à cette échelle ! ...Qu'est-ce que cela voudrait dire ? La chimie reviendrait alors à placer les atomes un par un exactement à la position voulue !... Mais, actuellement, nous devons toujours accepter les arrangements atomiques que la nature nous impose. Je ne doute pas que, lorsque nous aurons quelque contrôle sur l'arrangement des objets à une petite échelle, nous découvrirons que la matière possède une gamme possible de propriétés énormément plus étendue, et qu'avec nous pourrons réaliser beaucoup plus de choses ”.

Ces propos n'ont pas été tenus lors d'une conférence de l'année passée, ni même de la dernière décennie : ils ont été prononcés par Richard Feynman lors de son fameux cours “ There is plenty of room at the bottom ” présenté au California Institute of Technology en 1959<sup>1</sup> !! Aujourd'hui, nous vivons exactement l'instant que Richard Feynman décrivait il y a quarante ans, avant même que le mot “ nanotechnologie n'existe ”.

Mais qu'est-ce qu'exactlyement que la “ Nanotechnologie ” ; ce terme fait référence au monde tel qu'il existe à l'échelle du nanomètre (la molécule d'eau) à quelques centaines de nanomètres (ADN) ; c'est le contexte spatial pour les molécules et leurs interactions. C'est donc un monde où les interactions sont “ pures ”, peu ou pas moyennées, où les dimensions des objets sont de l'ordre de grandeur des longueurs de cohérence ou de corrélation, des libres parcours moyens, d'une longueur caractéristique d'un phénomène physique. Si un conducteur a des dimensions (1 à 2nm) de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de Fermi (0,5nm), l'électron va “ sentir ” le bord de l'échantillon et donc avoir des propriétés particulières. De la même façon, si les dimensions d'un grain de matière approchent celles d'un cœur de dislocation, la mobilité de cette dernière sera très fortement affectée.

Le monde où évolue la “ Nanotechnologie ” se situe au niveau le plus fin de structure d'un matériau utilisable pour réaliser un objet. C'est le monde où s'établissent les propriétés fondamentales d'un matériau, où les molécules, par effet de proximité lorsqu'elles s'assemblent en architecture, perdent leurs caractéristiques de molécules isolées pour interagir entre elles, et conférer à la matière ses propriétés de base. Ce sont essentiellement ces architectures élémentaires qui contrôlent les propriétés fondamentales d'un matériau, qui sont ensuite marginalement affectées par des considérations microstructurales lorsque l'on quitte l'échelle de la nanostructure. C'est aussi le monde de la Physique Quantique, description des propriétés de la matière à l'échelle de l'atome et de l'électron ; d'aucuns rêvent de réaliser des objets nanostructurés au sein desquels les électrons ne s'écoulent plus dans un conducteur comme les gouttes d'eau d'une rivière, proportionnellement à la différence de potentiel entre deux points de celle-ci, mais plutôt comme une onde capable d'effet tunnel instantané à travers une couche isolante : des ordinateurs conçus sur ce principe –des ordinateurs quantiques !- seraient infiniment plus rapides et tiendraient dans un dé à coudre !

C'est aussi un monde où les surfaces, “ contenant ” quasiment plus d'atomes que l'intérieur des grains, prennent le pas sur le volume ; or, une énorme quantité de phénomènes de la vie courante apparaissent où s'amorcent sur des surfaces (photosynthèse, catalyse, précipitation, réactivité, déformation, réflectivité, luminescence...). Invariablement, lorsque l'on pousse la compréhension des phénomènes et leur contrôle vers les échelles les plus fines, on découvre de nouvelles propriétés conduisant, potentiellement, vers de nouvelles technologies. La façon dont des molécules de formes diverses interagissent avec des surfaces et s'organisent, selon des schémas à l'échelle du nanomètre, détermine des propriétés importantes, comme la conductibilité électrique, l'optique, la résistance mécanique. En contrôlant comment ces architectures apparaissent, les chercheurs apprennent à créer de nouveaux matériaux avec de nouvelles propriétés. Mais la notion de “ Nanomatériau ” n'est pas complètement nouvelle : on sait

---

<sup>1</sup> Texte complet de Richard Feynman disponible à <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>

\*\*\*\*\*

depuis fort longtemps que la matière finement divisée, comme les catalyseurs, par son architecture spécifique, déclenche des changements dans les molécules qui s’y amarrent temporairement. Les nanostructures peuvent être utilisées comme entités discrètes, dans le domaine médical par exemple, comme les vaccins ; d’autres sont valorisées lorsqu’elles sont assemblées en plus larges structures (fibres, particules), elles-mêmes mises en œuvre dans des structures plus larges encore (textiles, films, revêtements...).

Les applications présentes et potentielles des “ Nanomatériaux ” sont extrêmement variées et pénètrent par toutes les fenêtres ce que sera notre vie de tous les jours ; dans l’informatique, avec les puces “ quantiques ” de nouvelle génération, dans l’isolation thermique avec les aérogels, dans la télévision à haute définition et les ordinateurs avec les écrans à nanocristaux à base de phosphore, dans les batteries à haute densité, les aimants de haute puissance, dans l’élimination des polluants par catalyse, dans les outils de coupe, dans les capteurs à haute sensibilité, dans l’automobile avec le concept de combustion complète, dans l’aérospatiale, les satellites, les implants médicaux à durée de vie améliorée, dans l’armement avec les pénétrateurs à forte énergie cinétique<sup>2</sup>...

*“ La nanotechnologie nous donne les outils pour jouer avec la boîte à jouets ultime de la nature ; tout ce qui existe est construit à partir de ces briques élémentaires. Les possibilités de créer de nouvelles choses apparaissent sans limites ”* (Horst Stormer, Prix Nobel de Physique). *“ La nanotechnologie est la façon de réaliser précisément des objets, présentant des propriétés complexes, en contrôlant ingénieusement leur architecture à l’échelle nanométrique et en préservant l’environnement ; c’est la voie du futur ”* (Roald Hoffmann, Prix Nobel de Chimie). *“ La nanotechnologie est la frontière finale du bâtisseur ”* (Richard Smalley, Prix Nobel de Physique). *“ A l’aube du XXIe siècle, les nanotechnologies vont avoir un impact majeur sur la santé, la richesse et la sécurité du monde entier, d’une façon au moins aussi significative que les antibiotiques, les circuits intégrés ou les polymères ”* (NSF committee, janvier 99). Les projections dans le futur conduisent à imaginer des créations synthétiques présentant un comportement identique à celui du monde du vivant, c’est-à-dire auto-régénérant, auto-procréateur, auto-réparant, auto-diagnostiquant... Ceux qui auront accumulé le plus de connaissances fondamentales et d’adresse technologique sur ces échelles nanoscopiques seront positionnés de façon optimale dans l’économie globaliste du XXIe siècle qui sera régi par la Haute Technologie.

## 1.2. Les outils de la Nanotechnologie

Les nanomatériaux sont des objets dont la caractérisation est à la portée des techniques microscopiques Haute Résolution traditionnelles (Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution, Spectroscopie de Perte d’Energie des Electrons Haute Résolution) ; l’évolution instrumentale des Microscopes en transmission (canon à émission de champs, diminution de la taille de sonde...) a permis le développement de méthodes d’imagerie très directes, comme le “ Z-contrast ”. Ces techniques ont été largement illustrées lors du colloque de Montréal par les travaux de deux des meilleures équipes, celle de Colliex à Orsay et celle de Pennicook à Oak Ridge ; mais la nanotechnologie possède ses instruments propres, spécifiquement mis au point pour elle-même. Une étape décisive a été franchie en 1981 lorsque des chercheurs d’IBM présentèrent à la communauté scientifique le premier Microscope à Effet Tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscope). Moyennant une reconstruction numérique, un STM permet d’obtenir des images fantastiques des arrangements atomiques à la surface de la matière. Ce type de microscopie est complémentaire des techniques dites de “ Haute Résolution ” en Microscopie en Transmission qui, elles, rendent plutôt compte du volume d’un échantillon mince traversé par un faisceau d’électrons.

Le STM est à l’origine du développement d’une famille d’appareils de caractérisation nanoscopique (spectroscopes à effet Tunnel à balayage, microscope à champ proche à balayage, microscope thermique à balayage, microscope à force atomique...) qui permettent d’observer la structure des surfaces, d’identifier atomes et molécules, caractériser les flux thermiques au travers de la nanostructure, examiner les domaines magnétiques...

---

<sup>2</sup> voir par exemple [www.nanomat.com](http://www.nanomat.com) pour des données sur les applications des nanomatériaux

\*\*\*\*\*

Mais, pour contrôler l'architecture atomique ou moléculaire, il est nécessaire de déplacer les atomes individuellement comme le rêvait Richard Feynman en 1959, pour édifier des structures autres que celles que la nature nous impose – mais en suivant cependant les lois de la physique !!! – ; la première manipulation de ce type date de 1990 quand des chercheurs d'IBM imprimèrent le sigle de leur entreprise avec 35 atomes de xénon sur un monocristal de nickel à l'aide d'un micromanipulateur couplé à une microsonde à balayage (SPM : Scanning Probe Microscope). Cette technique de nano-imprimerie a été reprise depuis, et améliorée : des outils plus simples (nano-manipulateurs couplés à un STM) permettent actuellement de déplacer atomes et molécules ; mais ces techniques sont cependant désespérément lentes si l'on souhaite réaliser un objet mésoscopique.

Si l'architecture recherchée est bidimensionnelle, c'est-à-dire si elle consiste en un dépôt d'une couche d'épaisseur nanométrique, la voie utilisée est l'Épitaxie par Jets Moléculaires (MBE : Molecular Beam Epitaxy) ; cette technique permet le dépôt sur un substrat de mono-couches atomiques ou moléculaires l'une après l'autre. C'est ainsi que sont obtenus les films minces magnéto-résistants, supraconducteurs, ferroélectriques ou autres multi-couches nanométriques telles que les miroirs à neutrons ou les composés semi-conducteurs AsGa/AlGaAs. D'autres techniques de dépôt mince sont mises en œuvre ; mais elles n'atteignent pas encore le degré de perfection propre à la MBE.

Les nanomatériaux peuvent aussi être obtenus sous une forme tridimensionnelle, par exemple à partir de poudre nanométrique, qui nécessite toute une chimie élaborative délicate –sol-gel, condensation de gaz...-, un broyage poussé plus ou moins réactif, ou par des techniques de déformation dynamique. Certains de ces procédés ont été abordés lors de l'atelier.

Une fois les nanoparticules construites, il est nécessaire de les assembler pour former des édifices supramoléculaires, selon un schéma prédéterminé et conditionné par les caractéristiques mêmes des particules de départ : c'est le domaine d'une famille de techniques développées par des chimistes français tels que Jean-Marie Lehn, Prix Nobel de Chimie. Ces techniques, véritables meccanos moléculaires, se rassemblent sous le vocable d'Auto-Assemblage Moléculaire (MSA : Molecular Self-Assembly). Elles sont employées pour réaliser des connexions électriques mono-moléculaires, des transistors moléculaires faits de nanotubes de carbone, des portes logiques moléculaires.

### 1.3. Le contexte de l'atelier de Montréal

De l'autre côté de l'Atlantique, les Nanotechnologies sont considérées comme le troisième pilier de la triade technologique du XXI<sup>e</sup> siècle, avec la Technologie de l'Information et la Biotechnologie. Après une période de perception équilibrée des Nanosciences dans le monde industrialisé, révélée par un budget 97 quasi identique pour les nanotechnologies aux USA (116M\$), au Japon (110M\$) et en Europe (120M\$), l'importance de ce domaine a été stigmatisée en 98 aux USA par la création du IWGN (Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology)<sup>3</sup> regroupant huit agences fédérales sous un “ leadership ” NSF. L'IWGN a pour but d'évaluer la potentialité de la Nanotechnologie et de formuler un plan national de recherche et de développement la concernant. Cette dynamique a conduit le Congrès à doubler la mise sur les Nanosciences les années suivantes (255M\$ en 99 et 270M\$ en 2000), à l'instar de l'Europe et du Japon où des budgets sensiblement du même ordre, quoique légèrement en retrait pour l'Europe, ont été votés (en 2000, 245M\$ pour le Japon et 186M\$ pour l'Europe) (**Rocco, NSF, USA**) Entre 97 et 2000, la croissance de l'investissement sur les “ Nanomatériaux ” a été de 133% pour les Etats-Unis, de 104% pour le Japon et de 46% pour l'Europe. Mais ce mouvement s'amplifie aux USA pour 2001, sous l'impulsion d'une “ National Nanotechnology Initiative ” (NNI)<sup>4</sup>, pour le soutien de laquelle la demande de budgets auprès des agences fédérales est considérable (217M\$ pour la NSF, 110M\$ pour le DoD, 94M\$ pour le DoE, 36M\$ pour le NIH, 20M\$ pour la NASA, 18M\$ pour le NIST, soit un total de presque un demi-milliard de dollars !!) Cette demande de budget a été votée par le Congrès et signée par le Président Clinton, mais a été toutefois ramené à

<sup>3</sup> voir [www.nano.gov](http://www.nano.gov) pour des informations sur le IWGN

<sup>4</sup> voir National Nanotechnology Initiative sur le site [www.nano.gov](http://www.nano.gov) pour des informations plus complètes

\*\*\*\*\*

420M\$ au lieu du demi milliard annoncé, ce qui représente cependant un accroissement de plus de 60% entre 2000 et 2001<sup>5</sup> ! L'élection du Président Bush ne devrait pas modifier ces chiffres.

Malgré le libéralisme viscéral aux USA, on envisage sans sourciller outre-Atlantique une ou deux décades de recherche fondamentale avant que des retombées industrielles et technologiques se dégagent. Le gouvernement fédéral, dont c'est d'ailleurs le rôle, accompagne et impulse ce mouvement. Les industriels ont aussi probablement beaucoup investi dans ce domaine, mais de façon discrète sans que les chiffres soient réellement connus.

Le financement se maintient au niveau de 2000 au Japon où deux ministères vont lancer en 2001 cinq programmes à hauteur de 235M\$ (le MITI pour 135M\$ et le MEST<sup>6</sup> pour 100M\$)!<sup>7</sup> ; l'esprit de ces initiatives gouvernementales est plutôt d'harmoniser et de coordonner l'action des différents acteurs des Nanosciences plutôt que de financer directement de façon importante ce domaine d'activités.

Des efforts importants sont cependant consentis par les divers gouvernements européens, par exemple en France au travers des réseaux technologiques. Si ces derniers jouent un rôle très utile pour la fluidité de la diffusion des connaissances de la recherche vers la technologie, l'approche et le volant financier ne sont cependant pas comparables à la dynamique américaine actuelle sur les Nanosciences ; ils n'ont par ailleurs pas été mis en place pour soutenir un effort de recherche fondamentale, que ce soit à court ou moyen terme, puisque les industriels y sont impérativement conviés (**Pellé, CNRS, France**).

Un effort très significatif a aussi été consenti lors de la mise en place du programme “ Matériaux ” du CNRS (10MF pour la période 1998-2000) où la notion de “ Nanomatériaux ”, sans être clairement explicitée, est cependant abondamment abordée sous l'aspect “ Matériaux Nouveaux ” ou “ Applications Spécifiques ”. Plus récemment, des programmes plus spécifiques (“ Autoassemblage de Matériaux Nanostructurés ”, “ Nano-Objets Individuels ”, “ Puces à ADN ”) ont soutenu à hauteur de 14MF les Nanosciences. L'effort français purement “ Nanomatériaux ” n'est donc pas clairement et entièrement quantifiable financièrement, car diffus et moins centralisé qu'aux USA, mais des indicateurs d'activités sur ce domaine montrent que la dynamique intellectuelle existe réellement dans l'hexagone (le quart des groupements de laboratoires GDR a trait aux “ Nanotechnologies ”, l'initiative NANOS-club regroupe 300 chercheurs qui se rencontrent régulièrement<sup>8</sup>). Par ailleurs, des actions d'envergure sur les “ Nanomatériaux ” sont engagées à la DGA et au CEA.

Deux des cinq programmes thématiques du 5<sup>ème</sup> PCRD évoquent, de façon marginale, le thème Nanotechnologie ; dans le programme IST 2001, focalisé sur les technologies de l'information dans la société, et pour lequel les propositions doivent évoquer la notion de systèmes, de services, de réseaux et d'infrastructures, la Nanotechnologie est perdue dans un contexte essentiellement réduit à la notion d'information. Dans le programme Growth 2001, la recherche sur les matériaux à l'échelle du nanomètre est l'un des objectifs spécifiques du sous-thème des activités dites génériques du programme ; elle semble cependant restreinte aux études multi-sectorielles des nanoparticules de renfort et aux matériaux nanostructurés, même si la notion d'ingénierie moléculaire est évoquée.

Entre les options politiques des USA et de l'Europe, il apparaît donc très clairement une différence d'appréciation sur le rôle futur des Nanosciences. Si le rythme de financement des Nanosciences se maintient aux USA au niveau préconisé par la NNI dans les prochaines années, l'Europe aura beaucoup de mal à relever le défi américain de la Nanotechnologie ; le fossé technologique – déjà large – entre le géant américain et le reste du monde sera probablement irrémédiable et inscrit dans la durée.

<sup>5</sup> source : Ambassade de France à Washington

<sup>6</sup> Ministère de l'Education, de la Science et de la Technologie

<sup>7</sup> source : Ambassade de France à Tokyo, rapport n°45 de l'ATIP, novembre 2000 ; pour plus d'informations, contacter : [guillaume.mercier@diplomatie.gouv.fr](mailto:guillaume.mercier@diplomatie.gouv.fr)

<sup>8</sup> renseignements auprès de Claude Monty à [monty@imp.cnrs.fr](mailto:monty@imp.cnrs.fr) ou [monty@imp.odeillo.fr](mailto:monty@imp.odeillo.fr) ; voir aussi [www.imp.cnrs.fr](http://www.imp.cnrs.fr)

\*\*\*\*\*

L'autre alternative, pour au moins partiellement contourner cet écueil au niveau académique, est d'afficher une volonté de collaborer résolument sur cette thématique, en favorisant les contacts, les échanges, et les études transatlantiques, et en impliquant tous les acteurs de la recherche française, le CNRS au travers de ses accords avec la NSF, l'Université, les Grandes Ecoles avec les opérations intégrées d'ARIEL-Conférence des Grandes Ecoles, et les divers instituts de recherche publique. Et c'est à la lumière de ce point qu'apparaît toute la pertinence de l'atelier de Montréal sur les Nanomatériaux (Nanomaterials : towards Engineering Applications).

## 2. L'ATELIER<sup>9</sup>

### 2.1. Géométrie de l'atelier

Cette rencontre est née sous l'impulsion de Yannick Champion, chercheur au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du CNRS à Vitry ; elle a été finalisée par le travail d'un comité d'organisation dans lequel Christian Colliex<sup>10</sup> (Laboratoire Aimé Cotton, Orsay), Richard Siegel<sup>11</sup> (Materials Science and Engineering Department, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, USA) et Michel Trudeau<sup>12</sup> (Hydro-Québec, Varenne, Québec, Canada) ont rejoint Yannick Champion. Cet atelier a été soutenu par le CNRS, la NSF et Hydro-Québec et a suscité la participation de l'Ambassade de France à Washington, du Consulat Général de France à Montréal, de la Délégation Générale à l'Armement et de la Conférence des Grandes Ecoles.

L'atelier a permis de rassembler à Montréal du 22 au 25 octobre 2000 une soixantaine de personnes, dont vingt-neuf Français, dix-neuf Américains et huit canadiens. Le but général était d'identifier des architectures nanométriques particulièrement intéressantes, susceptibles de conduire à de nouvelles applications ou d'améliorer celles qui existent déjà, et de déterminer les voies technologiques à suivre pour parvenir à créer ces architectures.

Les organisateurs ont réussi la performance d'attirer à ce colloque plus d'une quinzaine d'industriels, dix français (Saint-Gobain, GIAT, DLD International, Elf-Atochem, CEA, Cime Bocuse, Dassault Aviation, L'Oreal, Alstom Power Hydro, Michelin), deux américains (Kodak, Nanophase) et quatre canadiens (CANMET, Integran Technologies, Hydro-Québec, Perpetual Technologies), soit presque le tiers de la représentation. Les chercheurs français étaient à majorité CNRS (dix) ; mais quatre Grandes Ecoles étaient aussi présentes (Polytechnique, Mines de Nancy, Mines de Paris, ENS de Cachan, deux des laboratoires représentant ces écoles étant des unités mixtes CNRS), ainsi que deux universités.

Le format de la rencontre fut original ; les cinq demi-journées, très denses, furent découpées en sessions d'une heure et demie avec généralement un seul exposé de quarante-cinq minutes à une heure, le temps restant étant destiné à la discussion découlant de celui-ci. Le rôle des "chairmen", au nombre de deux par session, fut déterminant à cet égard. Il n'y eut aucun temps mort, ce qui montre bien que tous les rôles avaient été parfaitement distribués et préparés. Cette organisation a été particulièrement efficace pour insuffler au colloque une dynamique d'échanges entre les participants dont les attentes étaient pourtant diverses.

### 2.2. Le contenu de l'atelier

<sup>9</sup> voir le programme complet sur : <http://www.glv-cnrs.fr/conferences/nano/> ou informations directement auprès de Yannick Champion à [champion@glvt-cnrs.fr](mailto:champion@glvt-cnrs.fr)

<sup>10</sup> [christian.colliex@lac.u-psud.fr](mailto:christian.colliex@lac.u-psud.fr)

<sup>11</sup> [rwsiegel@rpi.edu](mailto:rwsiegel@rpi.edu)

<sup>12</sup> [trudeau.michel@ireq.ca](mailto:trudeau.michel@ireq.ca)

\*\*\*\*\*

La fabrication d'objets ou composants en nanomatériaux reste un défi technologique puisqu'il s'agit d'assembler en une architecture complexe, jusqu'à une taille utilisable, des éléments nanométriques. Ces architectures sont obtenues au travers de techniques de synthèse et de procédés spécifiques. La difficulté de mise en œuvre de ces méthodes d'élaboration réside justement dans l'extrême petitesse des constituants qui induit une très forte réactivité chimique ; celle-ci se fait sentir au niveau des énergies de surface et de joints de grains, et les mécanismes qui conduisent à l'oxydation, à la diffusion, à la croissance ou au frittage sont exacerbés. En particulier, la stabilité à long terme de telles structures, pour les raisons ci-dessus, reste difficile à assurer.

Pour atteindre l'objectif d'identifier les architectures complexes pertinentes et les moyens techniques pour les réaliser, le colloque devait évoquer divers aspects tels que :

- *Caractérisation microstructurale et physico-chimique à l'échelle du nanomètre,*
- *Mise en lumière et exploitation de nouvelles propriétés*
- *Versatilité et adaptabilité des nanostructures*
- *Contrôle des nanostructures et optimisation des propriétés*
- *Elaboration, stabilité, vieillissement*

Ceci fut obtenu au travers des thèmes choisis qui traitèrent de la synthèse des poudres, de la mise en œuvre de celles-ci, de la fabrication des composants, de la caractérisation et des propriétés. Corrélativement, les industriels furent invités à présenter ce qu'ils attendent des "Nanomatériaux", des derniers développements et des verrous technologiques limitant actuellement leur applicabilité.

### 2.2.1. Synthèse et Procédés

Divers moyens de mise en œuvre de poudres nanométriques ont été présentés. Dans le cas des dépôts par projection plasma (PS = Plasma Spraying), il apparaît que les poudres ultrafines ne se comportent pas du tout comme des poudres de granulométrie plus usuelle (quelques  $\mu\text{m}$ ) en raison de leur réactivité et de leur rhéologie. Les nanoparticules ont un comportement spécifique lors de leur temps de vol : elles conduisent à un champ de température plus intense, la température des particules elles-mêmes est plus forte, ainsi que leur vitesse (**Lavernia, UC-Irvine, USA**). Avant le dépôt par projection plasma, on préconise un broyage mécanique de la poudre nanométrique sous azote liquide ; par exemple, dans le cas d'une poudre de nickel, ce traitement conduit à une légère nitruration en surface, et les grains résistent alors au moment cinétique au moment de la projection, ce qui inhibe l'oxydation et favorise leur stabilité dimensionnelle. Il est possible de traiter une trentaine de kilogrammes de poudre par ce procédé.

La croissance des grains, durant le temps de vol dans le plasma, ou bien sur le dépôt, même à température ambiante, est un problème largement évoqué ; quelques remèdes sont proposés, comme l'utilisation de l'effet d'alliage, l'introduction d'impuretés ou de défauts, ou bien d'une seconde phase dispersée pour déclencher l'effet Zener. Les dépôts obtenus présentent des propriétés remarquables (augmentation de 60 % de la dureté, de 100 % de la résistance, de 400 % de la tenue au frottement, forte amélioration de la ténacité et de la résistance à l'impact...).

Des méthodes énergétiques d'impact d'agrégats nanométriques sur un substrat (Energetic Cluster Impact) sont aussi utilisables (**Bréchnignac, CNRS-LAC, France**) ; elles conduisent à une architecture fractale des agrégats, sur laquelle il est possible d'agir en faisant varier la température.

Un broyage à haute énergie, activé (réaction chimique, température, fréquence, traitement thermique...) et bien contrôlé, de poudres nanométriques, en alternance avec des étapes de frittage, est un procédé en phase solide qui conduit à l'obtention de matériaux alliés nanocristallins complètement densifiés : c'est la mécanosynthèse (MA = mechanical alloying) (**Gaffet, CNRS-UTBM, Le Caer, CNRS-ENSMN, France**). Il semble que ce procédé soit applicable aussi bien pour la préparation de nanomatériaux à base de polymères, de céramiques que de métaux. Dans le cas où le matériau s'y prêterait (métaux, certaines céramiques, intermétalliques, matériaux composites), le frittage et la densification peuvent être activés par l'application d'un champ électrique, même si le rôle exact de celui-ci n'est

\*\*\*\*\*



pas bien compris ; on densifie par cette méthode MoSi<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C, FeAl, NbAl<sub>3</sub>, TiN-TiB<sub>2</sub>, TiC... (**Munir, UC-Davies, USA**).

Une classe de nanomatériaux très prometteurs a été évoquée : les hybrides d'organiques et d'inorganiques (**Sanchez, CNRS-LCMC, France**). L'élaboration de ces nano-composites surprenants est réalisée à l'aide de techniques dérivées des procédés "Sol-Gel" par des réactions d'hydrolyse et de condensation (à partir d'oxydes de silicium, d'étain, de métaux de transition "fonctionnalisés" par des composés organiques). Les propriétés de tels hybrides (luminescence, photochromicité, filtration...) dépendent bien sûr de la nature chimique des constituants, mais aussi de l'extension et de la nature des interfaces et de la liaison entre la matière organique et la matière inorganique ; beaucoup de travail reste à faire pour la compréhension de ce dernier point, même s'il semble possible d'agir sur l'organisation de l'interface organique-inorganique par le contrôle de la complexification des centres métalliques situés à l'aplomb de celle-ci, de la tension superficielle, du Ph, de la pression de protons, pour créer des phases mésoscopiques nanostructurées.

### 2.2.2. Contrôle des Architectures et des Propriétés

Tout l'art et la difficulté consistent, à partir de la synthèse de nanocristallites bien calibrées (par exemple à partir de certaines solutions colloïdales qui permettent de "cloner" ces nanocristaux), à assembler ces nano-objets selon l'architecture requise par une propriété spécifique visée. Une méthode particulièrement élégante réside dans l'auto-assemblage des nanoparticules (Self-Assembled Nanomaterials) : selon certaines conditions, lorsqu'ils sont déposés sur un substrat, des nanocristaux peuvent s'assembler spontanément en réseaux hexagonaux compacts bi-dimensionnels ou cubiques à faces centrées tri-dimensionnels (**Piléni, Université Paris VI, France**). On découvre alors que les propriétés optiques et magnétiques de telles structures auto-assemblées sont particulières, qu'elles font appel à des mécanismes collectifs, et qu'elles diffèrent fortement de celles du massif.

Les exemples d'architectures auto-assemblantes fourmillent dans le monde du vivant (par exemple les protéines) ; il est tentant de suivre une démarche analogue pour le monde minéral en s'inspirant des mécanismes du vivant, par un bio-mimétisme à une échelle très fine. Des études dérivant de telles considérations ont été réalisées, comme la synthèse et l'organisation de répliques de nanoparticules minérales à partir de cristaux liquides lyotropes, lyophiles, ou de cristaux colloïdaux préformés. La morphologie de la structure nanométrique obtenue ressemble, pour une grande variété de matériaux (oxydes, semi-conducteurs II-VI, verres, polymères conducteurs ou isolants...), à celle de la structure cristalline mère. Il semble que les potentialités des matériaux obtenus par cette voie soient fortes, en particulier dans le domaine des capteurs chimiques et des cellules solaires photochimiques (**Braun, UI-Urbana, USA**).

La notion de Nanomatériaux émerge aussi fortement dans le monde des polymères ; pour rendre cette classe de matériaux plus tenace, particulièrement à basse température, on disperse conventionnellement par agitation mécanique une charge submicronique : l'augmentation de la ténacité n'est effective que si l'on a réussi à stabiliser la distance inter-particules en dessous d'une valeur critique, inférieure au micromètre. L'utilisation du concept d'auto-assemblage adapté à ce type de matériaux (par exemple PMMA et epoxy) permet d'obtenir, par étirement contrôlé des chaînes d'un co ou tri-polymère, une nanocristallisation in-situ qui conduit à une spectaculaire augmentation de la ténacité (**Leibler, CNRS-Elf Atochem, France**).

Les matériaux magnétiques n'échappent pas non plus à des comportements singuliers lorsque les grains deviennent nanométriques, très petits par rapport à une taille typique de domaine ; ceci peut être obtenu par nanocristallisation à partir d'un précurseur amorphe. On peut alors élaborer des aimants nanocomposites aux propriétés magnétiques fortement améliorées (par exemple en samarium:cobalt = 2 :17) dont le comportement ne peut être interprété que par une approche micromagnétique locale dérivée de la théorie de Landau des transformations de phases magnétiques ; on s'aperçoit alors que, pour de tels matériaux, la maîtrise parfaite de la microstructure est incontournable pour

\*\*\*\*\*

profiter pleinement des propriétés potentielles de ces nouveaux produits, très prometteurs pour l'intégration de fortes puissances (moteurs, transformateurs, télécommunications...) (**McHenry, Carnegie Melon, USA**).

De même, les propriétés d'un matériau ferroélectrique élaboré de manière traditionnelle, comme le titanate de baryum fritté à partir de poudre, peuvent considérablement évoluer lorsque la taille de grain diminue ; les effets dimensionnels (la taille de grains devient inférieure à une taille typique de domaine) et surfaciques (déplacement de la température de Curie et des transitions de phase) se combinent et deviennent de plus en plus importants. Une bonne compréhension de ces effets a permis, par une forte augmentation de la permittivité diélectrique, une diminution constante de la taille et du prix d'objets tels que les condensateurs multicouches (**Nièpce, Université de Bourgogne, France**).

Les nanotubes de carbone, les jeunes cousins des fullerènes, sont des Nanomatériaux emblématiques. Ces objets découlent d'architectures réalisées à partir d'hybridations  $sp^2$  du carbone assemblées selon des principes géométriques simples ; ils conduisent à de nouvelles structures possédant de nouvelles symétries et affichant des propriétés fabuleuses, aussi bien mécaniques qu'électriques ou optiques. Sur le papier, les applications sont nombreuses ; elles vont du renforcement des composites (à matrice polymère, haute résistance ou balistique, à matrice métallique ou céramique) aux plastiques conducteurs, aux films optiques actifs, au blindage électromagnétique, au bio-médical, au stockage de l'hydrogène... Mais, sans doute en raison des difficultés à en élaborer des quantités significatives, les besoins industriels ne sont pas à la hauteur des promesses des nanotubes (**Ajayan, RPI-troy, and Caroll, Clemson, USA**). L'hybridation  $sp^3$  du carbone est aussi pertinente dans les Nanosciences : elle est à la base des films diamant nanocristallisés dans lesquels, d'ailleurs, un relâchement des conditions tridimensionnelles  $sp^3$  aux joints de grains est observé (**Colliex, CNRS-LAC, France**).

### 2.2.3. Caractérisation

Les Nanomatériaux sont des objets dont les dimensions caractéristiques sont particulièrement bien adaptées à la Microscopie Electronique en Transmission et à ses techniques connexes ; par certains côtés, ce sont même des matériaux idéaux (aisés à préparer, épaisseur déterminée facilement, structure intergranulaire passionnante à observer...) ; mais, par d'autres cotés, ils sont de réels cauchemars (rapport amorphe/cristal important, superposition des grains, difficulté à orienter en axe de zone...) (**Hÿtch, CNRS-CECM, France**). Les techniques de pertes d'énergie à haute résolution spatiale (spatially resolved ELS) permettent des prouesses analytiques, comme la détection et l'identification d'atomes métalliques individuels dans les fullerènes ou dans les nanotubes de carbone ; elles permettent aussi de déterminer la structure électronique de zones très réduites, comme celle de l'oxyde à l'interface Si/SiO/SiO<sub>2</sub> de la "gate" d'un transistor. Les nouveaux microscopes, avec correcteurs d'aberration, permettent d'atteindre une résolution spatiale de 0,1nm, voire moins, et la résolution en énergie des spectromètres est de l'ordre de 0,1 à 0,2eV : ce sont de véritables synchrotrons dans un microscope, la résolution spatiale en plus ! Enfin, l'efficacité des détecteurs en réponse temporelle devient telle (de l'ordre de la milliseconde) que, de technique passive, le microscope analytique devient réellement un instrument actif (**Colliex, CNRS-LAC, France**).

Les canons à émission de champ sont une révolution dans le domaine de la microscopie électronique en transmission : ils autorisent des tailles de sonde de l'ordre de 0,13nm, c'est-à-dire une dimension de l'ordre de grandeur ou inférieure aux distances inter-réticulaires courantes. On réussit à confiner des électrons dans un volume atomique ! La conséquence est que la cohérence spatiale du faisceau est elle aussi inférieure aux distances inter-réticulaires. En mode balayage, les faisceaux électroniques n'interfèrent donc pas, comme ils le feraient en "Haute Résolution" classique, et le contraste devient, pour des échantillons minces, essentiellement lié au numéro atomique des atomes cibles : c'est le "Z-contrast". Cette technique a permis par exemple d'identifier directement, par la nature du contraste ou en la couplant à la spectrométrie de pertes d'énergie, des atomes individuels de manganèse et des défauts ponctuels dans un joint de grains 36°-SrTiO<sub>3</sub>. Elle est aussi particulièrement bien adaptée à la détermination de la polarité des nanocristaux, à leur chiralité, à leur cristallinité, à l'identification de la structure des surfaces des

\*\*\*\*\*

nanocristaux et à la reconstruction 3D de leur morphologie, à l'étude des sites de surface (par exemple les sites de Pt sur des surfaces (110) de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), à l'imagerie de la configuration des atomes actifs de catalyse...(Pennycook, ORNL, USA).

#### 2.2.4. Théorie et Modélisation

Il est communément accepté et souvent observé que les propriétés des matériaux dépendent des dimensions des objets ; à des tailles suffisamment faibles, l'évolution des propriétés ne peut plus être expliquée par ce seul effet de taille ; il y a quelque chose de plus, chimiquement et physiquement, que le comportement connu du matériau macroscopique. Une nouvelle propriété apparaît lorsque le rapport entre une longueur (ou un temps) caractéristique d'un phénomène physique et une dimension de l'objet approche de un. A cette échelle, et associé à ce qui précède, l'addition d'un seul atome à un agrégat d'atomes peut faire varier fortement l'énergie libre de l'ensemble ; on peut donc assister à des changements spontanés de forme et/ou de propriétés pour des agrégats suffisamment petits, par cette seule addition, un peu comme, dans la classification périodique, l'ajout d'un électron à une couche externe électronique déjà saturée conduit à un élément de propriétés radicalement différentes. La goutte d'eau qui fait déborder le vase électronique ! Un agrégat d'atomes peut être assimilé à un "superatome" ayant une "superstructure" électronique, susceptible de s'ioniser, de changer de forme, par l'ajout ou le retrait d'une unité ! Quelle est alors la signification de "métal" ou "non-métal" à cette échelle ? Les mécanismes de formation de ces "clusters", leurs propriétés de conduction, la structure des nanojets, la nanotribologie peuvent recevoir quelques éléments d'interprétation au travers de formalismes dérivant de la Dynamique Moléculaire Classique, ou bien par la Mécanique Quantique (Landman, Gatech, USA).

### 3 . CONCLUSION

Cet atelier fut un succès à mettre à l'actif des organisateurs ; il est le résultat du choix d'un thème résolument tourné vers les procédés et les applications, d'un panel d'invités multidisciplinaire et d'un format laissant une place privilégiée à la discussion. Un des points les plus positifs de cette rencontre est d'avoir réussi à rassembler des physiciens, des chimistes et des chercheurs de la Science des Matériaux, et que ceux-ci aient trouvé un langage commun pour parler de leur passion : les Nanomatériaux.

L'assemblage de matériaux "contre-nature" pour réaliser des nanocomposites, comme les polymères et les céramiques, ou bien les matériaux biologiques et minéraux, apparaît comme une voie prometteuse ; elle nécessite de comprendre la nature des interfaces et des liaisons entre ces différents corps. Il est par ailleurs à regretter que le thème des joints de grains n'ait pas pu être formellement abordé lors de cette rencontre ; leur importance est fondamentale, et il n'est pas évident que les notions bien établies pour les interfaces dans les matériaux massifs soient aisément transposables ici. L'enthousiasme des participants, en regard des potentialités décrites, n'a enfin pas masqué le manque de données et de travaux relatifs à la stabilité et à la tenue au vieillissement de ces structures.

Des problèmes à traiter ont été soulevés, et des domaines à défricher ont été identifiés, tels que : l'assemblage hiérarchique de Nanomatériaux, l'assemblage assisté par la biologie, le nano-biomimétisme, le bio-engineering, les interactions cellules-substrats pour la biocompatibilité, comment réaliser des objets comme des micro-moteurs, les mécanismes de déformation dans les Nanomatériaux, la nature des interfaces, le passage du laboratoire à l'échelle industrielle...

\*\*\*\*\*

Les industriels ont présenté très rapidement, quelquefois de manière impromptue, leurs activités. Leur intérêt pour les Nanomatériaux, et donc leurs besoins, apparaît extrêmement diversifié ; il s'étale depuis la recherche de poudres plus fines pour un procédé classique d'élaboration de métaux réfractaires (**Nicolas, CIME-Bocuse, France**), la volonté d'approfondissement des connaissances sur le noir de carbone comme charge pour pneumatiques (**Simonot, Michelin, France**), ou des nanotubes ou nanocomposites (**Mathiot, CEA, France**) jusqu'à la réalisation de matériaux réellement nouveaux comme les dépôts multifonctionnels pour l'avionique (**Pétiau, Dassault-Aviation, France**) ou autres composites multicouches (**Bianchi, Saint-Gobain Recherche, France**)... En revanche, on peut regretter la timidité des industriels américains qui, même quand ils ont assisté à l'atelier, sont restés très discrets sur leurs investissements, leurs objectifs et leurs préoccupations en recherche.

\*\*\*\*\*

Ambassade de France aux Etats-Unis - 4101 Reservoir Road, N.W. - Washington, D.C. 20007-2173 – USA

<b>Participants (France)</b>
------------------------------

Noms	Affiliations	Domaine d'intérêt
Catherine Bianchi	Saint Gobain Recherche, Aubervilliers	
Catherine Bréchnignac	CNRS-Laboratoire Aimé Cotton, Orsay	Cluster Engineered Materials
Gerard Le Caer	CNRS-Ecole des Mines, Nancy	Mechanical Alloying
Pierre Cenedese	CNRS-CECM, Vitry-sur-Seine	Modelling of nanomaterials:
Yannick Champion	CNRS-CECM, Vitry-sur-Seine	Synthesis of bulk metal based nanostructured materials
Christian Colliex	CNRS-Laboratoire Aimé Cotton, Orsay	Local Chemical analysis: EELS
André Espagnacq	GIAT Industries, Bourges	
Jean-Luc Derep	CTA-DGA, Arcueil	Mechanical properties
Thierry Gacoin	CNRS-Ecole Polytechnique, Palaiseau	Synthesis and Optical Properties of colloidal Nanoparticles
Eric Gaffet	CNRS-UTBM, Belfort Montbeliard	Mechanical Alloying and Mechanically Activated Powder Metallurgy Processing
Serge Hagege	Ambassade de France USA, Washington	
Martin Hytch	CNRS-CECM, Vitry-sur-Seine	High resolution electron microscopy of nanomaterials
H. Lehn	DLD, Paris	
Ludwik Leibler	CNRS-ELF ATOCHEM, Levallois Perret	Copolymer based nanostructured materials
Alain Mathiot	CEA-CEREM, Saclay	Functional materials nanoparticles, Nanostructured coatings
Frederic Mazaleytrat	ENS, Cachan	Soft magnetic nanomaterials
Engin Molva	CEA, Grenoble	
G. Nicolas	CIME Bocuse, La Roche-sur-Foron	
Jean-Claude Niepce	Univ. Bourgogne, Dijon	Electronic devices, ceramic capacitors
Alain Peguy	Consulat de France, Montréal	
Fabienne Pelle	CNRS-Programme Matériaux, Meudon	
Christian Pétiiau	DASSAULT Aviation, Velizy	
Marie-Paule Pileni	Université Paris 6	Self-Assembled Nanomaterials
Francis X. Quinn	L'OREAL, Clichy	
Jean-Marie Roman	ALSTOM POWER HYDRO, Grenoble	Tribological applications
Clement Sanchez	CNRS-LCMC, Paris	Hybrid Organic and Inorganic Materials
Laure Simonot	MICHELIN, Clermont-Ferrand	Particle reinforced polymers
Alain Thorel	Ecole des Mines, ARIEL, Evry	Céramiques, Interfaces, caractérisation

\*\*\*\*\*

Ambassade de France aux Etats-Unis - 4101 Reservoir Road, N.W. - Washington, D.C. 20007-2173 – USA

**Participants (USA)**

Pulickel M. Ajayan	RPI, Troy	Synthesis and properties of nanotubes
Ilhan A. Aksay	Princeton	Self assembly
Paul V. Braun	Urbana Champaign	Template directed synthesis
David L. Carroll	Clemson	Fullerenes
Janos Fendler	Clarkson	Characterisation
Lawrence Kabacoff	Oak Ridge National Laboratories	Spray coating
Pawel Keblinski	RPI, Troy	Atomic-level modelling of nanostructured materials
Uzi Landman	Gatech	Junctions, nanojets and quantum dots
Enrique J. Lavernia	UC Irvin	Thermal spraying of nanostructured coatings
Michael E. McHenry	Carnegie Melon	Magnetic Properties of Soft nanomaterials
John R. Mendel	Eastman Kodak, Rochester	Filled polymer composites for improved coatings, nanoparticles for optical imaging systems
Zuhair A. Munir	UC Davies	Bulk nanostructured materials
Stephen J. Pennycook	Oak Ridge National Laboratories	Characterisation of nanomaterials by Z-Contrast Microscopy
Mike Roco	National Science Foundation	U.S. National Nanotechnology Initiative
Harry W. Sarkas	Nanophase	Industrial nanopowders synthesis
Linda S. Schadler	RPI, Troy	Properties
Richard W. Siegel	RPI, Troy	Nanocomposites
P. Thiyagarajan	Argonne National Research Laboratories	Small angle x-ray and neutron scattering
S. Williams	UCLA	Properties

**Participants (Canada)**

Davi Antonelli	Université de Windsor	Catalysis and mesoporous materials
Gianluigi Botton	Materials Technology Laboratory (MTL)	Materials characterization EELS
George E. Kim	Mater. Surface Engineering, Quebec	Thermal Spray, Nanostructured Coatings
Basil Marple	National Research Council Canada	Nanostructured coatings
Tom Malis	Materials Technology Laboratory (MTL)	
André Van Neste	Université Laval Québec	Catalysis
Gino Palumbo	Integran Technologies	Grain boundaries engineering
Michel Trudeau	Hydro-Québec, Varenne	Nanostructured Magnetic Materials

\*\*\*\*\*