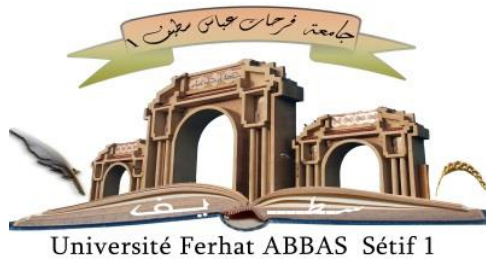


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF 1



FACULTE DE TECHNOLOGIE

Département : Electronique

Cours pour Doctorants

Introduction aux Nanotechnologies

Préparée par : Prof. ZEGADI Ameur



Laboratoire : *Croissance et Caractérisation de Nouveaux Semiconducteurs*
(LCCNS)

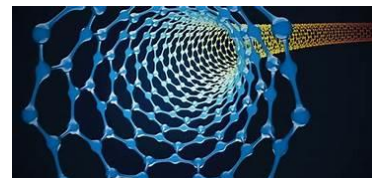


Chapitre 1 : *Introduction à la nanotechnologie.*

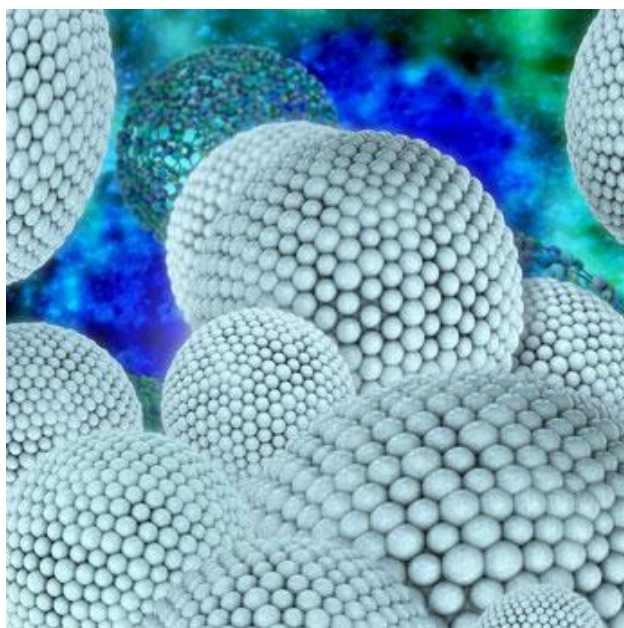
Chapitre 2 : *Nanomatériaux,*

Chapitre 3 : *Croissance, fabrication et techniques de mesure des Nanomatériaux,*





Chapitre 1



Introduction à la nanotechnologie



Chapitre 1 : Introduction à la nanotechnologie

1.1 Généralités

La nanoscience est une nouvelle discipline qui s'intéresse aux propriétés uniques associées aux nanomatériaux, qui sont des assemblages d'atomes ou de molécules à l'échelle nanométrique. Nanoscience est en fait l'étude des objets/particules et de ses phénomènes à une très petite échelle, allant environ de 1 à 100 nm. "Nano" fait référence à une échelle de taille dans le système métrique. Il est environ 100000 fois plus petit que le diamètre d'un cheveu humain. Un nanomètre est 10^{-9} m ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), une dimension dans le monde des atomes et des molécules (la taille de l'atome H est de 0.24 nm et, par exemple, 10 atomes d'hydrogène alignés mesurent environ 1 nm). Les nanoparticules sont des particules qui contiennent de 100 à 10000 atomes. Ainsi, les particules de taille allant approximativement de 1 à 100 nm sont le bloc constitutif des nanomatériaux.

Les nanomatériaux : sont créés à partir de blocs de nanoparticules, et ils peuvent donc être définis comme un ensemble de substances dont au moins une dimension est approximativement inférieure à 100 nm. Cependant, les organisations dans certains domaines tels que l'environnement, la santé et la protection des consommateurs favorisent une gamme de plus grande taille allant de 0.3 à 300 nm pour définir les nanomatériaux. Cette gamme de plus grande taille permet plus de recherche et une meilleure compréhension de tous les nanomatériaux et permet également de savoir si un nanomatériau particulier montre préoccupations pour la santé humaine ou non et dans quelle taille. Les nanocarburants comme les fullerènes, les nanotubes de carbone et le graphène sont d'excellents exemples de nanomatériaux. Une comparaison de la taille des nanomatériaux avec certaines espèces naturelles et biologiques est illustrée à la figure 1.1.

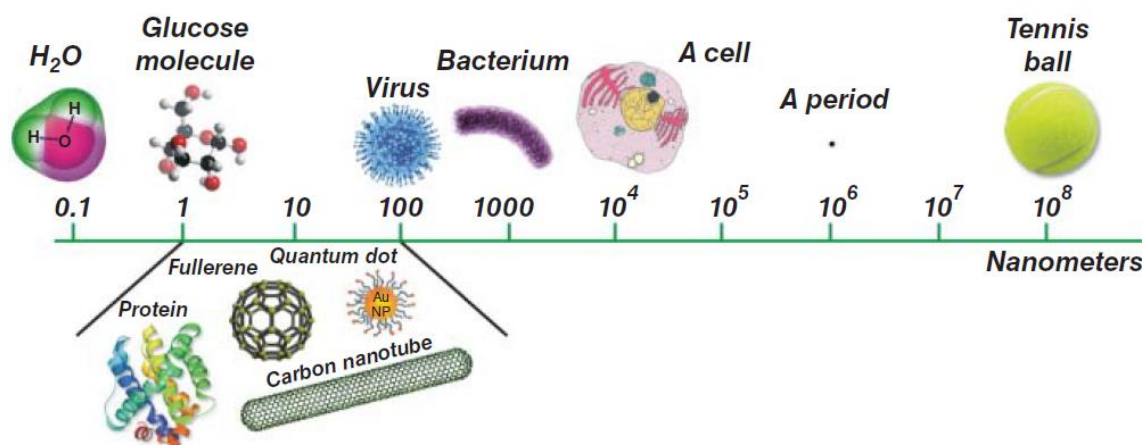


Figure 1 : Comparaisons de taille d'objets, nanomatériaux et de biomolécules.

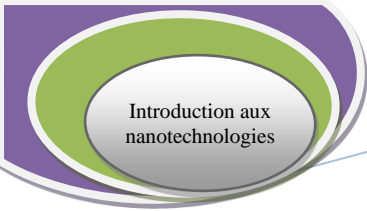
La nanotechnologie est la construction et l'utilisation de structures fonctionnelles conçues à partir d'une échelle atomique ou moléculaire avec au moins une dimension caractéristique mesurée en nanomètres. Leur taille leur permet d'exposer des propriétés, des phénomènes et des processus physiques, chimiques et biologiques nouveaux et améliorés de par leur taille. Ainsi, la nanotechnologie peut être définie comme la recherche et le développement qui implique la mesure et la manipulation de la matière aux niveaux atomique, moléculaire et supramoléculaire à des échelles mesurées dans environ 1-100 nm dans au moins une dimension.

La nanoélectronique promet d'améliorer, d'amplifier et de remplacer partiellement le domaine bien connu de la microélectronique. Avancer à l'échelle nanométrique n'est pas seulement une étape vers la miniaturisation, mais nécessite l'introduction et la considération de nombreux phénomènes supplémentaires. A l'échelle nanométrique, la plupart des phénomènes et des processus sont dominés par la physique quantique et ils présentent un comportement unique. On s'attend à ce que les progrès scientifiques fondamentaux soient atteints à mesure que la connaissance des nanosciences augmente. A son tour, cela entraînera des changements spectaculaires dans la façon dont les matériaux, les dispositifs et les systèmes sont compris et créés. Des propriétés et des fonctions innovantes à l'échelle nanométrique seront obtenues par le contrôle de la matière au niveau de ses éléments constitutifs : atome par atome, molécule par molécule et nanostructure par nanostructure. Les blocs moléculaires de la vie - les protéines, les acides nucléiques, les glucides - sont des exemples de matériaux qui possèdent des propriétés impressionnantes déterminées par leur taille, leur pliage géométrique et leurs motifs à l'échelle nanométrique. La nanotechnologie comprend l'intégration des nanostructures artificielles dans des composants et des systèmes plus importants. Il est important de noter que, dans ces systèmes à plus grande échelle, les éléments actifs du système resteront à l'échelle nanométrique.

Les forces motrices qui sous-entendent les développements à l'échelle nanométrique comportent au moins deux composantes complémentaires majeures : les opportunités scientifiques et les motivations technologiques.

1.2 Les opportunités scientifiques

Les progrès de la physique, de la chimie et de la biologie à l'échelle nanométrique représentent une étape naturelle dans l'avancement des connaissances et la compréhension de la nature. Les perspectives scientifiques sur cette voie sont d'abord conditionnées par de nouveaux phénomènes quantiques dans les structures à l'échelle atomique et moléculaire et par l'interaction d'un grand nombre de ces petits objets. En effet, les lois fondamentales de la physique dans le nanomonde diffèrent de celles qui s'appliquent aux phénomènes macroscopiques familiers. Au lieu de la physique classique, qui fonctionne si bien pour les phénomènes macroscopiques, le mouvement des particules et des systèmes dans le nanomonde est déterminé par la soi-disant mécanique des



ondes ou de la mécanique quantique. Un principe fondamental de la nanophysique est le concept fondamental que toute la matière, y compris les électrons, les noyaux, les atomes, les champs électromagnétiques, etc..., se comporte comme des vagues et des particules. Cette dualité onde-particule de toute matière est remarquablement évidente à l'échelle nanométrique. Pour traiter un grand nombre de particules ou de systèmes, les lois statistiques sont importantes. La physique statistique à l'échelle nanométrique est aussi fondamentalement différente de celle de la macro-échelle. En général, les phénomènes qui impliquent un très grand nombre de petites particules ou systèmes qui interagissent suivent des règles différentes de celles qui impliquent seulement quelques-uns d'entre eux. Le comportement coopératif des systèmes de nombreux objets est clairement révélé à l'échelle nanométrique. Outre les phénomènes qui viennent d'être évoqués, il existe d'autres classes de phénomènes qui sont importants pour la science à l'échelle nanométrique.

1.3 Motivations technologiques

Les réalisations en nanoscience et nanotechnologie auront un impact multidisciplinaire énorme. Les bénéfices apportés par les nouvelles nanotechnologies sont attendus dans de nombreux domaines pratiques importants. Il s'agit notamment du matériel et de la fabrication, de l'électronique, des ordinateurs, des télécommunications et des technologies de l'information, de la médecine et de la santé, de l'environnement et du stockage de l'énergie, des technologies chimiques et biologiques et de l'agriculture.

Il est instructif d'illustrer ces tendances et réalisations à travers l'exemple de l'électronique à base de Si. En effet, la microélectronique contemporaine est basée presque entièrement sur la technologie du silicium, en raison des propriétés uniques du silicium. Ce matériau semi-conducteur présente une grande stabilité mécanique ainsi qu'une bonne isolation électrique et une bonne conductivité thermique. En outre, l'oxyde de haute résistance et stable, SiO_2 , est capable de résister à des tensions élevées et peut être modelé et traité par de nombreuses méthodes. La technologie du silicium bénéficie également de l'avantage d'une technologie de croissance mature qui permet de cultiver des substrats en Si (wafers) de surfaces plus grandes que pour d'autres matériaux semi-conducteurs. Le niveau élevé d'intégration de périphérique réalisable avec la technologie électronique à base de Si peut être illustré par l'élément de circuit intégré important de tout ordinateur, contrôleur, etc. - la mémoire vive dynamique (DRAM). Les principaux éléments de la DRAM basée sur la technologie semi-conductrice d'oxyde métallique complémentaire (Si-CMOS) sont des transistors à effet de champ à semi-conducteur d'oxyde métallique (MOSFET). Pour les MOSFET en Si, des canaux d'écoulement de courant électrique sont créés dans le substrat de Si entre les contacts source et drain, et les courants sont commandés par des électrodes - grilles métalliques - qui sont isolées électriquement par des couches de SiO_2 très minces qui sont devenues plus minces que 10 nm.

La figure 2 illustre l'évolution de la taille de la DRAM et de la taille de la grille du transistor en fonction du temps. Outre les transistors et les condensateurs, la puce contient des connexions de ligne métalliques : câblage local, intermédiaire et global. La figure 2 illustre la réduction régulière de toutes les tailles caractéristiques et les niveaux croissants d'intégration. Selon la Figure 2, la technologie d'aujourd'hui a déjà atteint l'échelle nano et les nouveaux concepts de périphérique devraient être mis en œuvre avant 2010.

L'un des facteurs qui a conduit à la grande production et à l'utilisation à grande échelle des systèmes microélectroniques est le coût relativement faible de leur fabrication. En outre, malgré leur complexité croissante, les systèmes microélectroniques continuent à être produits à moindre coût.

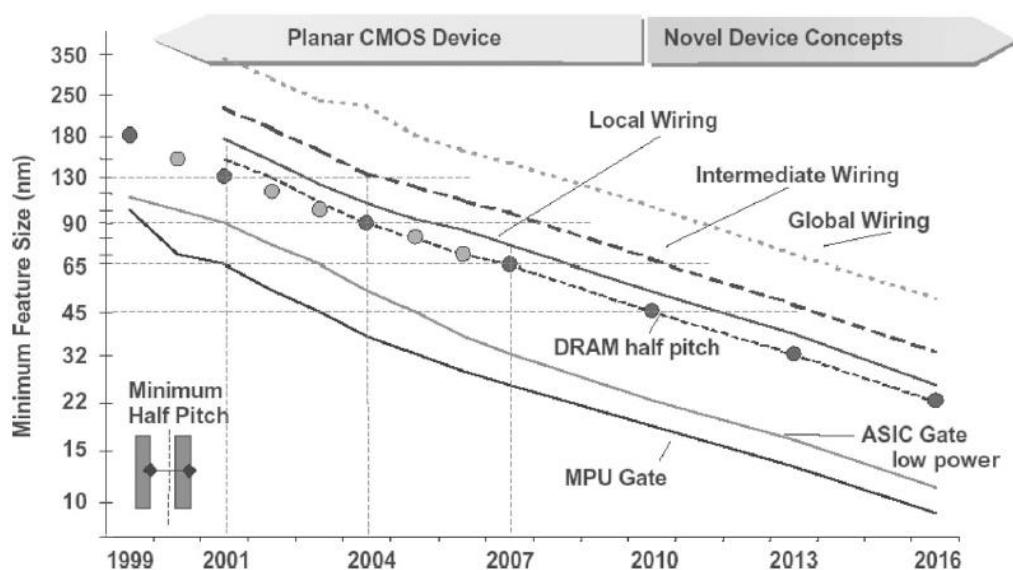


Figure 2 : Nœuds technologiques et tailles minimales des motifs selon la feuille de route de ITRS: MPU, Micro Processing Unit; ASIC, Application-Specific Integrated Circuit.

1.4 Amélioration des matériaux à l'échelle nano

Dans les processus d'obtention de dispositifs de taille minimale et des niveaux d'intégration ultra élevés, il est nécessaire d'identifier les paramètres limitatifs et critiques pour améliorer les performances. En réalité, ces paramètres dépendent des éléments intégrés de chaque matériel individuellement d'un système.

En utilisant des nanostructures, il est possible de modifier les propriétés électroniques d'une grande variété de dispositifs nanoscopiques. En effet, nous vivons dans un monde tridimensionnel, où une particule peut, en principe, se déplacer dans les trois directions. Les effets quantiques sur l'échelle nanométrique déterminent les propriétés des électrons dans les nanostructures : les nanostructures peuvent être réalisées de telle sorte que le mouvement des électrons devienne

bidimensionnel, unidimensionnel ou même nul. Ces nanostructures sont connues sous le nom d'hétérostructures quantiques à faible dimension et sont appelées puits quantiques, fils quantiques et points quantiques, pour les cas où les électrons sont confinés respectivement en une, deux et trois dimensions. Un tel exemple de manipulation des propriétés des particules porteuses de courant illustre clairement de nouvelles possibilités fondamentales pour l'électronique qui deviennent fiables à l'échelle nanométrique.

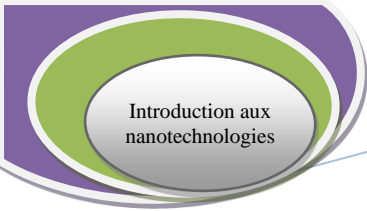
1.5 Techniques de fabrication à l'échelle nanométrique

Les progrès de la technologie des hétérostructures ont été rendus possible en grande partie grâce aux nouveaux progrès des techniques de fabrication. Durant les années 1970 et 1980, l'épitaxie par faisceau moléculaire a été inventée, développée et employée pour fabriquer des couches ultra-minces et des super-réseaux de haute qualité. Des techniques qualitatives de faisceau électronique et de microscope à rayons X ont été utilisées pour caractériser la structure, y compris les désordres d'interface. Au cours de cette période, des méthodes de lithographie et de gravure adaptées aux dispositifs à l'échelle microscopique et nanométrique ont été proposées et réalisées. Dans les années 80 et plus tard, de nouvelles techniques épitaxiales ont été développées ; Il s'agit notamment de l'épitaxie métal-phase organique en phase vapeur et de l'épitaxie moléculaire métal-organique, entre autres. Ces innovations ont permis la fabrication de couches avec précision au niveau atomique. Les méthodes de lithographie et de gravure ont été améliorées au point qu'elles peuvent être utilisées pour la structuration nanométrique. Le dopage par impuretés est devenu possible, y compris celui d'une ou de quelques monocouches atomiques.

1.6 Amélioration des méthodes de caractérisation de l'échelle nanométrique

Les progrès dans le raffinement des techniques de fabrication des nanostructures dépendent des grandes améliorations apportées aux méthodes de caractérisation. La composition et la distribution des dopants, la déformation du réseau et d'autres paramètres au sein des nanostructures doivent être connues à l'échelle atomique. Actuellement, la manipulation d'un seul atome (ion) dans un solide est possible. De nouveaux outils - la microscopie à effet tunnel et la microscopie à force atomique - sont apparus. La spectroscopie de la picoseconde et de la femtoseconde a progressé de façon substantielle et elle a été appliquée pour caractériser les propriétés électroniques et de réseau des hétérostructures. Enfin, une spectroscopie de domaine temporel terahertz a été développée, ce qui permet de mesurer des signaux électriques avec une résolution temporelle de l'ordre de 10^{-12} secondes.

1.7 Nouveaux principes de fonctionnement des dispositifs à l'échelle nanométrique

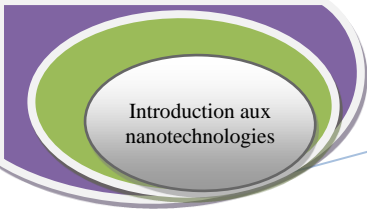


Des questions fondamentales se posent lorsque les principes conventionnels d'opération d'un dispositif échouent suite à l'entrée dans le domaine nanométrique. Un des effets est le mouvement presque sans collision - souvent appelé mouvement balistique - des électrons volant à travers des dispositifs courts. En effet, la miniaturisation des dispositifs et leur intégration au-dessus du niveau correspondant à 250 Mbits sur une seule puce nécessite de prendre en compte de nouveaux régimes et même de modifier les principes qui soulignent le fonctionnement du dispositif. L'abaissement de l'échelle des dispositifs et l'augmentation des densités d'intégration pour des capacités d'information dépassant 1 Gbit par puce impliquent la nécessité d'étudier les régimes quantiques de fonctionnement dans les années à venir. Les effets mécaniques quantiques sont non seulement importants pour le fonctionnement des futurs circuits intégrés, mais ils sont déjà utilisés pour la génération d'émissions électromagnétiques à ultra-haute fréquence. Un exemple pertinent est celui des phénomènes de tunnelling par résonance dans les structures multicouches à l'échelle nanométrique, ce qui crée une base pour l'émission de micro-ondes jusqu'à 1000 GHz.

1.8 La nanotechnologie pour l'optoélectronique

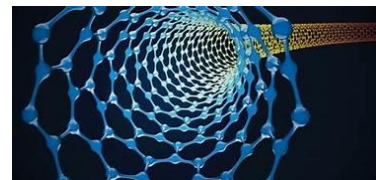
Une autre classe de dispositifs est constituée de dispositifs optoélectroniques, qui sont basés à la fois sur des propriétés électriques et optiques de matériaux et fonctionnent avec des signaux optiques et électriques. Les progrès de l'optoélectronique contribuent de manière significative à la transmission de l'information par des fibres optiques, au stockage massif de l'information sur les disques laser et à un certain nombre d'autres applications spécifiques.

En conclusion, les tendances actuelles et projetées de l'électronique conduisent à l'utilisation des nanostructures et à la dépendance aux nouveaux effets quantiques comme une avenue pour réaliser de nouveaux progrès. Ces tendances récentes et diversifiées dans les technologies des semiconducteurs et des dispositifs, ainsi que dans les nouveaux concepts de dispositifs, favorisent la création d'une nouvelle sous-discipline de l'électronique basée sur les nanostructures, c'est-à-dire la nanoélectronique.

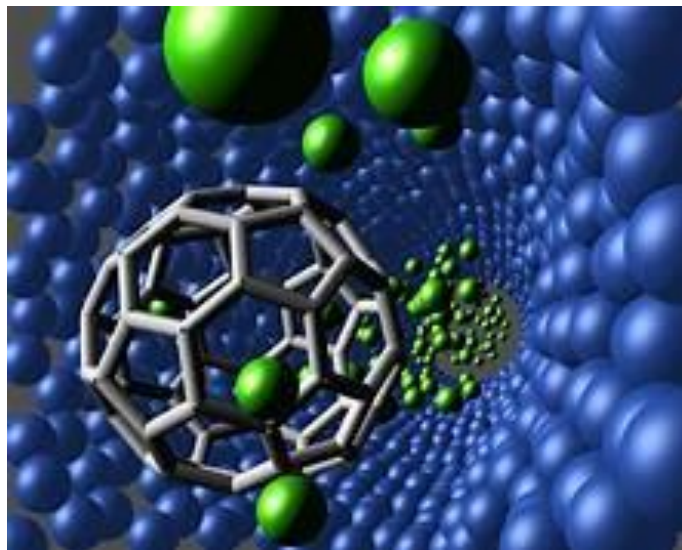


Historique

- 1911 : première utilisation du préfixe « nano » par un scientifique, qui veut dire *nain* en grec.
- 1956 : choix du préfixe « nano » par le BIPM comme une sous unité du mètre
- 1959 : Richard Feynman tient son discours au Caltech où il déclare « *There is Plenty of Room at the Bottom* » (Il y a beaucoup d'espace en bas, sous-entendu : à étudier)
- 1974 : première mention du terme *nanotechnologie*, forgé par Norio Taniguchi
- 1974 : invention de la diode moléculaire par A. Aviram et M. Ratner
- 1981 : invention du microscope à effet tunnel
- 1983 : invention du chapelet conducteur d'électricité.
- 1985 : découverte des fullerènes
- 1986 : invention du microscope à force atomique par des chercheurs d'IBM à Zurich
- 1986 : parution de *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, de Kim Eric Drexler
- 1987 : la pointe du microscope à effet tunnel est utilisée par des chercheurs d'IBM pour faire commuter un seul interrupteur moléculaire
- 1990 : des chercheurs d'IBM écrivent le nom de leur société avec 35 atomes de xénon à l'aide d'un microscope à effet tunnel
- 1991 : découverte des nanotubes
- 1995 : premier contact électrique sur une seule molécule
- 1997 : premier amplificateur réalisé avec une seule molécule
- 1998 : première observation de la rotation d'une molécule rotor de 1 nm de diamètre
- 2001 : premier transistor réalisé avec un nanotube
- 2001 : invention de la molécule brouette par des chercheurs toulousains
- 2003 : Millipede, prototype de système de stockage d'information, réalisé par IBM, et utilisant des perforations nanométriques
- 2004 : premiers microprocesseurs gravés avec une finesse de 0,09 µm, soit 90 nm, chez Intel et AMD
- 2005 : Intel construit des transistors de 65 nm
- 2006 : Intel est en phase de test pour la gravure en 45 nm qui devrait arriver en 2007
- 2007 : invention du premier dispositif mécanique moléculaire : un pignon le long d'une crémaillère
- 2011 : Intel et AMD commercialisent respectivement les Sandy Bridge et Llanos gravés en 32 nm
- 2012 : Intel commercialise les Ivy Bridge gravés en 22 nm

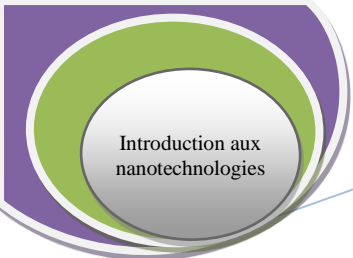


Chapitre 2



Nanomatériaux





Chapitre 2 : Nanomatériaux

2.1 Généralités

Les nanomatériaux (également appelés nanoparticules ou nanopoudres) font de plus en plus partie de notre vie quotidienne. Leurs nouvelles propriétés, qui ne sont pas apparentes dans les plus grandes formes du même matériau, ont conduit à leur exploitation dans un large éventail d'applications.

Les nanomatériaux couvrent une gamme de matériaux tels que les nanomatériaux de métaux inorganiques et d'oxyde métallique, les nanomatériaux à base de carbone et les matériaux polymères en particules sous diverses formes. Les nanomatériaux sont généralement classés en fonction de leur dimensionnalité, leur morphologie, leur composition, leur uniformité et leur agglomération. Sur la base de la dimensionnalité, ils sont classifiés en quatre catégories :

- 0 D Nanomatériaux à diamètre nanométrique, par exemple, sphères, clusters.
- 1 D Nanomatériaux d'une dimension à l'échelle nanométrique, par exemple, couches minces, revêtements de surface.
- 2D Nanomatériaux à deux dimensions à l'échelle nanométrique, par exemple nanotubes, nanofibres nanofils, nanotiges.
- 3D Nanomatériaux avec les trois dimensions à l'échelle nanométrique, par exemple, les nanocristallites.

2.2 Nanomatériaux inorganiques

2.2.1 Métaux et alliages

Les particules métalliques sont d'une grande importance. Par conséquent, une compréhension de leurs propriétés au niveau des clusters à des matériaux en massif est essentielle. Les métaux colloïdaux à l'échelle nanométrique sont intéressants dans de nombreuses disciplines. Les méthodes pour leur préparation et les applications chimiques sont l'objet principal des chimistes. L'or métallique colloïdal, initialement appelé sols d'or, a généré de l'intérêt en raison de sa couleur intensive. Il est utilisé comme pigment pour le verre ou la céramique.

En fonction de la taille, de la forme et de l'agglomération des particules, les colloïdes d'or peuvent être rouges, violets ou bleus, figure 1, présentant des propriétés optiques intéressantes.

Les nano-métaux ont un énorme potentiel d'applications dans l'électronique, la construction, la transformation de l'énergie, le stockage de l'énergie, les télécommunications, les technologies de l'information, la médecine, la catalyse et la protection de l'environnement, avec un impact élevé

dans les domaines de la technologie liée à l'énergie, à la santé et aux matériaux. Les nanomatériaux métalliques inclus dans le tableau 1 sont les plus prometteurs pour une variété d'applications.

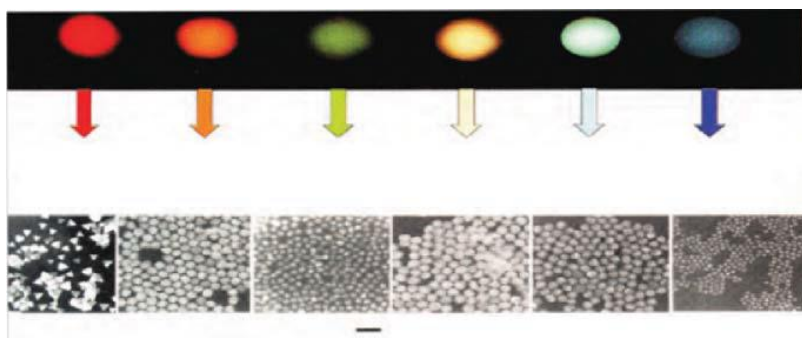


Figure 1 : Influence de la taille, de la forme et de la composition sur la diffusion de la lumière et les couleurs résultantes des nanoparticules d'argent.

Tableau 1 : Les plus importants nano-métaux.

Metallic Nanomaterials	Exemples
Metals and alloys	Ti, Ti–Al, Ti–transition metals (Fe, Ni, Cu) alloy; Fe–transition metal (Co, Ni, Cr, Cu, Zr) alloy; Fe–Cu–Nb–Si–B alloy; Al, Al–transition metal (Fe, Ni, Ti, Zr) alloy; Mg, Mg–Ni alloy; Mg–Al alloy
Powder of Nobel nanometals	Ag, Au, Pt, Pd

2.2.2 Oxydes métalliques de transition et éléments non transitoires

Dioxyde de silicium (SiO_2) : Leur utilisation principale est dans l'industrie du papier (une meilleure manipulation du papier recyclé); agent de polissage pour des plaquettes de Si utilisées pour produire des puces électroniques; revêtements, peintures, encres et adhésifs; Coulée métallique de précision et réfractaire (par exemple, moules pour la coulée autour d'originaux de cire); l'industrie alimentaire (par exemple, comme aide pour clarifier le vin, la bière, les jus de fruits); plastiques en vrac et composites; la photographie; traitement de surface métallique; catalyse; textile; cuir; l'industrie de la construction (par exemple, isolation thermique et acoustique).

Oxyde de zinc (ZnO) : Comme le dioxyde de titane, la poudre d'oxyde de zinc existe en masse et en nanoforme. Sa nanoforme est incolore et c'est un filtre UV efficace avec un spectre différent que le dioxyde de titane. Il a également des propriétés antimicrobiennes (bien que moins fort que le TiO_2) et peut être utilisé comme agent actif dans les produits autonettoyants.

Nanomatériaux d'oxyde métallique mélangé : L'oxyde d'étain indium (ITO) est un matériau semi-conducteur utilisé comme matériau à faible épaisseur pour la production d'électrodes transparentes dans des écrans à cristaux liquides, des écrans tactiles, des LED organiques, des cellules solaires en couches minces, des capteurs semi-conducteurs, etc. En raison de son rayonnement infrarouge,



il est souvent utilisé comme revêtement isolant thermique sur vitre. Ses propriétés antistatiques le rendent également adapté pour l'emballage et le stockage de composants électroniques sensibles. Le prix élevé et la demande mondiale accrue d'ITO ont intensifié la recherche pour ses alternatives. Les oxydes d'oxyde d'antimoine (ATO) possèdent des propriétés similaires de réfléchir le rayonnement infrarouge et considérées comme alternatives à ITO.

2.2.3 Nanomatériaux inorganiques non oxydés

Les nanomatériaux inorganiques comprennent le nitrure d'aluminium, le nitrure de silicium, le nitrure de titane, le carbonitrure de titane, le carbure de tungstène et le sulfure de tungstène.

2.3 Les nanomatériaux organiques

Le monde nano-organique est prédominé par les polymères. Les matériaux nanopolymères peuvent être obtenus sous forme de particules, de tubes, de films de fibres et des structures en branche.

2.4 Nanomatériaux biologiques

Les nanomatériaux biologiques sont des matériaux d'origine biologique qui sont utilisés pour des applications nanotechnologiques, alors que le terme biomatériaux a souvent été utilisé pour décrire les matériaux d'origine non biologique utilisés dans des applications médicales en tant que matériaux biocompatibles.

En biologie, pratiquement tous les matériaux peuvent être considérés comme des nanomatériaux d'une manière ou d'une autre, par exemple, les enzymes ont des structures bien définies au niveau nanométrique et fonctionnent comme nanomachines. Les nanomatériaux inorganiques, tels que l'alumine, peuvent être utilisés comme implants; Cela peut être appelé biomatériaux, mais ne sont pas des nanomatériaux biologiques. Plusieurs exemples de nanomatériaux biologiques existent dans les groupes de protéines et d'acides nucléiques et, par exemple, les lipides constituent des parties de nanomatériaux. Les cellules bactériennes ou animales se situent généralement dans la gamme micrométrique et ne sont cependant pas incluses dans les nanomatériaux. Dans certains cas, il est préférable d'ajouter des catégories telles que «virus» pouvant contenir des composants des trois groupes mentionnés précédemment. Dans les bio-nano-matériaux, il existe deux caractéristiques communes qui sont proéminentes et exploitées: propriétés d'auto-assemblage et propriété de reconnaissance moléculaire spécifique.

L'une des principales tendances pour les molécules biologiques est l'utilisation de structures moléculaires auto-assemblées comme moyen de fabriquer divers nanodispositifs. Il existe une multitude de nanomatériaux biologiques considérés pour les applications bioanalytiques. La plupart des applications concernent la santé et les domaines sanitaires.

2.5 Matériaux nano-poreux

Un matériau solide contenant des cavités, des canaux ou des interstices peut être considéré comme poreux. Les matériaux nano-pores sont très intéressants dans diverses applications, allant de la catalyse, de l'adsorption, de la détection, du stockage d'énergie et de l'électronique en raison de leur surface élevée, de leur taille de pore réglable, de leur cadre réglable et de leurs propriétés de surface.

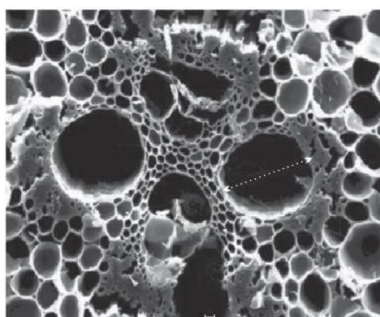


Figure 2 : Une texture poreuse typique d'un charbon actif à base de biomasse.

2.6 Dots quantiques

Ceux sont des particules minuscules ou des nanocristaux d'un matériau semiconducteur avec des diamètres dans la gamme de 2-10 nm (10-50 atomes). Les points quantiques affichent des propriétés électroniques uniques, intermédiaires entre ceux des semi-conducteurs en vrac et des molécules discrètes, qui sont en partie le résultat des rapports surface-volume exceptionnellement élevés pour ces particules. Le résultat le plus apparent est la fluorescence dans laquelle les nanocristaux peuvent produire des couleurs distinctives déterminées par la taille des particules.

Plusieurs méthodes pour la fabrication de points quantiques, à savoir l'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE), la lithographie par faisceau d'électrons et le MBE, le dépôt de vapeur chimique métal-organique (MOCVD) et la synthèse colloïdale sont en pratique. Chaque méthode présente ses propres avantages. Les points quantiques semi-conducteurs peuvent être ajustés pour de nombreuses applications, y compris l'optique, la médecine et le calcul quantique. Les points quantiques sont utilisés dans les applications de biolabel, anti-contrefaçon pour créer des encres spéciales, des colorants et des peintures, des écrans légers et des détecteurs chimiques.

2.7 Nano-clusters

Les Nanoclusters sont des agglomérats d'un nombre fini d'atomes ou de molécules, de quelques à milliers, formant un pont entre de petites molécules et des matériaux cristallins (Figure 3).

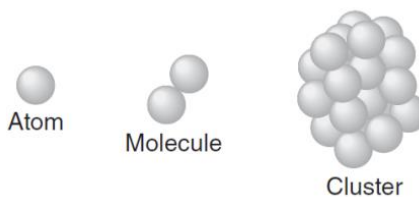
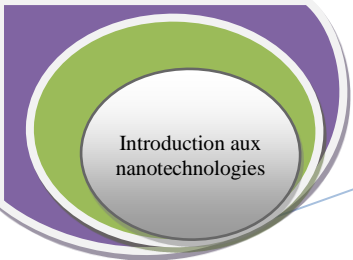


Figure 3 : Nano-clusters à partir atome/molécule.

2.8 Nanomatériaux dans des configurations différentes

2.8.1 Nanofibre

La nanofibre est légèrement plus grande en diamètre que la définition typique des nanomatériaux, bien que toujours invisible à l'œil nu, les tailles sont comprises entre 50 et 300 nm de diamètre.

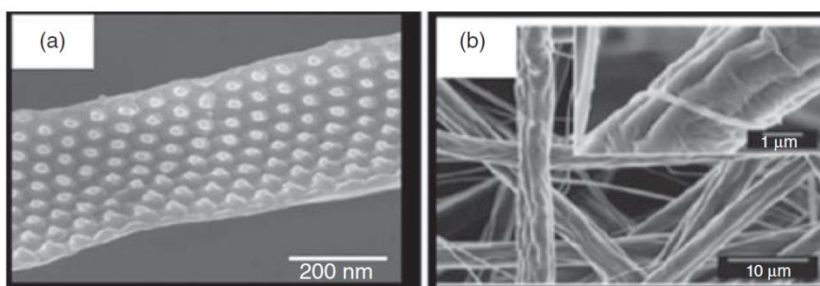


Figure 4 : Nanofibres.

2.8.2 Nanofils

Les nanofils se distinguent des autres nanomatériaux par leur unique unidimensionnalité (1D). Pratiquement, les nanofils pourraient devenir des éléments cruciaux pour les nouveaux dispositifs à l'échelle nanométrique en raison de leurs propriétés uniques. Après tout, 1D est la plus petite dimension pour le transport efficace des électrons et des excitations optiques, qui qualifient les nanofils comme interconnexions pour les dispositifs à l'échelle nanométrique.

2.8.3 Nanotubes

Les nanotubes inorganiques sont probablement le meilleur conducteur d'électricité à l'échelle nanométrique. Leur conductivité thermique est comparable à celle du diamant le long de l'axe du tube. Mécaniquement, ils sont les plus robustes qui puissent exister.

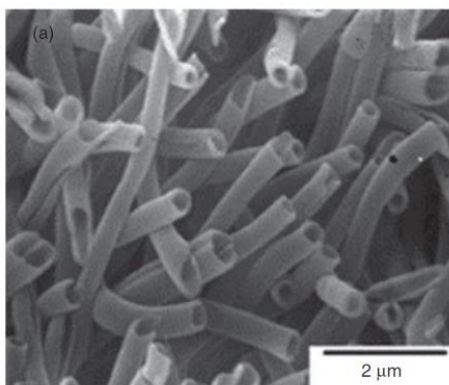


Figure 5 : Image MEB des nanotubes de TiO_2 .

Les nanomatériaux 1D sont pensés pour les systèmes électroniques et photoélectroniques de nouvelle génération ayant une taille réduite, une vitesse de transport plus rapide, une efficacité accrue et une consommation d'énergie moins élevée. Un photodétecteur à grande vitesse pour lumière visible et infrarouge proche basé sur des nanotubes WS_2 individuels a été préparé en laboratoire. Étant donné que les nanotubes inorganiques sont creux et peuvent être utilisés avec un autre matériau, ils peuvent être utilisés pour le préserver ou le guider dans un endroit souhaité ou générer de nouvelles propriétés dans le matériau hôte, qui se confine à l'intérieur d'un diamètre à l'échelle nanométrique.

2.8.4 Nanoceintures

Nanoceinture est une classe de nanostructure souvent considérée comme un type de nanofil, généralement constitué d'oxydes métalliques semi-conducteurs (tels que SnO_2 , ZnO , In_2O_3 ou CdO , ou des sélénides tels que CdSe).

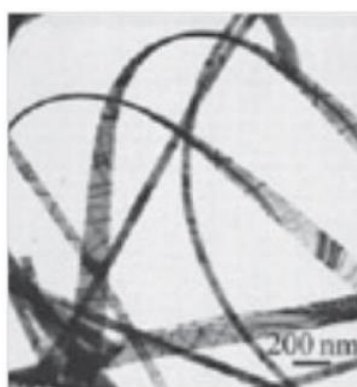


Figure 6 : Image MEB de nanoceintures.

2.8.5 Nanotiges

Les nanotiges sont des nanostructures solides morphologiquement similaires aux nanofils mais avec des rapports d'aspect d'environ 3:5. La figure 7 montre une image des nanotiges de ZnO. Ils sont formés à partir d'une variété de matériaux, y compris les métaux, les oxydes semi-conducteurs, les diamants et les matériaux organiques.

Les Nanotiges font l'objet de recherches considérables pour les applications dans le domaine des capteurs de gaz; affichage vidéo; les composants d'ordinateur; composants nanoélectroniques et nano-optoélectroniques; dispositifs MEMS; et la conversion de l'énergie solaire.

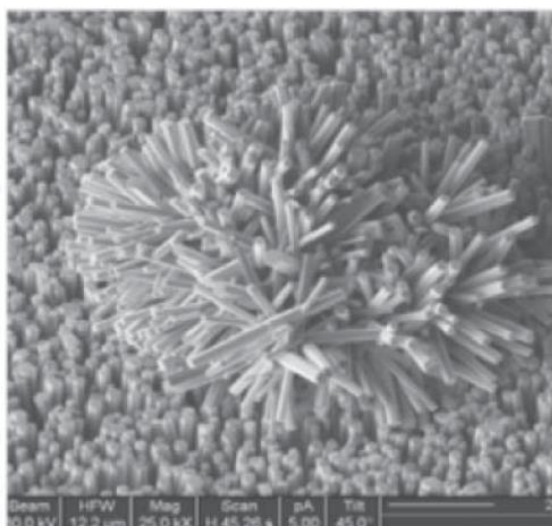
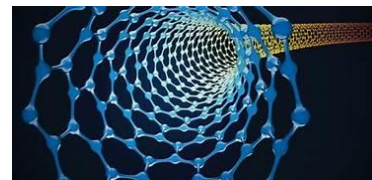


Figure 7 : Image MEB de nanotiges

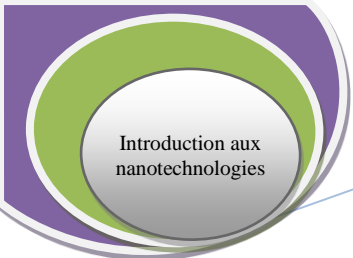


Chapitre 3



Croissance, fabrication et techniques de mesure des Nanomatériaux





Chapitre 3 : Croissance, fabrication et techniques de mesure des Nanomatériaux

3.1 Généralités

Les méthodes pour la croissance de matériaux parfaits avec des propriétés contrôlables sont d'une importance cruciale pour la fabrication de nanostructures. En effet, des exigences strictes doivent être satisfaites pour la croissance des cristaux pour les nano-dispositifs. Ces exigences incluent de nombreux facteurs et, en premier lieu, une qualité et une pureté ultra-élevées, contrôlées à la fois dans des limites extrêmement proches. Pour les cristaux de Si utilisés dans les nano-dispositifs, les concentrations d'impuretés contrôlées atteignent actuellement des concentrations inférieures à une partie en dix milliards (1 sur 10^{10}). Pour le cas de Ge, ce nombre se situe dans la fourchette de 1 dans 10^{13} - 10^{14} .

Pour fabriquer une nanostructure et un nano-dispositif, deux approches peuvent être entreprises. La première est basée sur un matériau parfait déjà développé avec un traitement ultérieur. Cela inclut un certain nombre d'étapes et de méthodes de fabrication (nano-lithographie, décapage, implantation, dopage sélectif, etc.). La deuxième approche exploite des régimes spéciaux de croissance du matériau, lorsque les nanostructures sont formées spontanément en raison de la cinétique de croissance. Un tel régime de croissance peut contrôler la taille, la forme et les autres propriétés des nanostructures.

Les progrès dans le raffinement des techniques de fabrication des nanostructures dépendent des grandes améliorations apportées aux méthodes de caractérisation. En particulier, la composition et la distribution du dopant, et d'autres paramètres dans les nanostructures doivent être connus avec une précision à l'échelle atomique. Actuellement, la manipulation d'un seul atome (ion) dans un solide est possible.

3.2 Croissance des cristaux en vrac et d'hétérostructures

Bien que les méthodes technologiques et surtout les régimes de croissance de différents types de cristaux soient généralement différents, ils ont beaucoup en commun.

3.2.1 Croissance des monocristaux

Les trois étapes suivantes sont nécessaires pour produire des cristaux de silicium de haute qualité:

- (i) production de silicium de qualité métallurgique (niveau d'impureté $\approx 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$);
- (ii) amélioration de ce dernier jusqu'au silicium de qualité électronique (le niveau d'impuretés est réduit à $\approx 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ou moins);

(iii) conversion en lingots de Si monocristallins.

Le processus final, qui convertit le silicium polycristallin en lingots de Si monocristallin, est basé sur la méthode de Czochralski. Celle-ci est illustrée à la figure 1. Cette technologie facilite le dopage au cours de la croissance des cristaux. En effet, on peut intentionnellement ajouter des quantités précises d'impuretés (dopants) dans des matières fondues pour obtenir des régions de cristallisation ayant les concentrations de dopage souhaitées. Cette technique est largement utilisée dans la croissance du silicium, du germanium et, avec quelques modifications, des composés semiconducteurs.

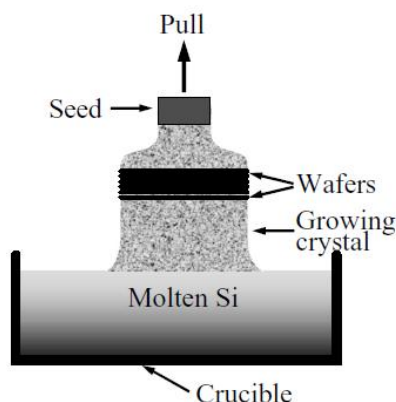


Figure 1 : La méthode de Czochralski pour la croissance des semiconducteurs en vrac.

A mesure que le lingot monocristal est cultivé, il est traité mécaniquement pour obtenir des plaquettes d'épaisseur de centaines de micromètres. Les plaquettes sont ensuite utilisées pour produire des dispositifs individuels, des circuits intégrés ou pour la fabrication de structures beaucoup plus compliquées.

3.2.2 Croissance épitaxiale

La fabrication d'une couche de cristal sur une plaquette d'un cristal compatible permet d'obtenir des régimes de croissance très bien contrôlés et de produire des cristaux de haute qualité avec l'orientation cristalline souhaitée à des températures typiquement bien en dessous du point de fusion du substrat. Au cours de la croissance épitaxiale, plusieurs méthodes de délivrance des atomes nécessaires à la couche de croissance peuvent être utilisées. Les méthodes les plus développées sont l'épitaxie à faisceau moléculaire (MBE), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et l'épitaxie en phase liquide (LPE).

3.2.2.1 MBE

La méthode MBE peut être réalisée dans un vide poussé, où les faisceaux moléculaires ou atomiques délivrent sur un substrat les composants nécessaires pour cultiver la couche cristalline

souhaitée. Par exemple, supposons que nous voulons développer une couche AlGaAs sur GaAs. Alors, le substrat sera GaAs et les faisceaux atomiques sont des flux des éléments Al, Ga et As, ainsi que des faisceaux de dopants (typiquement, Si est utilisé pour le n-dopage et Be pour le dopage p). Les sources des éléments sont contenues dans des chambres chauffées séparément. Les éléments évaporés forment des faisceaux, qui sont séparément et étroitement contrôlés, focalisés et dirigés sur la surface du substrat, comme illustré par les figures 2 et 3. Les densités de flux typiques dans les faisceaux sont de $10^{14} - 10^{16}$ atomes $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Le substrat est maintenu à une température relativement basse (≈ 600 °C pour GaAs), tandis que les densités des composants dans les faisceaux sont importantes. Cela fournit une croissance efficace de la couche. Un taux de croissance lent (≈ 1 monocouche par seconde), souvent appelé croissance couche par couche, entraîne la croissance d'une couche de haute qualité. En contrôlant les volets pour chaque faisceau, on peut produire des changements abrupts dans les compositions cristallines et des concentrations de dopage sur l'échelle d'une monocouche.

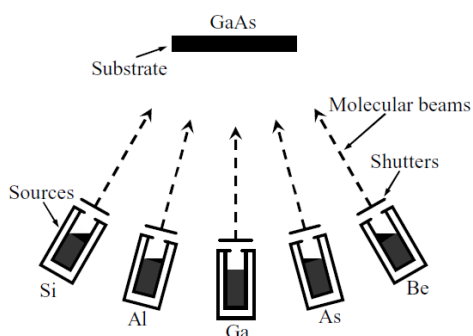


Figure 2 : Méthode MBE pour la croissance des hétérostructures GaAs / AlGaAs.

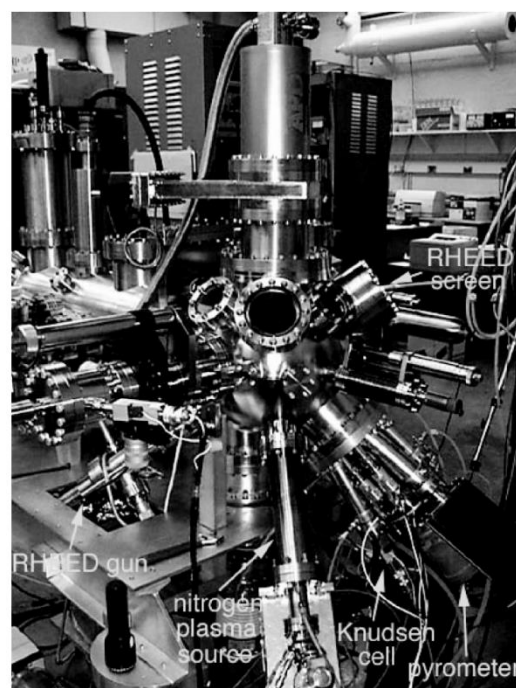


Figure 3 : Chambre typique de MBE.

3.2.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur

Cette méthode épitaxiale permet de réaliser un régime de croissance à basse température et d'utiliser des produits chimiques de haute pureté pour délivrer les atomes nécessaires pour la croissance d'une couche cristalline. Les couches peuvent être cultivées sur un germe cristallin ou un substrat à partir de mélanges de vapeurs chimiques contenant à la fois des éléments semiconducteurs et des dopants.

Le dépôt chimique en phase vapeur est effectué dans une chambre de réaction appelée réacteur, comme l'illustre la figure 4. Dans le réacteur, une pression typique des produits chimiques est de $\approx 10^4$ Pa et le chauffage est obtenu par l'alimentation d'une source de radiofréquence.

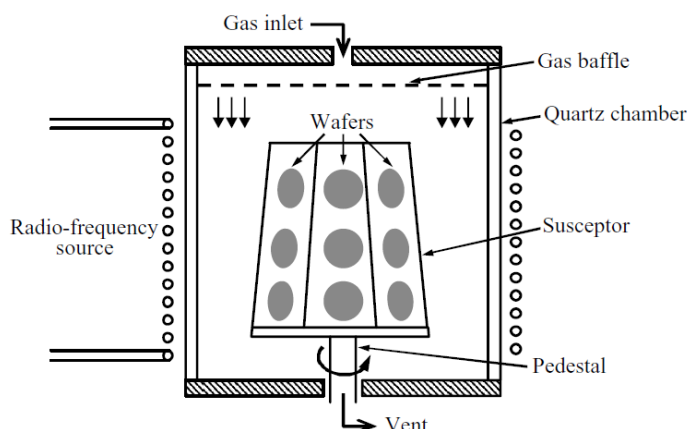


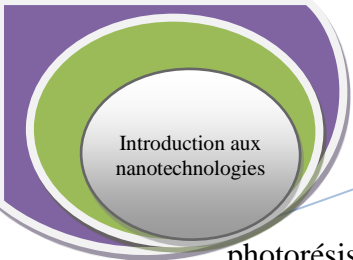
Figure 4 : Méthode CVD pour la croissance des hétérostructures.

3.3 Nanolithographie, décapage et autres moyens pour la fabrication de nanostructures et de nanodispositifs

Tout d'abord, sur une plaquette, il est nécessaire de produire des motifs correspondant aux caractéristiques du nanodispositif ou des circuits. Cela peut se faire en utilisant l'une des méthodes dites de nanolithographie.

Commençons par la photolithographie. Cette méthode implique la génération d'un réticule, qui est essentiellement une plaque de quartz transparente avec le motif nécessaire. Les régions opaques sur le réticule sont constituées d'une couche d'oxyde de fer, qui absorbe la lumière ultraviolette (UV). Un motif sur le réticule est généralement réalisé par un faisceau d'électrons contrôlé par ordinateur, qui se déplace tel que prescrit par le logiciel de génération de motifs. Un matériau sensible aux faisceaux d'électrons (la résistance aux faisceaux d'électrons) est placé sur le quartz recouvert d'oxyde de fer. La résistance est exposée de manière sélective par le faisceau d'électrons, puis le matériau exposé (résistance positive) est éliminé. Enfin, la couche d'oxyde de fer peut être éliminée sélectivement par décapage pour générer le motif souhaité sur la plaque à quartz.

Au cours de l'étape suivante, une couche uniforme et mince de photoresist est déposée sur la surface de la plaquette. Il existe deux types de photorésistants: positifs et négatifs. Pour résister positivement, la résine est exposée avec une lumière UV partout où le matériau sous-jacent doit être enlevé. Dans ces résists, l'exposition à la lumière UV modifie la structure chimique du résist pour qu'il devienne plus soluble. La résine exposée est ensuite lavée par la solution de révélateur, laissant les fenêtres du matériau sous-jacent nu. Le masque contient donc une copie exacte du motif qui doit rester sur la plaquette. Les résists négatifs se comportent de la manière inverse. L'exposition à la lumière UV provoque la polymérisation du résist négatif et donc plus difficile à dissoudre. Par conséquent, le résist négatif reste sur la surface partout où il est exposé, et la solution de développement élimine uniquement les parties non exposées. Les masques utilisés pour les



photorésists négatifs contiennent donc l'inverse du motif à transférer. La figure 5 montre les étapes de la photolithographie, ainsi que les différences de modèles générées par l'utilisation de résists positifs et négatifs. Les résists positifs sont maintenant le type de résist dominant utilisé dans les procédés de fabrication.

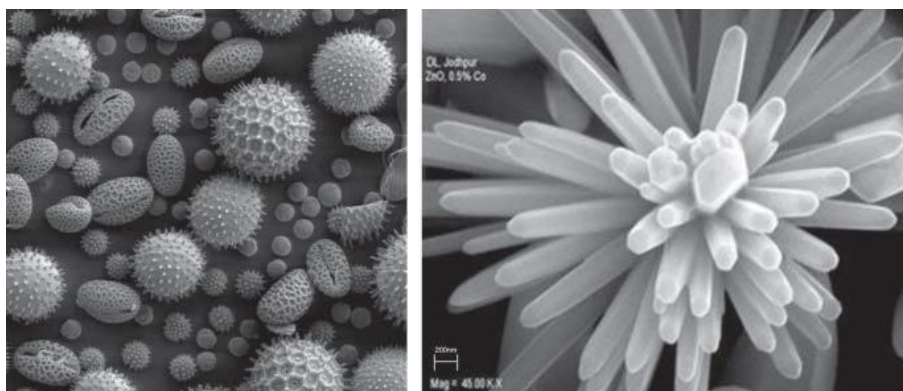
3.4 Outils de caractérisation des nanomatériaux

Les fondamentaux de la nanoscience et de la nanotechnologie résident dans le fait que les propriétés du matériau changent radicalement lorsque leur taille est réduite à la gamme à l'échelle nanométrique. Par rapport aux matériaux en massif, les nanomatériaux peuvent présenter des propriétés modifiées ou additionnelles, qui sont basées, par exemple, sur leur rapport augmenté de surface-volume ou leurs effets physiques quantiques. Pour faire face à ces propriétés de modification, il semble raisonnable de caractériser les nanomatériaux par les paramètres suivants:

- Forme, taille des particules primaires, rapport d'aspect ;
- Degré d'agrégation et d'agglomération ;
- Distribution des tailles ;
- Surface spécifique ;
- Chimie de surface (charge de surface, groupes fonctionnels, activité catalytique) ;
- Structure cristalline ;
- Modification de surface (composition chimique, type de modification).

La caractérisation et l'imagerie des matériaux à l'échelle nanométrique est un outil émergent et stimulant pour les scientifiques. La nanotechnologie a motivé un accroissement des activités de recherche et de développement sur l'invention et l'innovation de techniques sophistiquées de nano-caractérisation pour permettre un meilleur contrôle de la morphologie, de la taille et des dimensions du matériau dans la gamme nano. Les matériaux nano-structurés sont soumis à presque tous les types d'analyses chimiques et physiques possibles. En raison de leurs petites tailles, l'accent est significativement mis sur les outils à haute résolution spatiale.

Un résumé des méthodes d'analyses pour la caractérisation des nanoparticules est indiqué dans le tableau 1.



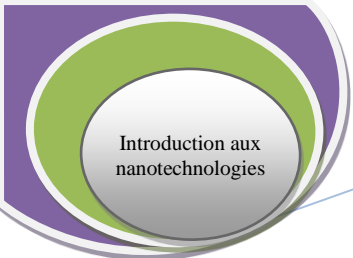


Tableau 1 : Techniques utilisées pour la caractérisation des nanoparticules.

Techniques	Characterization Parameters
Dynamic light scattering (DLS)/particle size analyzer	Size and size distribution of nanoparticles suspended in a liquid phase
Zeta potential analyzer	Surface charge of nanoparticles in aqueous solutions or suspensions
Scanning electron microscopy (SEM)	Shape and surface structure
Transmission electron microscopy (TEM)	Size, shape, and morphology (including internal structure), especially useful for biological specimen
Atomic force microscopy (AFM)	Shape and surface morphology of nanoparticles with high lateral and vertical resolutions
Scanning tunneling microscopy (STM)	Surface images with atomic-scale lateral resolution; modification of material at atomic/molecular/nanometer scale with high precision
Laser scanning confocal microscopy (LSCM)	Noninvasive technique provides information about migration of nanoparticles into bio-barrier; 3D morphology of nanoparticles
Brunauer–Emmett–Teller (BET) technique	Surface area analysis, porosity, and adsorption capability
X-ray diffraction (XRD) technique	Crystal structure, phase, and average particle size
X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, ESCA)	Chemical composition (both elemental and chemical states) information on nanoparticle's surface
Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	Assisted analytical tool for chemical composition
Differential scanning calorimetry (DSC)	Thermal analysis and phase transition studies
High-performance liquid chromatography (HPLC)	Detection, separation, and quantification of nanoparticles/nanomaterials with different particle size