- céramique : [illegible] “argile cuite” → 1er mat. fabriqué.
- procédé tjrs = pâte cuite dans four
  qualités = compo + cuisson.

des céramiques

- premières céramiques = silicates
puis, oxydes purs, carbures, borures, nitrures, siliciures, sulfures

△ Céramiques trad. : issues de matières premières naturelles et mises en œuvre par coulée (barbotine).

△ Céramiques techniques : obtenues par frittage (traitement thermomécanique) ou électrofusion (oxyde direct dans moule).

- famille oxydes métalliques : + importante des ceram. binaires
  ex : Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2 → réfractaire
  - Tfus élevée - propriétés électriques
  - faible tenue à l'usure.
- famille carbures : - Tfus élevée - fragiles - haute stabilité - subissent attaque atm - dureté, conducti
  → carbures métalliques (WC, VC, ...) → outil de coupe, composants HT, nucl.
- des → famille nitrures : élem. 3°, 4°, 5° grp [illegible], bore, Al, Si → Tfus ?
  - Si_3N_4, BN → durs, résistants - BN abrasif - Si_3N_4 → sondes → 1100°C + ox

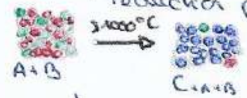
propriétés = taille ⊕ forme ⊕ composition

Elaboration des céramiques

I. voie solide : matières 1ères pulvérulentes

(oxydes, carbonates, nitrates) mélangées, broyées, calcinées (diffusion en φ solide)

oxydes :
- combinaison directe de O avec autre élément
- décomposition de sels : $NiCO_3 \rightarrow NiO + CO_2$
- grillage en atm. oxyd de sels non oxy. $2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$
- réduction partielle d'oxyd. sup.



mélange de poudres, calcination à T élevée

$BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow \underset{\text{piézoélectrique}}{BaTiO_3} + CO_2$

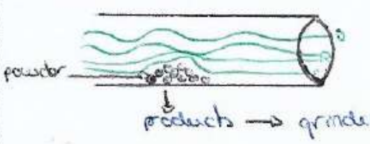
importance du broyage (qques mm). T → migration solide esp.

Améliorations : ↘ taille des grains, ↘ distribution de tailles, mix

⊕ :
- méthode simple et facile à mettre en œuvre
- précurseurs à faible coût
- haute possibilité de combinaison.

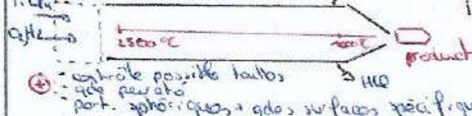
⊖ :
- pas de ctrl de taille et forme
- tailles microm.
- contamination possible, faible porosité
- HT requise.

II. voie solide - gaz



ex : $2Al + N_2 \rightarrow AlN$ (T > 700°C)
$Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3CO$
$Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$ (T > 1100°C)

III voie phase gazeuse



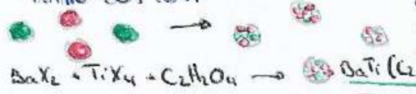
ex : $CH_3SiH_3 \rightarrow SiC + 3H_2$
$TiCl_4 + 2H_2 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 4HCl$

⊕ :
- contrôle possible tailles
- gde pureté
- part. sphériques + gdes surfaces spécifiques

⊖ :
- consommation E ↗
- précurseurs coûteux
- procédé coûteux

IV En solution : co-précipitation de précurseurs solides

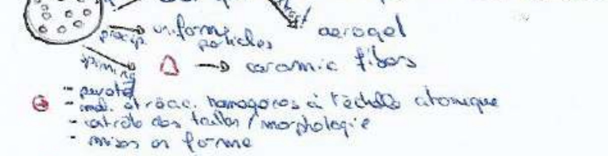
obj : Réduire la longueur de diffusion par mélange intime des ions



$BaX_2 + TiX_4 + C_2H_2O_4 \rightarrow BaTi(C_2O_4)_3 \xrightarrow{\text{séchage + calcination}} BaTiO_3$

V Le procédé sol-gel : ex de la silice

Technique basée sur l'hydrolyse et la condensation en solution d'alcoxydes de silicium $Si(OC_2H_5)_4$ ou R-Si..., synthèse de polymères silicatés



⊕
- porosité
- mat. très homogènes à l'échelle atomique
- contrôle des tailles / morphologie
- mises en forme

⊖ - procédé coûteux.

Mise en forme par les poudres

1. obtention des poudres
2. compactage et mise en forme (liant organique)
   - coulage de barbotine liquide (à froid)
   - extrusion
   - injection
   - pressage dans un moule
3. élimination des liants haute température
4. Frittage (densification, traitement thermomécanique)
   ↳ chauffage T < Tfusion, les grains se soudent → struct. polycristalline. Présence de joints de grains.

Mise en forme : croissance cristalline

- méthode de tirage de Czochralski → germe → croissance
- méthode de croissance en sol. aqueuse
- méthode de croissance en flux
- méthode de croissance hydrothermale

Mise en forme : couches minces

monocouche atomique ↔ quelques µm

intérêt :
- retrouver les propr. d'un matériau à l'état [illegible]
- créer de nouveaux matériaux
- utiliser nouvelles propriétés

III Le Titane

- abondant dans l'écorce terrestre
- principaux minerais : ilménite, rutile ($FeTiO_3$, TiO_2)

Métallurgie complexe : Procédé de Kroll

1. transformation du minerai en $TiCl_4$

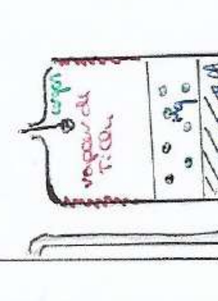
$2FeTiO_3 + 7Cl_2 + 6C \rightarrow 2TiCl_4 + 2FeCl_3 + 6CO$

$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C \rightarrow TiCl_4 + 2CO$ (800°C / vide)

2. réduction par Mg ou Na sous vide ou Ar

$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$ (900°C / argon)

$TiCl_4 + 4Na \rightarrow Ti + 4NaCl$ → éponge de Titane



“éponge de Titane”

Fusion du titane
→ mise en forme.

Procédé Van Arkel - De Boer : (Titane très pur)

→ très bonne pureté avec petite qté d'iode.

$Ti + 2I_2 \rightarrow TiI_4$ (200°C)

- s'évapore et se décompose à 1300°C en iode et titane.

Propriétés et applications

- légèreté + résistance thermique (aéronautique) M, V
- résistance : traction, corrosion, chocs, chaleur, vibrations
- limite de fatigue métallique élevée (dégradation méca)
  ex : pales de rotors de moteurs à réaction

compatibilité biologique : biomatériaux (prothèses..) implants dentaires (Al_2O_3) → résistance à la fracture.

des techniques physiques de dépôt:

Techniques PVD (Physical Vapor Deposition):
- Évaporation sous vide
- Dépôt par laser pulsé
- pulvérisation cathodique
- ion plating
- épitaxie par jet moléculaire.

Principe: 1. Solide ou liquide → gazeux
2. Phase gazeuse
3. condensation des espèces.

des techniques chimiques de dépôt

- Techniques CVD (Chemical Vapor Depos.)
  - CVD simple ou assistée
  - atomic layer deposition
  - Pyrosol
  - injection CVD
- Techniques en phase liquide
  - procédé sol-gel

CVD "classique": contrôle of growth = ctrl gp des précurseurs.
précurseurs gazeux
ex: $3 SiH_4 (g) + C_3H_8 \longrightarrow 3 SiC (s) + 10 H_2$

des techniques de dépôt de sol.

- méthode "dip-coating" (1)

Paramètres: concentration, viscosité, T, & humidité, vitesse de tirage → épaisseur

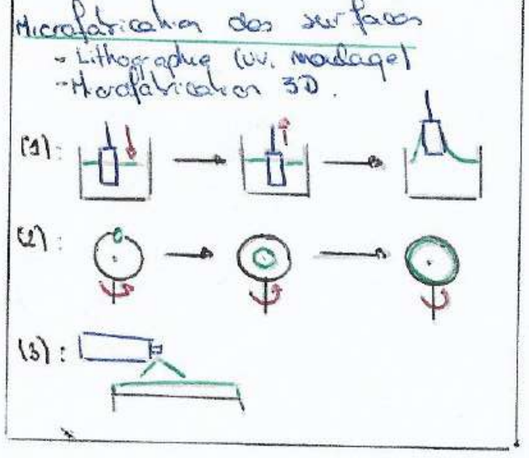
- méthode "spin-coating" (2)

Paramètres: vitesse de rotation, accélération, durée de rotation, concentration, viscosité, atm → épaisseur + état surface

- méthode "spray-coating" (3)

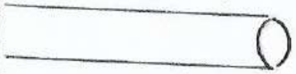
Microfabrication des surfaces

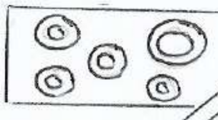
- Lithographie (UV, moulage)
- Microfabrication 3D.



Applications

Habitat: carrelage murs/sols, vaisselle adaptée, plaques de cuisson, poignées, décoration, Tuiles et briques canalisations, robinetterie





Autres: boîtier de montres, cadrans de montres, bracelets, lisseur à cheveux, gilets pare balles.

Propriétés thermomécaniques
A T élevée, céram. peuvent présenter des ordonnancement de type viscoélastique
Fluage.
Contraintes thermiques
- formation d'un grad.
- choc thermique

Propriétés des céramiques fonctionnelles

qualités des céramiques
- rigidité diélec
- résistivité
- permittivité et fact. de pertes

Diélectriques: substance isolante, capable d'emmagasiner de l'énergie électrostatique.
Diélectrique caractérisé par permittivité ou cte diélec.
→ Ferroélectriques: mat. possédant une polarisation élec. en l'abs. de champ élec. ext. ex: pérovskite ($BaTiO_3$), zirco.
→ piézo-électriques: se chargent sous une contrainte mécanique / champ élec déforme mat. cause = Tc° si T > Tc, matériau perd ses prop.

Semi-Conducteurs:
Corps cristallin dont les prop de conductibilité élec. sont interm. entre celles des métaux et des isolants. Résistivité élevée qui diminue quand T ↗
ex Titanate de baryum, silicium...
→ électronique: diodes, transistors, circuits intégrés, lasers...

Conductivité électronique: propriété de conduction par déplacement des électrons

Conductivité ionique: propriété de conduction par déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique.

de supraconductivité
- la résistivité du matériau est nulle en dessous d'une certaine T.
- induction magnétique nulle à l'intérieur du matériau en dessous d'une T.
→ lévitation. Pb: T très faible. (Maglev, IRM)

Prop. magnétiques: perméabilité mag μ: carac. mag d'un matériau
susceptibilité mag χ_m.

Prop électro-optiques: susceptibilité de transformer un signal optique en une information électrique et vice-versa.
→ filtres optiques, câbles optiques, lunetterie, optique scientifique

Prop chimiques: La catalyse, poudres à très fortes surfaces spécifiques. Étant déjà oxydées, elles résistent bcp mieux aux effets corrosifs que certains métaux.
ex: hydrates d'aluminium, la cordiérite $2MgO-2Al_2O_3-5SiO_2$

Réfractarité et propriétés thermiques
bon comportement aux T élevées → réfractaire
- matériau peut avoir à subir des chocs thermiques → coeff. de dilat. thermique le + faible et conductivité thermique élevée.
- isolant thermique: faible λ

Propriétés mécaniques: matériaux très durs, mais aussi très fragiles.
↳ faible ténacité, extrême sensibilité à la propagation de petits défauts sous la contrainte
des céramiques ne sont pas ductiles, cassent brutalement.

Applications

Médical: Implants et prothèse dentaires, bridges prothèses osseuses, substitution osseuse, chirurgie oculaire, orthodontie, outils chirurgicaux et Instrumentation, Instrumentation médicale et d'analyse, implants médicaux lasers, détecteurs infrarouge.

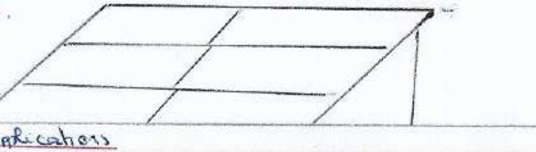
Propriétés de bioréactivité:
Réactivité entre l'implant et les tissus
deux types de matériaux:
- céramiques qui ne réagissent pas ou peu
- céramiques qui réagissent fortement

céram. bio-inertes: oxyde ou nitrures.
améliorer biocomp - Fixation chim. avec tissu. osseux
- Fixation chim.

Alumine: principal biomat.
- biocomp
- Taux d'usure:
- résistance comp.
- coeff. fric. très bas

Environnement
capteurs de détection de gaz poll. catalyseurs, pots catalytiques. Tuiles photovoltaïques, filtres. Stockage des déchets nucléaires, revêtement T°.

Énergie, Transport
Bougies d'allumage et de préchauff. Piston et vilebrequins. sondes à oxy. Turbines, échangeurs de chaleur, éléments de batterie, piles à combustible et membranes combustibles.



Applications

Composite à matrice céramique
volets de tuyères, cône de sortie, éléments de turbines chambre de combustion miroir de télescope spatial capteur de niveau de carburants, structures spatiales

Électronique: condensateurs, isolateurs, boîtiers, parafoudres, matériaux et composants piézo-électrique, éléments chauffants, stockage et lecture magnétique, aimants permanents, résonateurs diélectriques.

Applications

Nanomaterials, colloids

What are nanomaterials?

Definitions from ISO:

1. Nanometric: dimension range 1-100 nm
2. Nanomaterials: possessing 1, 2 or 3 ext. dimension(s) in the nanometric range
    - particles → 3
    - platelets → 1
    - fiber → 2
3. Nanostructured material: having int. nanostructure or surface nanostruct.
4. Manufactured nanomaterial: intentionally produced for commercial purpose to have specific properties or specific composition.

Already in nature: LOTUS effect

What are nanotechnologies?

1. Understanding and control matter and processes at the nanoscale, but not exclusively, below 100 nanometers in one or more dimensions where the onset of size-dependent phenomena usually enables novel applications.
2. Utilizing the properties of nanoscale materials that differ from the properties of individual atoms, molecules, and bulk matter, to create improved materials, devices and systems that exploit these new properties.

Nanomaterials, an old and actual science
- Maya blue 800 BC
- Lycurgus cup 400 AC
- Michael Faraday: Gold colloids
- Today: nanopart are used to target drug delivery to cancer tissues in vivo.

Nanomaterials, an international growing market

Increasing demand and prod. world wide

ex: France (450 000 t, Si, 260 000 TiO$_2$, ...)

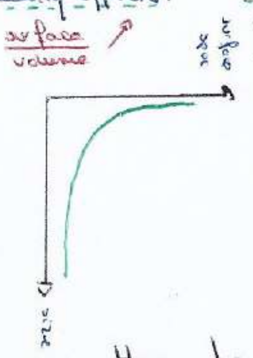
Common particles:

- Ag: Catalysis, photographie
- Au: optoelectronics
- Pd: catalysis
- TiO$_2$: photoelectrochemistry
- Metal oxides: magnetism
- Polymers: conducting composites
- Carbon nanotubes: composites, del
- SiO$_2$: Insulators, membrane
- CdSe: optoelectronics

Nanoproducts are everywhere
- Raquette de tennis
- cosmétiques
- additifs alimentaires
- électronique

Why they are unique?

scaling effects: $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ ↗



spatial confinement
- ↑ chemical activity
- ↑ catalytic properties
- ↓ MP
- stabilization of metastable phases
- ↓ cristallinity
- magn, optical, electronic properties
- reduced interactions with light.

How to get them?

Top-down

Bottom-up

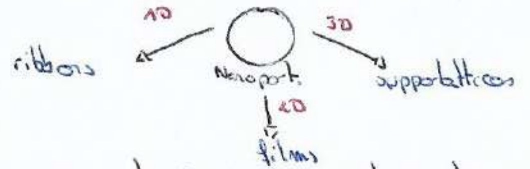
wet chemistry

control of:
- Phase purity
- Size and shape
- type of solvent
- type of reaction.
- cristallinity
- surface state
- type of synthesis

How to use them?

- Colloidal solution
    - GdF$_3$
- Nanobuilding blocks
    - ordered
    - disordered
- powders
    - nanofillers, ceramics, battery

Nanoparticles as nanobuilding blocks



Nanoparticles as guest material,

→ merging the properties

types of matrix
- polymer
- carbon
- silica

Matrix properties
- porosity
- chemical feature

Properties and applications of nanomat.

gold as nanopart: version in appearance depending on size; very good catalyst & inert, not a metal but semiconductor

↳ ≠ properties: MP, solub... color

interests: Medicine, catalysis, energy, optics

Metal nanoparticles: anisotropic nanopart.

spherical vs shaped nanoparticles

→ novel properties: size and shape dependent. (optical, electrical)

Applications of nanomaterials

- SERS detection
- desinfection of drinking water
- Photocatalysis
- self cleaning mats

Quantum Dots: nanoparticles showing particle size dependent luminescence

Many atomic orbitals combined result in band,
- bulk: electrons are fully delocalized
- nano: electrons are confined to the nano. V

⇒ quantum size effect: - band gap ↑ when d ↓

→ QLED: pure color, low power...

Energy / batteries: materials for electrode

Cosmetics: use of diffusing pigments

Definition of colloids: Thomas Graham

Colloids possess a size which is between the size of molecules and that of macroscopically discernible heterogeneities of matter.

→ colloidal size 1-500 nm

Numerous advantages
- large range of size and morphologies
- possibility to tune the surface charges
- possibility of surface modification
    - Drug delivery
    - Imaging
    - Targeting
    - Improve stability

⇓

Multifunctional nanomaterials

fluence = quantité d'énergie délivrée par le laser par unité de surface.
dispersion = distribution des tailles

Synthesis of nanomaterials

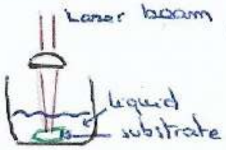
mouillabilité = interaction entre le substrat et la molécule d'intérêt
substrat = surface qui reçoit les matériaux.

- Several aspects to be considered
  - design of nanoparticles
  - bulk materials
  - control of interface between nanoparticles and surrounding media
  - surface chemistry / Functionalization
- The physical and physicochemical properties depend on several parameters:
  - The chemical composition of the NPs and their structure
  - Their size
  - Their size distribution
  - Their shape
  - The interface with surrounding media
  - Their organization in a matrix or on a surface

⇒ control is a key point.

bottom-up ⇒ ⇐ top-down
\# Organic synthesis
\# Self-assembly
\# Photolithography
\# Microcontact Printing

Laser Ablation



- A pulsed laser beam is focused on a target in a solvent
- After absorption of the laser pulse energy, the target material is vaporized and condenses in the surrounding medium forming nanoparticles.

Several factors need to be considered for laser ablation: proche infrarouge.

1. Wavelength (minimum absorption depth, high energy deposition within a small volume)
2. Beam Quality (brightness, focus ability, homogeneity)
3. Pulse duration (shorter pulse to minimize the thermal damage)
4. Pulse Repetition Rate (high enough to maintain the heat).

All these processes can be broadly classified into three regimes separated by different time zones:

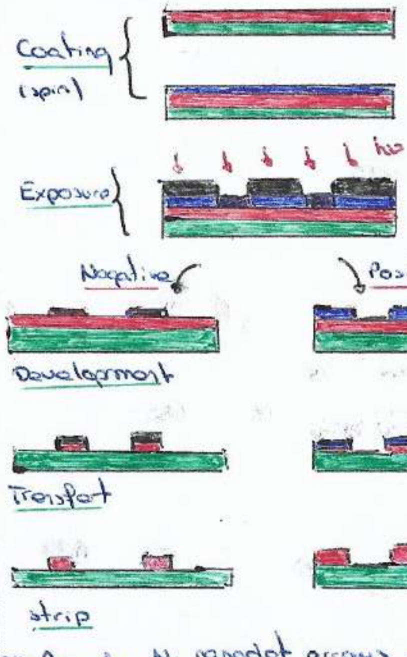
i. laser-target laser-plasma interaction occuring during the laser pulse → Knudsen layer: high number of species, T↑ ionization → plasma
ii. plasma expansion and confinement
iii. plume condensation

Laser ablation gas phase

example: Metal and ceramic nanoparticles

Lithography: Optical means for transferring patterns onto a substrate.

use of a mask → photoresist damaged by light.
- printing contact
- proximity printing
- projection printing (size ↘)



• Optical means for transferring patterns onto a substrate

ex: Periodic Ni nanodot arrays on amorphous Si substrates

Grinding: mainly two classes: Crushers and Mills

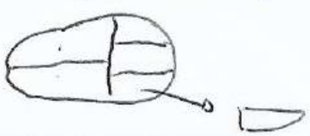
most important: grinding-ball milling process

Milling conditions:
- Container filled with balls
- Various gas atmospheres
- mass ratio of balls to materials
- Material to be grinded fed on flakes
- control of speed and duration

High-energy ball milling:
- structural changes
- chemical reactions

↳ time ↗ (20-200 h)
vacuum, gases
Temp.

example: Iron nanoparticles produced by high-energy ball milling.



PVD (Physical vapor Deposition)

Principe 3 steps:
- Vaporization of the material from a solid source
- Transportation of the vapor in vacuum or partial vacuum to the substrate surface.
- condensation onto substrate.

→ Preparation of nanoparticles and nanostructured materials

Two main Techniques:
Thermal Evaporation → Resistance, e-Beam

Langmuir-Knudsen Relation: $R_m = C_m \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} \cos\theta \cos\varphi \frac{1}{r^2} (P_e(T) - P)$ Mass depo. rate per unit.

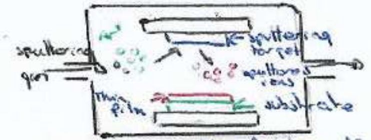
planetary substrate → uniform coating

ex: thermal evaporation PVD: coating applications and process dvp for organs

importance of substrat → cristallisation

e-Beam: source is held in a water cooled hearth, evaporation occurs at a highly localized point on this source, while bulk remains solid. No contamination

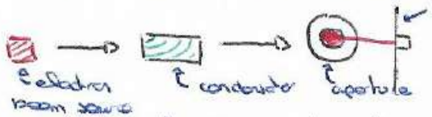
Sputtering: target (source) and substrate are placed on two parallel electrodes (diode). Chamber filled with inert gas (Ar). DC voltage (2kV) is applied to the diode free electron in the chamber are accelerated by the e-field.



example: growth of silver nanoparticles
very good uniformity
Low impurity
good density
high cost.

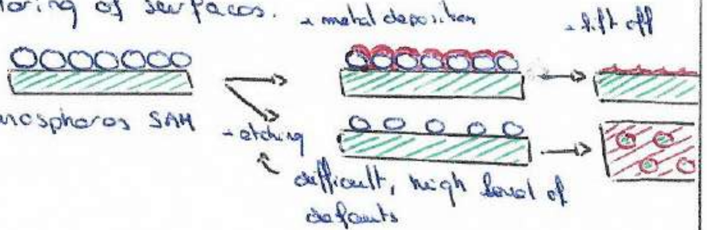
E-beam Nanolithography ≃ gravure

longer than photolithography.

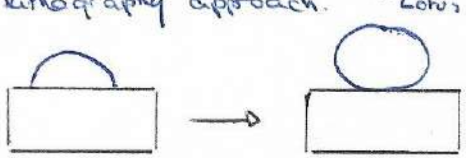


Holes array for layer by layer deposition.

Nanolithography : other approaches for nano-pattering of surfaces.



Lithography : superhydrophobic hierarchical arrays fabricated by a scalable colloidal lithography approach. "Lotus effect" + treatment



or:

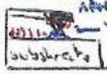
Nanoimprint lithography utilizes a hard mold to imprint into a polymer film for nanoscale pattering.

→ thermic, pressure, UV

importance of substrate

example: Photo-induced hybrid nanopattering of titanium dioxide via direct imprint

Dip-pen Nano-Lithography : technique where an atomic force microscope tip is used to create patterns directly on a range of substances with a variety of inks.



— water meniscus → high resolution microscopy were the info is gathered by touching

---

Carbon based nanomaterials

Various allotropes of Carbon :

- Natural
Amorphous (soots)
Graphite
Diamond

- Fulleren
Nanotubes
Graphene

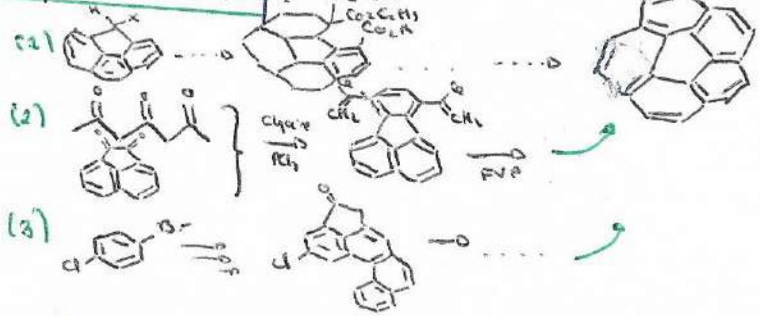
The structure of C_{60} is a truncated icosahedron. Made of twenty hexagons and twelve pentagons.

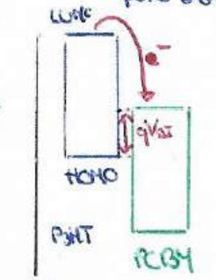
Synthesis of C_{60} : Top down approaches

Kroto's approach using arc vaporisation on graphite rod.
fullerene soot → toluene extraction → chromatographic separation
→ pure C_{60}
→ pure C_{70}
→ higher fullerenes

Synthesis of C_{60} : - Bottom up approaches

Organic chemistry :





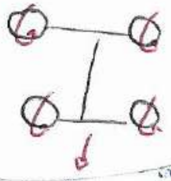
interaction between crystallite and PCBM ⇒ conduction.

Uses of C_{60} : - Bioapplications

The C_{60} fullerene can bond with up to six electrons, thus serving by a powerful scavenger of reactive oxygen species. ex: solar cream.
ex: prolongation of the lifespan of rats by repeated oral administration

- Energy : organic solar cells P3HT: PCBM *
→ fullerene sc, ... power conversion energy = 3,2%, 4x plus que ref.

- molecular machine



Mainly used for mechanical reinforcement in many commercialized devices.
→ Interface quality CNT/matrix

• carbon nanotubes - based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries.
help the movement of electrons.
• space elevator ?

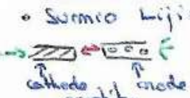
Carbon Nanotubes

- Carbon nanotubes are categorized based on the number of walls (singles walls (SWNT) and multi walled (MWNT)).
- The tubes are also characterized based on their helicity which is defined by two integers (n, m) → properties
  - n - m = 3q → metallic
  - n - m = 3q ± 1 → semi conducting

zig-zag (n, 0) ; armchair (n, n) ; chiral (n, m)

Synthesis: importance of gas pressure ✓ see Torr

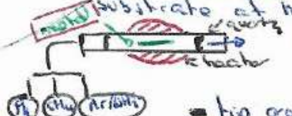
- Arc Discharge ⇒ metal doped elec ⇒ pure graphite
- Sumio Lijima 1991



same as ↑
50-100 mA
20-50V

[illegible]

- Chemical vapor-deposition : Mixing of a carbon-containing gas with a metal-catalyst coated substrate at high T.



two growth mechanism

- tip growth mechanism
→ T = limite of stability grows by le dessous, forte énergie zone.
- Tip growth mechanism
→ metal and ca stable
parameters : T ≈ 600-900°C MWCT, ≈ 900-1200°C SWCT
precursor, catalyst ,