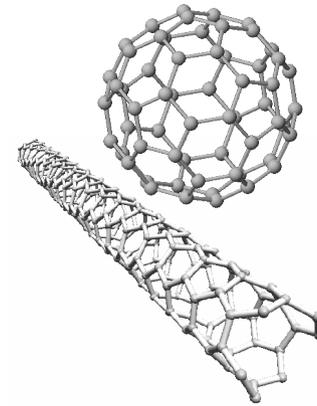
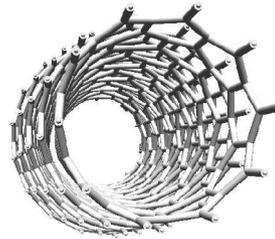
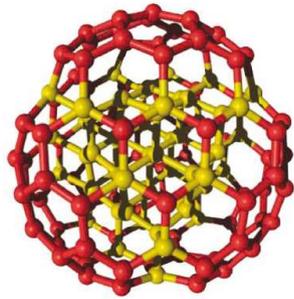
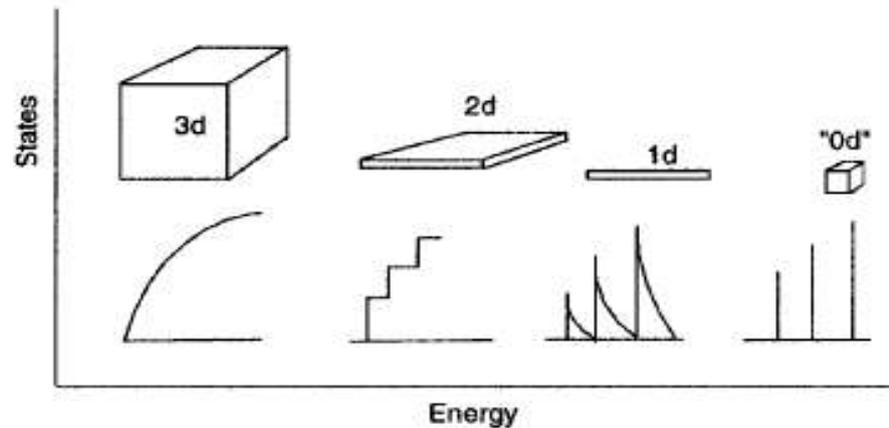


Nanomécanique des Nano-objets individuels



Caractéristiques générales des Nano-objets

1) Effets quantiques dûs au nanoconfinement



2) Importance des atomes de surface par rapport aux atomes de volume

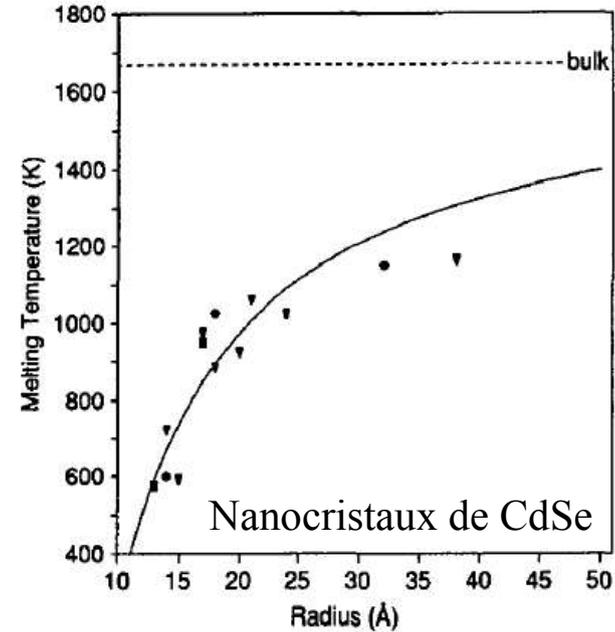
$$dG = -S dT + V dP + \underbrace{\gamma dA}_{\substack{\text{négligeable} \\ \text{pour le} \\ \text{massif}}} \quad \text{avec } \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \text{ la tension de surface}$$

Donc contribution d'un terme d'énergie de surface

Cristaux ou amorphes :

- Les atomes en surface ont une coordinance plus basse \Rightarrow énergie de cohésion plus basse

L'énergie de cohésion peut être modifiée en fonction de la taille et donc, toutes les propriétés qu'en découlent.



Dans les cristaux:

- Compacité des atomes = F (plans cristallographiques) \Rightarrow γ et donc, énergie de surface fonction de la géométrie du nano-objet \Rightarrow la géométrie est fondamentale dans les propriétés des nanocristaux

Loi de Laplace: la surface d'une particule de rayon r génère une pression : $P = \frac{2 \gamma}{r}$

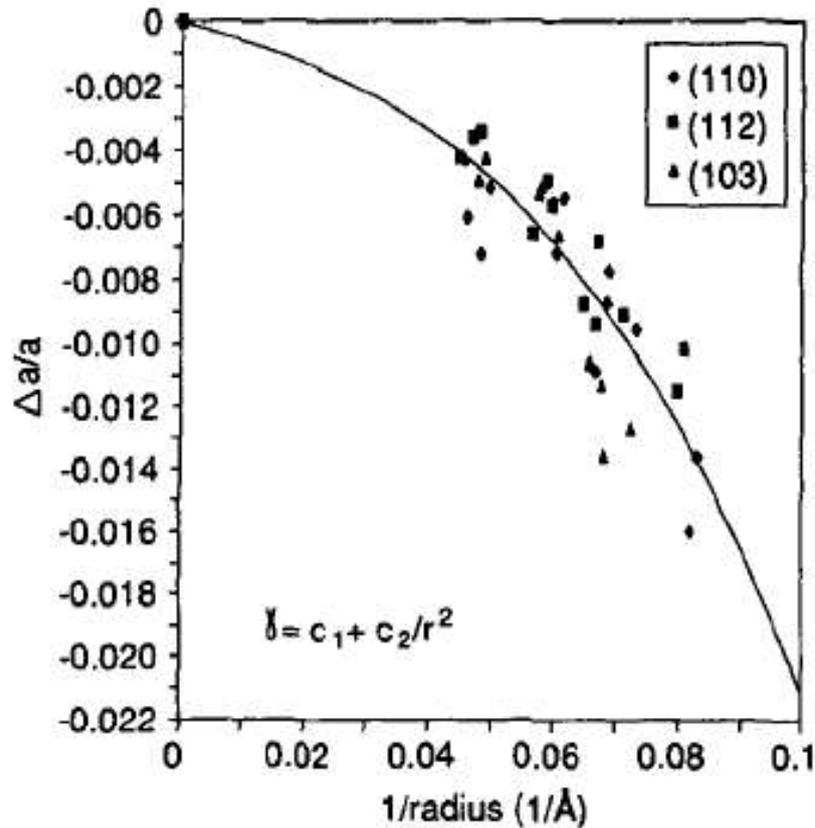
Cette pression s'équilibrera avec la pression d'incompression :

$$\begin{aligned} B &= -V \frac{\partial P}{\partial V} \rightarrow P = - \int B \frac{dV}{r} = -3 \int B \frac{dr}{r} = -3 B \ln r = \\ &= -3 B \frac{\Delta r}{r} = -3 B \frac{\Delta a}{a} \text{ avec } a \text{ le paramètre de maille du cristal} \end{aligned}$$

$$\text{Et donc } 2 \frac{\gamma}{r} = 3 B \frac{\Delta a}{a} \rightarrow \frac{\Delta a}{a} = \frac{2}{3} \frac{\gamma}{B r}$$

→ La pression de surface conduit à une diminution du paramètre de maille en $1/r$

Données expérimentales pour des nanocristaux de CdSe obtenues par diffraction des rayons X :



$$\gamma_{wz} = 0.34 + 84/r(\text{\AA}^2) \text{ (N/m)}$$

SH Tolbert and AP Alivisatos, Science 1994

La courbe peut être ajustée avec une expression du type : $y = c_1 + c_2 x^2$
 $\Rightarrow y$ depend de la taille de la particule suivant une loi :

$$y = C_1 + \frac{C_2}{r^2}$$

$$\gamma = C_1 + \frac{C_2}{r^2}$$

- C_1 peut être considéré comme la tension de surface d'une surface plate hypothétique (representant la moyenne des surfaces du cristal infini).
- Le deuxième terme, représente l'augmentation de cette tension quand on doit courber cette surface plate vers une sphère. C_2 sera relié au nombre croissant de sommets et cotés à four et a mesure que la taille du cristal diminue.

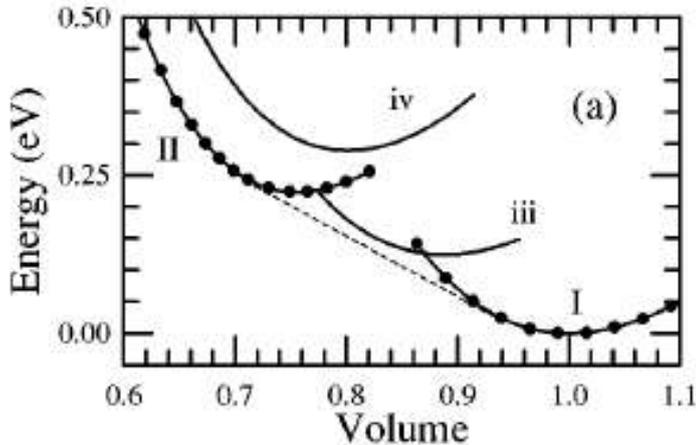
Autres conséquences :

- La pression de surface, peut reduire la pression nécessaire pour une transformation de phase des nanocristaux
- Dans certains cas, une phase haute pression peut-être stabilisée.

Transformations de phase sous pression (sans effets de surface)

La phase la plus stable à une pression donnée est celle qui minimise l'énergie libre de Gibbs $G = U + pV - TS$.

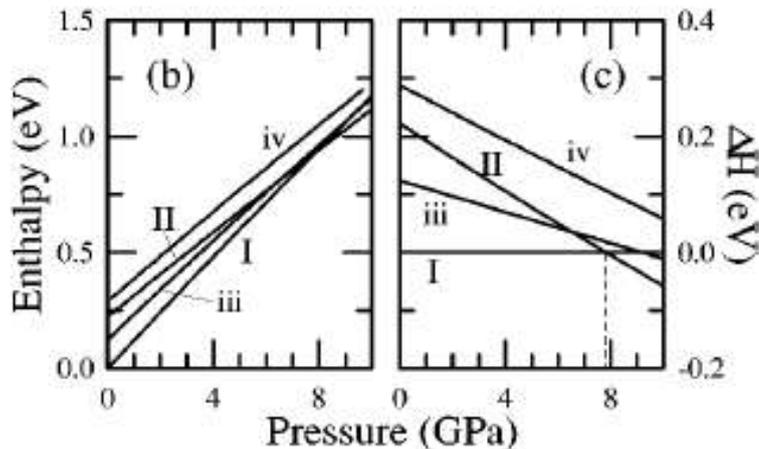
Les variations dues à la température dans une expérience de compression sont négligeables. On est donc concernés par l'enthalpie : $H = U + pV$



$$H_I = H_{II} \rightarrow U_I + p_e V_I = U_{II} + p_e V_{II} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{\partial U_I}{\partial V} = \frac{\partial U_{II}}{\partial V} \rightarrow$$

Dans un diagramme U(V) (qui peut-être calculé) la transition de phase a lieu à l'endroit de tangente commune.



Pression de co-existence (equilibre) :

$$p_e(I - II) = -\frac{\delta E}{\delta V} = -\frac{E_{II} - E_I}{V_{II} - V_I}$$

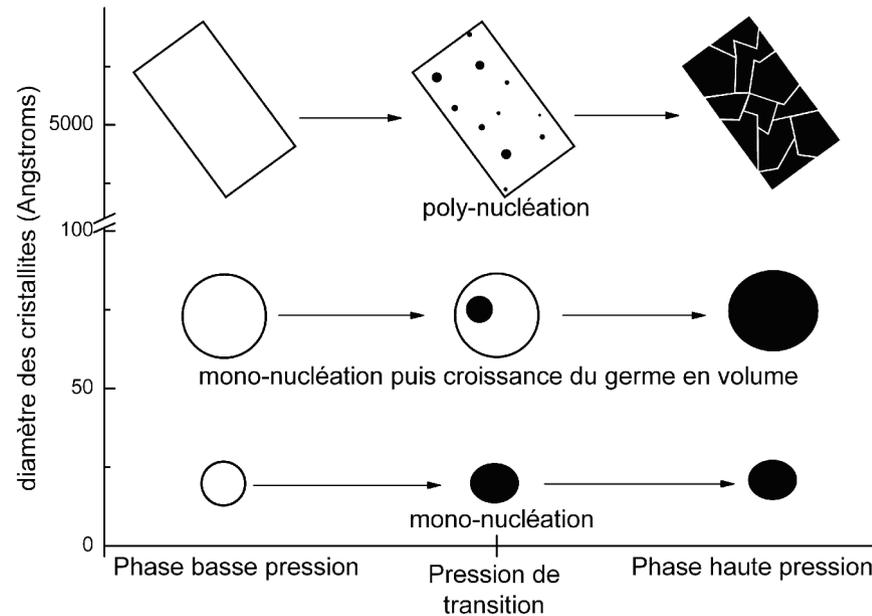
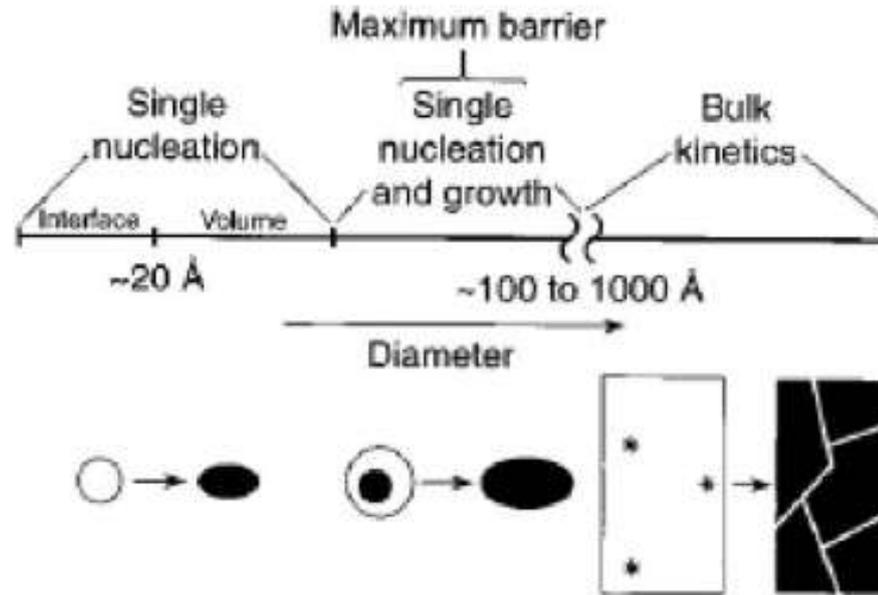
Conséquence des changements structuraux induits par la pression (transitions de premier ordre)

- $\frac{\Delta V}{V}$ pouvant atteindre des valeurs de 25-30 % \Rightarrow monocristal \rightarrow polycristal
- Les phases haute pression, de plus haute densité, ont en générale des coordinnaces plus élevées
- Les phases haute pression sont le plus souvent métalliques

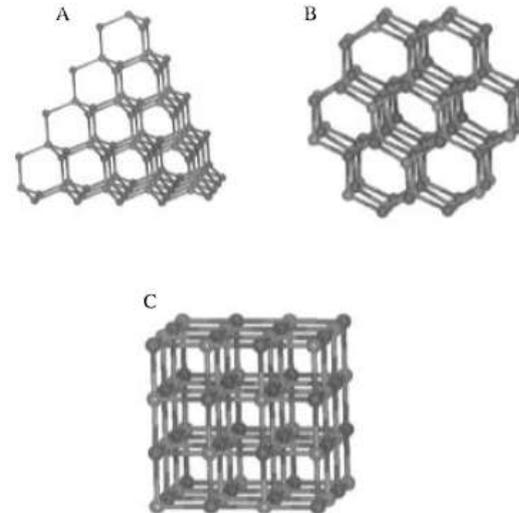
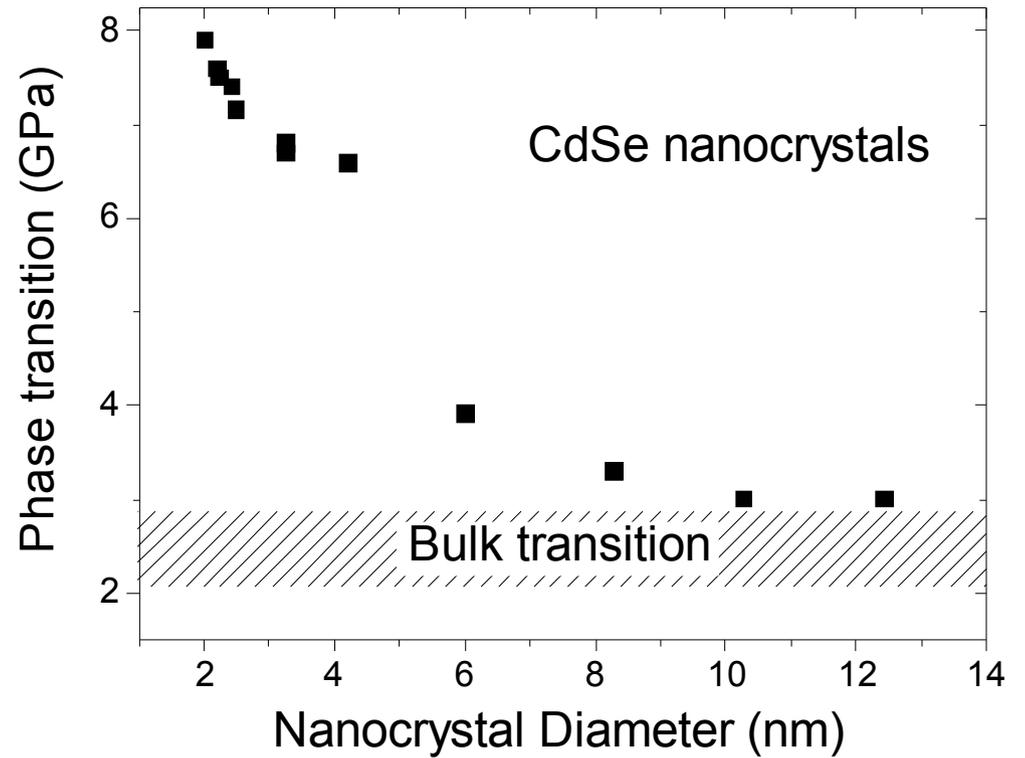
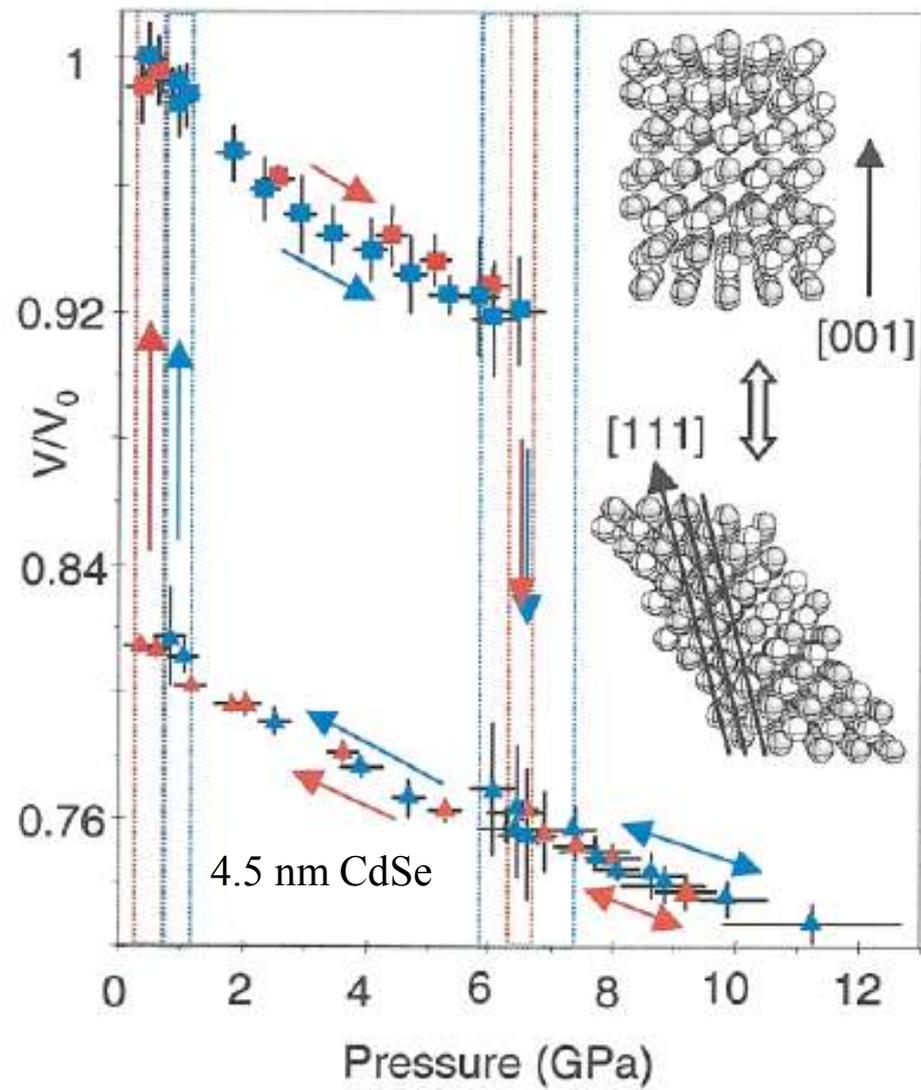
Nanocristaux

- Nanocristal : cristal (poly ou mono) avec une taille comprise entre 1 et 250 nm. La limite haute (250 nm) est donnée par « le grain ultra fin: 250-1000 nm ». (à comparer avec les microcristaux : 10–300 μm).
- Pour des tailles inférieurs à X nm : systèmes parfaits !! : absence de dislocations !! :
 - Possibilité unique d'étudier les effets élastiques dans des conditions d'idéalité.
 - Possibilité d'étudier la nucléation de nouvelles phases (induites par changements de pression ou température) dans des conditions d'idéalité

Nucléation-croissance dans les nanocristaux



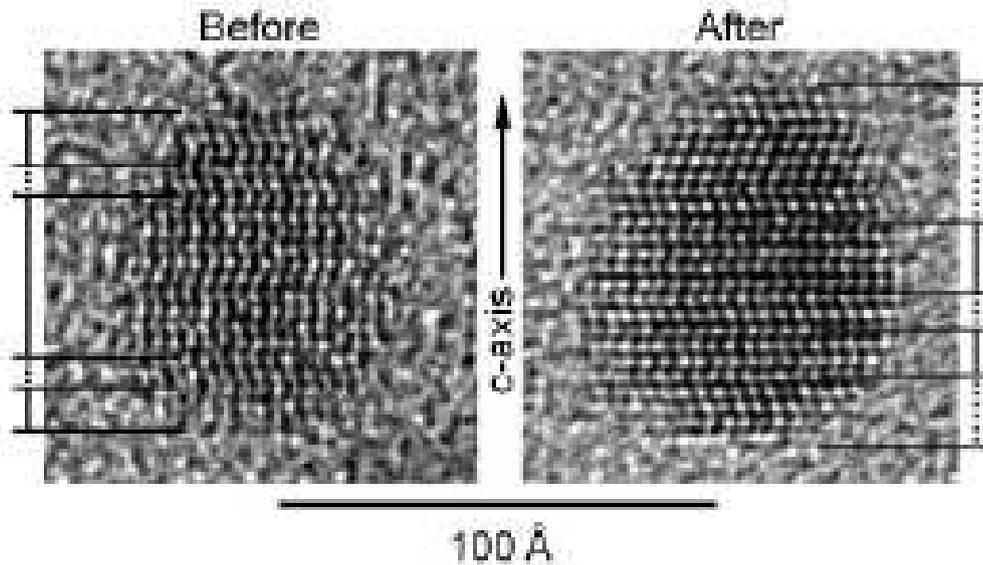
Changements structuraux sous pression quasi-hydrostatique



Transitions de phase sous pression dans les nanocristaux

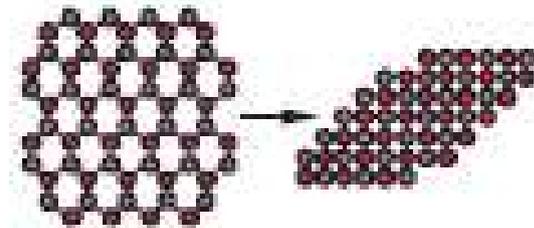
- Pression de transition augmente avec la taille
- L'hysteresis diminue avec la taille
- Possibilité de stabiliser des nouvelles phases (cas de la stabilisation des nanocristaux structure NaCl de ZnO)

Reversibilité

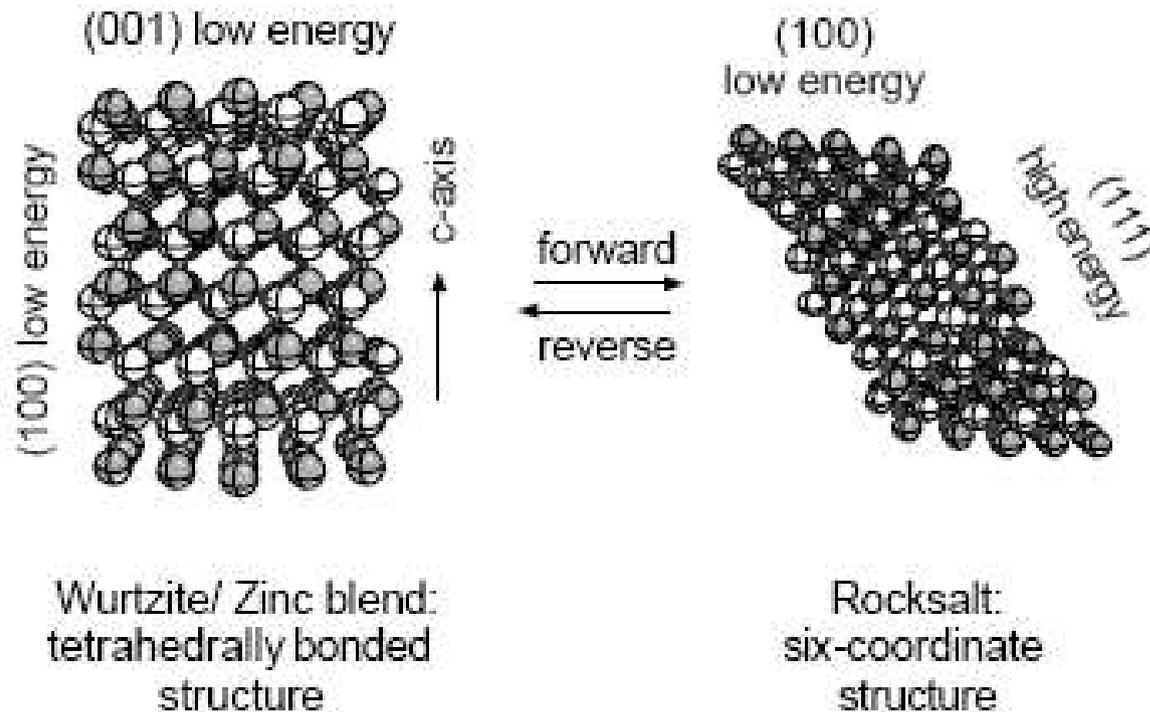


Trait Plain: Wurtzite
Trait Discontinu: Zinc-blende

CdSe avant et après un cycle de pression
avec passage par la phase haute pression

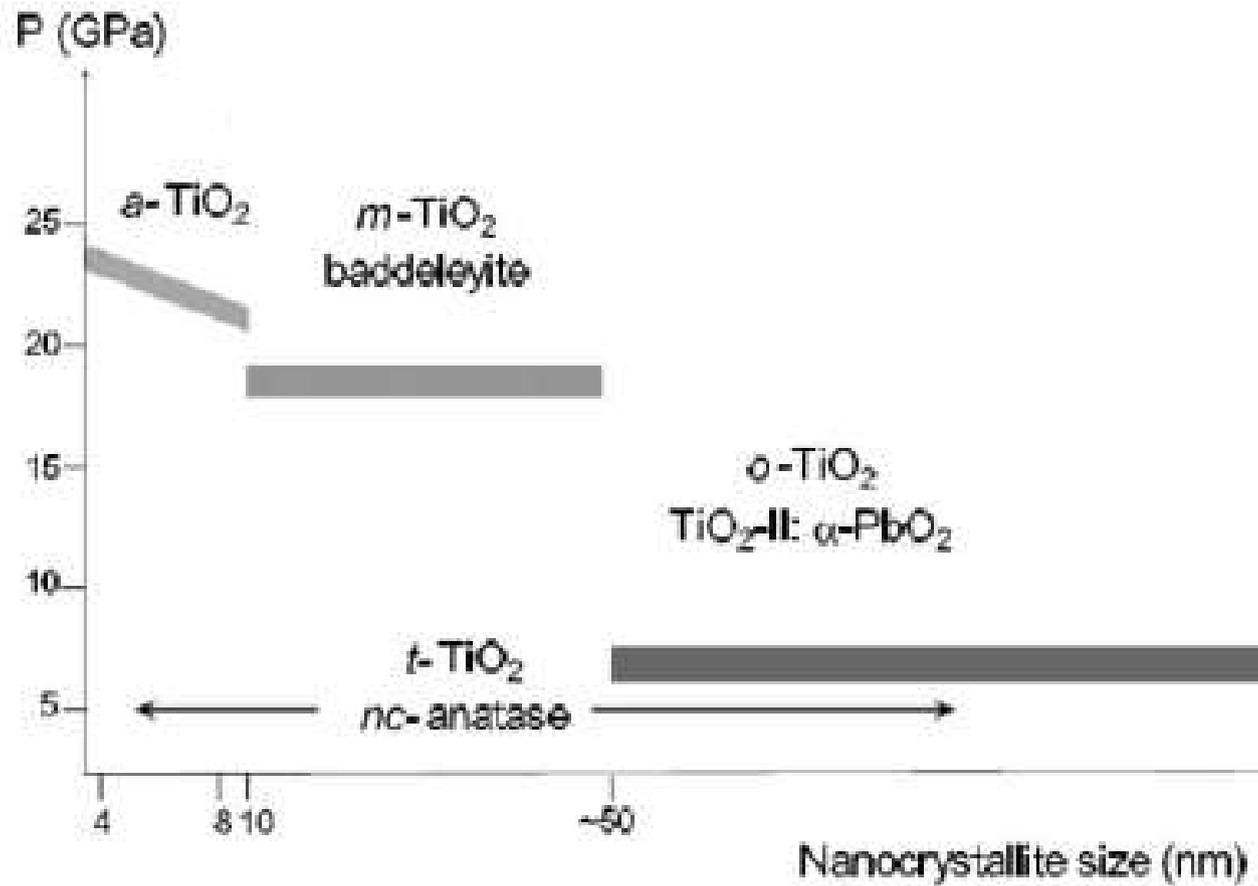


Changement de forme dans des nanocristaux de CdSe lors de la transformation induite par la pression.



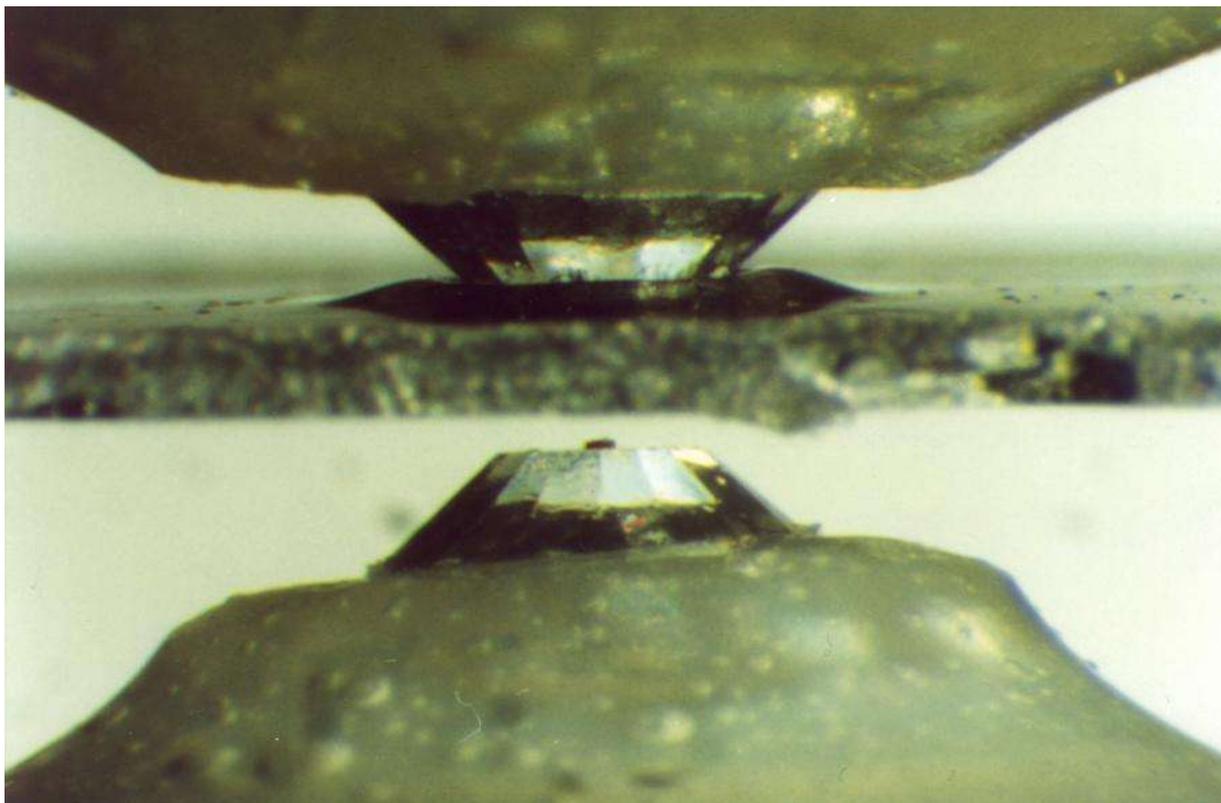
- Le changement de forme expose la face (111) de la structure NaCl, i.e., une face de haute énergie que ne serait pas present dans une particule à l'équilibre.
- Le changement de forme a lieu du fait d'avoir un processus monodomaine à T_{amb} qui est trop lent pour permettre le rearrangement de la surface (575 K est la limite pour laquelle l'interdiffusion a lieu et les cristaux si en contact, s'aggrègent)

Situations plus complexes : nanocristaux de TiO₂

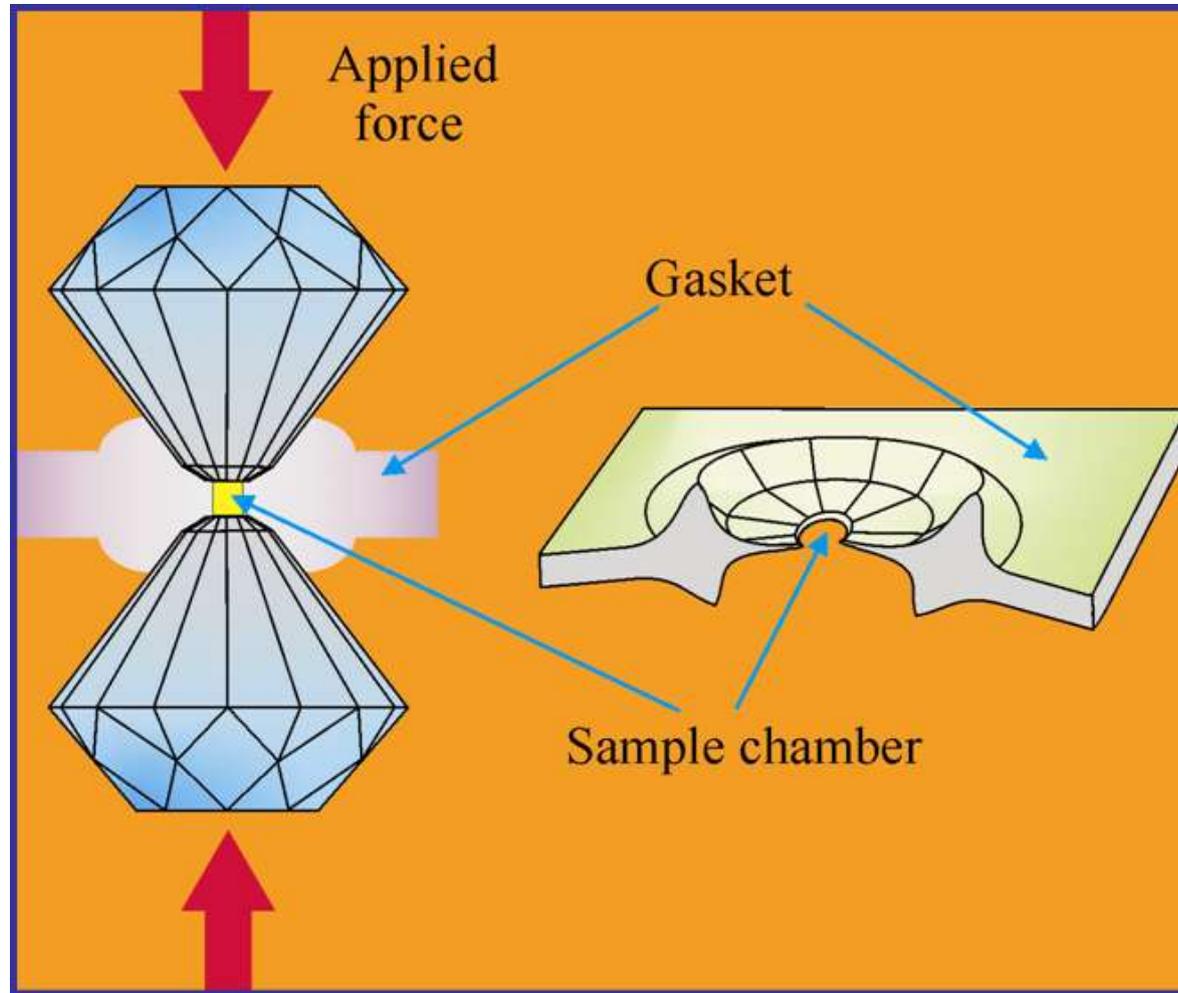


Expérimentation sous conditions extrêmes de pression

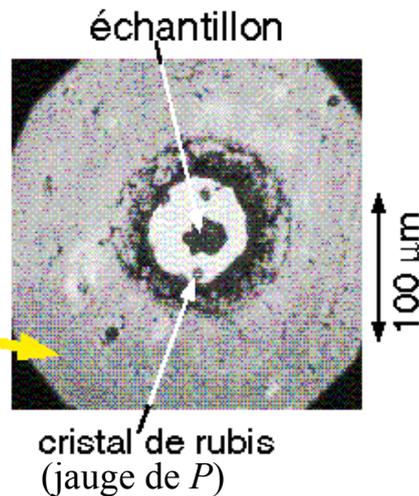
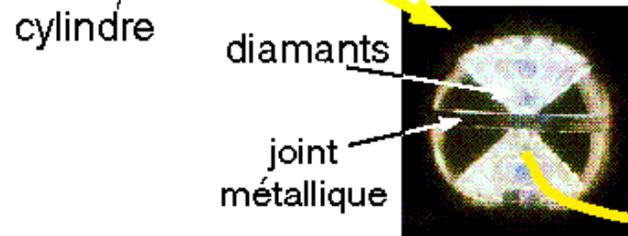
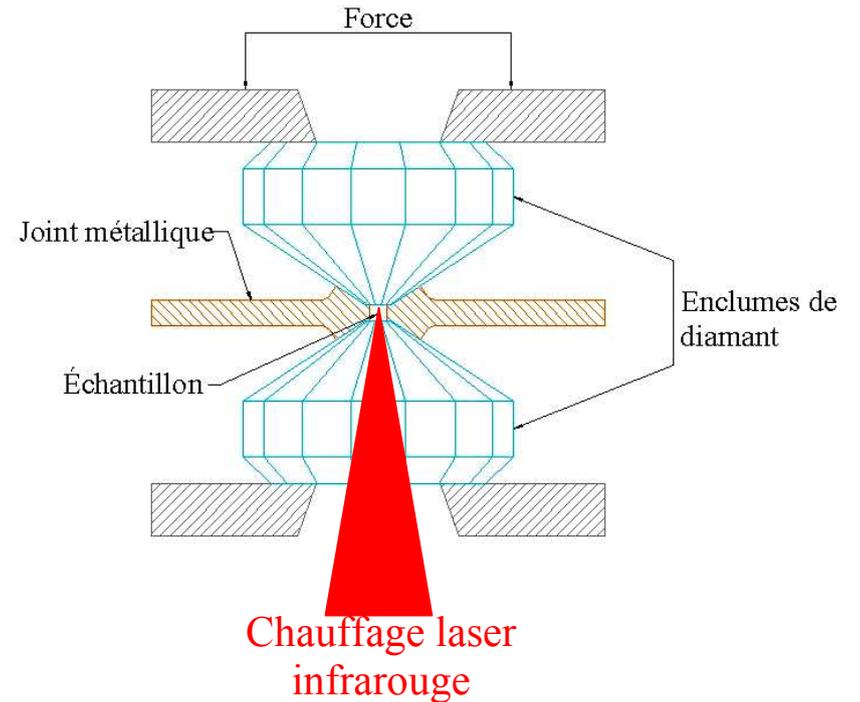
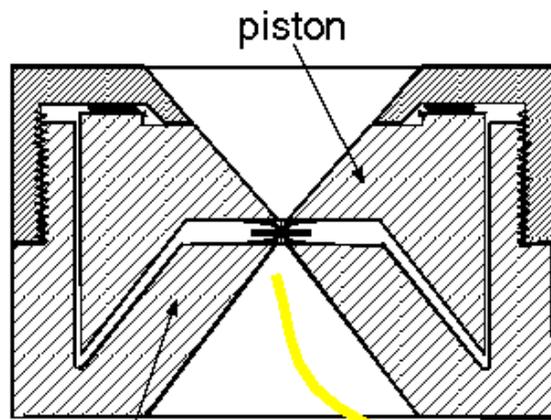
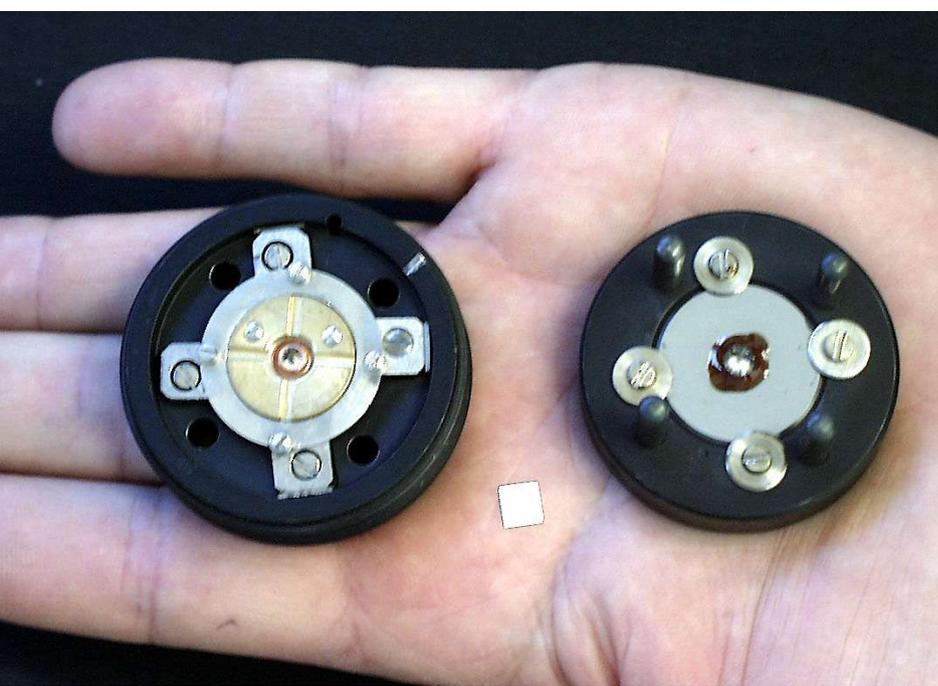
Diamond Anvil Cell principle



Diamond Anvil Cell



Cellule à enclumes de diamant



Force ~ 20 N

$P_{\max} = 300$ GPa

Volume échantillon ~ 0.0001 mm³

Chauffage résistif : $T_{\max} \sim 1300$ K

Chauffage laser : $T_{\max} \sim 3000$ K

Laser heating in a DAC

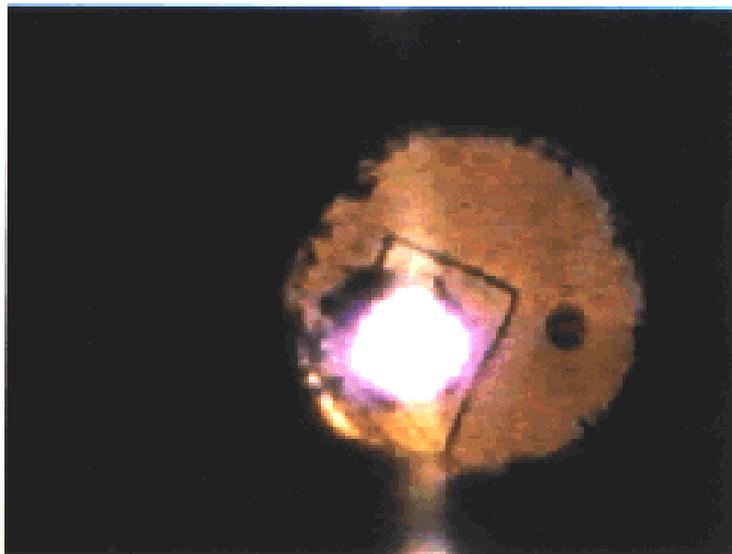
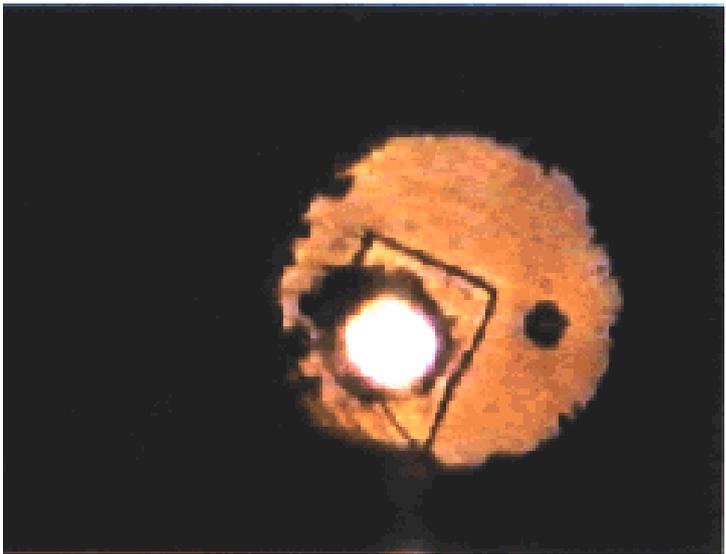
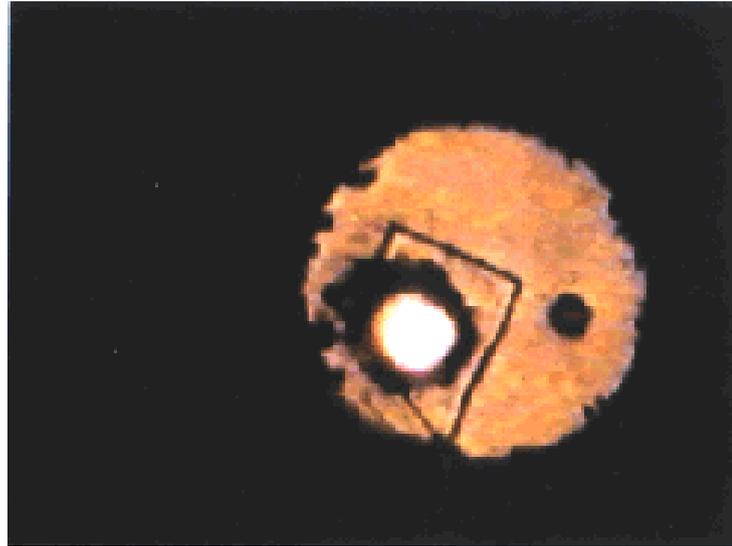
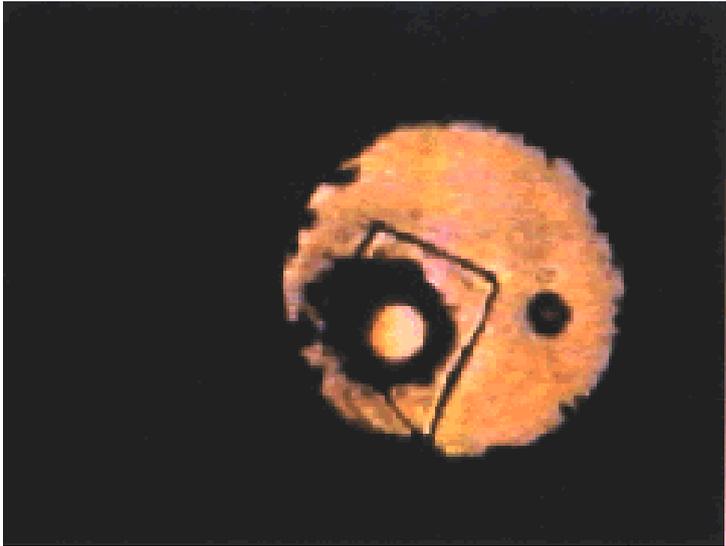
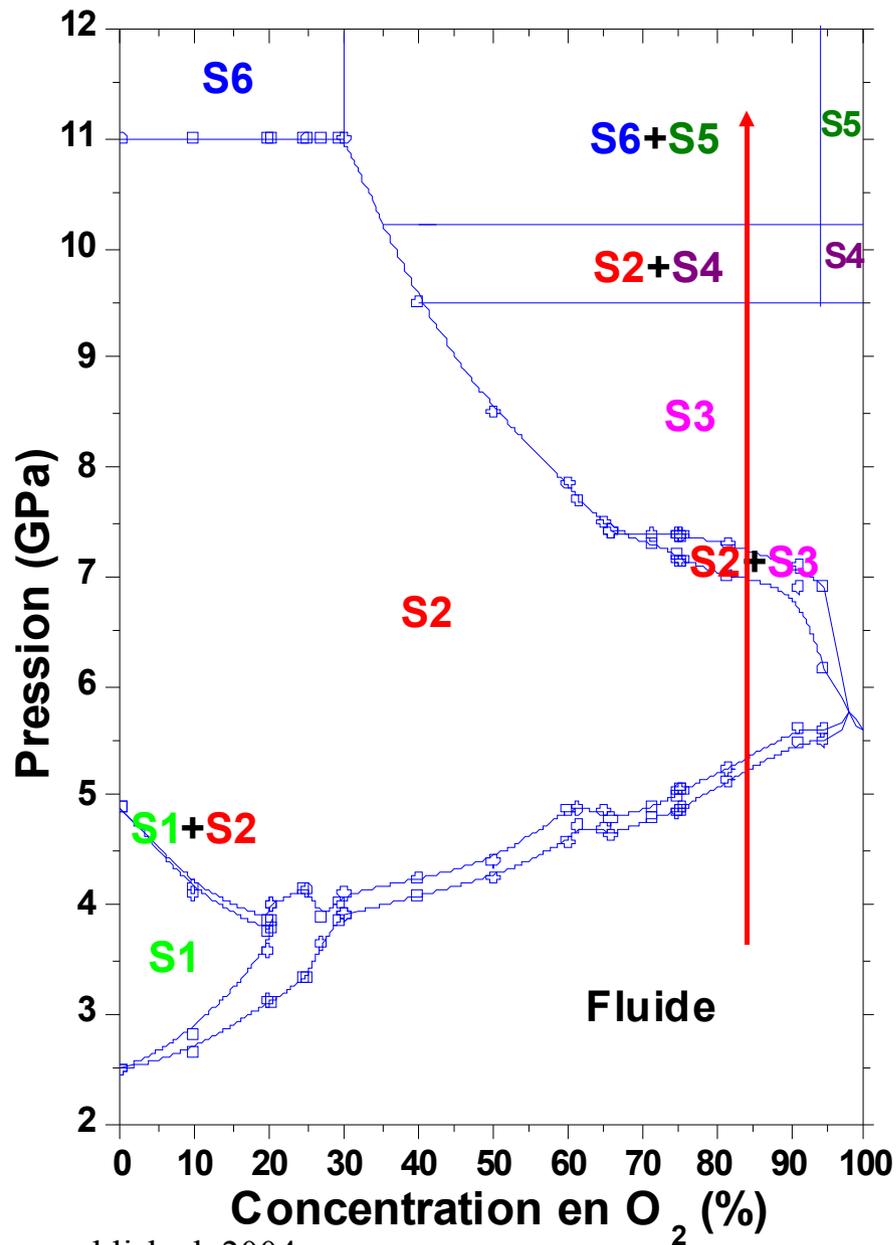
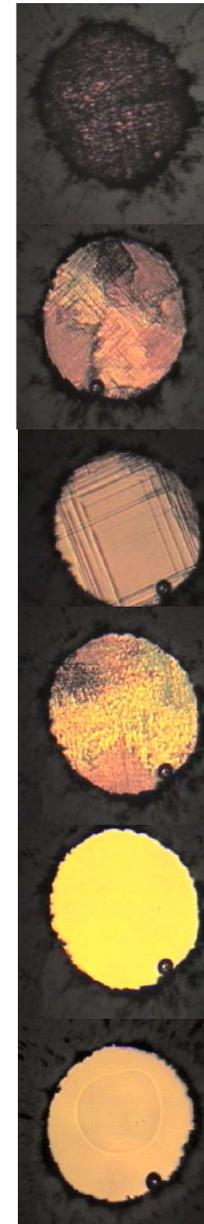


Diagramme binaire N_2 - O_2



11 GPa



démixtion

solide
homogène

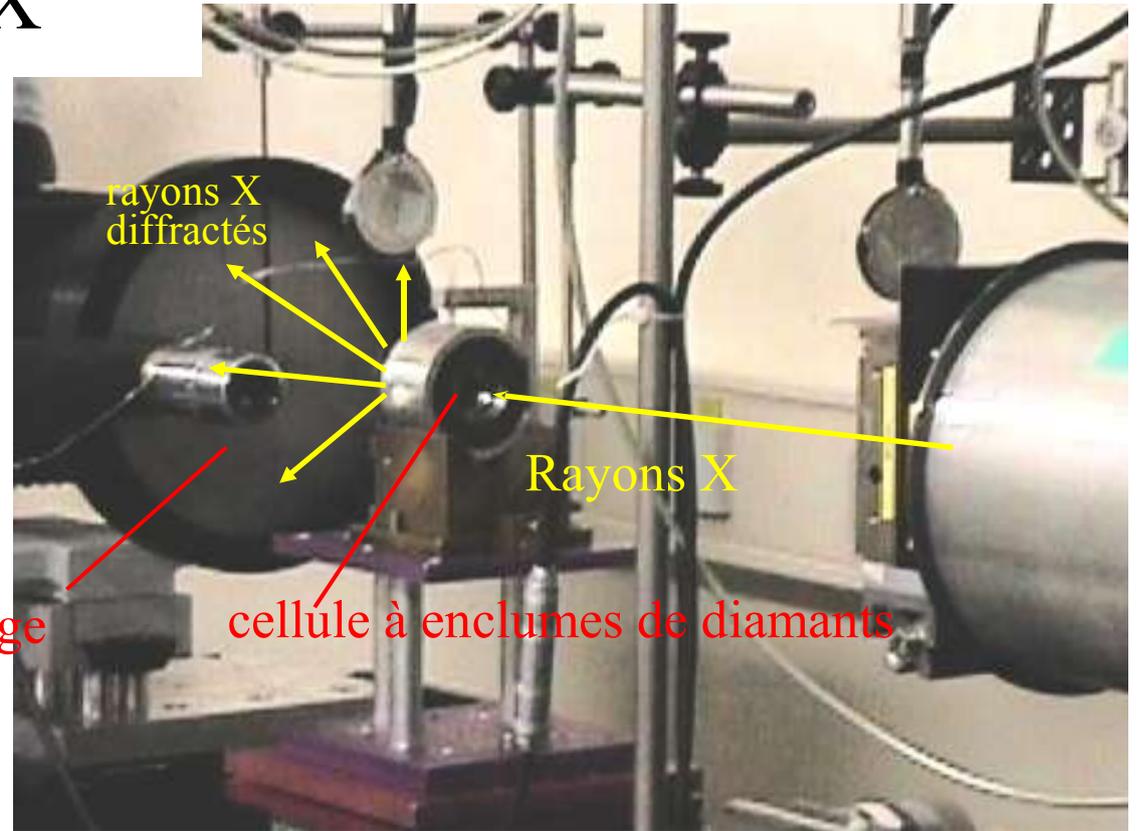
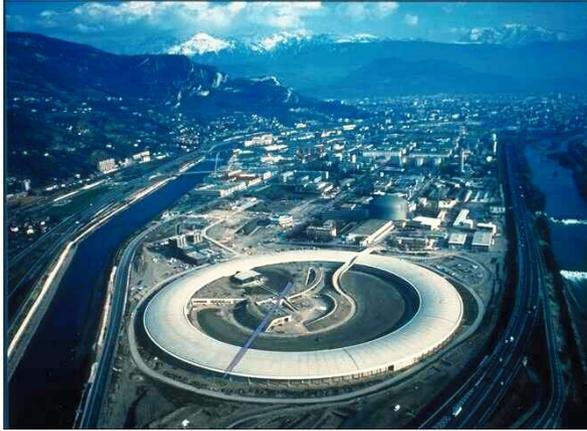
démixtion

solide
homogène

fusion

5 GPa

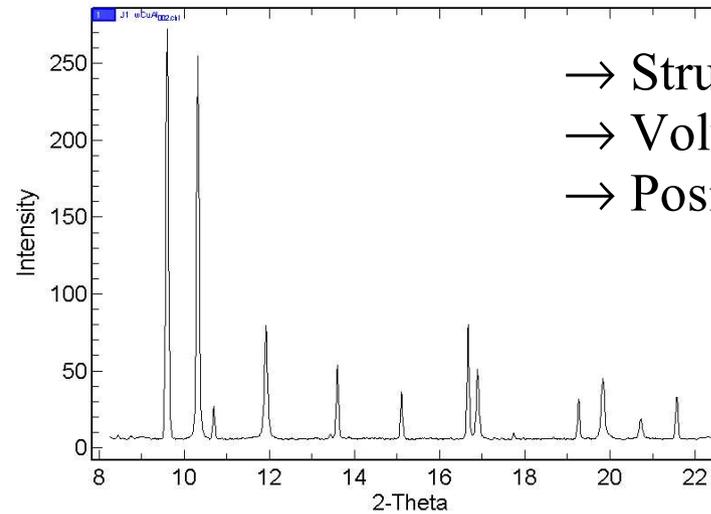
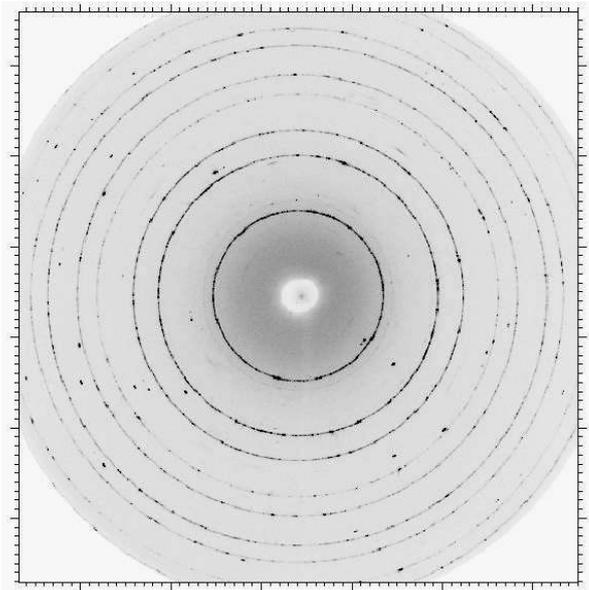
Diffraction de rayons X



Détecteur :
plaque image

cellule à enclumes de diamants

ESRF, ID30



- Structure cristalline
- Volume molaire
- Positions atomiques

Bloquage des interaction entre nanocristaux

Utilisation d' Organic capping structures ou suspension colloïdale de nanocristaux

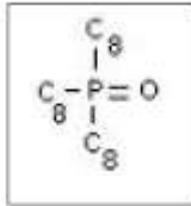
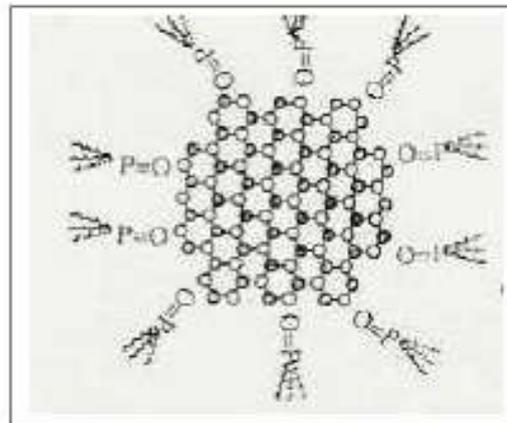


Figure 8. Trioctylphosphine oxide structure.

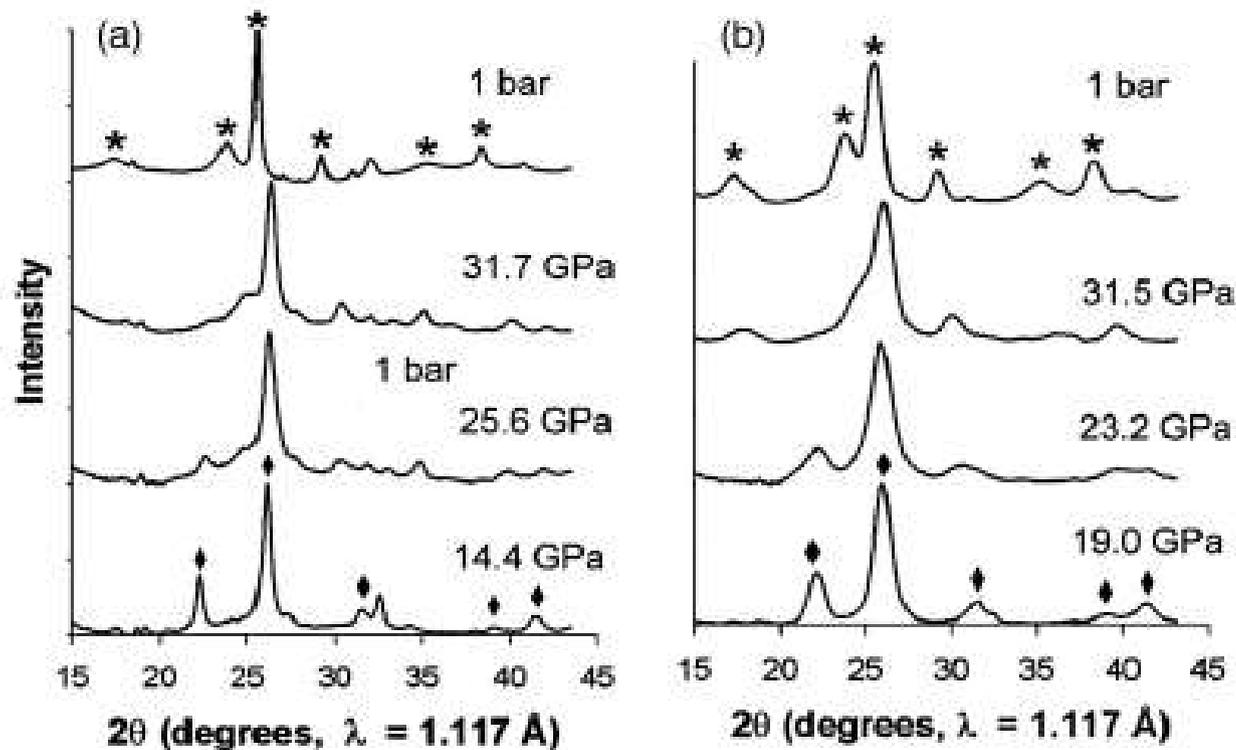


Interaction du TOPO avec une nanoparticule de CdSe.

Example : module d'incompressibilité des nanocristaux de Fe₂O₃

Nanoparticules de Fe₂O₃ avec recouvrement d'une monocouche de hexadecylamine, ce qui le rend soluble avec des solvants non-polaires.

Les nanoparticules ont été dissoutes en ethylcyclohexane (non polaire) et introduites dans la cellule à enclumes de diamants

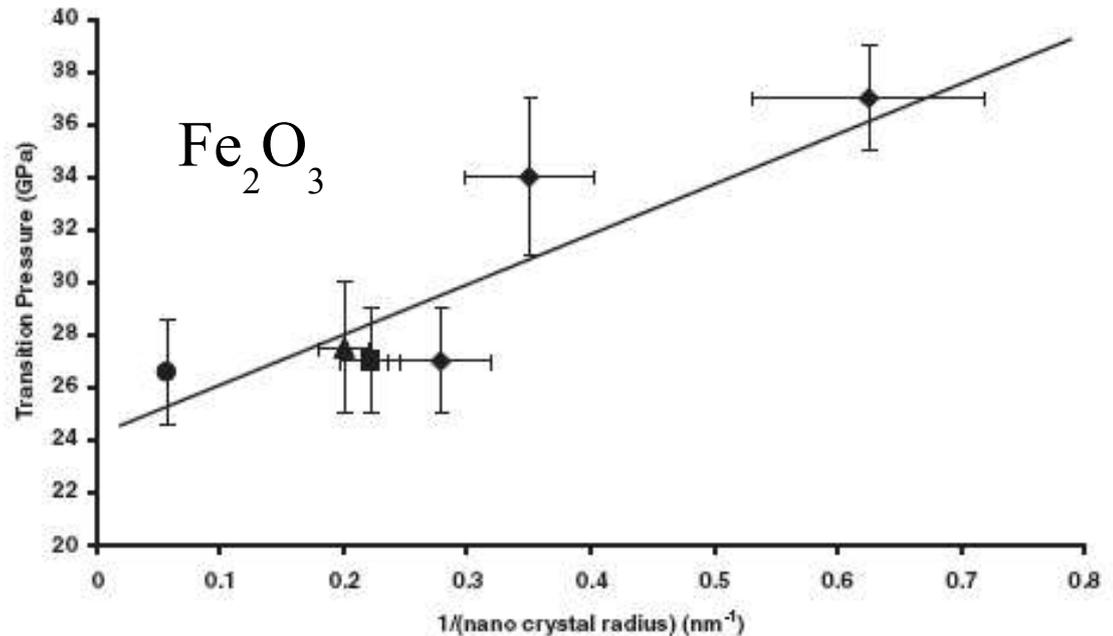
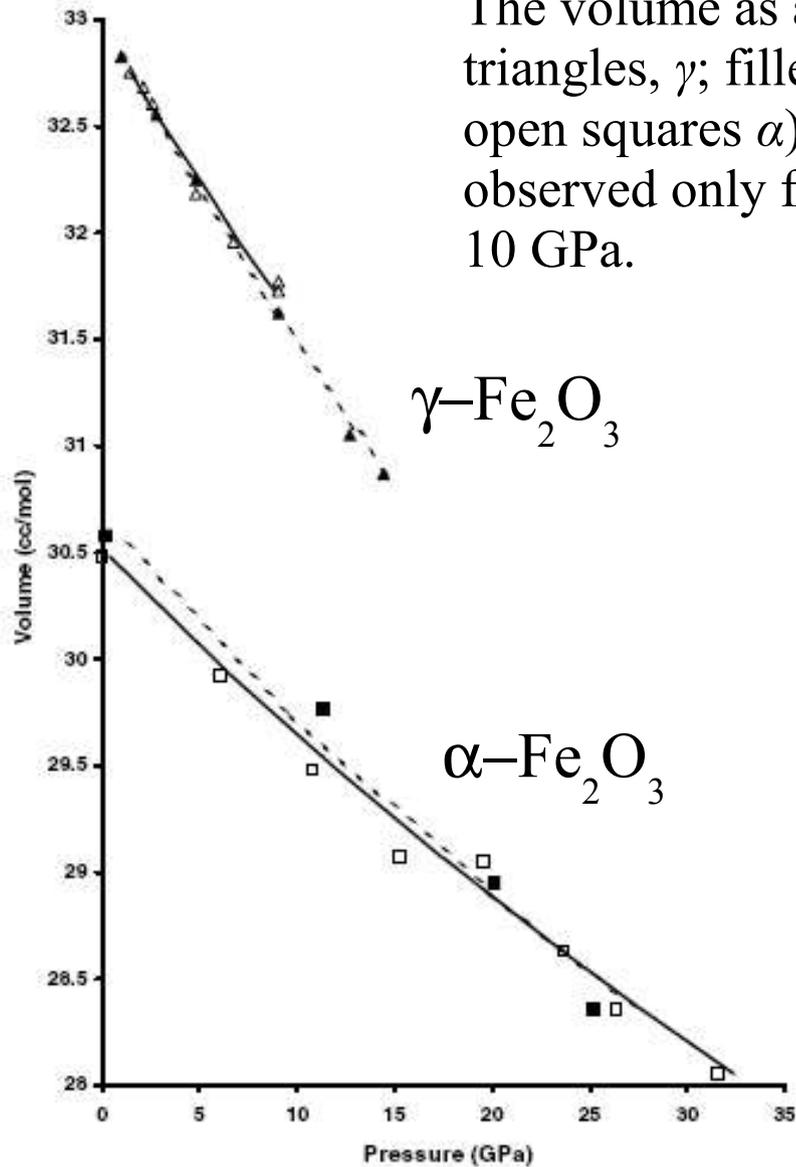


Massif

Nanocristaux

Transition de phase

The volume as a function of pressure for the bulk (filled triangles, γ ; filled squares, α) and nanocrystals (open triangles, γ ; open squares α). A strong departure from the P - V curves was observed only for nanocrystals of the γ phase at pressures above 10 GPa.



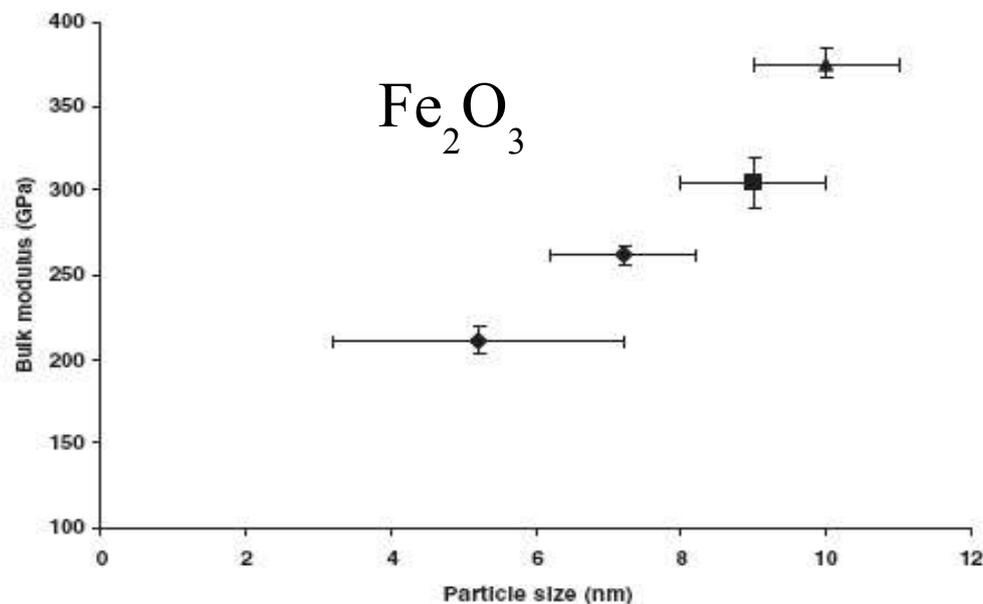
Module d'incompressibilité

La détermination du $V_{\text{atomique}}(P)$ permet d'obtenir le module d'incompressibilité à pression ambiante B_0

Pour la plus part des solides la compressibilité évolue comme : $B = B_0 + B' P$

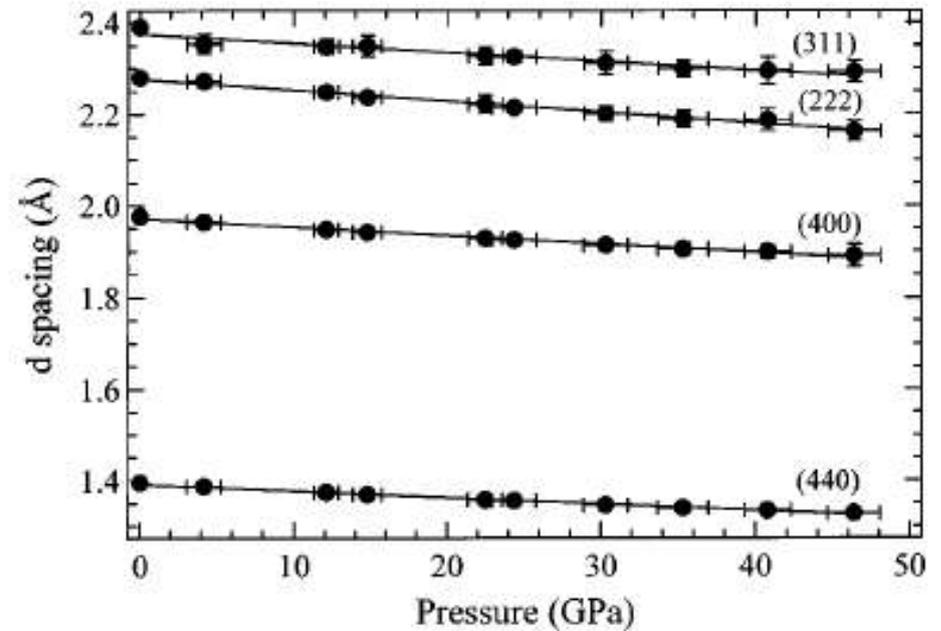
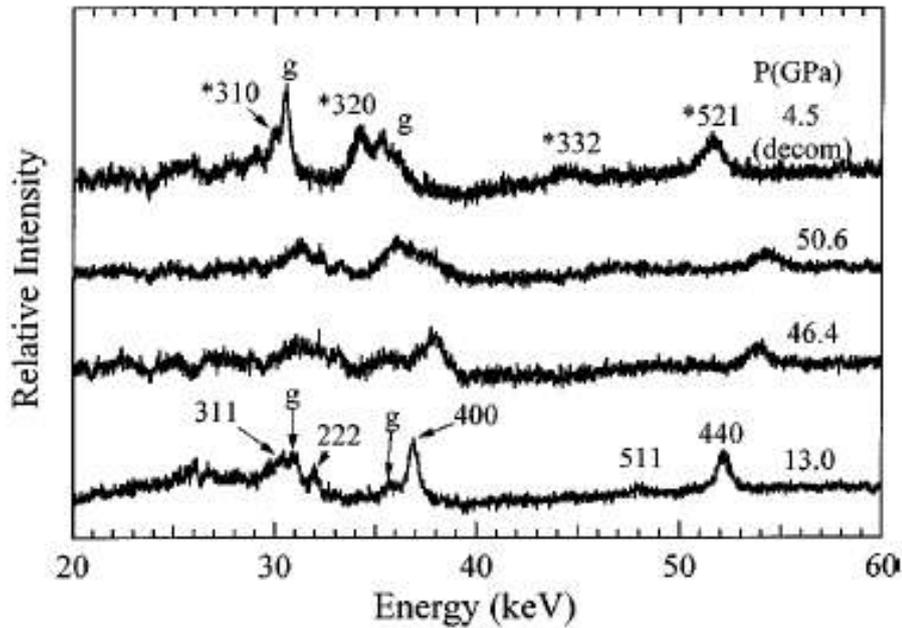
$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} \text{ et donc par integration}$$

$V = V_0 \left(1 - \frac{B'}{B_0} P\right)^{-\frac{1}{B'}}$ connue comme l'équation d'état de Murnaghan de premier ordre

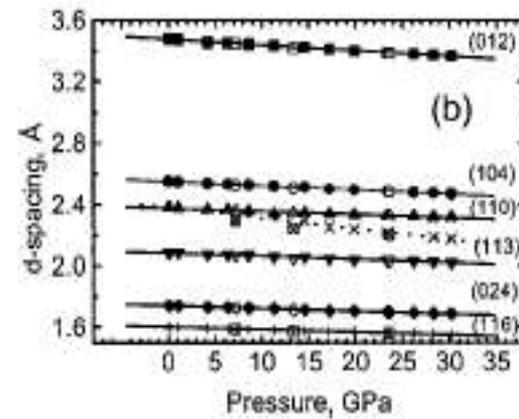
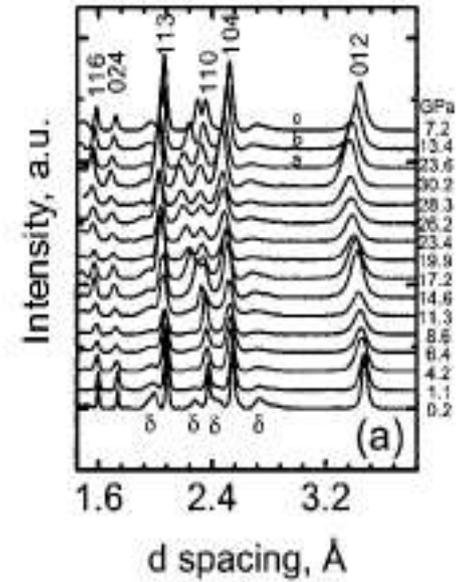
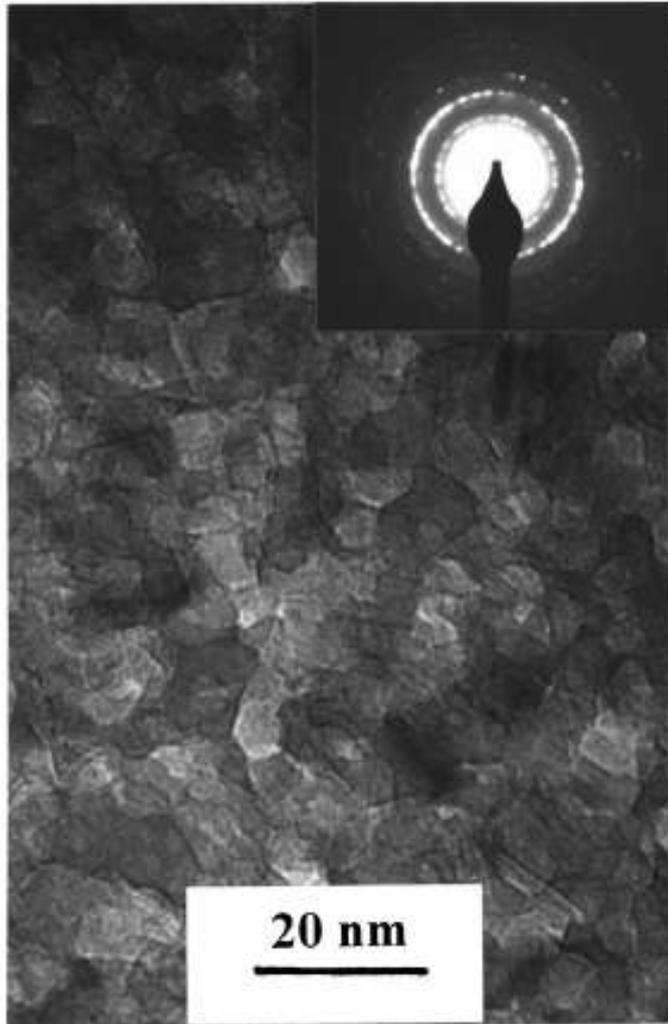


Compressibility of nanocrystals of Al_2O_3

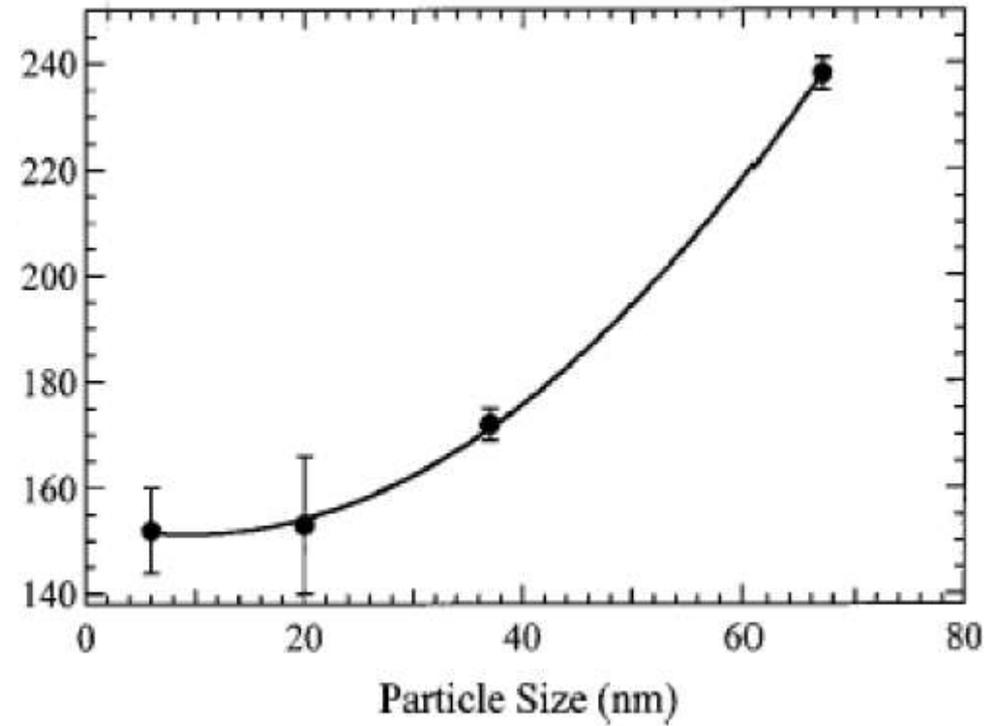
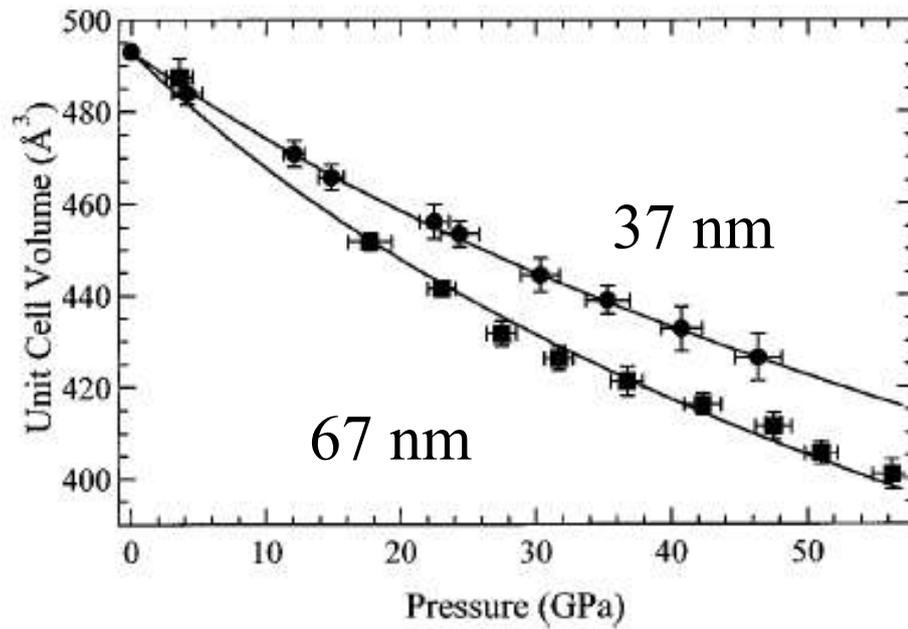
Average size of cristallites : 67 nm



Compressibilité de cristaux (en contact) de Al_2O_3

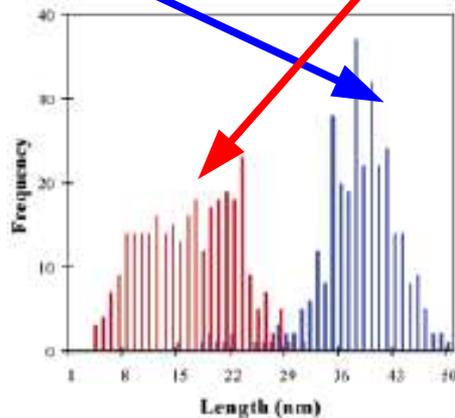
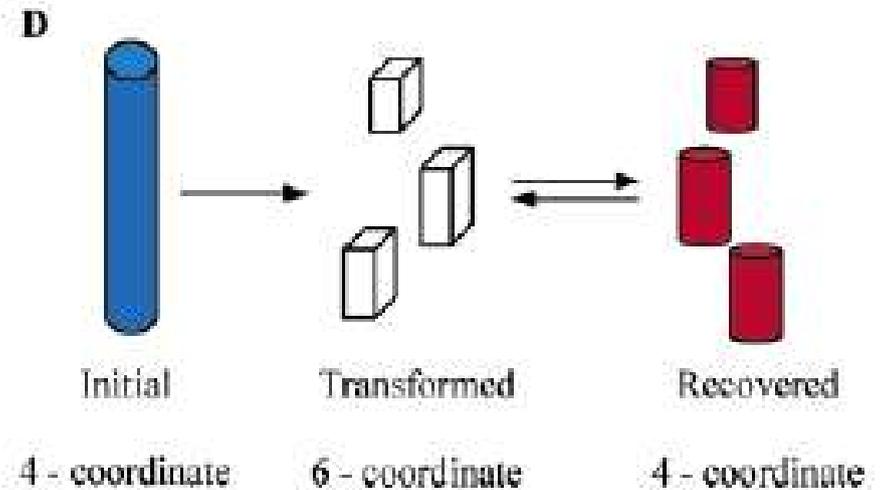
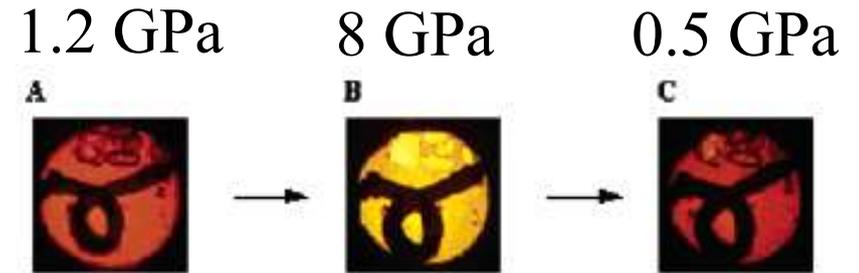
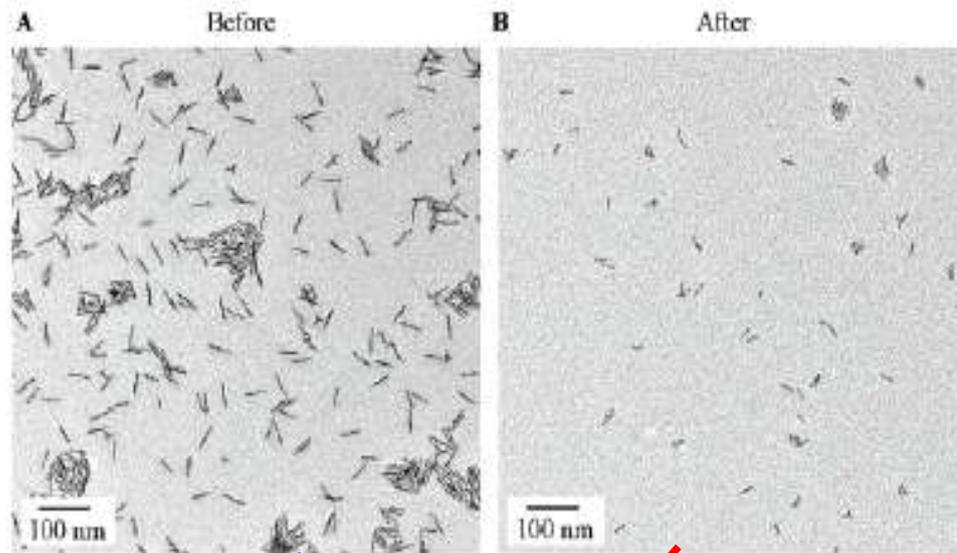


Compressibilité de cristaux (en contact) de Al_2O_3



Fracture lors d'une transformation de phase

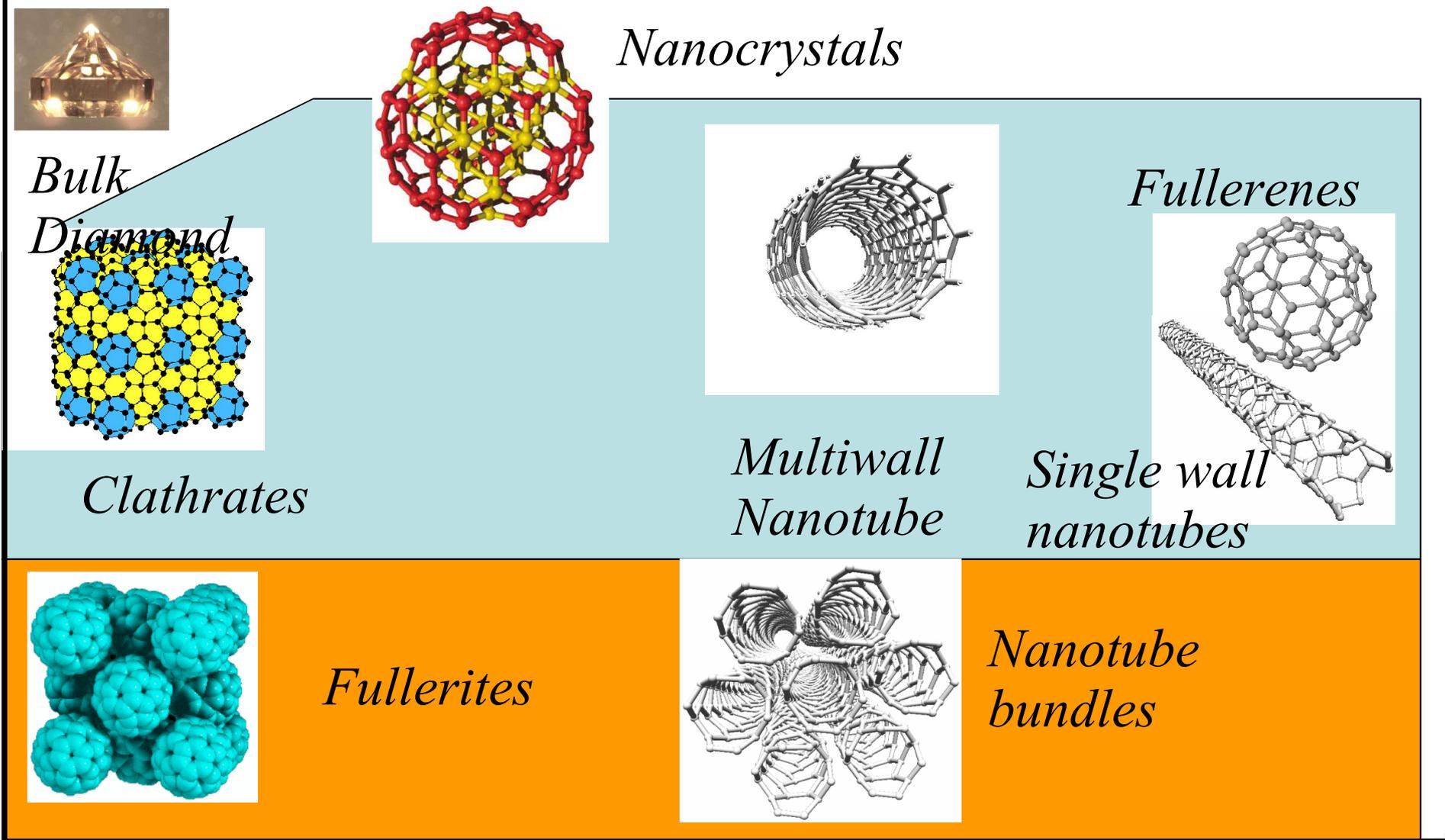
CdSe nanocylindres immergés dans du ethylcyclohexane



Après des nouveaux cycles de pression → pas d'évolution → Existence d'une taille critique pour la fracture (dans ces conditions).

Interaction des nanosystèmes avec l'invironnement : Nanointercalation

Compacity



Endohedral intercalation possible

Endohedral and exohedral intercalation possible

Nsurface/Ntotal