HAL
open science

Nanotechnologies dans les matériaux pour l'aéronautique.

A. Loiseau, B. Attal-Tretout

To cite this version:

A. Loiseau, B. Attal-Tretout. Nanotechnologies dans les matériaux pour l'aéronautique.. Entretiens de Toulouse 2013, Apr 2013, TOULOUSE, France. hal-01059533

HAL Id: hal-01059533

https://onera.hal.science/hal-01059533v1

Submitted on 1 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Nanotechnologies dans les matériaux pour l'aéronautique

Annick Loiseau[1] et Brigitte Attal-Trétout[2]

[1] Laboratoire d'Etude des Microstructures, UMR 104 Onera –Cnrs, BP 72, 92320 Chatillon

[2] Département de Mesures Physiques, Onera, BP80100, 91123 Palaiseau

Les nanotechnologies s'efforcent de réaliser une rupture technologique dans de multiples industries en apportant les moyens de gagner un à plusieurs ordres de grandeur par rapport à l'état de l'art et concourir par la réduction de dimension d'un matériau ou de l'un de ses constituants ou d'un composant d'un dispositif au '*plus rapide, plus fort, plus léger, plus flexible, plus intelligent, moins énergivore, moins coûteux en fabrication et en fonctionnement*…'.

Le domaine aéronautique est naturellement concerné par cette révolution en marche que l'on considère les dispositifs fonctionnels embarqués ou les matériaux fonctionnels et structuraux.

Pour ne citer qu'un exemple, les avions comportent une part croissante de matériaux composites dont l'une des faiblesses est le manque de conductivité. Contrairement aux parties métalliques, les structures composites ne peuvent évacuer facilement les très hauts courants engendrés par les arcs de foudre fragilisant ainsi les appareils vis-à-vis de certaines conditions de vol. Un des remèdes à l'étude est de charger les matériaux en très faibles quantités de nanostructures légères et très conductrices telles que les nanotubes ou le graphène, que nous introduirons plus tard. Cet exemple illustre bien le besoin croissant de matériaux intelligents qui intègrent des éléments composites ayant des fonctionnalités propres. La réduction en dimension de ces éléments permet de gagner sur le couplage attendu entre les différentes fonctions comme par exemple un transfert de charge ou la conversion d'une énergie en une autre comme dans les transducteurs ou résonateurs. Lorsque les dimensions en jeu deviennent nanométriques, de nouvelles propriétés peuvent apparaître qui décuplent l'intérêt des nanomatériaux.

Dans un autre registre, le besoin est également croissant de pouvoir intégrer des systèmes de détection, de mesure, de stockage et de conversion d'énergie les plus miniaturisés, de façon à non seulement gagner sur le poids et la taille ou le volume qui ont toujours été des ennemis en aéronautique, mais aussi et peut-être avant tout pour gagner en efficacité.

L'entretien permettra, après une introduction au nanomonde, un recensement de différents types de nanostructures, de matériaux nanostructurés et de dispositifs à base de ces matériaux dont les développements intéressent différents secteurs de l'aéronautique depuis les matériaux composites, les revêtements thermiques et électro-magnétiques jusqu'aux détecteurs - photoniques, chimiques, électriques - et les résonateurs ainsi que les outils de diagnostics.

Dans cette introduction, nous nous focaliserons, à titre d'exemple, sur une famille de nanostructures, emblématiques des Nanosciences et qui en accompagnent le développement depuis plus de 20 ans. Il s'agit des nanotubes de carbone et du graphène. Ces structures sont dérivées du graphite, ce matériau carboné où le carbone est en hybridation de type sp[21]. De ce fait, la structure du graphite est une structure lamellaire, constituée d'un empilement de plans, chaque plan étant un pavage régulier d'hexagones, dit en nid d'abeilles. Les atomes de carbone sont disposés aux sommets des hexagones. Les liaisons planaires sont fortes et caractérisées par une distance entre atomes de 0,142 nm. Les atomes sont au contraire faiblement reliés aux atomes des plans voisins, si bien que la distance entre plans d'hexagones est de 0,34 nm. Cette structure a une densité un

[1] Dans ce type de liaison chimique, les orbitales atomiques s, p_x et p_y du carbone sont combinées de façon à ce qu'un atome de carbone soit relié par une liaison planaire très stable à trois autres atomes de carbone, la dernière orbitale p_z est non hybridée et pointe perpendiculaire aux plans des liaisons hybrides. Cette orbitale est responsable de la faible liaison entre ces plans

tiers fois plus faible que celle du diamant. Du fait de la dissymétrie des liaisons entre atomes de carbone dans le plan des hexagones et entre les plansCette structure a une densité un tiers fois plus faible que celle du diamant , le graphite est un et définit le graphite comme un solide très anisotrope, quasi-bidimensionnel car les plans faiblement reliés glissent facilement les uns par rapport aux autres.

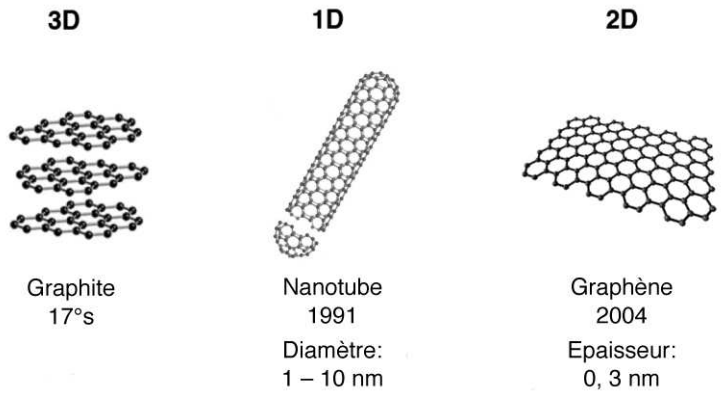

Figure 1: Schéma des structures du graphite, des nanotubes et du graphène

Le graphène, est un plan atomique de cette structure. Ce plan a pu être isolé pour la première fois en 2004 par des chercheurs de l'Université de Manchester, A. Geim et K. Novoselov, par une technique rudimentaire d'exfoliation mécanique d'un fragment de graphite, tel que celui produit en frottant une pointe de crayon sur un papier, par un ruban de scotch. Cette découverte, qui a été couronnée par le prix Nobel de physique en 2010, marque une rupture capitale en physique car il était généralement admis jusque là qu'un plan atomique ne pouvait être thermodynamiquement stable. Le graphène est donc le premier cristal bi-dimensionnel. Mais la rupture provient aussi des propriétés physiques, tout à fait singulières, qui ont été mises en évidence et qui sont une conséquence directe de la nature des liaisons chimiques entre atomes de carbone. Le graphite est ce qu'on appelle un semi-conducteur à gap nul ou un semi-métal, ce qui signifie que les bandes de valence et de conduction sont tout juste jointives en un point appelé point de Dirac. Dans le graphène, cette configuration produit une situation exceptionnelle. En effet, contrairement à ce qui se passe habituellement dans les matériaux, l'énergie des électrons de valence et de conduction au voisinage du niveau de Fermi est reliée linéairement à leur impulsion au lieu de l'être quadratiquement. De ce fait, ces électrons se déplacent avec une vitesse constante sans masse effective et présentent une mobilité exceptionnelle à température ambiante. La conductivité électrique varie linéairement en fonction de la densité de porteurs de charge et de façon étonnante ne s'annule jamais mais reste de l'ordre du quantum de conductance ($4\ e^2$ / pi h) en l'absence de porteurs. Le transport est balistique sur des longueurs de plusieurs centaines de microns. Encore plus remarquable est le comportement sous champ magnétique qui correspond à un effet Hall quantique. Lorsque la feuille de graphène est soumise à un champ perpendiculaire et qu'on fait passer un courant dans la feuille, on mesure une tension qui, en fonction du champ magnétique, est une succession de plateaux, qui correspondent à des niveaux d'énergie quantifiés, selon une suite de demi-entiers. La quantification est habituellement observée dans des films ultra-minces à très basse température. Dans le graphène, elle a été mesurée à température ambiante.

A cet ensemble de propriétés électroniques s'ajoutent d'autres propriétés remarquables. La physique quantique domine aussi les propriétés optiques : l'absorption optique est quantifiée et donnée par la constante de structure fine (pi e^2/hc) soit pi/137 soit très exactement 2.3% par monocouche. Les propriétés mécaniques découlent aussi directement de la force de la liaison chimique, avec un module d'Young très élevé, grâce auquel on a pu réaliser par exemple des nanorésonateurs électromécaniques fonctionnant dans la gamme du GHz pour les télécommunications. La feuille de graphène est également très flexible et peut s'adapter à tous

les substrats. Il est possible de la doper chimiquement et de la fonctionnaliser en l'habillant de molécules, d'agrégats, en y absorbant des gaz. Le champ d'expérimentation est vaste.

Même si tous les superlatifs semblent pouvoir lui être appliqués, le graphène n'est pas la première nanostructure de carbone à avoir capté l'attention des chercheurs. Avant lui ont été découvertes les propriétés singulières des nanotubes de carbone, grâce aux travaux initiaux de S. Iijima en 1991. Conceptuellement, les nanotubes peuvent se décrire comme un ruban de graphène qu'on aurait enroulé sur lui-même pour former une structure tubulaire de typiquement 1 – 2 nm de diamètre pour des longueurs dépassant aujourd'hui le cm. On peut enrouler un ou plusieurs feuillets à la manière des poupées russes, définissant les tubes mono- ou multi-parois. On a donc affaire avec les nanotubes à des structures bi-dimensionnelles. Deux aspects distinguent les nanotubes et le graphène : le caractère 1D de la structure et l'enroulement. Il en résulte que les électrons sont contraints à de nouvelles conditions aux limites qui conditionnent les énergies possibles des électrons de valence et de conduction. Selon l'angle d'enroulement défini vis-à-vis d'une liaison C-C, appelé hélicité, on peut ainsi rendre les tubes métalliques avec des niveaux de conductivité équivalents à ceux du cuivre, ou semi-conducteurs avec un gap de l'ordre de l'eV, équivalent au silicium. Comme pour le graphène, le transport des tubes conducteurs peut être balistique sur de grandes distances. La spectroscopie optique des nanotubes est très riche. Ils peuvent, par exemple, absorber la lumière dans le domaine visible et infra-rouge à des énergies bien définies dépendant de leur diamètre et de leur hélicité. Les tubes semi-conducteurs sont luminescents à ces énergies. Les propriétés des transitions optiques sont dominées par des effets de confinement, lié au caractère unidimensionnel de la structure, des électrons excités par le rayonnement et les trous qui résultent de ces excitations. Les nanotubes présentent des propriétés d'élasticité et de flexibilité comparables au graphène. Enfin, les possibilités de manipulation chimique et de fonctionnalisation sont un atout majeur et tirent parti de la géométrie tubulaire .

Ce trop rapide survol permet d'entrevoir que le graphène et les nanotubes représentent à eux seuls une plateforme technologique versatile. Le champ des applications envisagées est effet très vaste depuis la microélectronique, l'optique, les capteurs de lumière et chimiques, les nano-résonateurs, jusqu'aux applications médicales et les nanomatériaux multifonctionnels (Figure 2).

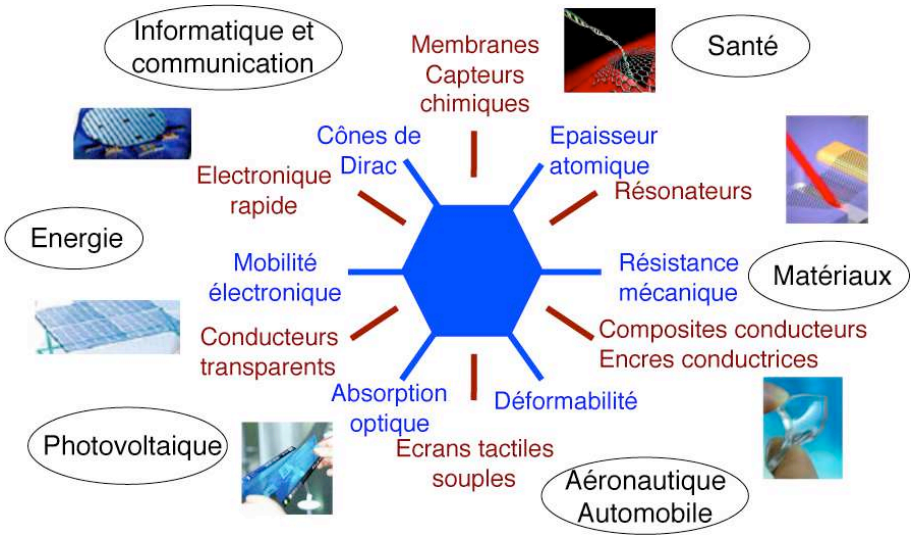

Figure 2: des propriétés du graphène et des nanotubes aux applications

Dans bien des cas, les applications visées pour les deux objets se recoupent comme par exemple les électrodes conductrices flexibles faites de films de nanotubes ou de graphène. Il existe

actuellement toute une variété de procédés de synthèse aussi bien pour les nanotubes que le graphène, mais qui produisent des objets de qualité et de quantité variables. La clé pour que les applications débouchent est la maîtrise de la synthèse reproductible de des matériaux par des techniques développables au niveau industriel et adaptées aux applications. Pour celles qui ne sont pas très exigeantes sur les propriétés, on privilégiera des procédés à bas coût. Les applications les plus exigeantes sont certainement toutes celles qui exploitent les propriétés électroniques et qui nécessitent des structures sans défaut. Dans ce domaine, un frein majeur pour les nanotubes est la difficulté à maîtriser l'hélicité, dont dépend le caractère métallique ou semi-conducteur du tube. La gestion des problèmes des résistances de contact entre les tubes et les électrodes de mesures est également très épineuse. En ce qui concerne le graphène, la question du substrat sur lequel on dépose la feuille de graphène est critique car les substrats comme la silice ont pour effet d'abaisser la mobilité électronique de plusieurs ordres de grandeur.

Dans la suite, nous illustrons notre propos sur deux exemples d'études applicatives intéressant des applications dans le secteur aéronautique.

La première concerne le développement de matériaux nanocomposites à base de nanotubes et de graphène, pour le renforcement de la conductivité de matériaux polymères. Les propriétés de conductivité des feuillets de graphène se combinent admirablement à la géométrie 1D des nanotubes pour fournir des conditions de percolation plus efficaces au travers de la structure composite ainsi élaborée. Les seuils de percolation obtenus se situent entre 0,1 et 0,4 % en volume. La diminution de la résistivité en volume résulte de la meilleure conduction des électrons à la fois dans le plan et au travers de l'épaisseur du matériau. Ces études, illustrées sur la figure 3 se sont pour l'instant restreintes à des films. La conductivité de ces composites peut rapidement croître au dessus de 0,4% en volume, et passer de 0,1 S.m-1 à 1% en volume à 1S.m-1 à 2,5% en volume (résultats tirés de RUOFF ET AL, nature 2006, *442*, 282).

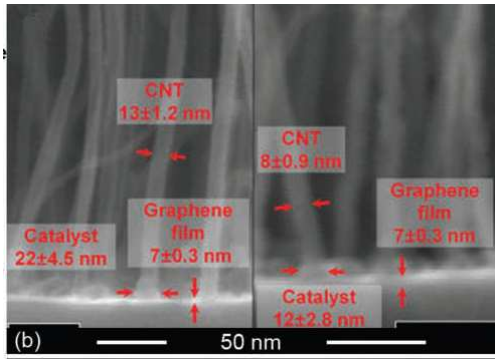

Figure 3: image SEM de CNT sur graphène d'après la référence H. Bai, C; Li, et G. Shi, Adv. Mater. 2011, 23, 1089-1115.

Le renforcement à l'aide de graphène peut aussi servir à améliorer la stabilité thermique de la matrice polymère. En effet, la décomposition des composites à graphène est plus lente que pour les composites simples, ce qui est attribué à la mobilité réduite des chaines de polymères au voisinage des feuillets de graphène. Ceci suggère l'emploi de ces composites dans les zones des réservoirs, ou l'utilisation de générateurs d'azote existe déjà pour abaisser les seuils d'inflammation du carburant. La mise au point de composites dédiées pour limiter sans surpoids l'étincelage sur les rivets des réservoirs de carburant représente aussi un enjeu important.

Le second exemple est relatif à l'utilisation de films de nanotubes pour la détection de gaz, qui est étudiée à l'Onera depuis 4 ans. Ces capteurs sont particulièrement sensibles à certains gaz à base

d'azote dont les plus simples sont NO2 ou NH3 et qui sont souvent difficiles à mesurer par les techniques de diagnostic classiques. Le principe de détection repose sur la variation de la conductivité électrique du film lorsque celui-ci est exposé au gaz. La figure 4 illustre le dispositif de mesure ainsi que l'aspect des films une fois déposés sur les électrodes de mesure. Les films peuvent être décrits comme un réseau de type "spaghetti" composé de fagots de tubes agglomérés Différents mécanismes ont été proposés pour expliquer la sensibilité de ces films, à savoir, l'adsorption[2] des molécules de gaz sur les interstices des fagots de nanotubes, le transfert de charge direct des molécules de gaz adsorbées sur les parois des nanotubes et enfin la modulation du seuil de la barrière de Schottky (SB) à l'interface entre les tubes semi-conducteurs et métalliques. Nos expériences, menées sur les gaz NO2 et NH3 et illustrées sur la figure 4, ont apporté quelques réponses à ces questions.

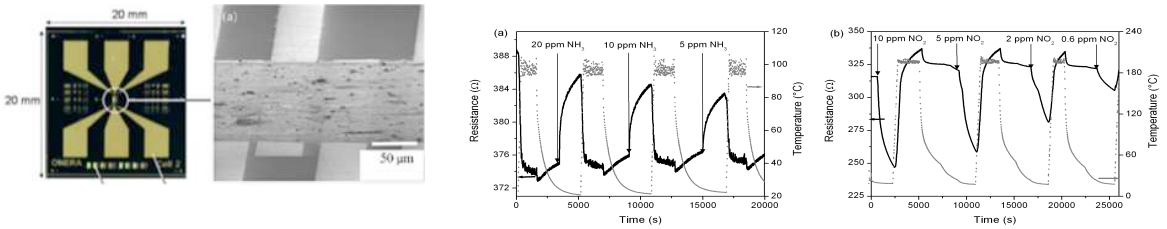

Figure 4: image SEM du dispositif de mesure de détection de gaz et du film de nanotubes à gauche ; Variation de la résistance du film de nanotubes, pour une distance inter électrode de 100 µm, durant des cycles d'exposition à différentes concentrations de NO2 (droite) et NH3 (gauche). La variation de température du capteur pendant ces cycles est représentée en gris (ordonnée de droite) et montre les périodes de régénération des films par recuit (d'après Y. Battie et al, Carbon (2011)).

Nous avons pu montrer que les films épais et denses permettent de minimiser l'influence des SB aux jonctions entre les tubes et qu'alors le mécanisme dominant à l'origine de la sensibilité des films est la physisorption de la majorité des molécules de gaz sur les parois des tubes. L'influence des SB devient en revanche prépondérante pour les films très minces en dessous du seuil de percolation entre tubes.

Dans ces études, les gaz NO2 et NH3 sont des gaz modèles de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons. La compréhension de la réponse des capteurs à ces gaz est une base essentielle pour définir des stratégies de détection de gaz plus complexes. Les polluants atmosphériques, les traces d'humidité responsables du givrage dans des conditions extrêmes de température, les gaz explosifs sont autant d'exemples qui répondent à des préoccupations en aéronautique. Suivant le cas, on cherchera des performances en terme de sensibilité de détection ou en termes de sélectivité. Nos études indiquent que jouer sur la nature conductrice des tubes, leur densité dans les films, fonctionnaliser les films pour faire écran à l'adsorption de molécules indésirables sont des pistes efficaces à suivre.

Comme on peut le constater au travers de ces deux exemples de recherches applicatives, considérer le graphène et les nanotubes dans la famille des nanomatériaux, permet d'aborder un certain nombre de questions qui seront autant de pistes de réflexion lors de l'entretien telles que :

- le développement de techniques de production adaptées aux applications visées aussi bien en termes de coût et d'échelle de fabrication que des propriétés recherchées. Les applications visant à exploiter les propriétés électroniques demandent par exemple un

[2] L'adsorption est la capacité qu'ont des molécules de gaz ou des atomes à se fixer sur la surface d'un solide et à former des liaisons plus ou moins fortes avec les atomes de cette surface. Quand ces liaisons sont faibles, on parle de physisorption, dans le cas inverse de chimiesorption.

graphène de grande qualité cristalline ou des nanotubes de chiralité donnée ce qui n'est pas le cas des applications en matériaux composites

- la caractérisation de la structure et des propriétés des objets pris individuellement ou considérés collectivement ou encore intégrés dans un matériau ou un dispositif. De façon générale, une technique ne suffit pas et c'est seulement le croisement d'un ensemble de techniques de mesures et d'investigation qui permet d'obtenir des données fiables.
- la maîtrise de la manipulation chimique des objets, le contrôle de leur environnement
- l'intégration des objets dans des dispositifs ou la mise en forme dans des matériaux
- la connaissance des risques de toxicité et de pollution et les solutions pour les maîtriser