



CROISSANCE ET VIEILLISSEMENT EN ULTRAVIDE ET SOUS GAZ RÉACTIF DE PARTICULES D'ALLIAGES NANOMÉTRIQUES À BASE DE PLATINE

GROWTH AND AGEING IN UHV AND UNDER REACTIVE GAS OF PT-BASED NANO-SIZED METALLIC PARTICLES

Etablissement **Université d'Orléans**

École doctorale **Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers - EMSTU**

Spécialité **Physique**

Unité de recherche **ICMN - Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures** **UMR7374 Université d'Orléans-CNRS**

Encadrement de la thèse **Pascal ANDREAZZA** **Pascal.Andreazza@univ-orleans.fr**

Co-Encadrant **Caroline ANDREAZZA-Vignolle** **Caroline.Andreazza@univ-orleans.fr**

Financement du 01-10-2021 au 30-09-2024 *origine* **Ministère ESR** *Employeur* **Université d'Orléans**

Candidature: https://www.adum.fr/as/ed/voirproposition.pl?site=adumR&matricule_prop=37334

Début de la thèse le **1 octobre 2021**

Date limite de candidature **6 juin 2021**

Mots clés - Keywords

Nanoparticules, transitions de phase, vieillissement, evolution temporelle, adsorption de gaz, Nanoalliages

Nanoparticles, phase transitions, Ageing, time-resolved experiments, gas exposure, Nanoalloys

Profil et compétences recherchées - Profile and skills required

De formation de base en physique de la matière condensée/matériaux (master ou ingénieur), le/la candidat(e) doit montrer une réelle motivation pour le travail expérimental et une autonomie dans un travail de recherche ; ainsi qu'un goût pour le travail en équipe et le partage des informations (collaborations). Une expérience en technique de dépôts et de caractérisation structurale des matériaux sera un plus. Français courant et maîtrise de l'anglais scientifique exigés.

With a scientific background in Condensed Matter Physics / Materials Science (master), the candidate must show real motivation for experimental work and autonomy in research work; as well as a taste for teamwork and sharing of information (collaborations). Skills in deposition techniques and structural characterization of materials will be appreciated. Fluent French and skills in scientific English required.

Description de la problématique de recherche - Project description

Les nanoparticules métalliques d'alliages représentent aujourd'hui un très fort potentiel pour les applications actuelles et futures dans les domaines de la catalyse, de la plasmonique, du stockage de données magnétiques, des biomarqueurs, de la détection et du traitement du cancer. De plus, d'un point de vue fondamental, ces systèmes constituent un domaine de recherche très riche du fait de l'originalité des arrangements d'atomes se situant entre l'échelle moléculaire et le massif. Cependant, le contrôle de leurs processus de croissance et de vieillissement n'est pas encore bien maîtrisé. Malgré les théories classiques de nucléation et de croissance appliquées à une collection de nanoparticules, l'évolution cinétique d'une nanoparticule, à l'échelle atomique et pour une échelle de temps raisonnable (où différentes échelles de temps sont pertinentes) est toujours une question ouverte.

Alors que la connaissance de la croissance des nanoalliages a déjà été abordée expérimentalement et théoriquement, celle du vieillissement est beaucoup plus inexplorée, alors qu'elle revêt une importance fondamentale pour les applications. Par exemple, en catalyse, la pression et l'adsorption de gaz peuvent modifier sensiblement la nature des éléments à la surface, ce qui entraîne une inversion de la ségrégation de surface. Mais jusqu'à présent, les études étaient concentrées sur les effets à la seule surface des nano-objets, sans étudier l'évolution globale de l'arrangement atomique et de l'état chimique de la nanoparticule voire même de l'assemblée, depuis sa structure initiale en fin de croissance vers des états de métastabilité intermédiaire. Lorsque l'on souhaite favoriser un métal à la surface des nanoparticules pour exalter une propriété, les nano-objets sont souvent élaborés par dépôts successifs conduisant à des structures souvent hors d'équilibre, initialement coeur-coquilles avec la coquille constituée du dernier élément déposé. Cependant, en fonction des conditions extérieures de température et éventuellement de nature et pression du gaz environnant, la structure chimique et même la structure atomique peuvent évoluer sensiblement, ce qui entraîne des modifications des propriétés et une altération des performances en termes d'applications. Pour éviter de mauvaises surprises, il est nécessaire d'étudier en amont les processus cinétiques au moins pour la durée de leur utilisation.

Nous proposons un sujet novateur visant à étudier la cinétique de croissance et de vieillissement avec une résolution temporelle et une résolution structurale de l'échelle atomique à l'échelle de l'assemblée de nanoobjets sur un substrat. Ce travail sera basé sur de nouvelles performances au niveau expérimental en diffusion des rayons X (synchrotron et laboratoire) et en microscopie électronique (TEM-STEM)

permettant le suivi des phénomènes in-situ et en temps réel et basé également sur une stratégie de modélisation multi-échelles (en collaboration) utilisant des calculs DFT ab initio, des méthodes Monte Carlo et de dynamique moléculaire utilisant des potentiels interatomiques semi-empiriques, allant jusqu'à des approches de champ moyen cinétiques au temps long.

La méthodologie proposée, de suivi in situ (diffusion des rayons X) couplée à des simulations numériques a déjà fait ses preuves. Cependant, ces techniques étaient essentiellement indépendantes du temps. A présent, les développements instrumentaux de laboratoire et synchrotron (GISAXS-GIWAXS et TEM-STEM) ont été développés pour étudier les mécanismes en temps réel avec une gamme de résolution très large à la fois temporelle (de la ns, en synchrotron jusqu'à l'heure au laboratoire) et spatiale (de l'objet à l'assemblée). Les objectifs du projet sont d'étudier : des nanoparticules « isolées » sous ultra-vide de la formation jusqu'au vieillissement (en température à partir d'états hors d'équilibre), au niveau structural et morphologique, en particulier, la mobilité intraparticule (réarrangement atomique) et interparticule (mécanismes de diffusion et coalescence) dans une assemblée de nanoparticules sur substrat. Ces effets seront étudiés sur des nanoparticules en environnement ultravide et basse pression d'oxygène atomique.

Le système que nous proposons d'étudier est à base de Pt associée avec Ag présentent l'avantage de couvrir toutes les tendances chimiques générales des nanoalliages à basse température (moins de 800K) : l'ordre chimique, la séparation de phases et la solution solide afin de produire une vision universelle de la problématique et de classer les comportements en fonction de leurs caractéristiques thermodynamiques et cinétiques (avec une résolution temporelle et d'échelle). Cela correspond à des systèmes pour lesquels l'ICMN et les partenaires possèdent déjà une grande expertise, à la fois expérimentalement et théoriquement, afin de pouvoir lancer des expériences et des simulations, en évitant toute difficulté préalable de synthèse expérimentale et de paramétrage.

English version:

Metallic nanoparticles of alloys represent nowadays a very strong potential for current and future applications in catalysis, plasmonics, magnetic data storage, biomarkers, cancer detection and treatment. Moreover, from a fundamental point of view, these systems present a very exciting research domain in condensed matter science because their structure is somewhere between molecules and volume, with new associated properties. However, the control of their growth and aging processes are still not well mastered. Apart from the classical nucleation and growth theories applied on a collection of nanoparticles and based on rate equations with macroscopic parameters the kinetic evolution of one single nanoparticle, at the atomic scale, and for a reasonable time scale (different time scales can be relevant) is still an opened question.

Whereas the knowledge of the growth of nanoalloys has already been addressed experimentally and theoretically, the one of aging is much more unexplored whereas it is of fundamental importance during the applications. For example in catalysis the gas pressure and adsorption can modify sensibly the nature of the elements at the surface leading to surface segregation inversion. But up to now the studies have been concentrated on the surface, without investigating the overall evolution of the atomic and chemical structure of the nanoparticle from its initial growth structure (eventually out of equilibrium) towards a metastable state. Most of the nanoalloys are elaborated by successive deposition leading to core-shell structures with the shell made of the last deposited element. However, depending on external conditions of temperature and eventually pressure, the chemical arrangement and even the atomic structure can evolve sensibly leading to modifications of the properties and alteration of its applications. To avoid unpleasant surprises, it is necessary to study upstream the kinetic processes at least for the time of use.

Based on new experimental setups using in-situ and real time synchrotron X-ray diffraction and multiscale modelling from ab initio DFT-based calculations to Monte Carlo and molecular dynamic simulations using interatomic potentials, up to kinetic mean-field approaches, we propose a breakthrough project to investigate kinetics of growth and aging with large time scale and atomic spatial resolution.

The methodology we will use has been on one part already well-tested as the use of in-situ synchrotron X-ray diffraction coupled with Monte Carlo simulations to follow order-disorder transitions in nanoalloys. However these techniques was essentially time-independent. Nowadays both the experimental set-up and theoretical tools have been developed to investigate real-time experiments and simulations with temporal and spatial resolution.

The objectives of the project are to study isolated nanoparticles in ultra-vacuum (ageing with temperature starting from out-of-equilibrium states), nanoparticles in an environment (gas pressure and/or substrate) and their growth under atomic flux, and finally the sintering of two nanoparticles to model the atomistic processes arising with a collection of nanoparticles.

The systems we will consider Pt-based nanoparticles with Ag present the advantage to cover all the general chemical tendencies (ordering, phase separation and solid solution) in order to produce a universal view of the problematic and classify the behaviour according to their chemical characteristics. It corresponds to systems for which the ICMN lab has already a great expertise both experimentally and theoretically to be able to start state-of-the-art experiments and simulations avoiding any difficulties in experimental synthesis and parameterization.

Thématique / Domaine / Contexte

Physique des Nanoparticules métalliques- Nanoalliages, Evolution structurale lors de la croissance et vieillissement, effet de réduction de taille, effet de composition, comportement structural en température et sous gaz

Nanophysique, structure de nano-objets, Nanomatériaux, nanostructures supportées

L'ICMN est reconnu pour ces compétences dans le domaine des effets de la réduction de taille dans les nanoparticules métalliques d'alliages, et du développement d'outils et de méthodologies adaptées à des objets nanométriques. Ces nano-systèmes, en plus de leurs intérêts applicatifs (catalyse, énergie, biomédical...) constituent un domaine de recherche très riche du fait de l'originalité des arrangements d'atomes se situant entre l'échelle moléculaire et le massif. Cependant, le contrôle et surtout la compréhension de leurs processus de formation et surtout de vieillissement n'est pas encore bien maîtrisé. Malgré les théories classiques de nucléation et de croissance appliquées à une collection de nanoparticules, l'évolution cinétique d'une nanoparticule, à l'échelle atomique et pour une échelle de temps raisonnable (où différentes échelles de temps sont pertinentes) est toujours une question ouverte.

Objectifs

Etudier la cinétique de croissance et de vieillissement avec une résolution temporelle et une résolution structurale de l'échelle atomique à l'échelle de l'assemblée de nanoalliages Pt-Ag sur un substrat dans des conditions ultravide ou sous gaz.

Méthodes/Methods

Formation des nano-objets par évaporation-condensation sur ultra vide
Suivi de l'évolution résolue temporellement de l':
-Etat chimique par XPS et EELS
-Etat structural par GIWAXS et HRTEM-STEM HAADF
-Morphologie par GISAXS et TEM
associée, en collaboration, avec les aspects simulations atomistiques.

Résultats attendus - Expected results

Déterminer les échelles de temps des transformations structurales et chimiques en terme de mobilité atomique inter ou intra-particules en fonction de la nature des atomes en fonction de l'environnement
comprendre les évolutions de nano-objets initialement hors équilibre et allant vers l'équilibre

Précisions sur l'encadrement - Details on the thesis supervision

Encadrement quotidien à l'ICMN ou sur des installation de rayonnement synchrotron, formation au techniques de caractérisation et de fabrication MBE, suivi de l'avancement lors de bilans hebdomadaires, rédaction de bilan d'étapes et de publications. Plusieurs partenaires internes et externes à l'ICMN (nationaux et internationaux), participeront à l'avancement des recherches avec des compétences complémentaires qui nécessiteront des réunions régulières.

Conditions scientifiques matérielles et financières du projet de recherche

L'ICMN dispose des instruments pour effectuer ce travail ou aura la possibilité de faire des demandes de temps de faisceau sur des lignes de lumière synchrotron. Ce programme de recherche fait partie d'un projet ANR à soumettre en 2021.

Objectifs de valorisation des travaux de recherche du doctorant : diffusion, publication et confidentialité, droit à la propriété intellectuelle,...

Les travaux scientifiques du doctorant doivent aboutir sur des publications dans des revues internationales à comité de lecture et sur des communications orales ou sous forme d'affiche dans des colloques nationaux et internationaux. Une première présentation est prévue en 2022 lors de l'école internationale sur les nanoalliages 'IRN school of Nanoalloys'.

Collaborations envisagées

Simulations par des méthodes Monte Carlo et de dynamique moléculaire utilisant des potentiels interatomiques semi-empiriques, allant jusqu'à des approches de champ moyen cinétiques au temps long (avec l'ICMMO-Orsay et le CINaM-Marseille),

Ouverture Internationale

Modélisation multi-échelles (en collaboration) utilisant des calculs DFT ab initio et de dynamique moléculaire (avec l'Université de Gènes-Italie), Programme d'échanges grâce au réseau international 'IRN Nanoalloys'

Références bibliographiques

- R. Ferrando, J. Jellinek, R. Johnston, *Chem. Rev.* 108, 845 (2008) <https://doi.org/10.1021/cr040090g>
G. Haas, et al., *Phys. Rev. B* 61, 11105 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.11105>
D. Alloyeau, et al., *Phys. Rev. Lett.* 105, 255901 (2010) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.255901>
P. Andreazza, A. Lemoine, A. Coati, D. Nelli, R. Ferrando, Y. Garreau, J. Creuze, C. Andreazza-Vignolle, *Nanoscale* (2021) 13, 6096 – 6104 <https://doi.org/10.1039/D0NR08862E>
D. M. Mitrano, et al., *Environment Internat.* 77, 132 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.01.013>
B. A. Kakade, et al., *RSC Adv.* 3, 10487 (2013) <https://doi.org/10.1039/C3RA40920>
P. Andreazza, et al., *Surf. Sci. Report* 70, 188 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2015.02.002>
J. Penuelas, P. Andreazza, et al., *Phys. Rev. Lett.* 100, 115502 (2008) <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.115502>
P. Andreazza, C. Mottet, C. Andreazza-Vignolle et al., *Phys. Rev. B* 82, 155453 (2010) <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.155453>
J. Pirart, et al., *Nature Communications* 10, 1982 (2019) <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09841-3>
G. Santoro and S. Yu, in *X-ray Scattering*, Ed. Alicia Esther Ares, IntechOpen, 2, 29 (2017). <https://doi.org/10.5772/64877>
S. Kowarik, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(4), 043003 (2016) doi:10.1088/1361-648x/29/4/043003
R Lazzari, J Goniakowski, et al., *Nano letters* 16 (4), 2574-2579 (2016) <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00143>
O. Bikondoa, D. Carbone, V. Chamard, T. H. Metzger, *Scientific Reports*, 3 : 1850, 2013; <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06734-9>