



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **24 septembre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Gaëtan LAURENS**

Titre de la thèse : « *Génération de nanoparticules par ablation laser en liquide : vers un meilleur contrôle de la phase cristalline et de la stabilité colloïdale* »



Résumé

L'intérêt des Hommes pour ce qu'ils ne pouvaient voir a toujours été source de curiosité. De l'infiniment grand à l'infiniment petit, la découverte de ces deux mondes a permis le développement technologique des sociétés. La particularité du monde nanométrique (10^{-9} m) réside dans l'apparition d'une dépendance en taille des propriétés physico-chimiques. Les propriétés originales qui en découlent, comparées à celles observées à l'échelle macroscopique, sont engendrées par l'effet de taille des nanomatériaux possédant au moins une de leurs dimensions sous le micromètre. Par exemple, l'utilisation de nanoparticules comme catalyseur pour la dégradation de monoxydes dans les gaz d'échappements automobiles, ou d'agents d'absorption localisés dans les régions tumorales en médecine, prend son importance grâce à leurs propriétés de surfaces. L'engouement industriel pour ces matériaux dans la deuxième partie du XX^{ème} siècle a vu le développement de nombreuses techniques de fabrication. Parmi elles, l'ablation laser en liquide (PLAL) est une méthode récente de synthèse dite physique dont l'originalité est marquée par la production de nanoparticules en solution ayant des surfaces libres de tout contaminant. Le PLAL fait alors face à des méthodes plus répandues comme les synthèses chimiques pour lesquelles la taille et la morphologie des particules peut être finement maîtrisée, mais en utilisant des ligands.

Historiquement, l'ablation laser en liquide suit celle sous atmosphère contrôlée, après que les premiers lasers aient été construits dans les années 1960. Les premiers essais expérimentaux ont été menés au début des années 1990 afin de produire des solutions colloïdales de particules destinées à être utilisées comme échantillons dans des expériences de métrologie (méthode d'échantillonnage pour l'ICP-AES). La mise en œuvre expérimentale de l'époque, qui restent encore valide aujourd'hui, permettent d'ablater une cible immergée dans un liquide d'immerger dans un liquide. Une source laser pulsée et de haute intensité est généralement utilisée pour produire directement des solutions colloïdales de nanoparticules. Malgré la simplicité du système expérimental et de la génération du produit final, il n'en demeure pas moins une complexité dans les mécanismes physico-chimiques se succédant sur des gammes de temps s'étalant de la femtoseconde à la centaine de microseconde.

Après l'absorption d'une impulsion laser par la cible, des phénomènes de relaxation suivent et entraînent un échauffement de la cible en quelques picosecondes. Selon la puissance laser injectée, différents régimes d'ablation peuvent être engendrés aboutissant à l'éjection de matière sous la forme d'un plasma chaud et dense. Celui-ci est composé d'espèces excitées, ions, électrons, atomes et molécules, qui lorsqu'elles se dés excitent émettent une lumière caractéristique d'un plasma. En moins d'une microseconde, l'interaction entre cette phase plasma par le solvant provoque la vaporisation de celui-ci et crée une bulle de gaz contenant majoritairement des molécules du solvant mais aussi de la matière ablatée. Cette bulle est caractérisée par une étape de croissance suivi d'une décroissance avant de s'effondrer sur la cible au bout de quelques

centaines de microsecondes. Des rebonds sont souvent observés avant que la matière soit projetée dans le liquide en moins d'une milliseconde. Les particules peuvent alors interagir avec leur environnement ou la solution colloïdale peut vieillir.

Cependant, la méthode reposant sur une succession de mécanismes hors équilibre, un contrôle des produits finaux est complexe par rapport à des synthèses purement chimiques. Des objets polymorphes compris entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres sont finalement obtenus, souvent sous la forme d'une distribution en taille bimodale. Depuis les débuts de cette méthode, les recherches travaillent à obtenir une meilleure maîtrise de la morphologie des particules produites et à la stabilité des solutions colloïdales. Pour cela, de nombreux paramètres qui pilotent la synthèse peuvent être ajustés. L'enjeu de ce travail de thèse a été d'étudier et de comprendre les effets de quelques facteurs influençant la stabilité colloïdale et une sélectivité de la phase cristalline des nanoparticules synthétisées.

Le chapitre 1 décrit l'ensemble des mécanismes physico-chimiques qui se déroulent pendant l'ablation et qui amènent à la formation de particules colloïdales tout en les reliant à l'état de l'art et aux facteurs les influençant. L'intérêt de cette technique pour des applications industrielles y est aussi développé, ainsi que les axes d'améliorations à explorer.

Dans le chapitre 2, nous nous sommes concentrés sur la première bulle générée par laser pour laquelle la cinétique diffère de celle de systèmes classiques de mécanique des fluides, comme l'étalement de goutte ou de bulle. Un projet en collaboration avec le groupe de Barcikowski nous a amené à étudier la cinétique de bulles induites dans des huiles à hautes viscosités. En plus de leurs grandes vitesses, ces bulles présentent des valeurs de nombres capillaires bien plus grandes que ceux de cas généraux, ce qui engendrent des cinétiques particulières.

Tout d'abord, nous avons suivi les bulles formées lors de l'ablation dans différents solvants d'une cible d'or et d'un grenat d'oxyde de fer et d'yttrium (YIG). Des vidéos ont été enregistrées en utilisant une caméra ultra-rapide incluse dans un montage d'ombroscopie. Les images séparées d'environ 5 μ s ont été analysées automatiquement par un code informatique que j'ai développé. Les caractéristiques géométriques de la bulle au cours du temps ont permis d'en déduire les nombres adimensionnels de Reynolds, de Weber et capillaire qui expriment le rapport de différentes forces s'exerçant sur la bulle. De plus, dans le cadre d'ablations réalisées dans des solvants à faibles viscosités, les quantités thermodynamiques comme la température et la pression ont été calculées en implémentant une version simplifiée de l'équation de Rayleigh-Plesset.

Tout d'abord, nous avons étudié l'effet de la puissance laser sur le comportement de la bulle produite dans de l'eau. La bulle est observée hémisphérique et ne change pas au cours de son existence. Sans surprise, en augmentant l'intensité du faisceau, plus d'énergie est déposée sur la cible ce qui ablate davantage de matière et vaporise plus de liquide. Ainsi la taille des bulles et leur temps de vie augmentent, mais la cinétique reste identique indépendamment de l'énergie déposée. Un régime inertiel domine la cinétique de la bulle au contact de l'eau.

Dans un second temps, l'eau a été remplacé par des solvants plus visqueux. Nous avons utilisé deux huiles polyoléfiniques à 100 et 1000 plus visqueuses que l'eau (en Pa.s). Les bulles produites sont visuellement différentes avec une partie haute hémisphérique au contact du solvant, similaire au cas dans l'eau, alors que la partie inférieure évolue avec l'augmentation des frottements visqueux. Nous montrons qu'un régime inertiel régit les cinétiques pour la partie supérieure de la bulle. Dans la partie inférieure, en plus de la résistance du solvant, la bulle expérimente une friction sur le solide qui limite plus largement le déplacement de la ligne de contact. Au final, en augmentant la viscosité, des régimes à hauts nombres capillaires ($Ca > 100$) sont atteints ce qui est impossible à décrire avec le modèle de Rayleigh-Plesset.

Dans un prochain travail, nous souhaitons développer un modèle unique thermodynamique. Les caractéristiques du solvant comme la viscosité devront être prises en compte afin de pouvoir décrire les cinétiques des bulles sur une large gamme de nombre capillaires.

Alors que le contrôle de la bulle peut favoriser indirectement la morphologie des nanoparticules, l'utilisation de ligands tels que des ions ou des molécules est une manière plus directe. Un second projet, décrit dans le chapitre 3, a visé à étudier la stabilité colloïdale de nanoparticules d'or synthétisées dans des solutions aqueuses contenant des sels. Bien que plusieurs visions s'opposent sur l'origine des charges, la stabilité colloïdale est assurée par formation d'une double couche d'ions autour de chaque nanoparticule. En effet, les nanoparticules sont chargées en sortie de synthèses soit par un excès d'électrons emprisonnés dans les particules lors de la phase plasma, soit par l'oxydation de leur surface. Dans un milieu salin, les ions forment alors une couche globalement négative qui aboutit à une répulsion électrostatique entre les particules et permet d'éviter une agrégation.

L'effet des ions a été incontestablement prouvé ces dernières années pour des nanoparticules produites par ablation laser en liquide et encore démontré lors de ce travail. Nous avons testé plusieurs sels à différentes concentrations. La stabilité colloïdale des solutions synthétisées a été globalement assurée pour toutes les concentrations. Celle-ci augmente légèrement avec la concentration en sel correspondant à des distributions de taille centrées autour de 10 nm pour les plus petites particules, même si une seconde population existe à plus de 100 nm. De plus, cette stabilité est maintenue dans le temps. Des mesures de contrôle pendant plus d'un mois révèlent l'efficacité de la plupart des ions à préserver l'équilibre des solutions.

Ce qui a été moins étudié dans la littérature est l'évolution de ces solutions lorsqu'elles sont concentrées en évaporant le solvant. Cette fois-ci, l'effet est plus flagrant sachant que les solutions sont en général déstabilisées lorsque la concentration en or dépasse une certaine valeur critique. Le plus surprenant vient du fait que cette instabilité survient pour n'importe quelle concentration initiale en sel. Ceci laisse présager que l'espace entre les particules qui est réduit par évaporation du solvant devient trop petite à cette concentration critique pour que la couche ionique puisse repousser efficacement les nanoparticules.

Ces études ont ainsi permis de préparer des échantillons destinés à être analysés par spectrométrie photoélectronique par rayons X (XPS) lors d'une semaine de mesures sur la ligne PLEIADES du synchrotron SOLEIL à Paris dans le cadre d'une collaboration internationale. Nous avons pu fournir des solutions de nanoparticules d'or stabilisées par des sels de NaOH et de NaBr et concentrées à plus de 1 g/L. Ces mesures effectuées sur un faisceau de nanoparticules d'or ont révélé qu'il n'y avait pas de traces d'oxydation, mettant en difficulté les mécanismes généralement décrits pour expliquer la stabilisation d'anions à la surface de l'or. Mais étonnement, la moitié de la surface des nanoparticules produites avec des sels de NaBr est recouverte par ces anions. Des calculs théoriques sont en cours de réalisations afin de mieux comprendre la chimie de surface des nanoparticules, en particulier les scénarios de complexion des anions à leur surface.

Alors que l'utilisation d'ions nécessite que les nanoparticules soient chargées électrostatiquement, d'autres matériaux peuvent être stabilisés par des molécules organiques aussi appelées ligands. Dans le chapitre 4, l'oxyde d'aluminium a été notre cas d'étude pour lequel des nanoparticules plus petites que 10 nm ont été synthétisées avec l'aide de ligands. Dans ce cas, en plus d'obtenir une solution colloïdale stable et homogène avec des particules d'une taille contrôlée à environ 4 nm de diamètre, la phase cristallographique de ces nanoparticules d'alumine a ainsi été contrainte à la phase α qui est la plus stable à l'échelle macroscopique, mais métastable pour des tailles inférieures à 10 nm. Habituellement, la phase γ est favorisée thermodynamiquement à ces tailles. En produisant des nano-rubis, nous avons ouvert la voie vers la production de capteur de pression à l'échelle nanométrique. En effet, les raies de luminescence du chrome dans l'alumine en phase α sont connues pour se déplacer vers les hautes longueurs d'onde avec la pression.

Sans ligands, les nanoparticules présentent une phase amorphe pour des tailles plus petites que 4 nm. Une première transition de phase a alors lieu. La phase γ est alors favorisée pour des tailles de particules allant jusqu'à environ 12 nm, avant qu'elles soient finalement stabilisées dans la phase α de l'alumine massif.

L'ajout de ligands avant la synthèse est connu pour venir stabiliser les nanoparticules en solution. Cependant, leur effet sur la structure mécanique des nanoparticules ne sont pas encore bien comprises. Pour cela, nous avons réalisé des calculs visant tout d'abord à étudier les structures cristallines de l'alumine. Un benchmark de plusieurs potentiels empiriques a été mené sur une gamme de taille de particules allant de quelques dixièmes de nanomètres jusqu'à 12 nm. Puis la structure de surface d'alumine en phase α a été étudiée avec et sans ligands à l'aide de calculs électroniques.

Tout d'abord, nous avons testé quatre potentiels empiriques développés pour l'étude de l'alumine et implémentés depuis la littérature. Les potentiels ont été appliqués à la recherche des géométries stables des clusters, ainsi qu'à l'étude des énergies de formation de nanoparticules jusqu'à 12 nm de diamètre. Finalement, le plus simple des potentiels a pu reproduire les régions de stabilité des différentes phases de l'alumine prévues par l'expérience.

Puis, la structure de ces particules sans ligands a pu être étudiée. Nous avons pu montrer que la stabilité des phases cristallines se traduit par une reconstruction atomique de la surface. Après la création d'une surface, les atomes sont sous-coordinés et cherchent à former des liaisons avec des voisins qui se trouvent en sous-surface. En s'insérant dans la structure, les atomes poussent leurs voisins et tendent ainsi à étendre la surface. Cette expansion se traduit par des pressions positives qui ont pu être calculées avec le potentiel SMTBQ implémenté dans le code LAMMPS. Cette contrainte de surface entraîne une déformation qui se propage vers le centre de la nanoparticule mais est atténuée rapidement. En effet, le volume de cette dernière cherche à préserver la structure cristalline qui minimise son énergie en compensant l'extension de surface par une réduction des liaisons atomiques. Cette compression est reflétée par une pression négative au cœur de la nanoparticule. Ainsi, ces pressions superficielles et internes se compensent en laissant apparaître une faible pression globale.

L'effet de cette contrainte de surface est visible *via* l'épaisseur atomique qui a été déformée. Les nanoparticules apparaissent alors avec un cœur cristallin entouré d'une coquille d'amorphe. Nos calculs ont montré que l'épaisseur de cette couche est indépendante de la taille des particules. La contrainte de surface déforme de manière uniforme toute surface créant ainsi des structures totalement amorphes lorsque l'épaisseur de déformation est supérieure à la taille des nanoparticules.

Enfin, l'impact des ligands sur la structure mécanique des nanoparticules d'alumine a été prouvé par des calculs électroniques basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Le code VASP a été utilisé pour simuler des surfaces d'alumine couvertes de ligands organiques. Par rapport à une surface nue, une réduction de la contrainte de surface a été estimée par facteur d'environ de 6. Nous en avons alors déduit que les ligands permettent de stabiliser les nanoparticules mécaniquement en coordonnant les atomes de surface et en réduisant donc la reconstruction de surface. Les pressions locales sont ainsi diminuées à un point où les ions de chromes dans une matrice d'alumine ne seraient pas sensibles à ces faibles déformations. Ceci expliquerait l'absence de décalage des raies de luminescence dans nos mesures. En effet, les spectres de luminescence de nos nano-rubis n'ont pas observées de décalage des pics, pourtant attendu si l'on considère l'existence d'une pression interne de quelques GPa (c'est-à-dire un décalage de presque 1 nm).

Pour conclure, ce travail de thèse a permis de décrire une technique de synthèse prometteuse industriellement où le principal avantage réside dans le fait de produire des nanoparticules avec des surfaces libres. Seulement cet atout (absence de ligand) est aussi un inconvénient, la méthode d'ablation laser en liquide n'est pas contrôlée au point de pouvoir synthétiser des particules homogènes en taille, en forme et en phase cristalline.

Nous avons pu montrer que certains facteurs permettent ou pourront permettre un meilleur contrôle de la stabilité colloïdale des solutions produites ainsi que la structure cristalline des produits finaux.