



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **08 juillet 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame CAMUS Elise**

Titre de la thèse : « *Propriétés optiques et structurales de nano-alliages bimétalliques et spectroscopies in situ de nano-objets individuels* »

Résumé



Les propriétés optiques de nanoparticules métalliques sont dominées par la présence d'une résonance de plasmon de surface localisé (RPSL). Dans le cas des nano-alliages, ce plasmon dépend de leur taille, leur forme, leur environnement local, des matériaux qui les composent, de leur composition et structure. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques et structurales de nano-alliages bimétalliques, associant un métal noble (Ag ou Au) à un métal trivalent (Al ou In), pour diverses compositions atomiques.

Les métaux nobles résistent à l'oxydation et présentent une RPSL dans le visible, tandis que les métaux trivalents possèdent une RPSL dans l'ultra-violet (UV) mais sont très sensibles à l'oxydation, ce qui altère leurs propriétés plasmoniques. En associant ces métaux à l'échelle macroscopique on obtient des phases alliées stables que nous aimerions retrouver à l'échelle nanométrique, le but ultime étant d'élaborer des nano-alliages stables vis-à-vis de l'oxydation et possédant une RPSL dans l'UV.

Les agrégats sont fabriqués dans une source à vaporisation laser, puis triés en taille. Les observations par microscopie électronique à transmission (MET) et EDX ont révélé des structures cœur-coquille, avec des coquilles composées d'oxyde d'aluminium ou d'indium et des cœurs riches en métal noble mais comportant tout de même une certaine proportion de métal trivalent sous forme métallique (notamment pour AgIn et AgAl). Des mesures GIWAXS menées sur des agrégats AgAl ont montré que l'aluminium métallique est plutôt allié dans les cœurs avec l'argent (et non pas ségrégué). Sur les systèmes AgIn et AgAl, des RPSL dans l'UV proche ont été observées. Cependant, les agrégats demeurent sensibles à l'oxydation. Les agrégats à base d'or semblent plus sujets à la ségrégation même si la présence de phases alliées à l'état initial ne peut être exclue, notamment pour AuIn. De tels agrégats présentent en effet juste après leur synthèse une RPSL dans l'UV mais durant le vieillissement à l'air libre des échantillons, les agrégats s'oxydent et la RPSL se décale vers les basses énergies.

La protection des particules de l'oxydation est donc un enjeu majeur. Pour pallier cette difficulté, des mesures *in situ* se développent. Ainsi, dans le cadre de cette thèse a été construit un nouveau dispositif expérimental permettant de faire de la spectroscopie optique, à l'échelle de la particule unique, sous atmosphère gazeuse réactive et avec possibilité de chauffer l'échantillon.

Dans un premier temps, le dispositif a été caractérisé. Nous avons démontré qu'il était possible de suivre en temps réel la position d'un nano-objet unique lors de l'injection de gaz et lors de chauffages jusqu'à 450 °C. L'efficacité de la thermalisation a été mise en évidence. Les fonctionnalités reliées au caractère "environnemental" du montage ont été testées via la mesure de l'absorption optique d'une assemblée d'agrégats AgIn dilués dans une matrice de silice avant et après chauffage. Des mesures réalisées sur des nanocubes d'argent (100 nm de côté) et des nanosphères d'or (diamètre 100 nm), corrélées à des observations MET, ont permis de montrer que nous étions sensibles, à l'échelle de la particule unique, à des effets fins de forme. Enfin, nous avons réalisé des expériences d'hydruration de nanoparticules de palladium. L'absorption optique de nanoparticules uniques a été mesurée avant et après l'injection de 50 mbar de dihydrogène, révélant que nous pouvions détecter des variations dans l'intensité et la position spectrale de RPSL de ses objets, induites par la modification de la fonction diélectrique du palladium lors de la diffusion de l'hydrogène au sein du matériau.

Ce dispositif permettra d'étudier des systèmes composés de nanoparticules jouant le rôle de capteurs de gaz ou encore d'ouvrir la voie à l'étude de la cinétique en temps réel de réactions chimiques catalysées par des nanoparticules.