

CROISSANCE ET VIEILLISSEMENT DES NANO-OBJETS À BASE DE PLATINE : EFFETS
COMPÉTITIFS DES ALLIAGES BINAIRES AUX ALLIAGES MULTIMÉTALLIQUES

<i>Institution/Etablissement</i>	Université d'Orléans		
<i>Doctoral school/Ecole doctorale</i>	Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers - EMSTU		
<i>Spécialité</i>	Material Sciences/Physics of condensed matter/Nanosciences		
<i>Laboratory/Unité de recherche</i>	ICMN - Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures		
<i>Supervisors:</i>	<i>Encadrement de la thèse</i>	Pascal ANDREAZZA	<i>Co-Directeur</i> Caroline ANDREAZZA <i>Co-Encadrant</i> Claudia DE MELO-SANCHEZ
Financement	du 01-10-2024 au 30-09-2027	<i>origine</i> Université d'orléans	<i>Employeur</i> Université d'orléans

Starting/Début de la thèse le **1 octobre 2024**

Deadline for application/date limite de candidature (à 23h59) **26 avril 2024** *Application web site/candidature sur :*

https://adum.fr/as/ed/voirproposition.pl?site=adumR&matricule_prop=55530

Mots clés - Keywords

nanoalliages, résolution temporelle, transition de phase, croissance, vieillissement, nanoparticules
nanoalloys, time-resolved mechanisms, phase transition, growth, aging, nanoparticles

Description de la problématique de recherche - Project description

French: Les nano-objets à base de métaux de transition appelés aussi nanoalliages suscitent un intérêt grandissant dans le domaine des nanotechnologies du fait de leurs propriétés remarquables d'une part dues aux effets de réduction de taille et d'autre part dues aux effets d'alliages. L'arrangement de atomes au sein d'une nanoparticule peut être prédit par des considérations thermodynamiques (tendance au mélange, énergie de surface, désaccord de maille...) menant à des arrangements structurellement ordonnés, désordonnés, ségrégués en surface, démixés... Cependant, la structure stable « d'équilibre » n'est pas forcément celle obtenue lors de la croissance. En, effet, à ces échelles, la cinétique de formation de ces nano-objets, atome par atome, peut mener à des organisations métastables d'atomes, qui vont évoluer vers l'équilibre selon une temporalité plus ou moins longue, c'est le « vieillissement ». De plus, les effets d'interface entre les nano-objets et leur environnement (substrat, matrice, gaz) mènent à des structures inattendues voire exotiques. Notre équipe a développé une technique de fabrication de nanoalliages supportés par condensation d'atomes en phase vapeur sous ultra vide qui permet de maîtriser les paramètres de température et de flux d'atomes (et donc de composition et de taille) dans des conditions d'environnement contrôlé de l'« ultra-propre » sous ultravide vers des milieux gazeux plus ou moins réactifs. Cependant la compréhension et le contrôle des processus de croissance et de vieillissement, c.a.d. l'évolution cinétique d'un nano-objet, de l'échelle atomique et pour une échelle de temps accessible (à différentes échelles temporelles et spatiales) est toujours une question ouverte. D'autant plus que le nombre d'éléments différents composant les nanoalliages est élevés (>5), cad dans le cas où l'entropie de configuration et les distorsions de réseau peuvent mener à des objets de grande stabilité même à l'échelle nanométrique. Nous proposons un sujet novateur mixte principalement expérimental avec une partie numérique visant à étudier la stabilité d'une nouvelle classe de nanomatériaux, les nanoalliages à haute entropie en environnement ultravide et sous basse pression d'oxygène et de monoxyde de carbone. Ce travail sera basé sur de nouvelles performances au niveau expérimental en diffusion des rayons X (installation de rayonnement synchrotron et de laboratoire) et en microscopie électronique (microscope de dernière génération HRTEM/STEM) permettant le suivi des phénomènes in-situ et temps réel et basé également sur une stratégie de modélisation multi-échelles (en collaboration) utilisant l'intelligence artificielle et la dynamique moléculaire, allant jusqu'à des approches de champ moyen cinétiques au temps long.

Les systèmes nanométriques que nous proposons d'étudier sont à base de Platine associée sous forme binaire jusqu'à quinaire avec d'autres éléments tel que l'Ag, Cu, Ni, Pd et Rh, présentent l'avantage de couvrir toutes les tendances de : l'ordre ou de désordre, et la séparation de phases 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 de ce projet (Orsay, Marseille, Gènes-Italie et Maribor-Slovenie) 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 numérique.

English: Nano-objects based on transition metals, called nanoalloys, are attracting growing interest in the field of nanotechnologies due to their remarkable properties, due to size reduction effects and to alloying effects. The arrangement of atoms within a nanoparticle can be predicted by thermodynamic considerations (mixing tendency, surface energy, lattice mismatch, etc.) leading to structurally ordered, disordered, surface segregated, non-mixed arrangements, etc. However, the stable “equilibrium” structure is not necessarily that obtained during growth. Indeed, at these scales, the kinetics of formation of these nano-objects, atom by atom, can lead to metastable arrangements of atoms, which will evolve towards equilibrium over a more or less long time frame, that is the “aging”. In addition, the interface effects between nano-objects and their environment (substrate, matrix, gas) lead to unexpected and even exotic structures. Our team has developed a technique for forming supported nanoalloys by atoms condensation from a vapor phase which makes it possible to control the parameters of temperature and atom flow (and therefore composition and size) under conditions of controlled environment from the “ultra-clean” under ultra-high vacuum to more or less reactive gaseous environments. However, the understanding and control of growth and aging processes, i.e. the kinetic evolution of a nano-object, on the atomic scale and for an accessible time scale (at different temporal and spatial scales) is still an open question. Especially since the number of different elements in the nanoalloys is high (>5), i.e. in the case where configurational entropy and lattice distortions can lead to objects of great stability even at the nanometric scale. We propose an innovative combined subject mainly experimental with a numerical part aimed at studying the stability of a new class of nanomaterials, the high entropy nanoalloys in an ultrahigh vacuum environment and under low pressure of oxygen and carbon monoxide. This work will be based on new performances at the experimental level in X-ray diffraction (synchrotron radiation and laboratory facilities) and in electron microscopy (latest generation HRTEM/STEM microscope) allowing the monitoring of in-situ and real-time phenomena and also based on a multi-scale modelling strategy using artificial intelligence and molecular dynamics, up to long-time kinetic mean field approaches. We propose to study Platinum based binary up to quinary nanoalloys associated with other elements such as Ag, Cu, Ni, Pd and Rh, having the advantage of covering all trends of: order or disorder, and phase separation in order to produce a universal vision of the problem and to classify behaviours according to their thermodynamic and kinetic characteristics (with temporal and scale resolution). This corresponds to systems for which the ICMN and the partners of this project (ICMMO-Orsay, CINAM-Marseille, Universities of Genoa-Italy and Maribor-Slovenia) already have great expertise, both experimentally and theoretically, in order to be able to launch experiments and simulations, avoiding any prior difficulty of experimental synthesis and numerical parameterization.

Thematic / Domain / Context

Physics of multimetallic nano-objects - Nanoalloys, structural evolution during growth and aging, size reduction effect and substrate effect, structural behavior at temperature and under gas, high entropy alloys; Nanophysics, structure of nano-objects, Nanomaterials, supported nanostructures, growth

Physique des nano-objets multimétalliques - Nanoalliages, évolution structurale lors de la croissance et le vieillissement, effet de réduction de taille et effet du substrat, comportement structural en température et sous gaz, alliages haute entropie; Nanophysique, structure de nano-objets, Nanomatériaux, nanostructures supportées, croissance

L'ICMN est reconnu pour ces compétences dans le domaine des effets de la réduction de taille dans les d'alliages multimétalliques nanométriques, et du développement d'outils et de méthodologies adaptées à ces nano-objets. En plus de leurs intérêts applicatifs (catalyse, énergie, biomédical...), ces nano-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 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, notamment dans le cas d'alliages haute entropie.

Objectives

Study and understand the mechanisms involved in the kinetics of growth and ageing, with temporal resolution and structural resolution from the atomic scale to the assembly scale, of Pt-based nanoalloys with 2 Pt-Ag elements, Pt-Cu and Pt-Ni up to 5-element multimetallic systems of the PtCuNiRhPd or Ag type on a substrate in ultra-high vacuum conditions or under gas.

Etudier et comprendre les mécanismes intervenant lors de 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 à base de Pt à 2 éléments Pt-Ag, Pt-Cu et Pt-Ni jusqu'à des systèmes multimétalliques à 5 éléments du type PtCuNiRhPd ou Ag sur un substrat dans des conditions ultravide ou sous gaz.

Methods

- Méthode de croissance des nanostructures par condensation d'une phase vapeur sur substrat en ultra vide (MBE)
- Suivi de l'évolution résolue temporellement de l'état chimique par XPS et EELS, de l'état structural par GIWAXS et HRTEM-STEM HAADF et de la morphologie par GISAXS et TEM
- Méthodes numériques de dynamique moléculaire et cinétique en champ moyen.

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 et en fonction de l'environnement.

Comprendre les évolutions de nano-objets initialement métastable, allant vers l'équilibre

Comprendre la stabilité des nano-objets en fonction de l'augmentation du nombre d'éléments de 2 à 5 éléments (haute entropie) dans la gamme des métaux de transition de fin de série

Bibliographic References

- R. Ferrando, J. Jellinek, R. Johnston, Chem. Rev. 108, 845 (2008) <https://doi.org/10.1021/cr040090g>
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>
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
E.P., George, D, Raabe, R, Ritchie, High-entropy alloys. Nat Rev Mater 4, 515–534 (2019).
D. Nelli et al. Nanoscale, 2023, 15, 18891 DOI: 10.1039/D3NR04530G

Précisions sur l'encadrement - Details on the thesis supervision

Encadrement quotidien à l'ICMN ou sur des installations de rayonnement synchrotron, formation aux 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. Le financement du projet : doctorant (allocation établissement-université) et fonctionnement (programme ARD Matex).

Ouverture Internationale

Modélisation multi-échelles utilisant des calculs DFT ab initio et de dynamique moléculaire avec l'Université de Gènes-Italie), Synthèse de nanoalliages ternaires avec une technique chimique grâce au projet NANOKISS obtenu dans le cadre de l'université européenne Athena avec l'université de Maribor-Slovenie. Echanges scientifiques grâce au réseau international 'IRN Nanoalloys'

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 sept 2025 à la Faradays discussion on High entropy Nanoalloys à Londres

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 (ICMMO-Orsay, CINaM-Marseille et Université de Gènes, Italie)

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 dans les techniques de modélisation numérique serait un plus, sans être obligatoire. Une connaissance des techniques de dépôts et de caractérisation structurale des matériaux serait grandement appréciée même si elle n'est que formelle. Langues: 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). Knowledge of numerical modelling methods is required as background skill (during Master). Skills in atom deposition techniques and structural characterization of materials will be appreciated. Languages- 2 Cases: Fluent French and good skills in scientific English required OR French bases and fluent english required.