

Interaction élastique de nanoparticules

X. DIEUDONNÉ - H. PIOMBINI - K. VALLÉ - P. BELLEVILLE / CEA – Le Ripault

A. AYOUCHE - G. VAUDEL, V. GUSEV - P. RUELLO / Institut des molécules et de matériaux du Mans (IMMM),

UMR CNRS n°6283, Université du Maine, Le Mans

Les propriétés physiques et chimiques des films colloïdaux, systèmes constitués de nanoparticules (NP) interconnectées en surface, dépendent de la fraction volumique des NP, de leurs propriétés intrinsèques et de la nature de leurs interconnexions. Les voies chimiques pour l'élaboration de ces nanocomposites sont diverses (précurseurs, solvants...) et engendrent différents types de contacts entre NP. La nature des liaisons chimiques au niveau des nanocontacts peut être établie par spectroscopie, mais cette technique ne permet pas de caractériser la cohésion/élasticité du solide qui est directement liée à la rigidité des nanoconnexions entre les NP. Nous utilisons ici une technique basée sur la génération et la détection par laser femtoseconde d'une onde acoustique à l'échelle nanométrique pour évaluer la rigidité des contacts entre NP. Nos mesures ont permis de mesurer la vitesse acoustique dans les matériaux étudiés et d'en déduire les modules élastiques et coefficients de rigidité des nanocontacts.

Résultats expérimentaux

Afin de montrer l'influence de la nature des liaisons entre NP sur l'élasticité d'une assemblée de nanoparticules, les mesures ont été réalisées sur différents types d'échantillons [1]. Les systèmes étudiés sont des films colloïdaux d'environ 200 nm d'épaisseur déposés par trempage-retrait (*dip-coating*) sur du silicium recouvert d'une couche de platine. Les NP qui les constituent ont un diamètre de 10 nm et sont interconnectées soit par des liaisons de type Van der Waals (VdW) (échantillons 1 et 2), soit par des liaisons hydrogène ou covalente (H/C) (échantillons 3 et 4). La transformation des groupements chimiques liés par des liaisons VdW en H/C, déjà démontrée, est réalisée selon deux procédés notés 1 et 2. L'indice et l'épaisseur des films sont évalués par ellipsométrie. Trois échantillons de « référence » ont également été testés, l'un constitué de silice polymérique (échantillon 5), un second (échantillon 6) réalisé par PVD (*Physical Vapor Deposition*), et le troisième d'une couche de platine déposée sur silicium (échantillon 7). Toutes leurs caractéristiques sont récapitulées dans le **tableau 1**.

Le principe de la technique, dite d'acoustique picoseconde, que nous avons utilisée pour cette étude est décrit sur la **figure 1**. L'impulsion laser pompe génère une impulsion acoustique dans le film de platine qui est transmise dans le film colloïdal. La résonance mécanique du film module dans le temps la réflectivité optique R du matériau qui est mesurée grâce au faisceau sonde issu du même laser. La **figure 2** présente les spectres

des évolutions de $R(t)$, donnant les modes de résonance fondamentaux f_0 et les premiers harmoniques f_1 . Ces fréquences vérifient :

$$f_n = (2n + 1) \frac{V_{LA}}{4H} \text{ où } n=0,1,\dots$$

H est l'épaisseur du film et V_{LA} est la vitesse acoustique longitudinale.

La détermination des fréquences propres permet de déterminer V_{LA} (**tableau 1**) et d'évaluer le module élastique $M = \rho V_{LA}^2$, connaissant la densité ρ calculée à partir des indices (n) mesurés. Le module de l'échantillon de référence $M_6 = M_{SiO_2-PVD}$ est en accord avec la littérature [2], M_5 est quant à lui plus petit, car plus poreux, et les autres M_i sont plus faibles que la celui de silice fondue ($M = 78$ GPa). Le décalage vers les hautes fréquences des modes élastiques des solides colloïdaux montre bien l'augmentation de l'élasticité lors du passage de nanocontacts VdW à covalents.

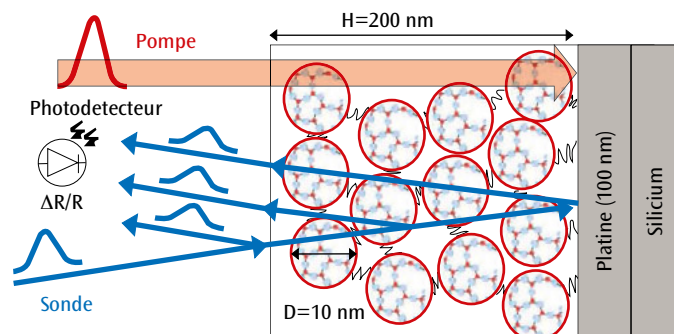


Figure 1. Principe de l'expérience pompe-sonde.

N° échantillon	Nature	Caractéristiques optiques			Fréquences propres		Vitesse du son	Module élastique	Rigidité effective du contact NP	Rigidité effective du surface NP
		H±2nm	n±0,01	porosité P	f ₀ (GHz)	f ₁ (GHz)				
Paramètre mesuré		H±2nm	n±0,01	porosité P	f ₀ (GHz)	f ₁ (GHz)	V _{LA} (err. 5%)	M	K _{eff}	γ/2
Unité		nm		%	GHz	GHz	m/s	GPa		J/m ³
1	SiO ₂ NP(VDW) film natif	191	1,21	55	1,5	4,6	1159	1,3	34	0,0017
2	SiO ₂ NP(VDW) film natif	210	1,21	55	1,7	5,1	1428	2,0	51	0,006
3	SiO ₂ NP(H/V) procédé 1	194	1,22	54	2,6	7,7	2005	4,0	100	0,046
4	SiO ₂ NP(H/V) procédé 2	210	1,21	55	2,2	6,4	1820	3,2	83	0,026
5	SiO ₂ Polymérique	176	1,4	12,7	5,4	17	3970	30,3		
6	SiO ₂ -PVD	200	1,45	1,4	6,7	20,1	5360	63		
7	Pt/Si	100								

Tableau 1 : Caractéristiques des nanoparticules et des films.

Discussion

Les théories de l'élasticité des assemblages granulaires prédisent les dépendances des constantes de Lamé λ et μ sur les rigidités normale k_n et transverse k_s des contacts :

$$\lambda = \frac{z \cdot \varphi}{5 \cdot \pi \cdot d} (k_n - k_s) \quad \mu = \frac{z \cdot \varphi}{10 \cdot \pi \cdot d} (2 \cdot k_n + 3 \cdot k_s)$$

où z est le nombre de contacts moyen entre nanoparticules, φ la fraction volumique solide et d le diamètre des particules. Comme $M = \lambda + 2\mu$ et $\rho = \varphi \cdot m / (\pi \cdot d^3/6)$ (m est la masse individuelle des NP), on a :

$$V_{LA} = \sqrt{\frac{M}{\rho}} = d \sqrt{\frac{z}{10} \left(\frac{k_n + (2/3)k_s}{m} \right)}$$

z peut être estimé à partir de la connaissance de la densité. Ici nous avons $z = 4,6$. Ainsi, des mesures des modules M , nous déduisons le coefficient élastique effectif des nanocontacts $k_{eff} = k_n + 2/3k_s$, donné dans le **tableau 1**. Les valeurs obtenues sont en accord avec la nature chimique des contacts. Pour avoir l'énergie d'interface, nous employons ensuite le modèle de Derjaguin-Muller-Toporov [3] qui exprime P , la force appliquée au contact, à partir du module d'élasticité K des sphères en contact, du rayon effectif r et de l'énergie d'interface γ : $P = K a^3/r - 2\pi r \gamma$, où a est le rayon de la surface de contact. En considérant qu'à l'équilibre la force entre deux NP est nulle ($P = 0$) et que $k_n = dP/d\delta$ (δ étant l'enfoncement $\delta = a^2/r$), nous obtenons que la rigidité effective de contact normale k_n vaut $k_n = 3Ka$. Connaissant k_{eff} , et utilisant la relation $k_s = [2(1 - \nu)/(2 - \nu)] \cdot k_n$, nous pouvons alors estimer le rayon de contact et donc déterminer l'énergie de surface des nanocontacts. Les $\gamma/2$ (les énergies de surface) trouvées sont reportées dans le **tableau 1**.

Conclusion

L'étude sur l'élasticité de l'assemblage des NP par des techniques opto-acoustiques ultrarapides donne des informations sur la rigidité des contacts

interparticulaires et sur l'énergie de surface des NP via des mesures de vitesse acoustique. Grâce à une chimie des NP contrôlée et caractérisée (VdW versus liaison H/C), nous mettons clairement en évidence le rôle clé de la physico-chimie des nanocontacts sur les propriétés élastiques de films colloïdaux.

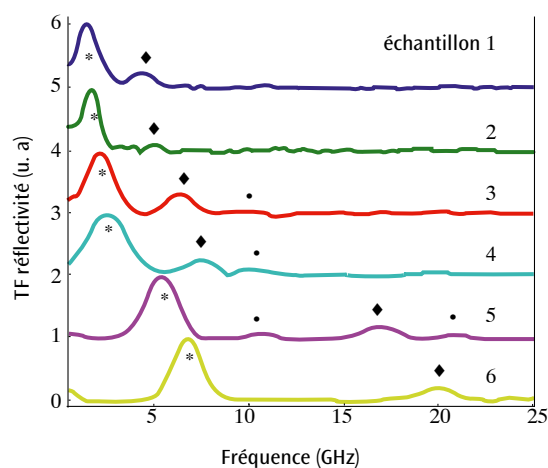


Figure 2. Transformées de Fourier (TF) de la réflectivité induites par le laser en fonction du retard pompe-sonde en fonction de la fréquence.

Références

- [1] A. AYOUCHE, X. DIEUDONNE, G. VAUDEL, H. PIOMBINI, K. VALLE, V. GUSEV, P. BELLEVILLE, P. RUELLO, "Elasticity of an Assembly of Disordered Nanoparticles Interacting via Either van der Waals-Bonded or Covalent-Bonded Coating Layers", *ACS Nano*, **6**(12), p. 10614–10621 (2012).
- [2] *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th ed. ; Oxford : New York, 1999.
- [3] B. V. DERJAGUIN, V. M. MULLER, Y. P. TOPOROV, "Effect of Contact Deformation on the Adhesion of Particles", *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, p. 314-326 (1975).