



Etude des mécanismes de formation des nanocristaux de LiNbO_3 en conditions solvothermales à partir de précurseurs alcoxydes

Mathias Urbain

► To cite this version:

Mathias Urbain. Etude des mécanismes de formation des nanocristaux de LiNbO_3 en conditions solvothermales à partir de précurseurs alcoxydes. Matériaux. Université Savoie Mont Blanc, 2020. Français. NNT : 2020CHAMA025 . tel-03090007v2

HAL Id: tel-03090007

<https://hal.science/tel-03090007v2>

Submitted on 30 Jan 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ SAVOIE MONT BLANC

Spécialité : **Sciences pour l'ingénieur**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par :

Mathias URBAIN

Thèse dirigée par Yannick Mugnier et
codirigée par Sandrine Beauquis et Virginie Monnier-Villaume

préparée au sein du Laboratoire SYMME (Systèmes et Matériaux
pour la Mécatronique)
dans l'École Doctorale SISEO

Etude des mécanismes de formation des nanocristaux de LiNbO_3 en conditions solvothermales à partir de précurseurs alcoxydes

Thèse soutenue publiquement le **6 octobre 2020** devant le jury
composé de :

Frédéric CHAPUT

Directeur de recherche
Ecole Normale Supérieure de Lyon

Rapporteur

Jenny JOUIN

Chargée de recherche HDR
Université de Limoges/CNRS

Rapporteuse

Alain IBANEZ

Directeur de recherche
Université Grenoble Alpes/CNRS

Président du jury et examinateur

Marie-Hélène DELVILLE

Directrice de recherche
Université de Bordeaux/CNRS

Examinatrice

Ronan LE DANTEC

Professeur des universités
Université Savoie Mont-Blanc

Examineur

Yannick MUGNIER

Maître de conférences HDR
Université Savoie Mont-Blanc

Directeur de thèse

Sandrine BEAUQUIS

Maîtresse de conférences
Université Savoie Mont-Blanc

Codirectrice de thèse

Virginie MONNIER-VILLAUME

Maîtresse de conférences HDR
Ecole Centrale de Lyon

Codirectrice de thèse

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse Yannick Mugnier ainsi que mes co-directrices Sandrine Beauquis et Virginie Monnier de m'avoir fait confiance afin de mener à bien ce travail de doctorat.

Je m'estime très chanceux d'avoir pu évoluer à vos côtés. Yannick, ta disponibilité et ta patience n'ont pas d'égal. Tu as su me transmettre ton intérêt pour la science des matériaux et l'optique non linéaire. Je crois que nos « petits cailloux » (nanocristaux) ont désormais fière allure ! Sandrine, ton soutien tout au long de ce doctorat m'a permis de venir à bout de ce travail de titan qu'est la rédaction d'un manuscrit de thèse. J'ai grandement apprécié nos échanges, toujours empreints d'une certaine empathie. Virginie, tes conseils avertis m'ont aidé à tenir le cap au cours de cette belle aventure qu'est le doctorat et encore merci pour tes adresses de bouchons (la Mère Jean, très bon choix) qui m'ont initié à la cuisine lyonnaise, tablier de sapeur et cervelle de canut en tête ! Je tiens enfin à souligner toute la bienveillance dont vous avez fait preuve envers moi au cours de ces années de thèse.

Je remercie pour l'honneur qu'ils me font, Monsieur Ibanez de présider ma soutenance de thèse, Madame Jouin et Monsieur Chaput de rapporter mon travail de doctorat, Madame Delville et Monsieur Le Dantec de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie l'école doctorale SISEO pour l'allocation de recherche qu'elle m'a allouée. Je remercie la direction du laboratoire SYMME, Monsieur Tabourot et Madame Galez, pour avoir permis la réalisation de cette thèse et leurs suppléants depuis fin 2019 Messieurs Habchi et Pairel.

Il est désormais temps de remercier toutes celles et tous ceux qui ont rendu ce séjour annécien si agréable. Un grand merci à :

Jérémy Riporto, tu as été mon binôme de parcours. Nous avons partagé le même bureau et j'ai apprécié travailler avec toi. Je n'oublierai pas tous les bons moments que nous avons passés ensemble comme les soirées pizzas, les soirées badminton ainsi que nos délires (mais désolé, AJA>>ASSE).

Florian Riporto et Kevin Bredillet, vous avez pris nos places dans le bureau 324 et je sais que la clé va rester entre de bonnes mains ! Je vous souhaite à tous les deux une bonne fin de thèse. Si vous avez besoin de tuyaux pour MPG, n'hésitez pas à demander à vos mentors !

Mathias Cesbron, ce n'est pas à toi que je vais l'apprendre, les Mathias sont les meilleurs. Il paraît que Neptune a développé en nous une sorte de sixième sens qui nous rend sensible à toutes les vibrations de notre entourage (si, si, je l'ai lu quelque part !). De plus, on est de la même région, ça c'est balèze ! En tout cas, je peux dire que tu as toujours été à l'écoute et c'est bien toi qui a réussi à me remotiver dans les moments difficiles.

Amélie Cuynet, notre jurassienne, toujours le mot pour rire. Nous avons une passion commune : le biathlon et plus généralement les sports d'hiver alors forcément ça rapproche ! Fourcade forever ! Et encore merci pour tes soirées raclette !

Amandine Dufaug, j'ai été très heureux de t'avoir côtoyée au sein du laboratoire. Ton soutien et tes conseils ont été primordiaux tout au long de la thèse. Ce n'est pas pour rien que l'on te surnomme la maman des doctorants. D'ailleurs, tu continues à pouponner !

Thomas Lacombe, un modèle d'investissement tant au laboratoire qu'en dehors. Tu peux être fier de toi. Toujours partant pour les sorties ski, c'était vraiment sympa et cela va me manquer.

Soumaya Yahiaoui, Marie Allain et Jean Collomb, nos collègues du Bourget du lac, toujours prêts à nous accueillir (Jean, excellents tes canulars téléphoniques).

Camilo Hernandez-Rodriguez, Leonardo-Andres Perez Cortes et Loïc Bouilly, j'ai pu vivre avec vous mon autre grande passion, la pratique du cyclisme. Annecy est un cadre magnifique pour s'évader quand la thèse devient trop dure.

Volodymyr Multian, j'ai randonnée avec toi dans toute la Haute-Savoie ou presque. Tu es un sacré gaillard et on se reverra, c'est sûr !

Mohamed Houmed-Ibrahim, ta sympathie me donne envie d'aller te voir à Djibouti !

Hoang-Viet-Tuan Nguyen, j'ai partagé bien plus que de simples covoiturages vers Grenoble avec toi.

Vous êtes tous des amis, désormais.

Je n'oublie pas non plus mes deux compères, Sylvain Bailly et Simon Desage, toujours là même quand les autres sont partis vers d'autres horizons ! Sylvain, je n'oublierai jamais cette sortie en chien de traîneaux dans les Bauges qui m'a été offerte pour mes 25 ans.

Merci à toutes celles et tous ceux que j'ai côtoyés de près ou de loin au SYMME : Thibault Goyallon, Orlando Chirinos, Thomas Monin, Pierre Nagorny, Aurélien Carré, Christian Elmo, Marine Loubet, Leonida Granon, Moustapha Issack-Farah, Nwigwe Uzoma, Hai Anh Phung, Koki Yamamoto, Bruno Albert, Tigran Avetissian, Thomas Muller, Amine Taguett et Gilles Pittard. Merci aux collègues de l'IREGE et du LISTIC pour leur bonne humeur, tout particulièrement Quentin Hoarau, Annaïg Pedrant, Hela Hadri, Emilie Ruiz, Matthias Jauvin, Boris Bourgel, Mathilde Le Tellier et Charles Lesniewska-Choquet (en mémoire des doctoriales 2018, le meilleur cru bien sûr). Merci à tous les innovdocteurs pour leur implication dans Innovdoc afin de favoriser l'embauche des docteurs dans le monde de l'industrie.

Un grand merci également à tous les enseignants-chercheurs du SYMME pour leur accueil au sein du laboratoire et tout particulièrement à Ronan Le Dantec, Marc Lomello, Christine Barthod, Laurent Goujon, Christine Galez, Thomas Mazingue, Michelle Passard et Madjid Boutemour. Merci aux membres du comité de suivi de thèse, Laurent Tabourot, Jean-Luc Maire, Eric Pairel et Magali Pralus pour savoir trouver les mots justes quand le doute s'installe. Pensée pour Fabrice Frelin qui nous a quittés beaucoup trop tôt.

Je remercie Géraldine Dantelle et Sylvain Regny pour m'avoir accueilli quelques jours dans leur équipe à l'Institut Néel afin d'apprendre les rudiments de la synthèse micro-ondes. Merci à Yann Chevolot, Rachael Taitt et Maxime Boksebeld pour leur accueil à l'Institut des

Nanotechnologies de Lyon. Merci à Nicholas Blanchard pour m'avoir formé à la microscopie électronique en transmission et pour tous ses conseils avisés sur l'utilisation du microscope.

J'exprime toute ma gratitude à nos superwomen, Nassika Laouici, Françoise Berna, Elza Fillard, Agnes Tremolada, Martine Villard et Muriel Porte. Malgré mes demandes bien souvent de dernière minute, vous avez assuré ! Je vous le dis, vous êtes irremplaçables.

Un autre grand merci à Jean-Christophe Marty que j'ai tant sollicité pour la diffraction des rayons X et à Marc Dubled qui m'a initié à l'utilisation des équipements de chimie. Merci à Christiane Durand pour ses formations H&S, à Jérôme Anglade et Pascal Bergeret pour leur assistance en informatique ainsi qu'à Blaise Girard et à Christelle Davanzo toujours prêts à rendre service. Merci à Annick Defontaine pour son écoute et ses conseils.

Ces remerciements ne seraient pas complets si j'oubliais mes précédents tuteurs Pascal Marchet, Philip Howell, Theo Siegrist et Torolf Zahn qui m'ont transmis leur goût pour la recherche lors de mes stages de fin d'études et m'ont ouvert de nouveaux horizons scientifiques.

Je garderai un très bon souvenir de Philippe, Fatima, Cassandre, Catherine et Manuella du restaurant universitaire. Votre bonne humeur m'a souvent permis de décompresser.

Last but not least, je remercie du plus profond de mon cœur ma maman Mady pour avoir fait de moi qui je suis aujourd'hui, mes tantes Annie et Catherine pour leur soutien inestimable depuis mon plus jeune âge et ma grand-mère Rachel pour ses encouragements de la première heure.

Table des matières

Introduction générale 1

I. - Enjeux liés à l'utilisation et à la synthèse de nanoparticules harmoniques 5

I. 1. - Introduction	5
I. 2. - Intérêt des nanoparticules harmoniques pour l'imagerie biomédicale.....	6
I. 2. A. - Introduction à l'optique non linéaire	6
I. 2. A. a. - Le modèle de l'oscillateur harmonique.....	6
I. 2. A. b. - Polarisation non linéaire d'ordre 2	9
I. 2. A. c. - Polarisation non linéaire d'ordre 3 et intensité des différents ordres.....	10
I. 2. B. - Propriétés des nanoparticules harmoniques	11
I. 2. B. a. - Stabilité chimique et biocompatibilité	11
I. 2. B. b. - Photostabilité et réponses spectrales.....	11
I. 2. B. c. - Influence de la taille sur la brillance des nanoparticules harmoniques	13
I. 3. - Choix du niobate de lithium pour la synthèse de nanoparticules harmoniques.....	13
I. 3. A. - Comparaison des efficacités de SHG des différentes nanoparticules harmoniques	13
I. 3. B. - Propriétés du niobate de lithium	15
I. 3. B. a. - Introduction.....	15
I. 3. B. b. - Diagramme de phase	16
I. 3. B. c. - Structure cristallographique	16
I. 3. B. d. - Propriétés physiques et applications	19
I. 3. B. e. - Propriétés optiques linéaires et domaine de transparence.....	20
I. 4. - Intérêt d'un contrôle de taille et de forme des nanoparticules harmoniques	20

II. - Revue des principaux procédés de synthèse de nanoparticules harmoniques en phase liquide et aspects énergétiques liés à leur formation en solution..... 23

II. 1. - Introduction	23
II. 2. - Avancées récentes concernant les méthodes de synthèse de nanoparticules harmoniques	24
II. 2. A. - Méthode par coprécipitation	24
II. 2. B. - Méthode sol-gel	26
II. 2. C. - Méthode Pechini	28
II. 2. D. - Méthode « polymère »	29
II. 2. E. - Synthèses en conditions hydrothermales et solvothermales	30
II. 2. E. a. - Introduction.....	30
II. 2. E. b. - Cas du niobate de potassium et du titanate de baryum	30
II. 2. E. c. - Cas du niobate de lithium	33
II. 3. - Aspects thermodynamique et cinétique de la précipitation des nanoparticules en solution.....	36
II. 3. A. - Introduction	36

II. 3. B. - Présentation détaillée des différentes étapes de la précipitation des nanoparticules en solution	37
II. 3. B. a. - Développement des conditions de sursaturation nécessaires à la nucléation	37
II. 3. B. b. - Nucléation ou naissance des germes solides en solution	38
II. 3. B. c. - Croissance des germes	42
II. 3. B. d. - Vieillessement des particules primaires.....	48
II. 3. C. - Obtention de particules monodisperses - Modèle de LaMer	52

III. - Synthèse de LiNbO_3 nanométrique à partir d'un précurseur de type sol-gel selon un procédé solvothermal : présentation de l'approche expérimentale et des caractérisations effectuées 55

III. 1. - Intérêt des précurseurs alcoxydes	55
III. 1. A. - Introduction	55
III. 1. B. - Facteurs de réactivité propres aux précurseurs alcoxydes	56
III. 1. B. a. - Nature de l'élément chimique central	56
III. 1. B. b. - Nature des groupements alkyles.....	57
III. 1. B. c. - Complexité moléculaire.....	57
III. 1. C. - Modèle de calcul de charge partielle	59
III. 1. D. - Réactivité spécifique des alcoxydes de lithium et de niobium	61
III. 2. - Démarche expérimentale	66
III. 2. A. - Choix d'un précurseur alcoxyde mixte (Li,Nb) dilué dans l'alcool parent comme réactif	66
III. 2. B. - Présentation du dispositif de synthèse solvothermale	67
III. 2. C. - Détermination des conditions expérimentales de formation de LiNbO_3	68
III. 2. C. a. - Détermination de la température de réaction.....	68
III. 2. C. b. - Optimisation de la durée de synthèse	69
III. 2. D. - Etude de la sensibilité du précurseur à l'air ambiant	69
III. 2. E. - Validation d'un protocole.....	72
III. 3. - Evaluation des tailles et des formes des nanoparticules et détail des techniques de caractérisation	72
III. 3. A. - Evaluation des tailles et des formes des nanoparticules	72
III. 3. B. - Techniques de caractérisation utilisées	73
III. 3. B. a. - Diffraction des rayons X	73
III. 3. B. b. - Microscopie électronique en transmission	76
III. 3. B. c. - Diffusion dynamique de la lumière	78
III. 3. C. - Comparaison des techniques de caractérisation concernant l'estimation d'une taille moyenne des nanoparticules	80

IV. - Synthèses non aqueuses et influence de diverses conditions réactionnelles sur les nanoparticules de LiNbO_3 produites..... 83

IV. 1. - Introduction.....	83
IV. 2. - Synthèses à partir d'un précurseur éthoxyde mixte (Li,Nb), 5% w/v dans l'éthanol.....	84

IV. 2. A. - Etude de la formation de LiNbO_3 à partir de l'unique précurseur.....	84
IV. 2. A. a. - Analyse des résultats de caractérisation.....	84
IV. 2. A. b. - Origine de la forme plaquettaire des nanoparticules synthétisées.....	87
IV. 2. B. - Quelles sont les réactions mises en jeu lors de la formation de LiNbO_3 à partir de précurseurs alcoxydes en conditions non aqueuses ?	88
IV. 2. B. a. - Etat des réactions possibles en conditions non hydrolytiques	88
IV. 2. B. b. - Analyse du milieu de synthèse en fin d'expérimentation.....	89
IV. 2. B. c. - Proposition d'un chemin réactionnel en conditions non aqueuses.....	90
IV. 2. C. - Intérêt de l'ajout d'un co-solvant dans le milieu réactionnel.....	92
IV. 2. C. a. - Essai de différents glycols : éthane-1,2-diol, propane-1,3-diol, butane-1,4-diol et pentane-1,5-diol.....	92
IV. 2. C. a. i. - Introduction, protocole et résultats	92
IV. 2. C. a. ii. - Discussion à propos des résultats obtenus.....	94
IV. 2. C. b. - Hypothèses sur le rôle de ces glycols au sein du milieu réactionnel	95
IV. 2. C. b. i. - Hypothèse proposée par Inoue	95
IV. 2. C. b. ii. - Autres hypothèses envisageables	97
IV. 2. D. - Choix du butane-1,4-diol comme co-solvant et explicitation de son rôle au sein du milieu réactionnel	99
IV. 2. D. a. - Les variations de pression autogène et de concentration en précurseur, induites par un ajout de co-solvant, ont-elles une influence sur les nanoparticules synthétisées ?	99
IV. 2. D. a. i. - Influence de la pression autogène	99
IV. 2. D. a. ii. - Influence de la concentration en précurseur	100
IV. 2. D. b. - Le nombre de groupements hydroxyles situés sur la chaîne carbonée de la molécule de co-solvant a-t-il une influence sur les nanoparticules synthétisées ?.....	102
IV. 2. D. c. - La variation du ratio co-solvant/solvant a-t-elle une influence sur les nanoparticules synthétisées ?.....	104
IV. 2. D. d. - Conclusion.....	106
IV. 3. - Etude de la formation de LiNbO_3 à partir d'autres précurseurs alcoxydes	107
IV. 3. A. - Synthèses à partir de différents précurseurs alcoxydes mixtes (Li,Nb), 5% w/v dans leur alcool parent.....	107
IV. 3. A. a. - Cas d'un précurseur isopropoxyde	107
IV. 3. A. b. - Cas d'un précurseur méthoxyde.....	109
IV. 3. A. b. i. - Synthèse en présence du précurseur seul et comparaison au cas du précurseur éthoxyde.....	109
IV. 3. A. b. ii. - Synthèse en présence de butane-1,4-diol et comparaison au cas du précurseur éthoxyde.....	110
IV. 3. B. - Synthèses à partir d'un éthoxyde de Li et d'un éthoxyde de Nb	110
IV. 3. B. a. - Essai de différents types de solvant : éthanol, acide acétique, acétate d'éthyle, anhydride acétique et heptane	110

V. - Synthèses hydrolytiques et influence de diverses conditions réactionnelles sur les nanoparticules de LiNbO_3 produites..... 113

V. 1. - Introduction aux réactions de type sol-gel hydrolytique à partir de précurseurs alcoxydes.....	113
V. 1. A. - Présentation des réactions d'hydrolyse, d'olation, d'alcoxolation et d'oxolation	113
V. 1. B. - Influence des cinétiques d'hydrolyse et de polymérisation sur les produits formés	114
V. 2. - Synthèses à partir d'un précurseur éthoxyde mixte (Li,Nb), 5% w/v dans l'éthanol.....	115
V. 2. A. - Etude de l'effet d'un ajout d'eau contrôlé dans le milieu réactionnel	115

V. 2. A. a. - Introduction et définition du taux d'hydrolyse.....	115
V. 2. A. b. - Synthèses effectuées sans additif.....	116
V. 2. A. b. i. - <i>Protocole et résultats</i>	116
V. 2. A. b. ii. - <i>Discussion</i>	119
V. 2. A. c. - Synthèses effectuées en présence de butane-1,4-diol	120
V. 2. A. c. i. - <i>Protocole et résultats</i>	120
V. 2. A. c. ii. - <i>Discussion</i>	123
V. 2. A. d. - Origine de la morphologie pseudo-cubique des nanoparticules synthétisées.....	123
V. 2. B. - Etude de l'influence du pH de l'eau ajoutée.....	125
V. 3. - Problèmes de reproductibilité et alternative proposée	128
V. 4. - Perspectives et propriétés optiques	130
Conclusion générale	133
Annexe.....	137
Bibliographie.....	139

Introduction générale

Communément appelé le « silicium de la photonique », le niobate de lithium (LiNbO_3) est aujourd'hui un matériau multifonctionnel au sens de ses nombreuses propriétés diélectriques, mécaniques et optiques mises à profit dans plusieurs applications de la vie courante de type capteurs/transducteurs et dans les domaines des communications optiques. Depuis la découverte en 1949 du comportement ferroélectrique de ce matériau, de très nombreuses études en amont, mais aussi appliquées pour le développement de dispositifs, ont porté sur l'optimisation des différentes propriétés physiques du LiNbO_3 dont les principales sont la photoréfractivité, la piézoélectricité et ses excellentes réponses acoustiques, électro-optiques et optiques non linéaires dans un très large domaine de transparence. Les propriétés électro-optiques et en particulier photoréfractives, peuvent en effet varier de plus d'un ordre de grandeur en fonction de la composition chimique des cristaux massifs quand la quantité de défauts extrinsèques (introduits par des dopants de type $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, In^{3+} ou Zr^{4+}) atteint 2-3%mol [1], [2], [3]. De même, les variations de composition des cristaux non dopés, c'est-à-dire de la composition congruente ($[\text{Li}_{0.951}\text{Nb}_{0.049}][\text{Nb}_{0.961}\square_{0.039}]\text{O}_3$) à stœchiométrique (LiNbO_3) [4] ont fait l'objet de très nombreux travaux expérimentaux et de modélisation.

En plus des cristaux massifs et des wafers disponibles commercialement, la microstructuration du matériau a aussi été optimisée pour des applications en optique intégrée basées sur des guides d'ondes planaires, des fibres monocristallines et des structures périodiquement polarisées afin d'augmenter par exemple les efficacités de conversion pour la génération de second harmonique guidée. Des modulateurs électro-optiques ont aussi été développés ainsi que de nombreuses hétérostructures afin de répondre aux tendances actuelles de miniaturisation et de traitement des informations [5].

A l'échelle nanométrique, nos travaux de recherche s'inscrivent plutôt dans les domaines de la médecine, ou de la nanomédecine qui est aussi en plein essor. De nombreuses perspectives sont apparues au fil des ans en mettant à profit les propriétés propres aux nanomatériaux, qu'elles soient optiques ou magnétiques par exemple [6]. Différents types de nanomatériaux sont ainsi produits pour des applications cliniques mais aussi à des fins de recherche concernant l'imagerie biomédicale, le diagnostic, le relargage ciblé d'agents thérapeutiques et le suivi de traitements. Ces nanocristaux multifonctionnels, au sens de leurs propriétés physiques et chimiques, comprennent souvent un cœur inorganique, une coque organique et/ou une surface fonctionnalisée de façon à cibler de manière spécifique des cellules tumorales par exemple. Cela permet d'améliorer les outils de diagnostic et la compréhension des mécanismes du vivant au niveau cellulaire et intracellulaire, de mieux comprendre les interactions d'une population de cellules avec son environnement et même d'envisager de nouvelles thérapies [7], [8].

Ces enjeux nécessitent toutefois de perfectionner les approches existantes permettant d'imager les cellules, les tissus, ..., en utilisant par exemple des nanocristaux multifonctionnels et parmi ces approches, l'imagerie optique biomédicale s'appuie de nos jours sur de nouveaux agents de contraste exogènes alors qu'en parallèle, les techniques de microscopie ne cessent d'évoluer. Historiquement, les sondes fluorescentes organiques de type colorants et GFP (Green Fluorescent Protein) ainsi que les microscopies confocales et à deux photons, ont progressivement permis d'améliorer la résolution optique en dépassant sensiblement le critère de Rayleigh. En 2014, c'est la technique de super-résolution optique qui est récompensée par le prix Nobel de chimie et qui démontre une résolution inférieure à 20nm à partir de molécules organiques fluorescentes photo-activables [9]. Lors du processus de fluorescence, l'interaction

optique est dite résonnante (les longueurs d'ondes d'absorption et d'émission sont propres à la sonde optique) et une partie de l'énergie lumineuse est absorbée ce qui conduit au phénomène de photoblanchiment. Autrement dit, le contraste optique diminue rapidement limitant ainsi la durée d'imagerie à quelques dizaines de minutes. D'autres marqueurs inorganiques appelés boîtes quantiques (quantum dots) sont aussi très utilisés pour leur forte brillance optique et plus particulièrement pour l'imagerie in-vitro. La toxicité de leurs éléments chimiques (soufre, sélénium, cadmium, ...) est en effet à considérer pour l'imagerie in-vivo [10]. Parmi les autres marqueurs exogènes basés sur des nanomatériaux dédiés à l'imagerie optique biomédicale, les nanocristaux pour l'*upconversion* [11], [12] ont l'avantage de pouvoir être excités dans la première fenêtre de transparence biologique (650-950nm).

Dans ce travail de thèse financé par une allocation de l'école doctorale SISEO de l'Université Savoie Mont-Blanc et par le projet collaboratif NANOFIMT¹ (NANOparticules harmoniques Fonctionnalisées pour l'IMagerie ultrasensible et le Théranostic), c'est une autre famille de nanocristaux ou nanoparticules pour l'imagerie optique qui est étudiée. Ces nanocristaux dits harmoniques (ou HNPs pour Harmonic NanoParticles) en raison de leurs réponses optiques non linéaires (ONL) de deuxième, de troisième et depuis peu de quatrième harmonique [13] sont constitués de cristaux diélectriques inorganiques dont la structure cristalline est non centrosymétrique. Les premiers travaux et brevets datent d'une dizaine d'années [14], [15], [16], [17]. L'interaction optique non linéaire est dans ce cas non résonnante, ce qui permet d'adapter la longueur d'onde d'excitation à la transparence des échantillons biologiques et d'augmenter ainsi la profondeur d'imagerie [18], [19], [20]. De plus, peu d'énergie est déposée dans le milieu si l'excitation est décalée dans l'infrarouge. À la différence des sondes fluorescentes, il n'y a pas non plus d'énergie lumineuse absorbée par ces nanocristaux lors des différents processus non linéaires mis en jeu ce qui permet d'augmenter considérablement la photostabilité des marqueurs et finalement les temps d'exposition et d'imagerie [21]. Enfin, le contraste optique et la sélectivité ont aussi été grandement améliorés en utilisant récemment la colocalisation des signaux de SHG (Second Harmonic Generation) et de THG (Third Harmonic Generation) propres aux nanocristaux non centrosymétriques dans des environnements optiques dits « encombrés » quand, par exemple, l'autofluorescence des tissus est aussi détectée en microscopie multiphotonique. La colocalisation permet aussi de s'affranchir des sources endogènes de SHG dues au collagène et de THG dues aux lipides puisque seuls les nanocristaux ont une réponse non linéaire d'ordre 2 et 3 [22], [23]. D'un point de vue des techniques de microscopie, l'imagerie ONL de ces nanomatériaux et leurs potentielles applications en nanomédecine ont aussi profité des progrès récents de l'industrie des LASERS avec la mise sur le marché de sources femtosecondes bas coûts, compactes et accordables en longueur d'onde. En particulier, vis-à-vis du dommage optique qui est souvent une limitation pour les sources LASER continues et nanosecondes, les impulsions femtosecondes de faible énergie mais de puissance crête élevée permettent de sonder aujourd'hui facilement les réponses ONL de nanocristaux individuels dans leur domaine de transparence et même au voisinage de leur résonances intrinsèques permettant ainsi de coupler l'imagerie à des aspects théranostiques [24].

Si l'on s'intéresse maintenant aux matériaux, les premières preuves de principes ont été démontrées à partir de nanocristaux de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ [14], de BaTiO_3 [15], [17], [25], de KNbO_3 [26], [27], de ZnO [28], de KTiOPO_4 [29], [30] et plus récemment de BiFeO_3 en raison de ses fortes propriétés ONL d'ordre 2 et 3 [13], [31], [32]. Une comparaison des propriétés de SHG de la plupart de ces nanomatériaux ainsi que de leur biocompatibilité a aussi fait l'objet de mesures

¹ NANOFIMT : projet interreg Franco-Suisse, <https://www.interreg-francesuisse.eu/beneficiaire/nanofimt-nanoparticules-harmoniques-fonctionnalisees-pour-limagerie-ultrasensible-et-le-theranostic/>

comparatives [21], [33] et à l'exception de la toxicité de ZnO qui est bien documentée, les autres nanomatériaux, et en particulier LiNbO₃ [34], [35], sont bien adaptés à l'imagerie biomédicale. Dans ce contexte et depuis ces premières preuves de principe de l'utilité des nanocristaux harmoniques pour l'imagerie multiphotonique, le diagnostic médical et la délivrance ciblée d'agent thérapeutique [36], [37], de nombreuses études expérimentales ont été consacrées à la synthèse de ces oxydes métalliques et bimétalliques. Ces nanomatériaux de structure cristalline non centrosymétrique possèdent non seulement des propriétés ONL d'ordre 2 et 3 mais aussi d'autres propriétés fonctionnelles. D'un point de vue synthèse, les techniques de croissance cristalline (procédé Czochralski, Bridgman, ...) et de frittage de poudres pour les céramiques sont malheureusement peu adaptées à l'élaboration de nanocristaux de taille et de forme bien contrôlée. Ce travail de thèse est justement consacré à la réduction des polydispersités de taille et de forme des HNPs et en particulier celles de LiNbO₃. Si les méthodes de fabrication et les propriétés physiques des cristaux massifs, en particulier optiques, sont aujourd'hui bien renseignées pour ce matériau de référence en optique, peu d'études sont consacrées à LiNbO₃ à l'échelle nanométrique [38], [39], [40], [41], en conditions solvothermales dans lesquelles l'accent est mis sur une compréhension fine des mécanismes réactionnels ainsi que des phénomènes de nucléation/croissance des nanocristaux. Cette compréhension détaillée fait l'objet de ce travail de thèse afin, à terme, de mieux contrôler les polydispersités de taille et de forme.

Les propriétés physiques de LiNbO₃, en particulier les propriétés optiques et optiques non linéaires, sont discutées au chapitre 1 de ce manuscrit. Le modèle de l'oscillateur harmonique est rapidement discuté afin d'introduire les effets non linéaires et une comparaison des réponses ONL des principales HNPs est faite. L'intérêt d'un contrôle de taille et de forme de ces dernières y sera également discuté.

Le chapitre 2 sera consacré dans sa première partie à la présentation de méthodes de synthèses par chimie douce couramment employées pour la production de HNPs telles que la coprécipitation, la microémulsion, le sol-gel et méthodes dérivées (Pechini, « polymère ») ainsi que la méthode solvothermale. Les protocoles ayant permis une réduction des polydispersités de taille et de forme de ces particules seront exposés. Les différentes étapes associées à la formation des nanoparticules en solution seront ensuite décrites dans la deuxième partie de ce chapitre et une attention particulière sera portée aux aspects thermodynamiques et cinétiques qui leur sont liés. Le modèle de LaMer concernant la préparation de dispersions colloïdales monodisperses sera également analysé et illustré d'exemples.

Le protocole expérimental retenu pour synthétiser les nanoparticules de LiNbO₃ fera l'objet du chapitre 3. Le choix d'un précurseur alcoxyde mixte (Li,Nb) dilué dans son alcool parent couplé à l'utilisation d'un procédé solvothermal sera notamment justifié. Au préalable, la réactivité des composés de type alcoxydes sera introduite en vue d'une meilleure compréhension des réactions sous-jacentes à la formation des nanoparticules de LiNbO₃. Les techniques de caractérisation utilisées pour quantifier la morphologie des nanoparticules seront détaillées dans ce chapitre et une comparaison de ces techniques quant à l'estimation d'une taille moyenne de ces nanoparticules sera aussi discutée.

Deux voies de synthèse inspirées du sol-gel seront enfin proposées dans les chapitres 4 et 5 dans un but de réduire les polydispersités de taille et de forme des nanoparticules de LiNbO₃. La première se caractérise par la dissociation et la décomposition thermique du précurseur et sera qualifiée de « non aqueuse ». Il sera montré en particulier qu'un ajout de diols au sein du milieu réactionnel permet l'obtention de nanoparticules bien définies en taille et en forme. Quant à la seconde, elle consiste à ajouter une quantité d'eau contrôlée dans le milieu réactionnel et se résume à l'hydrolyse des précurseurs. L'intérêt de l'utilisation de précurseurs séparés à la place d'un précurseur mixte sera alors mis en évidence pour cette voie.

I. - Enjeux liés à l'utilisation et à la synthèse de nanoparticules harmoniques

I. 1. - Introduction

La mise à profit des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules pour l'imagerie biomédicale et une réduction des polydispersités de taille et de forme de ces nanoparticules étant les motivations de ce projet de recherche, ce premier chapitre commence par une introduction aux phénomènes d'optique non linéaire.

Le modèle de l'oscillateur harmonique est partiellement décrit puisqu'il permet de comprendre intuitivement les différents processus de génération d'harmoniques d'ordre 2 et 3 ainsi que les phénomènes de mélanges de fréquences.

Ces propriétés d'optique non linéaire, propres au volume des nanomatériaux de structure cristalline non centrosymétrique, rassemblent plusieurs caractéristiques intéressantes en termes de photostabilité, de résolution spatiale et de profondeur d'imagerie. Celles-ci seront également décrites en mettant l'accent sur les différents matériaux jusque-là testés au travers des preuves de principe publiées.

Parmi ces matériaux, le niobate de lithium (LiNbO_3) a été retenu pour ce travail de thèse en raison de ses excellentes propriétés physiques et chimiques qui seront par la suite présentées à partir de la bibliographie portant sur les cristaux massifs.

Enfin, l'intérêt d'un contrôle des tailles et formes des nanoparticules sera aussi discuté à la fin de ce chapitre.

I. 2. - Intérêt des nanoparticules harmoniques pour l'imagerie biomédicale

I. 2. A - Introduction à l'optique non linéaire

I. 2. A. a. - Le modèle de l'oscillateur harmonique

Les propriétés optiques non linéaires (ONL) et en particulier celles des nanoparticules harmoniques (HNPs) soumises à une excitation LASER femtoseconde peuvent être facilement introduites par le modèle de l'oscillateur harmonique [42].

Le raisonnement consiste à décrire la position $\tilde{x}(t)$ d'un électron soumis à un champ optique $\tilde{E}(t)$, la notation des grandeurs physiques avec un tilde indiquant une quantité qui oscille rapidement avec le temps. L'équation du mouvement s'écrit telle que :

$$m\ddot{\tilde{x}}(t) + 2\gamma m\dot{\tilde{x}}(t) + F(\tilde{x}) = e\tilde{E}(t) \quad (I.1)$$

Cette équation décrit un oscillateur harmonique avec un terme d'amortissement γ et une force de rappel $F(\tilde{x}) = -m(\omega_0^2\tilde{x}(t) + a\tilde{x}^2(t) - b\tilde{x}^3(t) + \dots)$ comprenant un terme harmonique $\omega_0^2\tilde{x}(t)$ (ω_0 est la fréquence de résonance associée à l'électron) et plusieurs contributions anharmoniques, $a\tilde{x}^2(t) - b\tilde{x}^3(t) + \dots$, avec a et b strictement positifs et $\omega_0^2\tilde{x}(t) \gg a\tilde{x}^2(t) \gg b\tilde{x}^3(t)$. Le terme de droite représente la force exercée par le champ électrique sur l'électron de charge e et de masse m .

Par ailleurs, une expression de l'énergie potentielle définissant le mouvement de l'électron s'écrit de la façon suivante :

$$U(\tilde{x}) = - \int \tilde{F}(\tilde{x}).d\tilde{x} = m \left(\frac{\omega_0^2\tilde{x}^2}{2} + \frac{a\tilde{x}^3}{3} - \frac{b\tilde{x}^4}{4} + \dots \right) \quad (I.2)$$

On remarque que des ordres pairs et impairs sont présents dans le développement en puissance de $\tilde{x}$.

Pour une faible intensité lumineuse, le terme harmonique est suffisant pour décrire les oscillations de l'électron autour de sa position d'équilibre $x = 0$. Le moment dipolaire induit, $\tilde{p}(t) = e.\tilde{x}(t)$, dépend alors linéairement de l'amplitude du champ électrique instantané, $\tilde{E}(t)$.

Toutefois, lorsque l'intensité est plus importante, par exemple avec l'utilisation de sources LASER impulsionnelles, les composantes non linéaires de la force de rappel ($a\tilde{x}^2(t) - b\tilde{x}^3(t) + \dots$) doivent être incluses pour tenir compte des oscillations anharmoniques induites par le champ optique. À l'ordre 2, il faut en particulier remarquer que si $a \neq 0$, la fonction énergie potentielle $U(\tilde{x}) = m \left(\frac{\omega_0^2\tilde{x}^2}{2} + \frac{a\tilde{x}^3}{3} \right)$ n'est plus symétrique par rapport à zéro ($U(\tilde{x}) \neq U(-\tilde{x})$) ([Figure I-1](#), gauche). Par contre, si seuls les termes d'ordre impairs sont présents dans la force de rappel ($b \neq 0$ et $a = 0$), la fonction $U(\tilde{x}) = m \left(\frac{\omega_0^2\tilde{x}^2}{2} - \frac{b\tilde{x}^4}{4} \right)$ est alors de nouveau symétrique autour de zéro ([Figure I-1](#), droite).

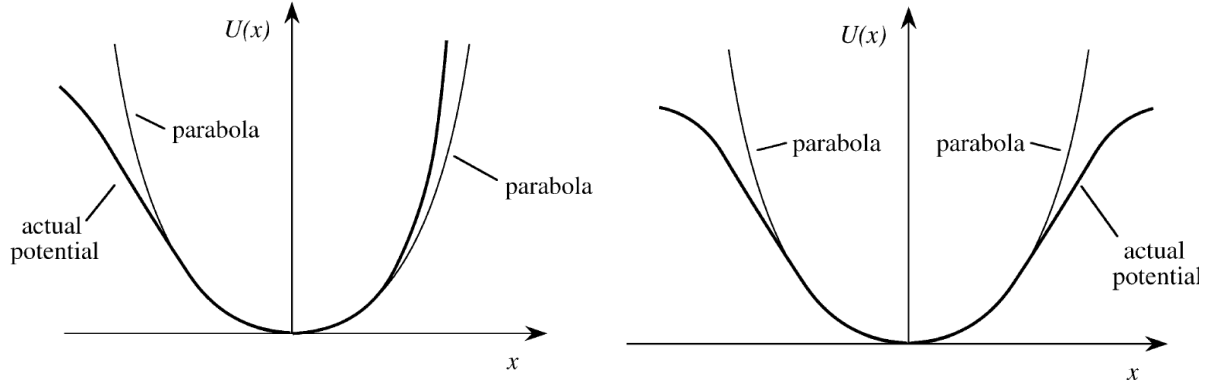


Figure I-1 : (Gauche) Puits de potentiel donné par $U(\tilde{x}) = - \int F(\tilde{x}) d\tilde{x}$ avec $F(\tilde{x}) = -m(\omega_0^2 \tilde{x}(t) + a\tilde{x}^2(t))$ pour un milieu non centrosymétrique et **(Droite)** avec $F(\tilde{x}) = -m(\omega_0^2 \tilde{x}(t) - b\tilde{x}^3(t))$ pour un milieu centrosymétrique. La courbe en trait fin représente une parabole donnée par $U(\tilde{x}) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 \tilde{x}^2$ dont la forme permet de décrire un oscillateur harmonique à champ faible [42].

La résolution de l'[équation I.1](#) dans le domaine dit « perturbatif » (à cause du développement en puissance) conduit à une série d'amplitudes des oscillations de l'électron $x^{(1)}, \dots, x^{(n)}$, chacune proportionnelle à la puissance nième de l'amplitude du champ électrique incident. Dans le domaine temporel, l'interaction optique non linéaire entre un oscillateur harmonique unique et $\tilde{E}(t)$ peut alors être représentée par un moment dipolaire (microscopique) induit $\tilde{p}_i(t)$ dont les composantes cartésiennes ($i = 1, 2, 3$) s'écrivent comme une série en puissance du champ électrique instantané :

$$\tilde{p}_i(t) = \epsilon_0 \left(\alpha_{ij}^{(1)} \tilde{E}_j(t) + \beta_{ijk}^{(2)} \tilde{E}_j(t) \tilde{E}_k(t) + \gamma_{ijkl}^{(3)} \tilde{E}_j(t) \tilde{E}_k(t) \tilde{E}_l(t) + \dots \right) \quad (I.3)$$

Dans cette [équation I.3](#) écrite ici en adoptant la convention de sommation d'Einstein, ϵ_0 est la permittivité du vide exprimée en unités SI, $\alpha_{ij}^{(1)}$ est la polarisabilité linéaire, $\beta_{ijk}^{(2)}$ est la polarisabilité du second ordre ou hyperpolarisabilité du premier ordre et, $\gamma_{ijkl}^{(3)}$ est la polarisabilité du troisième ordre ou hyperpolarisabilité du second ordre.

Dans un matériau donné, la manifestation de ces différentes polarisabilités microscopiques est directement liée au mouvement des électrons et aux symétries de la fonction énergie potentielle. De plus, une charge électrique accélérée étant à l'origine de l'émission d'un rayonnement électromagnétique [43], les différentes oscillations des électrons décrites par $x^{(1)}, \dots, x^{(n)}$ sont à l'origine des fréquences générées lors de l'interaction avec le champ incident.

L'émission des différents ordres non linéaires possibles est illustrée [figure I-2](#) où sont schématisées sur la gauche les différentes formes de moments dipolaires électriques induits en commençant par l'ordre le plus bas. Dans ce cas, l'amplitude d'oscillation de l'électron est simplement décrite par une fonction sinusoïdale $\sin(\omega t)$ à la fréquence fondamentale ω .

Dans le spectre en fréquence représenté sur la droite de la [figure I-2](#) et correspondant à la transformée de Fourier des moments dipolaires induits, ce premier cas correspond à une diffusion linéaire c'est-à-dire à la même fréquence que le champ optique incident. Par contre, pour une oscillation asymétrique autour de zéro, le moment dipolaire comprend le terme fondamental précédent auquel on peut ajouter un terme harmonique, $\cos(2\omega t)$, d'amplitude plus faible.

La présence de cette nouvelle composante dans l'oscillation de l'électron est responsable dans le domaine fréquentiel d'une petite contribution à 2ω correspondant au phénomène de SHG (Second Harmonic Generation). De la même manière, l'ajout d'un seul terme harmonique impair en $\sin(3\omega t)$ dans le moment dipolaire induit restaure la symétrie par rapport à zéro tout en étant à l'origine de la diffusion d'un signal de THG (Third Harmonic Generation) à 3ω . Les spectres harmoniques comprenant uniquement des ordres impairs sont ainsi caractéristiques des milieux centrosymétriques dans lesquels les électrons subissent le même environnement diélectrique lorsqu'ils se déplacent dans les directions positives et négatives autour de $x = 0$. À l'inverse, pour un matériau non centrosymétrique, les harmoniques pairs et impairs sont en général présents comme illustré ci-dessous avec intuitivement une réponse d'ordre 2 bien supérieure à celle d'ordre 3.

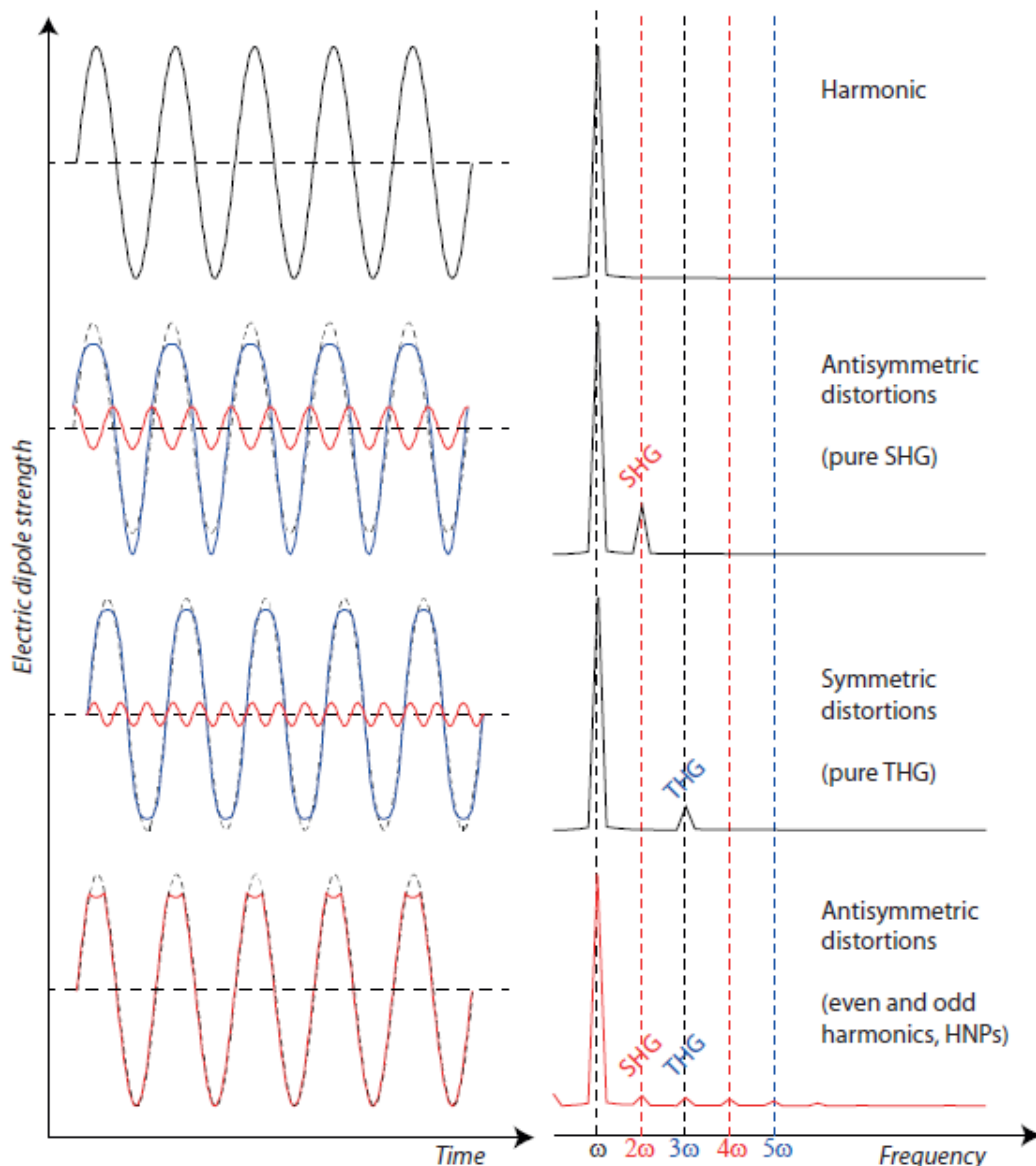


Figure I-2 : 1^{ère} rangée : dipôle électrique linéaire par rapport à l'amplitude du champ optique incident qui est responsable de la diffusion d'un signal de fréquence fondamentale ω dont la transformée de Fourier est représentée à droite. 2^{ème} rangée : une distorsion antisymétrique (en bleu) peut s'exprimer comme la superposition du fondamental (ligne pointillée) et d'une composante à 2ω (en rouge). 3^{ème} rangée : une distorsion symétrique à fort champ (en bleu) s'exprime comme la superposition du fondamental (ligne pointillée) et d'une composante à 3ω (en rouge). 4^{ème} rangée : cas des HNPs avec une distorsion antisymétrique complexe responsable de la diffusion d'harmoniques d'ordre pairs et impairs [43]

I. 2. A. b. – Polarisation non linéaire d'ordre 2

Si le modèle de l'oscillateur anharmonique d'un électron unique permet d'introduire facilement la diffusion d'harmoniques à des ordres supérieurs, il n'est cependant pas très représentatif d'un milieu réel. D'une part, un matériau n'est considéré sans perte et sans dispersion que lorsque les fréquences optiques d'excitation et celles des harmoniques sont dans le domaine de transparence du matériau donc bien inférieures aux multiples résonances électroniques de la phase solide. D'autre part, il faut en effet prendre en considération d'autres paramètres résultant de la densité des moments dipolaires propres à un matériau solide ainsi que les symétries de la classe cristalline du matériau en question.

L'utilisation des variables correspondant aux oscillations des électrons $x^{(1)}, \dots, x^{(n)}$ est en fait inappropriée mais celles-ci sont incluses dans la polarisation macroscopique définie par $\tilde{P}_i(t) = N \cdot \tilde{p}_i(t)$ où N est le nombre de moments dipolaires par unité de volume. Par analogie avec l'équation 1.3, la composante instantanée de la polarisation macroscopique suivant la direction i est définie par :

$$\begin{aligned} \tilde{P}_i(t) &= \epsilon_0 \left(\chi_{ij}^{(1)} \tilde{E}_j(t) + \chi_{ijk}^{(2)} \tilde{E}_j(t) \tilde{E}_k(t) + \chi_{ijkl}^{(3)} \tilde{E}_j(t) \tilde{E}_k(t) \tilde{E}_l(t) + \dots \right) \\ &= \tilde{P}_i^{(1)}(t) + \tilde{P}_i^{(2)}(t) + \tilde{P}_i^{(3)}(t) + \dots \end{aligned} \quad (1.4)$$

Les différentes susceptibilités $\chi^{(n)}$ de rang n dans le développement en puissance sont définies par des tenseurs de rang $n+1$. Dans le régime linéaire, la proportionnalité entre la polarisation et le champ incident est exprimée par la susceptibilité $\chi_{ij}^{(1)}$ alors que les effets non linéaires de deuxième et de troisième ordre sont décrits par les tenseurs $\chi_{ijk}^{(2)}$ et $\chi_{ijkl}^{(3)}$, respectivement.

Si cette équation est similaire à l'équation 1.3, les champs électriques sont ici des champs macroscopiques alors que ceux de l'équation 1.3 sont des champs locaux qui peuvent s'exprimer à partir des champs macroscopiques par des facteurs dits de champs locaux qui prennent effectivement en compte la densité dipolaire et les propriétés diélectriques du milieu. La susceptibilité linéaire peut ainsi être reliée aux grandeurs microscopiques de l'équation 1.3 comme établi par Zyss [44].

Les processus d'optique non linéaire peuvent faire intervenir plusieurs champs optiques qui en se combinant donnent naissance à l'émission de plusieurs fréquences. Dans la convention la plus utilisée, le champ incident est défini en notation complexe et dans le cas le plus général par la superposition de p termes monochromatiques tels que $\tilde{E}(r, t) = \frac{1}{2} \sum_p (E_p^{\omega_p} e^{-i\omega_p t} + c.c.)$ avec $E_p^{\omega_p} = E_p^0 e^{ik_p \cdot r}$ l'amplitude du champ à la position r et E_p^0 la partie réelle du champ oscillant à ω_p . De la même manière, la polarisation non linéaire instantanée s'écrit $\tilde{P}(r, t) = \frac{1}{2} \sum_p (P_p^{\omega_p} e^{-i\omega_p t} + c.c.)$ de telle sorte qu'après identification des différents termes dans l'équation 1.4, les composantes de Fourier de la polarisation non linéaire peuvent être obtenues à chaque ordre non linéaire.

Dans le cas le plus simple d'un seul champ optique incident à ω , l'amplitude de la polarisation du second ordre résultant de $\tilde{P}_i^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} \tilde{E}_j(t) \tilde{E}_k(t)$ s'écrit :

$$P_i^{2\omega} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j^\omega E_k^\omega = \epsilon_0 d_{ijk}^{(2)} E_j^\omega E_k^\omega \quad (1.5)$$

Cette expression est à l'origine du phénomène de SHG.

Le tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$ est ici réel et ses coefficients indépendants de la longueur d'onde incidente si les fréquences fondamentales et harmoniques sont dans le domaine de transparence du matériau (hypothèse de Kleinman). $d_{ijk}^{(2)}$ est défini comme le coefficient optique non linéaire dont le moyennage orientationnel sera par la suite utilisé pour comparer l'efficacité en SHG des différents nanomatériaux pouvant constituer les HNPs.

L'[équation 1.5](#) qui fait intervenir un tenseur de rang 3, $\chi_{ijk}^{(2)}$ pour la susceptibilité non linéaire d'ordre 2, peut aussi s'écrire sous forme matricielle $\chi_{il}^{(2)}$ dans le repère $\{x, y, z\} = \{1, 2, 3\}$ du cristal. En prenant en compte la permutation intrinsèque des champs ($E_x^\omega \cdot E_y^\omega = E_y^\omega \cdot E_x^\omega \dots$), les conditions de Kleinman ($\chi_{ijk} = \chi_{jki} = \chi_{kij} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{kji}$) et la notation contractée des indices pour l'indice l de $\chi_{il}^{(2)}$ (notation de Voigt), on peut décrire l'amplitude du vecteur polarisation à l'ordre 2 comme :

$$\begin{bmatrix} P_1^{2\omega} \\ P_2^{2\omega} \\ P_3^{2\omega} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & \chi_{14} & \chi_{15} & \chi_{16} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} & \chi_{24} & \chi_{25} & \chi_{26} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & \chi_{34} & \chi_{35} & \chi_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1^\omega E_1^\omega \\ E_2^\omega E_2^\omega \\ E_3^\omega E_3^\omega \\ 2E_2^\omega E_3^\omega \\ 2E_1^\omega E_3^\omega \\ 2E_1^\omega E_2^\omega \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

On verra dans un prochain paragraphe traitant des différents matériaux que les symétries de la classe cristalline du matériau considéré réduisent encore considérablement le nombre de coefficients non nuls et indépendants dans la matrice 3*6 de la susceptibilité d'ordre 2.

Enfin, parmi les autres processus d'ordre 2, on peut aussi considérer deux champs optiques incidents aux fréquences ω_1 et ω_2 . La polarisation non linéaire d'ordre 2 contient alors les termes précédents indépendamment calculés pour ω_1 et ω_2 et de nouveaux termes correspondant à leur somme $\omega_1 + \omega_2$ (Sum Frequency Generation) et à leur différence $\omega_1 - \omega_2$ (Difference Frequency Generation).

I. 2. A. c. - Polarisation non linéaire d'ordre 3 et intensité des différents ordres

De la même manière qu'à l'ordre 2, le développement en puissance de l'[équation 1.4](#) peut être considéré à l'ordre 3. Il existe alors de nombreux processus de mélanges de fréquences et le plus simple des processus paramétriques quand l'énergie totale des photons est conservée, est le phénomène de génération de troisième harmonique ($\omega + \omega + \omega = 3\omega$).

Pour la THG quand un seul champ optique incident est considéré, l'amplitude de la polarisation non linéaire d'ordre 3 est donnée par [45] :

$$P_i^{3\omega} = \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega \quad (1.7)$$

Dans ce cas, la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ est représentée par un tenseur de rang 4 mais une notation matricielle a aussi été proposée par Yang et al. [46]. Le nombre de coefficients indépendants dans les matrices 3*10 est alors plus important qu'à l'ordre 2 et l'ensemble des coefficients n'est en général pas disponible dans la littérature des cristaux massifs. Cela dit, les ordres 2 et 3 correspondant aux signaux de SHG et THG sont facilement détectables sur les plateformes de microscopie multiphotonique moderne. La quantification des susceptibilités non linéaires d'ordre 3 par des mesures dites d'ensemble sur des suspensions après moyennage orientationnel a aussi fait l'objet de travaux récents au laboratoire pour BiFeO₃, KNbO₃ et ZnO [32], [47].

En termes d'intensité, la polarisation non linéaire aux différents ordres n étant une source de rayonnements, l'intensité émise à chaque ordre est alors proportionnelle à $(I_\omega)^n$ avec I_ω l'intensité du faisceau fondamental.

Pour des conditions d'excitation modérées, c'est-à-dire lorsque le faisceau incident n'est pas focalisé par un objectif de microscope de forte ouverture numérique, l'ordre le plus bas autorisé par les symétries du matériau est donc prépondérant puisque les termes anharmoniques dans l'expression de la force de rappel de l'[équation 1.1](#) sont telles que $\omega_0^2 \tilde{x}(t) \gg a \tilde{x}^2(t) \gg b \tilde{x}^3(t)$. C'est la raison pour laquelle les HNPs sont constituées de matériaux avec une structure cristalline non centrosymétrique de sorte que la polarisation non linéaire d'ordre 2 soit la première permise dans le développement en puissance. Les ordres supérieurs (troisième et quatrième harmonique) sont aussi présents et d'autant plus faciles à observer que l'intensité I_ω est importante [13].

I. 2. B. – Propriétés des nanoparticules harmoniques

I. 2. B. a. – Stabilité chimique et biocompatibilité

L'utilisation de nanoparticules en tant que marqueurs exogènes pour l'imagerie au sens large, qu'elle soit « in vitro » ou « in vivo », est avant tout limitée par la stabilité chimique des nanomatériaux et leur biocompatibilité que ce soit dans les tissus ou plus simplement dans une culture de cellules.

Parmi les matériaux non centrosymétriques déjà bien référencés pour leurs propriétés optiques non linéaires, on peut citer ZnO qui a fait l'objet de plusieurs preuves de principes [28] mais la faible stabilité chimique du ZnO en milieu légèrement acide conduit à sa dissolution et à la formation de dérivés réactifs de l'oxygène. La cytotoxicité de ZnO est maintenant bien établie [48], [49] et les nanoparticules de ZnO ont même été proposées dans des applications de type théranostic pour éliminer certaines cellules tumorales [50].

Pour les autres nanoparticules, la toxicité de LiNbO₃, KNbO₃, BaTiO₃ et KTiOPO₄ est tout à fait acceptable après 72h d'exposition [21] et il en est de même pour BiFeO₃ [33]. La biocompatibilité de LiNbO₃ a aussi été confirmée après internalisation dans des cellules souches [34] et sur des macrophages de rats [35]. En ce qui concerne BaTiO₃ qui a aussi fait l'objet de plusieurs travaux dans l'équipe de P. Pantazis [15], [17], [16], [25], des nanoparticules de taille moyenne 85 nm produites en conditions solvothermales et stabilisées par des molécules de polyéthylène glycol (PEG) n'ont aucun effet sur la différenciation de cellules souches [51].

I. 2. B. b. – Photostabilité et réponses spectrales

Comme sous-entendu dans le modèle simplifié de l'oscillateur harmonique développé précédemment, la réponse optique non linéaire des HNPs est intrinsèquement bien différente de celles des sondes fluorescentes de type quantum dots ou de type nanoparticules pour l'*upconversion*.

Pour la fluorescence, l'interaction optique est résonnante puisqu'elle implique des niveaux réels pour les électrons concernés ce qui fixe, en général dans le proche infrarouge et le visible, les longueurs d'ondes d'absorption et d'excitation.

Pour les différents processus d'optique non linéaire, seuls des niveaux virtuels sont mis en jeu ce qui permet de s'affranchir de certaines contraintes propres à l'utilisation des sondes fluorescentes ([Figure I-3](#), gauche et centre).

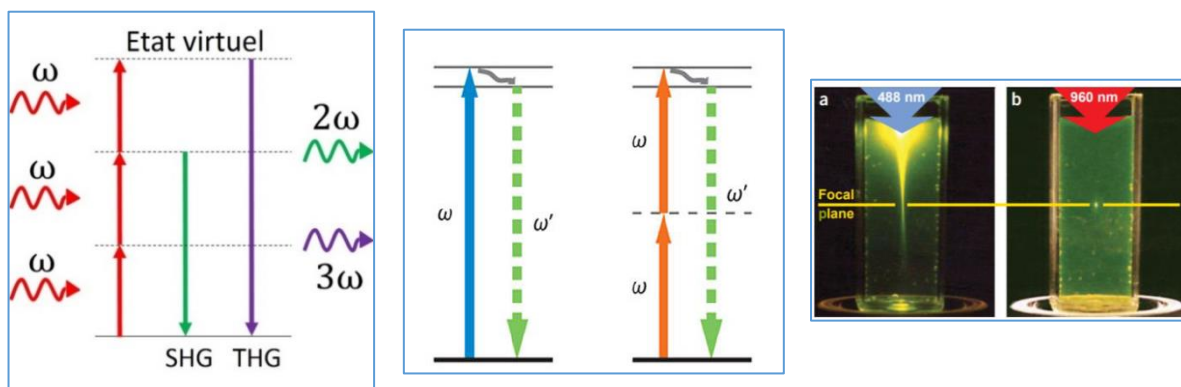


Figure I-3 : *Gauche* : Représentation schématisée des processus de génération de deuxième (SHG) et de troisième harmonique (THG). On notera le caractère non résonnant de l'interaction puisque des niveaux d'énergie dit virtuels sont mis en jeu. *Centre* : Comparaison avec les mécanismes de fluorescence à 1 et 2 photons [52]. On notera le caractère résonnant de l'interaction lumineuse par des transitions entre niveaux réels et le dépôt d'énergie dans le milieu ($\omega' < 2\omega$ pour la fluorescence à 2 photons). *Droite* : Intérêt d'une excitation à deux photons sur la résolution axiale. On parle de sectionnement optique de l'échantillon car la fluorescence est localisée au point focal de l'excitation laser [53].

Le caractère non résonnant des interactions non linéaires permet ainsi de décaler l'excitation LASER λ dans l'infrarouge avec des signaux harmoniques aux ordres 2 et 3 émis respectivement à $\lambda/2$ et $\lambda/3$. Cela permet d'utiliser des régions spectrales dans lesquelles les tissus sont moins absorbants (les deux premières fenêtres de transparence biologique se situent à 650-950nm et à 1100-1350nm), d'augmenter ainsi la profondeur d'imagerie tout en diminuant l'énergie lumineuse déposée dans le milieu [18] comme illustré ci-dessous sur la [figure I-4](#).

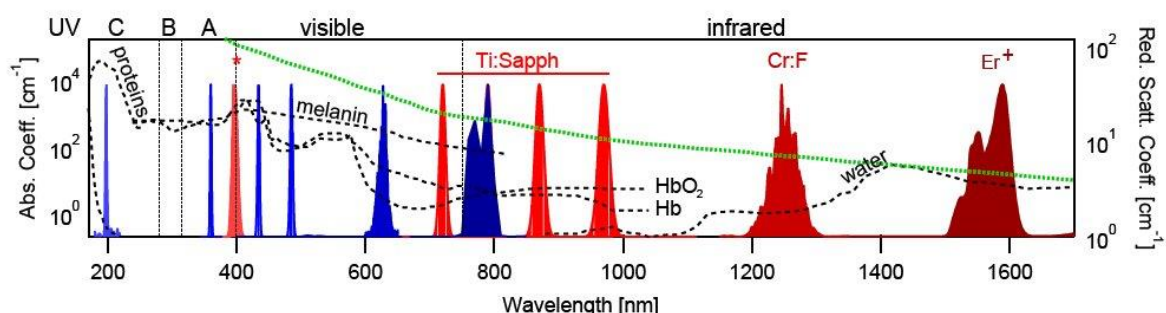


Figure I-4 : Flexibilité en longueur d'onde des HNP pour le processus de SHG. Les spectres d'émission de différents laser commerciaux (rouge) et la SHG correspondante (bleu) sont superposés aux spectres d'absorption des principaux constituants des tissus (lignes noires pointillées, échelle log à gauche) et des propriétés de diffusion de la peau (ligne verte pointillée, échelle log à droite) [19].

L'utilisation de niveaux électroniques virtuels pour la SHG et la THG ([Figure I-3](#), gauche) indique également qu'il n'y a pas d'énergie absorbée par le matériau dans son domaine de transparence. Les phénomènes de blanchiment qui limitent fortement les temps d'exposition et qui sont propres aux sondes fluorescentes sont tout simplement absents pour la SHG ce qui permet d'imager pendant plusieurs heures [21] et même plusieurs semaines sans diminution des signaux de SHG et THG comme récemment démontré [22].

Enfin, en ce qui concerne la résolution axiale, une excitation à 2 (ou 3 photons pour la THG) permet un sectionnement optique de l'échantillon en limitant le processus non linéaire au point focal ([Figure I-3](#), droite) tout comme le phénomène de fluorescence à deux photons. Cela permet d'augmenter la résolution et le contraste des images après un balayage 3D du laser dans l'échantillon étudié.

I. 2. B. c. - Influence de la taille sur la brillance des nanoparticules harmoniques

La brillance des HNPs est d'une manière générale moins importante que celle des particules fluorescentes et notamment celle des quantum dots mais l'émission des signaux non linéaires à $\lambda/2$ et $\lambda/3$ permet à l'aide de filtres passe-bandes étroits de facilement extraire ces signaux en microscopie multiphotonique. D'autre part, la colocalisation des signaux de SHG et THG provenant de la même nanoparticule permet aussi d'augmenter le rapport signal sur bruit et de s'affranchir des signaux endogènes de SHG et de THG qui peuvent être émis par le collagène (pour la SHG) et les couches lipidiques (pour la THG) [23].

La brillance des HNPs dépend aussi très fortement de leur volume V avec une dépendance en V^2 . Dans la plupart des études de la littérature, la taille des HNPs est typiquement comprise entre 30 et 100nm, c'est-à-dire bien en dessous de la longueur d'onde d'excitation. On considère alors que les champs électriques rayonnés par les moments dipolaires induits à 2ω et 3ω depuis chaque maille cristalline du nanocristal, interfèrent de manière constructive. Les HNPs sont donc considérées comme des émetteurs ponctuels dans cette gamme de taille avec des intensités de SHG et THG proportionnelles au carré du volume. Pour LiNbO_3 , cette loi en V^2 a été vérifiée pour des nanoparticules dont la taille a été ajustée entre 5 et 50nm [54]. Cela signifie aussi qu'une diminution des signaux non linéaires d'un facteur $64=2^6$ est observée lorsque la dimension des HNPs est divisée d'un facteur 2. Par ailleurs, pour une taille donnée, les signaux à 2ω et 3ω dépendent aussi très fortement de l'orientation spatiale de la maille cristalline des HNPs. Les angles d'Euler $\Omega(\phi, \theta, \psi)$ (Figure I-5) sont ainsi utilisés pour d'une part rendre compte des réponses en polarisation expérimentales et d'autre part déterminer dans certains cas les valeurs relatives des différents coefficients des tenseurs de susceptibilité d'ordre 2 et 3 [32], [55], [14], [56].

I. 3. - Choix du niobate de lithium pour la synthèse de nanoparticules harmoniques

I. 3. A - Comparaison des efficacités de SHG des différentes nanoparticules harmoniques

La nature tensorielle des propriétés ONL dépend aussi très fortement de la classe cristalline du matériau considéré avec un nombre de coefficients indépendants qui diminue pour les groupes de symétrie élevée. Dans le cas de la microscopie SHG de nanoparticules individuelles de ZnO et BaTiO_3 , les réponses en polarisation sont assez facilement ajustées mais la quantification des deux coefficients indépendants χ_{31} et χ_{33} est nettement plus compliquée. Cela suppose en effet de bien décrire le champ incident au foyer d'un objectif de microscope de forte ouverture numérique, de trouver les angles d'Euler propres à chaque nanoparticule mais surtout de calibrer correctement le dispositif expérimental [57].

Les mesures dites d'ensemble à partir de nanoparticules en suspension sont dans ce cas plus appropriées pour déterminer et comparer entre elles les efficacités de SHG des différents nanomatériaux. Il suffit pour cela de connaître le volume V moyen des nanoparticules et leur concentration dans la suspension et de calibrer le banc expérimental de diffusion par des molécules de référence de type para-nitroaniline (pour une excitation à 1064nm).

Cette approche a été particulièrement développée au laboratoire SYMME depuis une dizaine d'années et a fait l'objet de plusieurs travaux [58], [59]. Le dispositif expérimental est schématisé ci-dessous et consiste à illuminer une suspension de nanoparticules avec un état de polarisation donné (vertical par exemple pour $\gamma=0$) et de collecter les signaux de deuxième et de troisième harmonique à 90° du faisceau incident de fréquence ω .

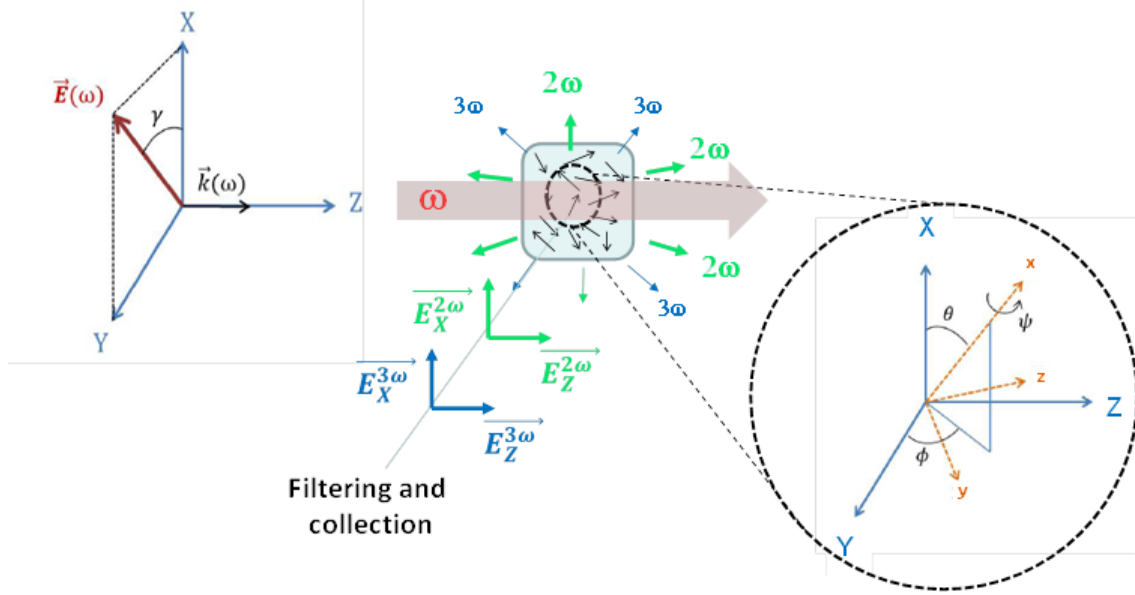


Figure I-5 : Configuration expérimentale des mesures de diffusion à 2ω et 3ω pour une polarisation incidente linéaire dans le plan (X,Y) et une détection selon la direction Y . Définition des angles d'Euler $\Omega(\phi, \theta, \psi)$ dans la convention XYZ conduisant après intégration, au moyennage orientationnel des susceptibilités d'ordre 2 et 3 exprimées dans le référentiel du laboratoire $\{X,Y,Z\}=\{I,J,K\}$ à partir des tenseurs de susceptibilités exprimés dans le repère microscopique $\{x,y,z\}=\{i,j,k\}$ du nanocristal [60], [61].

La quantification des réponses ONL d'ordre 2 et 3 se fait alors assez facilement et les valeurs obtenues sont en bon accord avec la littérature des cristaux massifs. Ce sont toutefois des grandeurs de susceptibilité moyennées correspondant à des orientations aléatoires et isotropes de l'ensemble des nanoparticules éclairées au point focal de la lentille de focalisation.

Pour le processus de SHG et en supposant l'hypothèse de Kleinman, les matrices $\chi_{il}^{(2)}$ de la plupart des matériaux constituant les HNPs de l'état de l'art sont données ci-dessous ainsi que leur classe cristalline :

$$\begin{aligned}
 \chi_{il}^{(2)}(\text{ZnO}=6\text{mm ou BaTiO}_3=4\text{mm}) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{31} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 \chi_{il}^{(2)}(\text{KNbO}_3=\text{mm}2) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{32} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 \chi_{il}^{(2)}(\text{LiNbO}_3=3\text{m ou BiFeO}_3=3\text{m}) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{31} & -\chi_{22} \\ -\chi_{22} & \chi_{22} & 0 & \chi_{31} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{I.8}$$

On peut remarquer dans le [tableau I-1](#) ci-dessous l'absence d'effet de taille sur l'ensemble des nanomatériaux jusque-là sondés par des mesures d'ensemble. Si l'intensité des signaux à 2ω augmente en effet avec la concentration et le volume des HNPs, la susceptibilité non linéaire ou le coefficient non linéaire moyen $\langle d \rangle$, propriétés intrinsèques au matériau, n'évoluent pas avec la taille des HNPs [62].

	Mean DLS size D_m [nm]	$\langle \beta_{nc} \rangle [10^{-24} \text{ esu}]$	$\langle d_{mono} \rangle [\text{pm/V}]$	$\langle d_{poly} \rangle [\text{pm/V}]$	$\langle d_{bulk} \rangle^* [\text{pm/V}]$
BaTiO ₃	91	5.16	5.5		14.1 - [45]
KNbO ₃	128	21.8	8.3	5.6	15.3 - [46]
KTP	237	33.5	2.8	1.4	7.6 - [46]
LiNbO ₃	125	16.3	7.4	4.9	17.3 - [47]
ZnO 90-200	132	7.12	2.5	1.2	2.8 - [48]
ZnO 20	50	0.33	2.1		2.8 - [48]

Mean NC size considering DLS distribution by number, effective hyperpolarizability $\langle \beta_{nc} \rangle$, averaged nonlinear optical coefficient derived from monodisperse ($\langle d_{mono} \rangle$) and polydisperse ($\langle d_{poly} \rangle$) suspensions and comparison with literature values ($\langle d_{bulk} \rangle$) for the different SH nanocrystals. Error bars for $\langle \beta_{nc} \rangle$ and $\langle d_{mono} \rangle$ are estimated at $\pm 15\%$ in terms of experimental reproducibility.

* $\langle d^2 \rangle = 6/35 d_{33}^2 + 32/105 d_{31}d_{33} + 92/105 d_{31}^2$ for BaTiO₃ (4 nm) and ZnO (6 nm)

$\langle d^2 \rangle = 6/35 d_{33}^2 + 38/105 (d_{32}^2 + d_{31}^2) + 16/105 (d_{31}d_{32} + d_{31}d_{33} + d_{32}d_{33})$ for KTP (mm2) and KNbO₃ (mm2)

$\langle d^2 \rangle = 6/35 d_{33}^2 + 92/105 d_{31}^2 + 8/21 d_{22}^2 + 32/105 d_{31}d_{33}$ for LiNbO₃ (3 m)

Tableau I-1 : Comparaison des coefficients non linéaires moyens de différents nanomatériaux à partir de leur taille mesurée en suspension par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Les valeurs de $\langle d \rangle$ sont données en supposant une distribution de taille monodisperse, une distribution de taille polydisperse alors que les valeurs de la littérature des cristaux massifs apparaissent dans la colonne de droite sous la forme de $\langle d_{bulk} \rangle$ [62].

On remarque aussi dans cette liste que LiNbO₃ possède l'un des coefficients moyens les plus élevés mais qui reste toutefois très inférieur à celui de BiFeO₃ mesuré récemment à $\langle d \rangle = 220 \text{ pm/V}$ à 1064 nm d'excitation dans le cas de nanoparticules cubiques monocristallines et de taille homogène [31].

La synthèse de nanoparticules de ferrite de bismuth de morphologie bien maîtrisée est toutefois beaucoup plus difficile et dans une étude antérieure [56] une valeur de 70-80 pm/V avait été obtenue avec le même dispositif expérimental. De même, les efficacités non linéaires d'ordre 3 et d'ordre 4 sont aussi très importantes pour BiFeO₃ [13], [63] mais elles s'expliquent en partie par des effets de résonance dans le domaine du visible [64], [65].

Notre choix de consacrer ce travail à LiNbO₃ a été motivé par les résultats antérieurs obtenus lors de la synthèse de nanoparticules monocristallines mais aussi par ses excellentes propriétés physiques développées au paragraphe suivant. LiNbO₃ est l'un des matériaux de référence en optique avec des propriétés très bien caractérisées à l'échelle des cristaux massifs et, à la différence de BiFeO₃, avec un large domaine de transparence. LiNbO₃ est aussi une matrice hôte pour l'insertion de nombreux ions luminescents ce qui permettait d'envisager de doper les nanoparticules et d'ajouter une nouvelle fonctionnalité optique aux HNPs.

I. 3. B. – Propriétés du niobate de lithium

I. 3. B. a. – Introduction

Le niobate de lithium (LiNbO₃) est un composé de composition chimique ABO₃ mais dont la structure cristalline ne s'apparente pas à celle de la famille des pérovskites. Il n'existe pas à l'état naturel et a été synthétisé sous forme de monocristaux pour la première fois en 1949. C'est également à cette date que ses propriétés ferroélectriques ont été mises en évidence [66]. Sa structure et ses propriétés physiques ont ensuite été très largement étudiées [67], [68], [69].

I. 3. B. b. - Diagramme de phase

La préparation des cristaux massifs de LiNbO_3 a été particulièrement étudiée à partir du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$. C'est un composé à fusion congruente ($T_{\text{fusion}}=1253^\circ\text{C}$) qui présente un domaine d'homogénéité de 48,4 à 50%mol de Li_2O à température ambiante [70], [71].

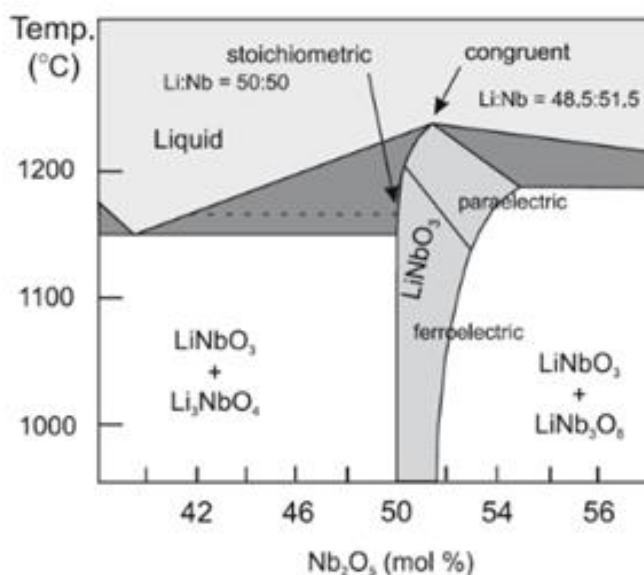


Figure I-6 : Diagramme de phase du LiNbO_3 [2].

Dans le domaine d'homogénéité (48,4-50%mol Li_2O), les paramètres physiques changent de manière significative. Il est important de maîtriser la composition du LiNbO_3 pour optimiser ses propriétés. Le LiNbO_3 congruent est facilement obtenu avec une composition uniforme par la méthode de Czochralski mais il présente une sous stœchiométrie en lithium ce qui lui confère de moins bonnes propriétés électro-optiques et optiques non linéaires [72]. En ce qui concerne les synthèses par des techniques à basse température, par exemple en conditions solvothermales, la stœchiométrie des nanoparticules serait a priori mieux maîtrisée puisqu'il suffit de respecter les proportions stœchiométriques des précurseurs en lithium et niobium.

I. 3. B. c. - Structure cristallographique

Le système réticulaire de LiNbO_3 est rhomboédrique à température ambiante et ses propriétés physiques relèvent de la classe cristalline 3m. La structure cristalline est habituellement décrite avec une maille hexagonale (groupe d'espace $R3c$) comprenant trois mailles élémentaires rhomboédriques. Les atomes de lithium et niobium occupent une partie des sites octaédriques formés par l'empilement compact des oxygènes. Un tiers des sites sont occupés par les ions Li^+ , un tiers par les ions Nb^{5+} et un tiers correspond à des sites vacants (Figure I-7) [73]). La présence d'un moment dipolaire permanent et d'une polarisation spontanée dans la direction c est aussi illustrée ci-dessous par une représentation schématique des positions atomiques relatives des plans d'oxygène et des ions Li^+ et Nb^{5+} .

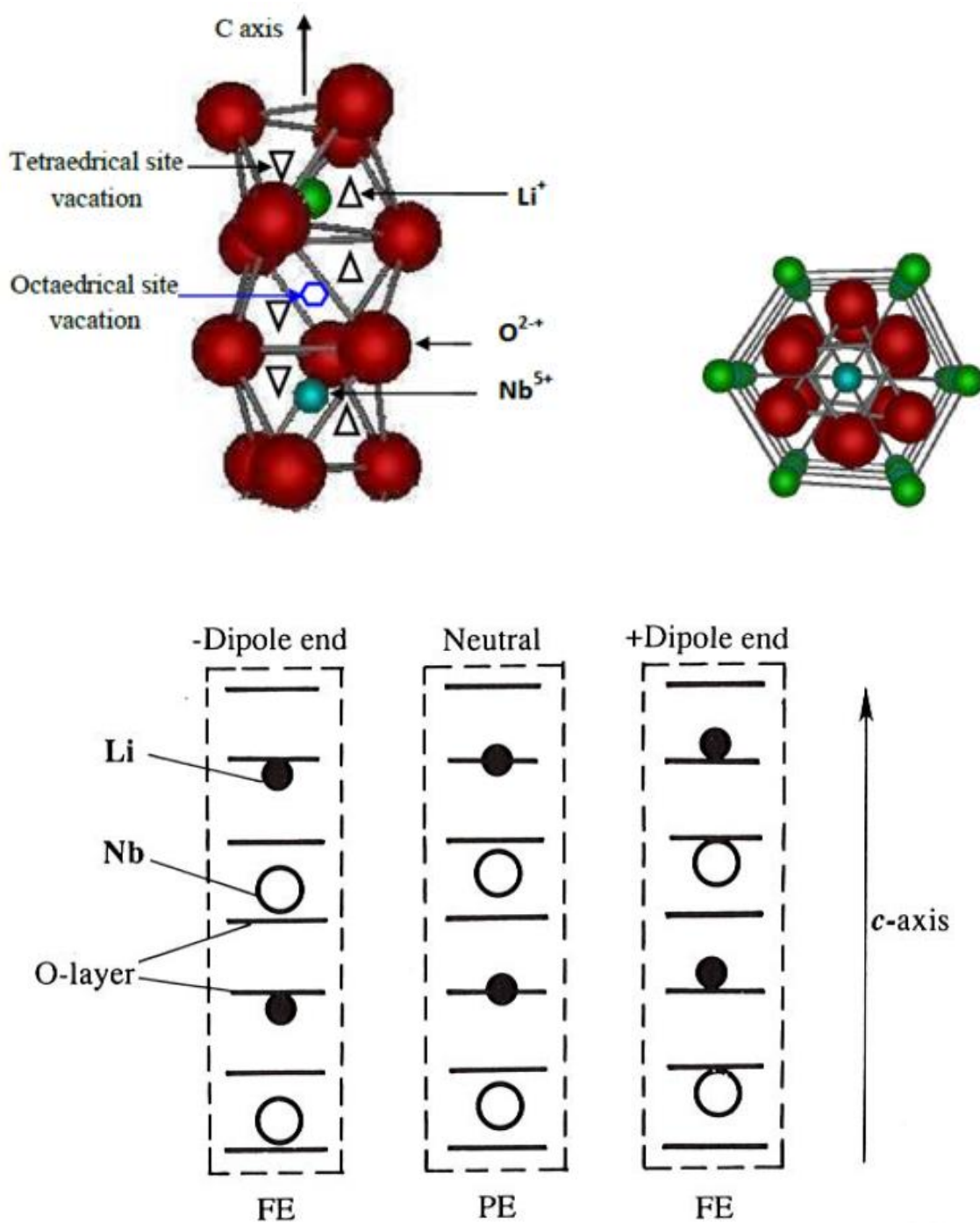


Figure I-7 : (Haut) Représentation de la structure hexagonale de LiNbO_3 et des octaèdres d'oxygène (Rouge) entourant les ions Li^+ et Nb^{5+} . (Bas) : Positions atomiques selon c responsables de la structure polaire de la phase ferroélectrique (FE) et de la phase haute-température para-électrique (PE) [3].

Les paramètres cristallographiques et positions atomiques ont fait l'objet de nombreuses études structurales et sont donnés dans le [tableau I-2](#) ci-dessous en fonction de la stœchiométrie [4]. On remarque que les paramètres de maille augmentent pour les composés dont la composition s'éloigne de la stœchiométrie ce qui correspond à une proportion plus importante d'ions Nb^{5+} en site lithium.

$(\text{Li}_{0.996}\text{Nb}_{0.005})(\text{Nb}_{0.999}\text{O}_3) = \text{Li}_{0.996}\text{Nb}_{1.004}\text{O}_3$			
$a = 5,1485(1) \text{ \AA}$,		$b = 5,1485(1) \text{ \AA}$,	$c = 13,857(1) \text{ \AA}$
Atomes (site et taux d'occupation) et positions relatives en x, y et z			
Li (6a, 0.996(3))	0	0	0.2802(5)
Nb (6a, 0.005(3))	0	0	0.2802(5)
Nb (6a, 0.999(3))	0	0	0
O (18b, 1)	0.04775(10)	0.3432(2)	0.0637(3)

$(\text{Li}_{0.904}\text{Nb}_{0.0192})\text{NbO}_3 = \text{Li}_{0.904}\text{Nb}_{1.0192}\text{O}_3$			
$a = 5.1523(2) \text{ \AA}$,		$b = 5.1523(2) \text{ \AA}$,	$c = 13.8728(6) \text{ \AA}$
Atomes (site et taux d'occupation) et positions relatives en x, y et z			
Li (6a, 0.919)	0	0	0.2802(5)
Nb (6a, 0.0161)	0	0	0.2802(5)
Nb (6a, 1)	0	0	0
O (18b, 1)	0.0480(3)	0.3423(4)	0.0641(2)

Tableau I-2 : Comparaison des structures de LiNbO_3 pour deux compositions, la première étant stœchiométrique alors que la seconde est sous stœchiométrique en Li [4].

Dans l'étude de Kimura et al. [4], le modèle de défauts de LiNbO_3 a en fait porté sur six compositions différentes allant de $(\text{Li}_{0.891}\text{Nb}_{0.013})(\text{Nb}_{0.992}\text{O}_3) = \text{Li}_{0.891}\text{Nb}_{1.005}\text{O}_3$ à $(\text{Li}_{0.996}\text{Nb}_{0.005})(\text{Nb}_{0.999}\text{O}_3) = \text{Li}_{0.996}\text{Nb}_{1.004}\text{O}_3$ avec une proportion croissante de lithium.

On peut remarquer (Figure I-8) que les différentes compositions se traduisent sur les diffractogrammes de poudres calculés (par le logiciel ICSD-Desktop) par de très faibles décalages en 2θ et des intensités relatives très peu différentes.

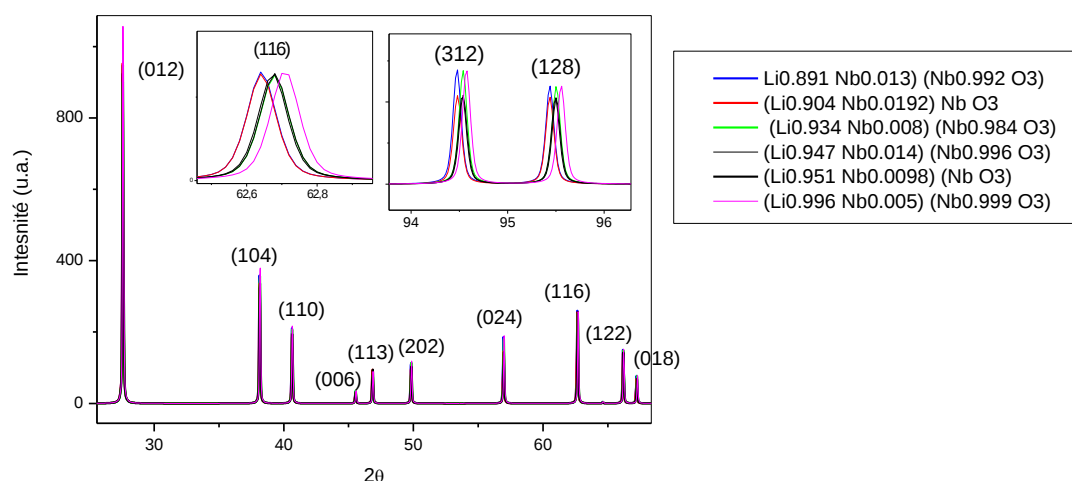


Figure I-8 : Comparaison des profils de diffraction X de poudres calculés pour différentes compositions de LiNbO_3 allant de $\text{Li}_{0.891}\text{Nb}_{1.005}\text{O}_3$ à $\text{Li}_{0.996}\text{Nb}_{1.004}\text{O}_3$. Les zooms sur les raies (116), (312) et (128) montrent que les différentes compositions se traduisent par des faibles décalages en 2θ et des intensités relatives très peu différentes.

En ce qui concerne les paramètres de maille mesurés par affinements des diagrammes de poudres, Mohanty et al. [39] trouve des valeurs en assez bon accord avec la littérature des cristaux massifs. Il rapporte dans son étude que les paramètres ne dépendent pas de la morphologie des nanoparticules mais ils varient toutefois de $a=b=5.145(3) \text{ \AA}$, $c=13.867(3) \text{ \AA}$ pour les nanoparticules cubiques à $a=b=5.139(3) \text{ \AA}$, $c=13.855(3) \text{ \AA}$ pour les nanoparticules sphériques.

I. 3. B. d. - Propriétés physiques et applications

Comme illustré en [figure I-7](#), la structure cristalline du LiNbO_3 est non centrosymétrique à température ambiante ce qui lui confère des propriétés ferroélectriques, pyroélectriques, et piézoélectriques. La piézoélectricité se manifeste par l'apparition de charges de polarisation lorsque ces matériaux sont soumis à une contrainte mécanique. On parle alors d'effet piézoélectrique direct ([Figure I-9](#)). À l'inverse, si on applique un champ électrique à un matériau piézoélectrique, celui subit une déformation mécanique.

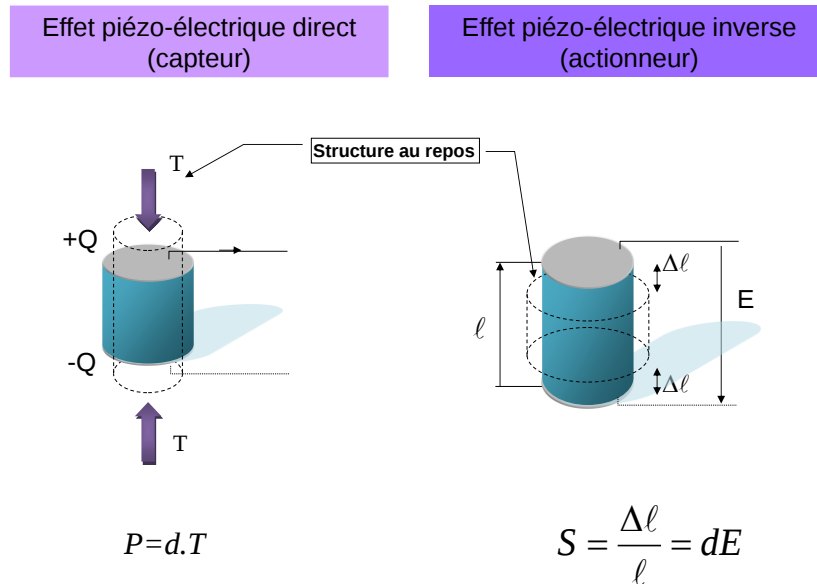


Figure I-9 : Représentation schématique des effets piézoélectriques directs et inverses.

Comme pour les effets optiques non linéaires présentés au paragraphe I-2-A-a, l'effet piézoélectrique direct se traduit par une polarisation induite P_i proportionnelle à la contrainte mécanique exercée T_j que l'on peut exprimer en notation de Voigt par :

$$P_i = d_{ij}T_j \text{ avec } d_{ij} (\text{LiNbO}_3=3m) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (I.9)$$

Les quatre coefficients piézoélectriques indépendants d_{22} , d_{31} , d_{33} et d_{15} de LiNbO_3 sont donnés dans le [tableau I-3](#) en pC/N [74].

d_{15}	d_{22}	d_{31}	d_{33}
69,2	20,8	-0,85	6

Tableau I-3 : Valeurs des coefficients piézoélectriques de LN.

À l'échelle nanométrique, seule l'étude de Mohanty mentionne une valeur des coefficients piézoélectriques par des mesures en mode Piezoresponse Force Microscopy (PFM). Comme pour les paramètres de maille, des valeurs de d_{33} significativement différentes ont été obtenues pour des nanoparticules sphériques et cubiques à 12pm/V et 17pm/V, respectivement.

I. 3. B. e. - Propriétés optiques linéaires et domaine de transparence

En ce qui concerne l'optique, LiNbO_3 est un matériau de choix pour la photonique avec notamment des propriétés électro-optiques ($r_{31} = 8.6\text{pm/V}$, $r_{22} = 3.4\text{pm/V}$, $r_{33} = 30.8\text{pm/V}$, $r_{51} = 28\text{pm/V}$) très largement utilisées dans le domaine des modulateurs d'intensité en optique intégrée. C'est un cristal biréfringent de type uniaxe négatif ($n_e = 2.156$, $n_o = 2.232$ à 1064nm et $n_e = 2.203$, $n_o = 2.286$ à 632.8nm) avec un très large domaine de transparence qui s'étend de 350 nm à plus de $5\text{ }\mu\text{m}$.

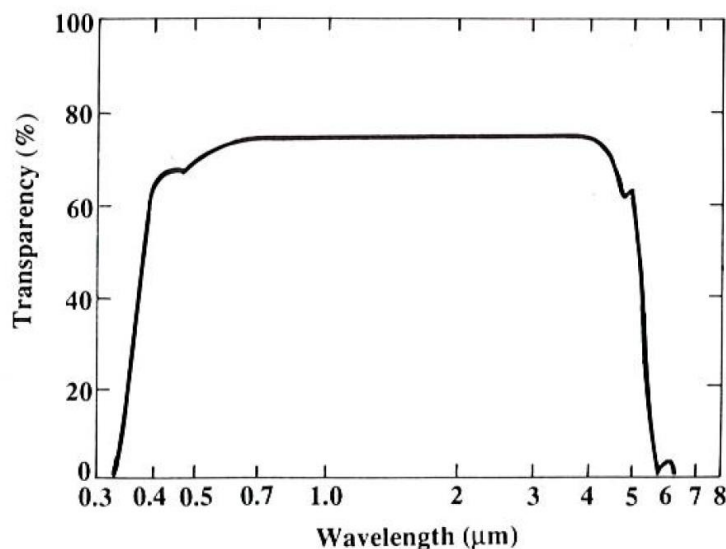


Figure I-10 : Domaine de transparence de LiNbO_3 tiré de [3].

Il présente également des coefficients optiques non linéaires élevés ($d_{33}=25.2\text{pm/V}$, $d_{31}=4.6\text{pm/V}$ [75] et $d_{22}=2.3\text{pm/V}$ [76]). En raison du large domaine de transparence, ceux-ci dépendent très peu de la longueur d'excitation comme récemment démontré au laboratoire par spectroscopie de diffusion de second harmonique pour une excitation comprise entre 700 et 1300nm [65].

I. 4. - Intérêt d'un contrôle de taille et de forme des nanoparticules harmoniques

Une réduction des polydispersités de taille et de forme qui pourra s'effectuer par une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels associés à la formation des nanoparticules de LiNbO_3 a été la motivation principale de ce travail de thèse. Si les effets de taille sont particulièrement bien référencés dans la littérature sur les propriétés magnétiques des nanoparticules d'oxydes de fer, par exemple, et de ferrite de bismuth BiFeO_3 [77], des effets de taille et de forme ont aussi été mesurés sur les propriétés diélectriques. L'étude la plus probante a été proposée par les groupes de G. Caruntu et A.P. Alivisatos [78] dans laquelle les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques varient fortement avec la morphologie cubique ou sphérique de nanoparticules de titanate de baryum BaTiO_3 de taille moyenne 10nm . L'ordre cristallin et plus précisément la cohérence des moments dipolaires sont en effet atténués dans le cas des nanoparticules sphériques, montrant ainsi que pour une même taille, la morphologie peut avoir un effet sur les propriétés d'usage.

En ce qui concerne LiNbO_3 , le coefficient piézoélectrique d_{33} semble aussi dépendre de la morphologie des cristaux comme mentionné précédemment [39] et une possible explication serait une meilleure cristallinité des particules cubiques par comparaison aux particules sphériques de taille similaire à 50nm. Contrairement aux particules de BaTiO_3 de taille moyenne 10nm mentionnées précédemment, le rapport volume/surface est pourtant dans ce cas très supérieur de sorte que les effets de surfaces semblent peu probables pour expliquer une modification de l'arrangement atomique. De plus, dans cette étude, les paramètres de maille des nanoparticules sphériques sont inférieurs à ceux des nanoparticules cubiques et plus généralement de ceux des cristaux massifs de LiNbO_3 que la composition soit congruente ou stœchiométrique. Enfin, la quantification des propriétés de SHG menée au laboratoire SYMME et en particulier la valeur du coefficient non linéaire moyen, $\langle d \rangle = 7,4 \text{ pm/V}$, est significativement plus petite que celle des cristaux massifs ($\langle d \rangle = 17,3 \text{ pm/V}$, voir [Tableau I-1](#)) pour des nanoparticules de diamètre hydrodynamique moyen à 125nm [79], [62]. Dans une étude plus récente réalisée au laboratoire à partir de nanoparticules produites dans ce travail de thèse, la valeur obtenue à $\langle d \rangle = 12 \text{ pm/V}$ pour une excitation à 1064nm est en bien meilleur accord avec la littérature des cristaux massifs [65].

Une réduction des polydispersités de taille et de forme est donc nécessaire afin de mieux quantifier, à l'échelle de la dizaine de nanomètres, le possible effet de ces paramètres. En ce qui concerne les mesures d'ensemble en SHG et THG, la prise en compte d'une large distribution de nanoparticules en taille complique les évaluations et augmente les incertitudes qui sont estimées au mieux à 15% [62]. De plus, comme mentionné précédemment, l'intensité de SHG augmente avec le volume au carré et une faible polydispersité permet donc de mieux estimer le volume non centrosymétrique à l'origine des générations d'harmoniques. Idéalement, les mesures de taille et de volume doivent aussi être cohérentes entre les différentes techniques utilisées (diffraction des rayons X, microscopie électronique et diffusion dynamique de la lumière) comme nous le verrons au chapitre 3.

II. – Revue des principaux procédés de synthèse de nanoparticules harmoniques en phase liquide et aspects énergétiques liés à leur formation en solution

II. 1. – Introduction

La plupart des matériaux des HNPs appartiennent à la famille des oxydes métalliques avec une classe cristalline ne présentant pas de symétrie d'inversion. Pour cette raison, ils ne sont pas seulement actifs en SHG mais ils présentent, comme on l'a déjà mentionné, de nombreuses propriétés fonctionnelles (piézoélectriques, ferroélectriques, électro-optiques, acousto-optiques, ...) exploitées dans différentes applications de la vie courante de type capteurs et transducteurs. Outre la famille des niobates alcalins (LiNbO_3 , KNbO_3), on peut citer parmi les plus étudiés : le titanate de baryum BaTiO_3 et ses dérivés, la ferrite de bismuth BiFeO_3 , le titanyl phosphate de potassium KTiOPO_4 ou encore l'iodate de fer $\text{Fe(IO}_3)_3$.

Les applications utilisant ces matériaux multifonctionnels sont majoritairement basées soit sur l'utilisation de cristaux massifs soit sur l'emploi de céramiques frittées puis polarisées. À cet effet, de nombreuses techniques de croissance cristalline (Czochralski, Bridgman, ...) et de traitements à haute température pour les céramiques ont été mis au point pour leur préparation. Malheureusement, ces méthodes sont très limitées à l'échelle nanométrique quant à la préparation de cristaux de taille et de forme contrôlées. Idéalement, pour les HNPs, les nanoparticules sont monocristallines, monodisperses en taille et de forme bien définie.

L'obtention de nanoparticules pour certains de ces oxydes a d'abord été envisagée par des méthodes physiques top-down comme par exemple après broyage de cristaux massifs [27] ou encore après centrifugation des bains de croissance des cristaux massifs [29] mais ces approches sont toutefois limitées quant au contrôle des morphologies. Dès lors, des techniques de synthèse par voie humide ont été développées pour la production de nanoparticules de taille et de forme contrôlées [80]. Elles comprennent notamment la coprécipitation, le sol-gel et ses dérivés ainsi que le solvothermal et seront détaillées en première partie de ce chapitre dans le cas des matériaux des HNPs cités ci-dessus. La stœchiométrie et l'homogénéité des matériaux produits sont contrôlées à l'échelle moléculaire puisque ces techniques sont basées sur la réaction d'entités moléculaires entre-elles (approche bottom-up). Elles peuvent être qualifiées de douces car l'énergie apportée au sein du milieu réactionnel est plus faible que pour des procédés par voie sèche ce qui permet d'éviter les phénomènes de recristallisation, d'agrégation et de frittage des particules solides, inhérents à ces derniers. Les aspects thermodynamique et cinétique liés à la formation de ces nanoparticules en solution seront évoqués dans la deuxième partie de ce chapitre.

Notons que dans ce manuscrit, le terme d'agrégat sera utilisé pour désigner des particules liées entre elles de façon rigide (liaisons chimiques) et le terme d'agglomérat sera utilisé pour désigner des particules faiblement liées entre elles (liaisons physiques) [81].

II. 2. - Avancées récentes concernant les méthodes de synthèse de nanoparticules harmoniques

II. 2. A - Méthode par coprécipitation

En ce qui concerne les réactions de coprécipitation, la formation de nanoparticules de KTiOPO_4 de taille moyenne 80nm a été réalisée après une sélection de taille par centrifugation de poudres cristallisées par un recuit à 700°C . Les poudres amorphes primaires sont préalablement obtenues après dissolution d'un butoxyde de titane en milieu acide avec ajout de dihydrogénophosphate de potassium et de carbonate de potassium pour remonter le pH à une valeur de 6. Ce procédé conduit à des tailles de cristallites assez importantes de $200\pm 50\text{nm}$ mais à des particules monocristallines [30], [82] ([Figure II-1](#), gauche).

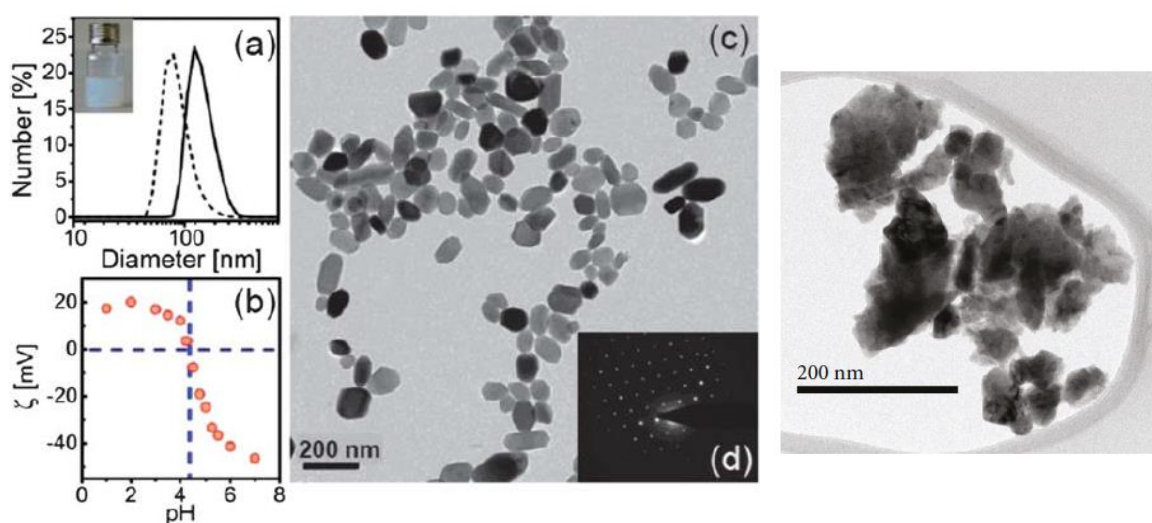


Figure II-1 : (Gauche) Tailles DLS avant et après centrifugation, potentiel zêta et images MET de nanoparticules de KTiOPO_4 obtenues par coprécipitation. (Droite) Nanoparticules de BiFeO_3 après un recuit court de 3min à 720°C de poudres amorphes primaires précipitées à 3mol.L^{-1} de KOH .

Pour BiFeO_3 , un recuit court de 3 à 4 minutes à 720°C permet aussi d'obtenir des nanoparticules avec des domaines de cohérence petits de 30 à 40nm. On peut noter cependant que la morphologie n'est absolument pas contrôlée ([Figure II-1](#), droite). La pureté des poudres ainsi obtenues varie aussi fortement avec les conditions de précipitation et l'obtention de poudres sans impuretés apparentes par diffraction des rayons X pourrait s'expliquer par la formation de précurseurs d'hydroxydes amorphes et stœchiométriques après réaction à température ambiante des ions Fe^{3+} et Bi^{3+} en milieu fortement basique [63].

L'utilisation de milieux réactionnels nanostructurés comme les microémulsions eau dans huile est aussi propice aux réactions de coprécipitation des ions Fe^{3+} et IO_3^- pour la formation de nanobâtonnets de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$. Un mécanisme de cristallisation induit par agrégation a été proposé pour tenir compte de l'apparition d'aiguilles puis de différentes superstructures hybrides de type micro-oursins [83], [84], [85]. Les cinétiques de nucléation et de croissance qui dépendent fortement de la composition du milieu réactionnel (quantité d'eau et nature de l'huile) ont alors pu être sondées en temps réel par diffusion des signaux de SHG ([Figure II-2](#)).

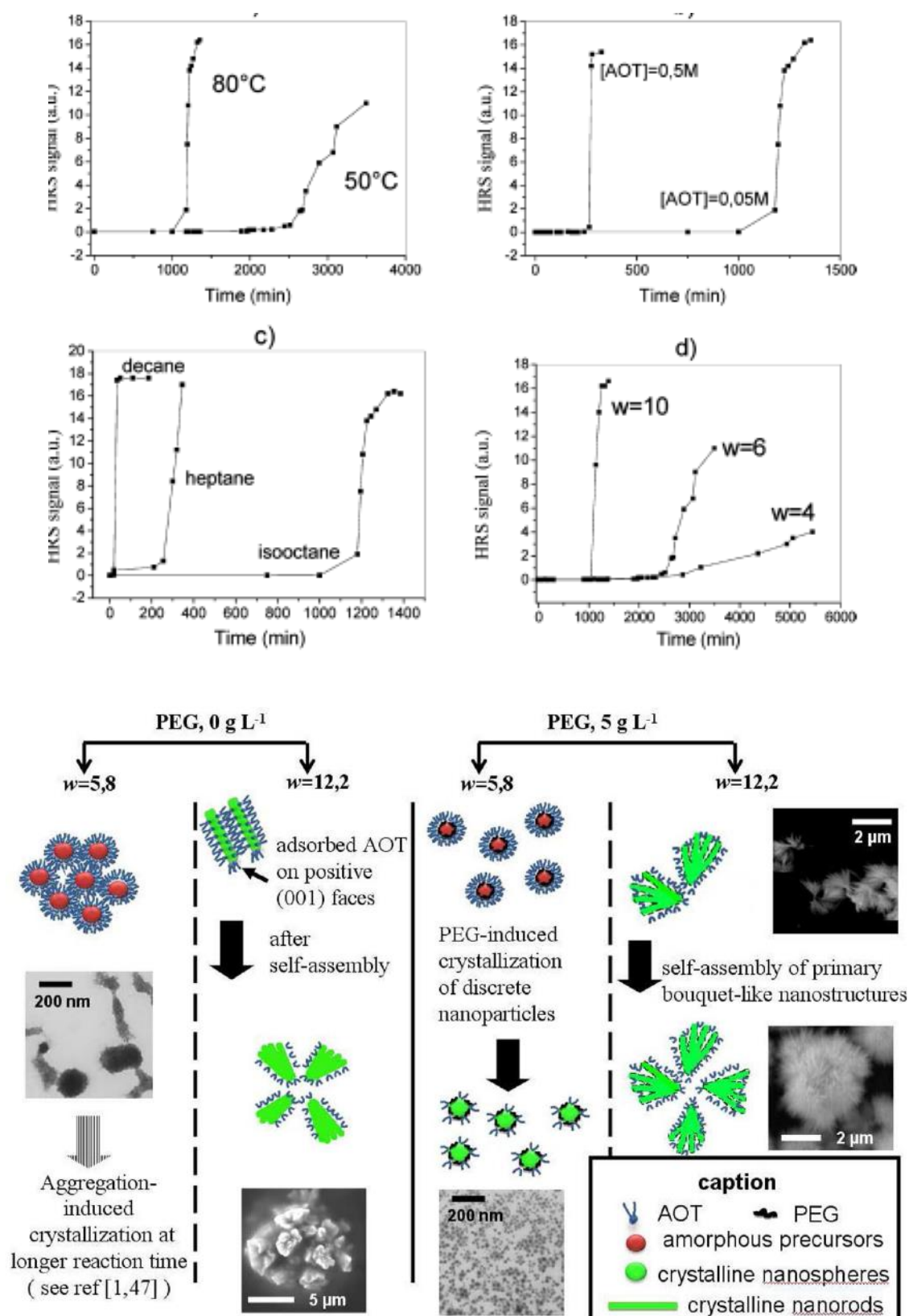


Figure II-2 : (Haut) Cinétiques de cristallisation par diffusion de SHG de nanobâtonnets pour différentes conditions expérimentales. **(Bas)** Exemples de nanostructures auto-organisées de Fe(IO₃)₃ obtenus par coprécipitation de Fe³⁺ et IO₃⁻ en microémulsions [83], [84], [85].

II. 2. B. - Méthode sol-gel

La voie traditionnelle de la chimie sol-gel conduisant aux matériaux d'oxydes monométalliques [86] à partir de précurseurs alcoxydes a été étendue avec succès aux oxydes bimétalliques comme LiNbO_3 [87], [88], [89]. Pour cette approche, la disponibilité et le coût des éléments métalliques qui peuvent être utilisés sous forme de précurseurs alcoxydes ainsi que leur haut degré de réactivité avec l'eau doivent être pris en considération. Les réactions initiales d'hydrolyse et de polymérisation censées conduire à la phase stœchiométrique désirée dépendent de plusieurs paramètres expérimentaux dont le solvant, la concentration en précurseur, la quantité d'eau ajoutée et son pH, la présence d'additifs ainsi que la température. Les mécanismes réactionnels ne sont pas toujours bien compris, mais une série de résultats très convaincants a été récemment rapportée pour des dérivés de BaTiO_3 de type $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ [90]. De l'eau diluée dans l'éthanol est simplement ajoutée à un mélange stœchiométrique d'isopropoxydes de titane, barium et strontium. Le mélange est préparé en boîte à gants puis extrait pour une étape de vieillissement au voisinage de la température ambiante (entre 15 et 55°C). Cela conduit après quelques heures à la formation d'un monolithe comprenant des nanoparticules de 7 à 12 nm selon la quantité d'eau ajoutée ([Figure II-3](#)). Le modèle de LaMer [91] comprenant une nucléation rapide et une croissance lente (sans autre étape de nucléation) est alors proposé pour expliquer les mécanismes de cristallisation.

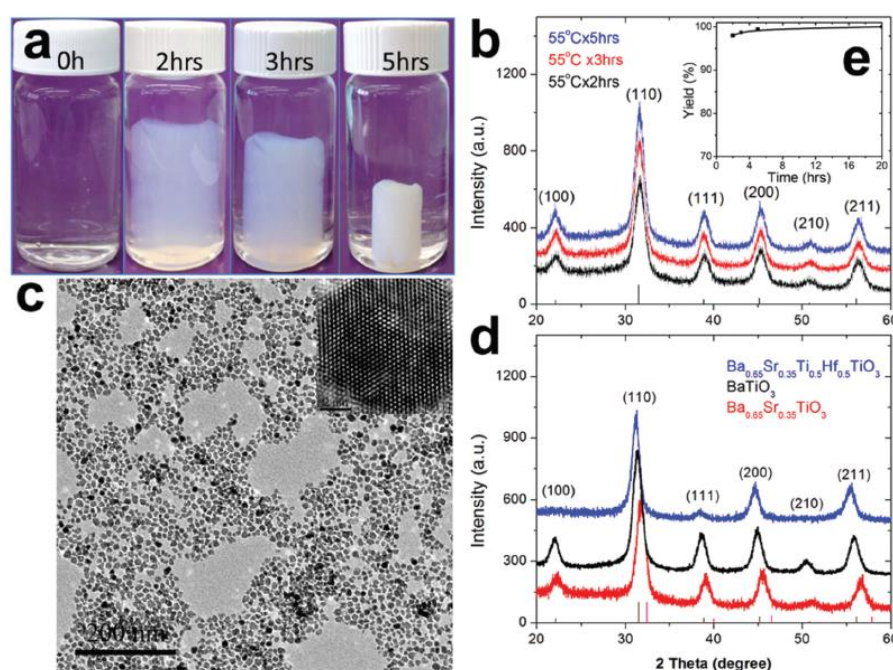


Figure II-3 : Illustration des nanoparticules de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ formées après hydrolyse et formation d'un monolithe de nanoparticules auto-assemblées [90].

Cette approche sol-gel à base d'alcoxydes métalliques pour la production de composés ABO_3 a aussi été couplée à des traitements en conditions solvothermales et sera dans ce cas détaillée au paragraphe II-2-E. Si les précurseurs alcoxydes sont remplacés par des sels métalliques dissous en présence d'agents chélatants, il est proposé dans la revue récente de Danks et al. [92] que la formation de gels chélatants soit, tout comme la méthode Pechini, une approche sol-gel pour la formation d'oxydes métalliques.

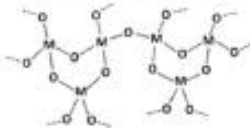
Type of gel	Bonding	Source	Gel schematic
Colloidal ⁷	Particles connected by Van der Waals or hydrogen bonding	Metal oxide or hydroxide sols	
Metal-oxane polymer ⁸	Inorganic polymers interconnected via covalent or intermolecular bonding	Hydrolysis and condensation of metal alkoxides e.g. SiO ₂ from tetramethyl orthosilicate	
Metal complex ⁸	Weakly interconnected metal complexes	Concentrated metal complex solution e.g. aqueous metal citrate or ethanolic metal urea. Often form resins or glassy solids rather than gels	
Polymer complex I In situ polymerizable complex ('Pechini' method) ^{9,32}	Organic polymers interconnected by covalent and coordinate bonding	Polyesterification between polyhydroxy alcohol (e.g. ethylene glycol) and carboxylic acid with metal complex (e.g. metal-citrate)	
Polymer complex II Coordinating and crosslinking polymers ¹¹	Organic polymers interconnected by coordinate and intermolecular bonding	Coordinating polymer (e.g. alginate) and metal salt solution (typically aqueous)	

Figure II-4 : Les 5 types de gel conduisant à la formation de (nano)matériaux par une approche sol-gel [92].

Plusieurs agents chélatants sont ainsi efficaces pour stabiliser des cations métalliques (ligne 3 de la [figure II-4](#)) issus de sels métalliques bas coûts solubles dans l'eau afin de contourner certaines des limitations inhérentes à la voie sol-gel à base d'alcoxydes.

Dans le cas de BiFeO₃, cette approche dite des « petites molécules » [92] a été initiée par Ghosh [93] et Selbach [94] avec de l'acide citrique et une série d'acides carboxyliques (malonique, succinique, malique, tartrique, mucique, ...) avec ou sans addition délibérée de groupements hydroxyles supplémentaires (provenant de solvants tels que l'éthylène glycol ou le glycérol). Des composés purs mais également des mélanges de différentes phases peuvent être obtenus selon l'acide utilisé. La taille moyenne des cristallites augmente avec la température de calcination (qui peut varier de 400°C à 600°C selon l'agent chélatant utilisé) comme attendu pour un processus d'agrégation qui engendre la formation d'agrégats de nanoparticules. Cette voie d'évaporation des solvants avec des complexes métalliques a toutefois été revisitée récemment avec de l'acide mucique et du chlorure de sodium en excès pour favoriser la formation de nanoparticules individuelles de BiFeO₃ ([Figure II-5](#), gauche en bas) [31]. On peut aussi noter également que l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) est un autre exemple d'agent chélatant couramment utilisé qui a un rôle clé dans la synthèse solvothermale de plusieurs nanomatériaux de type pérovskite [95].

II. 2. C. - Méthode Pechini

La formation contrôlée d'oxydes métalliques mixtes à partir d'ions métalliques dispersés de façon homogène dans une matrice polymère peut aussi être obtenue par la méthode Pechini ([Figure II-4](#), ligne 4). Typiquement, l'acide citrique est utilisé en tant qu'agent chélatant pour former comme précédemment des complexes de citrates métalliques, mais un polymérisant tel que l'éthylène glycol est ensuite ajouté pour initier la polyestérification lors du chauffage. On s'attend à ce que le réseau organique covalent ainsi obtenu soit alors plus stable pendant le recuit, donnant ainsi une autre possibilité de contrôler les mécanismes de cristallisation. Par ailleurs, il existe de nombreux acides carboxyliques et polyols disponibles qui peuvent être utilisés à la place de l'acide citrique et de l'éthylène glycol. Pour LiNbO_3 , l'emploi de réactifs peu coûteux tels que le carbonate de lithium et l'oxalate d'ammonium-niobium hydraté en présence d'acide citrique et d'éthylène glycol conduit à des nanoparticules agrégées après calcination à une température supérieure à 450°C du gel obtenu [96] ([Figure II-5](#), droite). Lorsque la température de calcination augmente de 500°C à 800°C , la taille des cristallites augmente alors respectivement de 20nm à 230nm.

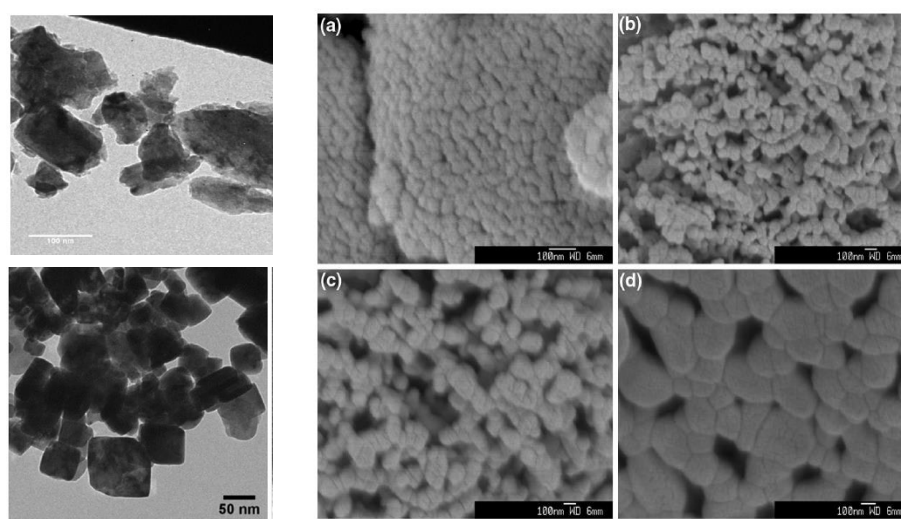


Figure II-5 : (Gauche, haut) Exemple de nanoparticules de BiFeO_3 obtenues par autocombustion selon le procédé Pechini en remplaçant l'acide citrique par le 2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol [14] (Gauche, bas) Nanoparticules cubiques et monocristallines de BiFeO_3 par une méthode d'évaporation des solvants avec l'acide mucique comme agent chélatant et un excès de NaCl [31] (Droite) Images MEB de nanoparticules agrégées de LiNbO_3 obtenues en présence d'acide citrique et d'éthylène glycol après calcination à l'air du précurseur à 500°C (a), 600°C (b), 700°C (c) et 800°C (d) [96].

En ce qui concerne BiFeO_3 , la température de calcination la plus basse possible dépend fortement de la structure de l'agent chélatant et lorsque du glycérol ou de l'éthylène glycol sont ajoutés pour initier la polyestérification en présence des différents acides (di)-carboxyliques mentionnés précédemment, des phases d'impuretés et l'absence de tout contrôle de taille et de forme sont à déplorer après calcination du gel [31], [94]. Il est probable que la température ne soit pas uniforme pendant l'étape de calcination. Lorsque l'agent chélatant est remplacé par un composé de type 2-amino-2-hydroxyméthyl-1,3-propanediol conduisant à l'autocombustion du précurseur, la morphologie des nanoparticules n'est absolument pas contrôlée ([Figure II-5](#), gauche en haut) et la présence de plusieurs impuretés de type oxydes de bismuth et de fer a été observée dans certains cas [14].

II. 2. D. - Méthode « polymère »

Dans la méthode Pechini ([Figure II-4](#), ligne 4), la formation in-situ d'une matrice covalente polymère doit permettre de stabiliser de manière homogène et d'assurer ainsi un mélange stœchiométrique des ions métalliques dans un gel. L'utilisation directe de polymères réticulés avec des sels métalliques ([Figure II-4](#), ligne 5) correspond à la méthode « polymère » qui a été développée avec des polymères pouvant former des interactions fortes avec les ions métalliques. Parmi les plus utilisés, les biopolymères verts (dextran, chitosane, cellulose, ...) et les polymères synthétiques de type alcool polyvinylique (PVA) ont été mis à profit pour former des gels à partir de sels de nitrates solubles dans l'eau après un chauffage à 80°C. Pour BiFeO₃, le rapport molaire de tous les ions trivalents (Bi³⁺ et Fe³⁺) et des groupements hydroxyles du PVA a été ajusté entre 1:1 et 4:1 [97] ce qui conduit après calcination à des températures supérieures à 400°C à des nanoparticules de BiFeO₃ sans impureté apparente (Bi₂Fe₄O₉ et/ou Bi₂₄Fe₂O₃₉) en diffraction des rayons X lorsque le rapport molaire vaut 2:1 ([Figure II-6](#), gauche). On peut noter que la température de calcination minimale est 400°C avec dans ce cas la formation de nanoparticules de 30-40nm d'après l'élargissement observé sur les pics de diffraction X. L'imagerie MEB montre alors la formation de nanoparticules très agrégées avec une augmentation de taille traduisant un phénomène d'aggrégation lorsque la température de calcination est augmentée à 600°C ([Figure II-6](#), droite).

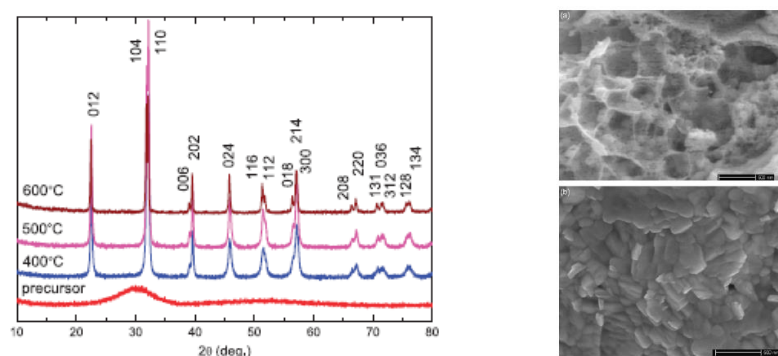


Figure II-6 : (*Gauche*) Diffractogrammes de rayons X après 2h de calcination d'un précurseur sol-gel d'ions Bi³⁺ et Fe³⁺ stabilisés par le PVA [97] (*Droite*) Imagerie MEB correspondante des nanoparticules calcinées à 400°C (*haut*) et 600°C (*bas*) démontrant le fort état d'aggrégation.

En ce qui concerne les niobates alcalins, une méthode similaire a été appliquée avec succès à partir de sels de nitrates alcalins et d'oxalate d'ammonium-niobium hydraté [98]. Le PVA et le sucre en rapport molaire 1:10 sont alors ajoutés et le mélange aqueux est chauffé à 90°C pour dissoudre tous les réactifs. Le mélange très visqueux est ensuite chauffé 30min à 220°C puis calciné à 530°C. Pour LiNbO₃, cela conduit à une réaction complète et des tailles de cristallites d'environ 36nm mais les nanoparticules ainsi formées sont de nouveau fortement agrégées ([Figure II-7](#), droite).

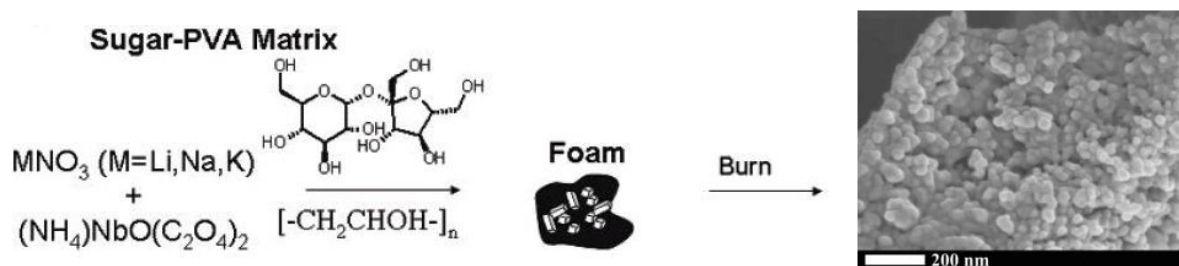


Figure II-7 : (*Gauche*) Illustration de la méthode polymère pour LiNbO₃ avec le PVA et le sucre, et (*Droite*) imagerie MEB correspondante des nanoparticules après calcination à 530°C [98].

II. 2. E - Synthèses en conditions hydrothermales et solvothermales

II. 2. E a. - Introduction

Dans les trois paragraphes précédents traitant des méthodes sol-gel, Pechini et « polymère », des précurseurs amorphes sont obtenus à l'issue des étapes de formation et de séchage du gel (à l'exception des nanoparticules de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ [90] qui apparaissent au voisinage de la température ambiante). Une calcination ultérieure est donc indispensable pour former des particules cristallisées avec pour conséquence la préparation de poudres en général agrégées, qu'il est ensuite difficile de redisperser dans un solvant. Dans la plupart des études, on remarque aussi une augmentation de la taille des cristallites avec la température de recuit selon le phénomène d'aggrégation et l'absence d'un éventuel contrôle de la morphologie. Les approches sol-gel précédentes en l'absence de conditions solvothermales sont donc peu adaptées aux enjeux de ce travail de thèse qui se focalisent sur la préparation de dispersions colloïdales de nanoparticules de taille et de forme si possible contrôlées.

Pour éviter la formation d'un précurseur amorphe sous forme de gel ou poudre sèche, les conditions hydrothermales et solvothermales semblent donc mieux adaptées puisque la phase liquide est conservée pendant tout le traitement. D'autre part, des températures relativement importantes, qui peuvent atteindre 250°C pour un autoclave muni d'un réacteur en téflon et 350°C dans le cas d'un réacteur en quartz [99], et une pression de quelques dizaines de bar sont propices à une température de calcination inférieure au cas d'un recuit dans l'air. Enfin, on verra par la suite que le choix d'un solvant ou d'un mélange de solvants approprié peut avoir un effet considérable sur les morphologies des nanoparticules.

II. 2. E b. - Cas du niobate de potassium et du titanate de baryum

Dans la famille des niobates, KNbO_3 présente différents polymorphes dont une structure orthorhombique (groupe d'espace $\text{Amm}2$, $Z=2$) à température ambiante. Dans une étude récente de Lombardi et al. [100], des éthoxydes de niobium et de potassium sont mélangés en boîte à gants (sous azote) dans l'éthanol et hydrolysés par ajout d'eau au goutte à goutte sous agitation magnétique. Le précipité ainsi formé en solution est ensuite traité pendant 48h à 180°C ce qui conduit à une poudre amorphe qu'il est ensuite nécessaire de calciner à une température minimale de 525°C pour obtenir des nanoparticules cristallisées. Les nanoparticules de KNbO_3 de taille moyenne 20nm sont alors fortement agglomérées comme illustré [figure II-8](#) (Gauche).

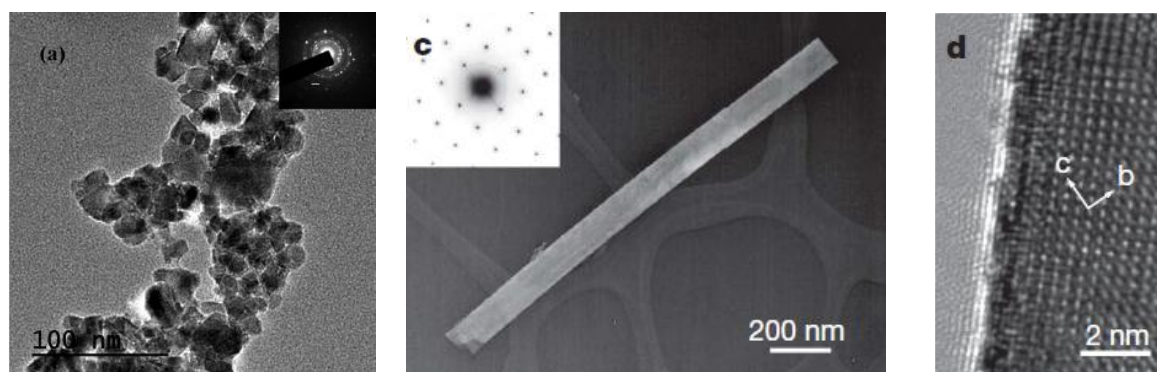


Figure II-8 : (Gauche) Image MET de nanoparticules de KNbO_3 obtenues après calcination à 525°C de nanoparticules amorphes synthétisées en conditions solvothermales à partir d'alcoxydes [100]. (Centre et Droite) Exemple de nano-aiguilles de KNbO_3 obtenues en conditions hydrothermales à partir de Nb_2O_5 et KOH [101], [102] et ayant poussé dans la direction [011].

Par ailleurs, des nano-aiguilles de KNbO_3 ont aussi été obtenues par traitement hydrothermal d'oxyde de niobium et d'hydroxyde de potassium dissous dans l'eau [101], [102], [103]. Comme illustré [figure II-8](#) (droite), la longueur des aiguilles peut atteindre plusieurs microns ce qui est inadapté pour les applications en imagerie biomédicale que nous visons. En ce qui concerne les mécanismes de croissance, ces aiguilles de KNbO_3 étant synthétisées à partir d'oxyde de niobium, Magrez et al. proposent une réaction de dissolution de Nb_2O_5 en ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ puis en ions NbO_6^{7-} [103]. La précipitation des nano-aiguilles de KNbO_3 n'est optimale que dans un milieu très alcalin (38.7%mas de KOH, 0.4%mas de Nb_2O_5 et 60.9%mas de H_2O) avec une croissance des aiguilles dans la direction [011] qui se trouve être la distance réticulaire la plus importante dans un diffractogramme de poudre avec $d_{011}=4,03\text{\AA}$. Les côtés des nano-aiguilles font apparaître les plans réticulaires (100) ($d_{100}=3,97\text{\AA}$) [101] mais les mécanismes de cristallisation ne sont pas clairement élucidés. On peut remarquer toutefois que la direction [011] de la maille orthorhombique correspond à la direction [001] de la phase haute température quadratique ($P4mm$, $Z=1$) qui est polaire dans la direction c et avec une structure pérovskite. La température de transition entre les phases orthorhombique et quadratique est d'ailleurs abaissée de 225°C à 190°C pour des nano-aiguilles de KNbO_3 [104] ce qui pourrait laisser penser que l'axe polaire est une direction de croissance privilégiée dans le cas de KNbO_3 dont la structure s'apparente à une pérovskite.

Enfin, dans l'étude récente de Dutto et al. [105], il est proposé que la faible solubilité de l'hydroxyde de lithium dans l'eau (12,8g/100mL) par rapport à celle des hydroxydes de sodium ou de potassium (110g/100mL) pourrait expliquer pourquoi cette approche reste inadaptée à la préparation de nano-aiguilles de LiNbO_3 . En ce qui concerne les propriétés optiques, ces aiguilles peuvent servir de guides d'ondes pour le signal de SHG et dans cette étude comparative des nano-aiguilles de KNbO_3 , NaNbO_3 et LiNbO_3 (obtenues par une technique de sels fondus), le signal non linéaire généré par unité de volume est le plus important pour les aiguilles de LiNbO_3 [105]. Ceci est en accord avec la valeur des coefficients non linéaires des cristaux massifs correspondants.

Outre KNbO_3 , les études les plus détaillées concernent les pérovskites de type BaTiO_3 avec des synthèses qui semblent aussi s'appliquer pour SrTiO_3 , BaZrO_3 et PbTiO_3 . On peut considérer BaTiO_3 comme un matériau modèle au sens de ses propriétés fonctionnelles et de sa structure cristalline dont le réseau peut être rhomboédrique, orthorhombique, quadratique ou cubique en fonction de la température. A température ambiante, la phase quadratique ($P4mm$) a fait l'objet de plusieurs études dans le groupe de Gabriel Caruntu [106], [107], [108]. Pour une synthèse typique, le nitrate de baryum et l'hydroxyde de sodium sont dissous dans l'eau puis mélangés à une solution de butanol contenant un butoxyde de titane et de l'acide oléique. Le traitement solvothérmal à 135°C pendant 18h conduit alors à des nanoparticules monodisperses cubiques très régulières de côté moyen 22nm et qui, puisqu'elles sont stabilisées par l'acide oléique, ont une forte tendance à s'auto-organiser comme illustré [figure II-9](#) (1^{ère} ligne) [108].

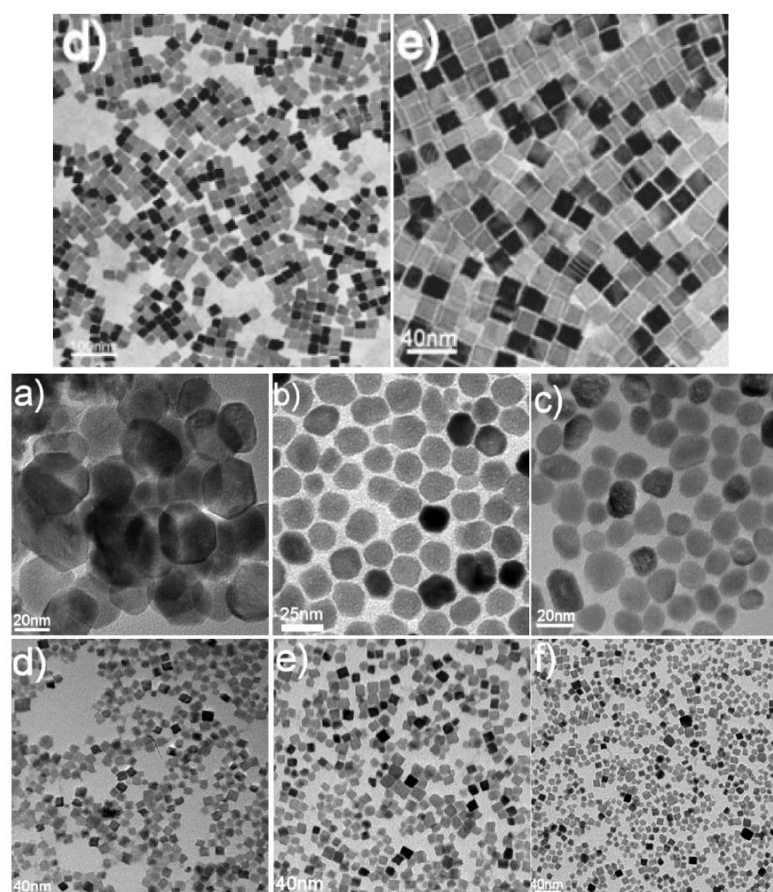


Figure II-9 : (1^{ère} ligne) Image MET de nanoparticules de BaTiO_3 de morphologie cubique après traitement solvothermal de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ et $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ en présence d'eau en milieu alcalin et d'acide oléique dilué dans le butanol [108]. (2^{ème} ligne) Nanoparticules de BaTiO_3 de morphologie sphérique lorsque le butanol est remplacé par un mélange butanol et co-solvant de permittivité élevée. (3^{ème} ligne) Nanoparticules de BaTiO_3 de morphologie cubique lorsque le butanol est remplacé par un mélange butanol et co-solvant de permittivité faible [106].

Les auteurs précisent que les alcoxydes $\text{M}(\text{OR})_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) se comportent comme des acides de Lewis très réactifs à l'eau ce qui conduit à la précipitation spontanée d'hydroxydes métalliques. Pour mieux contrôler la nucléation et la croissance des nanoparticules, le butoxyde de titane est d'abord mélangé avec l'acide oléique dans le butanol ce qui conduit à un changement de couleur correspondant à un échange de ligands entre les groupements butoxy et carboxylates provenant de l'acide oléique en excès. La nucléation des particules se ferait alors à l'interface eau(contenant Ba^{2+})/huile(où le Ti^{4+} est stabilisé par les oléates) ce qui conduirait à la formation de nanoparticules cubiques lorsque des phases lamellaires sont présentes dans la microémulsion ainsi préparée. Ces phases lamellaires qui se forment en présence d'acide oléique lors d'un traitement solvothermal ont pu être mise en évidence par des mesures in-situ en SAXS et WAXS lors de synthèses de nanocubes de SrTiO_3 [109]. Des particules plus ou moins sphériques sont alors obtenues dans le cas de microémulsions inverses eau dans huile.

Cet aspect structurant de la microémulsion comprenant des phases lamellaires ou des micelles inverses n'est pas pour autant le seul responsable de la morphologie des particules finales. Dans l'étude récente de Caruntu et al. [106], la polarité du co-solvant a aussi une forte influence sur la morphologie finale des particules puisque des particules cubiques sont obtenues dans un milieu réactionnel de composition constante (et correspondant à une structure supposée lamellaire) lorsque le décanol en proportion 1:1 avec le butanol est remplacé par le toluène ou le phénoxybenzène ou encore l'éther benzylique. Par contre, si le

décanol est remplacé par des co-solvants de permittivité plus élevée comme le diéthylène glycol ou l'alcool benzylique, des nanoparticules plutôt sphériques sont obtenues comme illustré en [figure II-9](#) (2^{ème} et 3^{ème} lignes). Toutefois, l'effet de la composition du milieu réactionnel initial sur la morphologie des nanoparticules finales n'est pas entièrement compris et des mesures in-situ, bien que difficilement réalisable avec les autoclaves d'Anton Paar, seraient nécessaires. Par contre, dans cette étude, l'influence de la concentration initiale en précurseurs est assez bien comprise, en lien avec le modèle de LaMer, puisqu'une augmentation de la concentration favorise la nucléation et conduit à des nanoparticules de petite taille (5nm). Á l'inverse, lorsque la concentration diminue de 2mmol.L⁻¹ à 0,5mmol.L⁻¹, la taille augmente à 20nm.

Ces derniers travaux sont à notre connaissance les plus aboutis en termes de contrôle de taille et de forme pour des nanoparticules de BaTiO₃ de type pérovskite et avec une structure cristalline non centrosymétrique. On verra dans la suite de ce travail dans quelles mesures ces précédents résultats s'appliquent au cas du LiNbO₃ dont la structure cristalline ne s'apparente pas à celle d'une pérovskite.

II. 2. E. c. – Cas du niobate de lithium

Si l'on s'intéresse au cas particulier de LiNbO₃, l'utilisation d'alcoxydes de lithium et de niobium dans l'éthanol a déjà été étudiée dans les années 1980 et montre que l'ajout d'eau au goutte à goutte dans un mélange maintenu sous agitation magnétique conduit à la formation d'un précipité hydraté et riche en groupements éthoxy [110]. De plus, à l'issue de l'étape de précipitation, seule 30% environ de la quantité initiale en lithium a réagi ce qui a conduit les auteurs à sécher le milieu réactionnel après un chauffage à 150°C. L'analyse chimique élémentaire montre alors que la composition moyenne de la poudre sèche est LiNbO_{2.9}(OC₂H₅)_{0.2}.1.1H₂O et que l'élimination complète de l'eau et des résidus organiques requiert, d'après l'analyse thermique différentielle, une température de recuit supérieure à 600°C. En ce qui concerne la cristallisation, les premières cristallites de taille 10nm environ apparaissent vers 350°C et croissent progressivement à 20nm lorsque la température de recuit atteint 600°C. Après élimination complète de la matrice organique amorphe, la taille des particules cristallisées augmente brusquement de 20nm à 300nm entre 600°C et 700°C comme démontré par diffraction des rayons X et par des mesures de SHG sur poudres. L'utilisation de conditions hydrothermales ou solvothermales semble donc nécessaire et obligatoire quant à la préparation de dispersions colloïdales de nanoparticules de LiNbO₃ à partir d'alcoxydes. De nombreuses études expérimentales démontrent d'ailleurs l'intérêt des trois approches sol-gel discutées précédemment en mettant à profit les conditions solvothermales pour une synthèse de nanoparticules en phase liquide. Pour LiNbO₃, on peut mentionner les travaux précurseurs de Hirano et al. dédiés à la réalisation de couches minces à partir d'un mélange d'alcoxydes hydrolysés [87], [88], [89] ainsi que la première démonstration expérimentale d'une décomposition thermique d'alcoxydes en présence de glycol [111]. Dans le premier cas, l'hydrolyse lente du mélange d'alcoxydes de lithium et de niobium conduit, après 24h de reflux et un recuit sous oxygène à 250°C du précurseur amorphe, à la phase cristallisée de LiNbO₃. La taille des cristallites ainsi obtenues n'est cependant pas précisée que ce soit à partir des profils de diffraction ou à partir de clichés en microscopie électronique ([Figure II-10](#), gauche). Pour la décomposition des alcoxydes de concentration fixée à 2 mmol dans le glycol, un traitement de 2h à 300°C dans un autoclave conduit à la formation de particules cristallisées de forme aplatie et de diamètre moyen 1µm ([Figure II-10](#), droite).

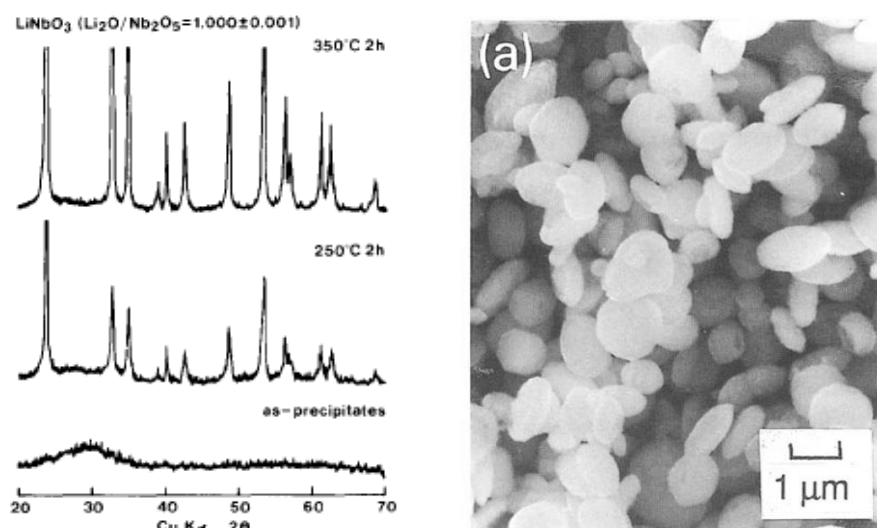


Figure II-10 : (Gauche) Profils de diffraction X des poudres de LiNbO_3 après recuit d'alcoxydes hydrolysés [89] et (Droite) imagerie MEB de particules de LiNbO_3 après décomposition thermique dans le butanediol à 300°C en autoclave [111]

Depuis ces premières preuves de principe, l'utilisation d'alcoxydes en conditions solvothermales a fait l'objet de plusieurs études, à commencer par les travaux de Niederberger et al. [38]. L'emploi d'éthoxyde de niobium et de lithium métallique dissout dans l'alcool benzylique conduit après un traitement de 4 jours à 220°C à des nanoparticules de LiNbO_3 de taille comprise entre 50 et 80nm. D'après le profil de diffraction X, on peut remarquer que la réflexion (110) vers 33° est d'ailleurs plus intense qu'attendu et de largeur à mi-hauteur moins importante que les autres, en particulier la réflexion (006) vers 39° (Figure II-11). Ce point sera plus longuement discuté au chapitre 4.

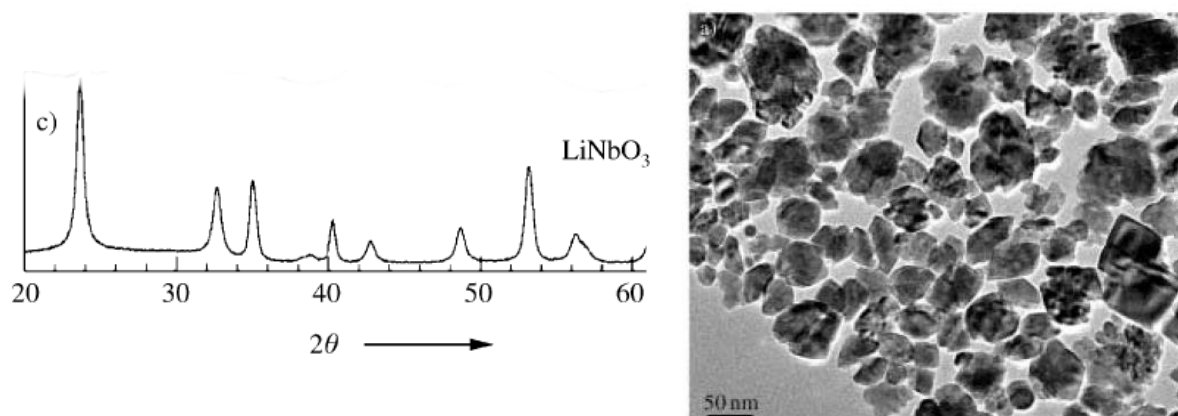


Figure II-11 : (Gauche) Profil de diffraction X des poudres de LiNbO_3 après traitement solvothermal de 4 jours à 220°C et (Droite) imagerie MET correspondante [38].

Enfin, deux autres études plus récentes [39], [40] utilisent aussi des alcoxydes de niobium dilués dans l'éthanol et un traitement solvothermal.

Parmi les autres travaux consacrés aux nanoparticules de LiNbO_3 selon une approche sol-gel en autoclave, les alcoxydes de niobium ont aussi été remplacés par des oxydes de niobium dissous en milieu aqueux puis précipités avec l'hydroxyde de lithium en présence de différents ligands comprenant des groupements amino ($-\text{NH}_2$) fournis par exemple par l'éthylènediamine, le butylamine, le triéthylamine ou l'éthanolamine [112]. Différents types de morphologie de dimension micrométrique sont observés selon les temps de synthèse et le ligand utilisé à la

place de l'acide citrique ([Figure II-4](#), ligne 3). Quand ce dernier est utilisé en présence d'oxyde de niobium dissous et hydraté dans l'hydroxyde de lithium, des sphères de diamètre 2 μm sont alors produites après 4 jours à 240°C [113]. Par ailleurs, pour ces approches sol-gel, la nécessité de former un précurseur homogène et stœchiométrique à l'échelle moléculaire a été particulièrement bien mise en évidence par Nyman et al. qui compare une voie aqueuse et une voie non aqueuse correspondant à une décomposition thermique d'éthoxyde de niobium et d'acétate de lithium hydraté dans le butanediol [114]. Dans ce dernier cas, les résultats sont très similaires à l'étude originale de Kominami et al. [111]. L'acétate de lithium hydraté et l'éthoxyde de niobium de concentration 2,45mmol dans 10g de butanediol conduisent après 4 jours à 225°C (dans le même modèle d'autoclave que le nôtre) à des particules plaquettaires de diamètre 1 μm ([Figure II-12](#), gauche). Par comparaison aux résultats de Mohanty [39] et à nos travaux exposés dans les chapitres suivants, l'étape de nucléation dans le butanediol est clairement défavorisée par rapport à une réaction dans un mélange éthanol-butanediol. Moins de germes sont ainsi produits dans le butanediol et en accord avec le modèle de LaMer ([Figure II-20](#)), les procédés de nucléation et de croissance ne sont pas séparés dans le temps ce qui conduit à des particules de taille plus importante [115], et dans ce cas micrométriques. Cela pourrait s'expliquer par une diffusion plus lente des précurseurs dans le butanediol qui est bien plus visqueux que le mélange éthanol/butanediol.

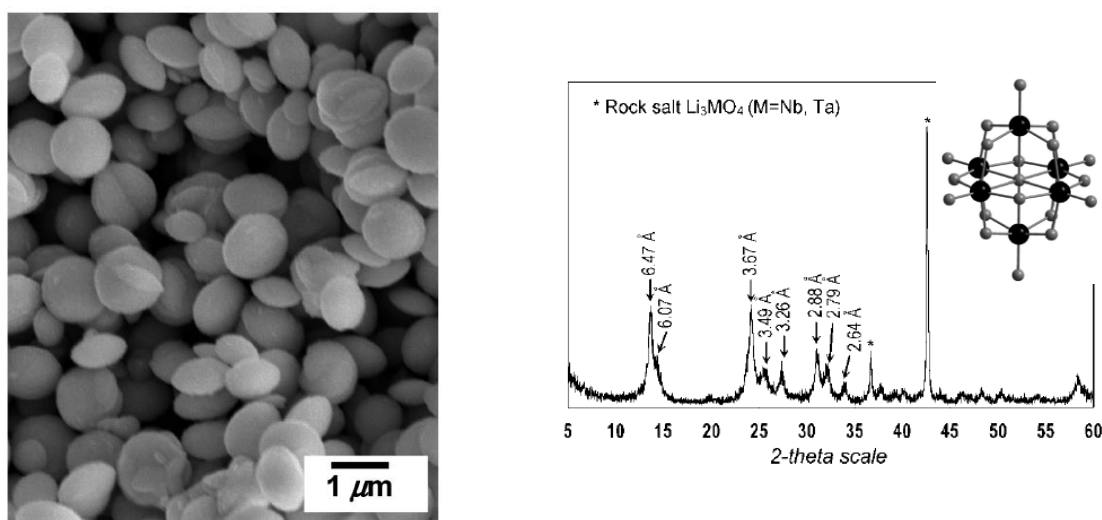


Figure II-12 : (Gauche) Image MEB de particules micrométriques de LiNbO_3 après traitement solvothermal de 3-5 jours à 225°C d'un mélange d'éthoxyde de Nb et d'acétate de Li hydraté dans le butanediol, voie non aqueuse. (Droite) Profil de diffraction X montrant un mélange de Li_3NbO_4 et d'une phase riche Nb après traitement hydrothermal d'un sel d'hexaniobate de Li. Pour cette voie aqueuse, la forme des ions $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ est aussi illustrée [114].

Pour la voie aqueuse, Nyman et al. [114] utilise aussi un traitement hydrothermal de un à plusieurs jours à 220°C mais à partir de sels d'hexaniobate de lithium ($\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) qui se dissolvent facilement en solution aqueuse pour donner des ions de Lindqvist de type $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ([Figure II-12](#), droite). Dans ce cas, la proportion de lithium et de niobium n'est pas stœchiométrique avec un léger excès initial de lithium. De manière intéressante, le traitement hydrothermal mené de 1 à 30 jours, conduit à un mélange de phases comprenant la phase centrosymétrique Li_3NbO_4 et une phase hydratée riche en niobium dont la structure cristalline n'a pas été identifiée mais dont le premier pic de diffraction correspond à une distance réticulaire de 6,5 Å ([Figure II-12](#), droite). On verra par la suite que cette phase hydratée a aussi été obtenue pour nos synthèses lorsque de l'eau est ajoutée en excès dans un précurseur commercial d'éthoxydes de lithium et niobium stabilisé dans l'éthanol.

II. 3. - Aspects thermodynamique et cinétique de la précipitation des nanoparticules en solution

II. 3. A - Introduction

Il est désormais reconnu que les procédés en solution permettent un meilleur contrôle de taille et de forme des nanopoudres synthétisées comparé aux procédés par voie solide. Pour rappel, la synthèse de nanoparticules en solution résulte d'une réaction de précipitation qui se caractérise par l'apparition d'un solide, le précipité, à partir des ions introduits dans le milieu réactionnel. La phase solide sera d'autant plus facile à précipiter que sa solubilité est faible. Cette dernière évolue en fonction de nombreux paramètres : nature des solutés et du solvant, température et pression réactionnelles, présence d'autres espèces chimiques dissoutes en solution (effet d'ion commun ou précipitation compétitive), présence de réactions chimiques parallèles (complexation), pH.

Les particules solides formées à l'issue d'une telle réaction peuvent présenter des tailles moyennes, des distributions de taille ainsi que des morphologies très différentes selon les conditions de synthèse. Afin de discuter ultérieurement des mécanismes réactionnels qui déterminent les caractéristiques des produits synthétisés, il est nécessaire d'introduire les différentes étapes qui constituent le processus de formation d'un précipité. Ce dernier peut être décomposé en quatre étapes : une première étape au cours de laquelle des conditions de sursaturation sont créées, une deuxième étape de germination ou nucléation avec la formation de germes solides appelés nucléi suivie par une troisième étape de croissance de ces germes et enfin une dernière étape de vieillissement des particules formées à l'issue de laquelle la matière solide peut subir d'importants réarrangements [116], [117]. L'occurrence et la vitesse de ces différentes étapes déterminent la taille et la forme des produits synthétisés. C'est pourquoi les aspects thermodynamiques et cinétiques liés à chacune de ces étapes seront explicités ci-dessous.

Mais auparavant, il est utile de clarifier le vocabulaire qui sera employé pour décrire les entités chimiques formées aux différents stades de la réaction de précipitation. Les termes de précurseurs, monomères, clusters, nucléi, particules primaires et nanoparticules seront notamment utilisés. Tout d'abord, les précurseurs sont les réactifs qui apportent les ions nécessaires à la formation du précipité. Ils peuvent être ajoutés dans le milieu réactionnel sous la forme d'éléments simples, de sels inorganiques (hydroxydes, nitrates, ...) ou de composés organiques (alcoxydes, ...). Ensuite, les monomères sont des entités formées à partir des précurseurs qui seront aptes à réagir jusqu'à former une phase solide. Les clusters résultent quant à eux de la réaction de monomères entre eux et pourront selon leur taille donner lieu à la formation de nucléi stables en solution. Ces derniers s'apparentent à des germes solides de l'ordre du nanomètre qui apparaissent lors de la nucléation tandis que les particules primaires correspondent aux particules formées après croissance des nucléi soit par addition de monomères aux nucléi soit par agrégation de nucléi entre eux. Enfin, les nanoparticules désignent les particules finales obtenues après vieillissement du solide synthétisé.

Les différents stades de la formation de nanoparticules en solution sont résumés sur le schéma [figure II-13](#).

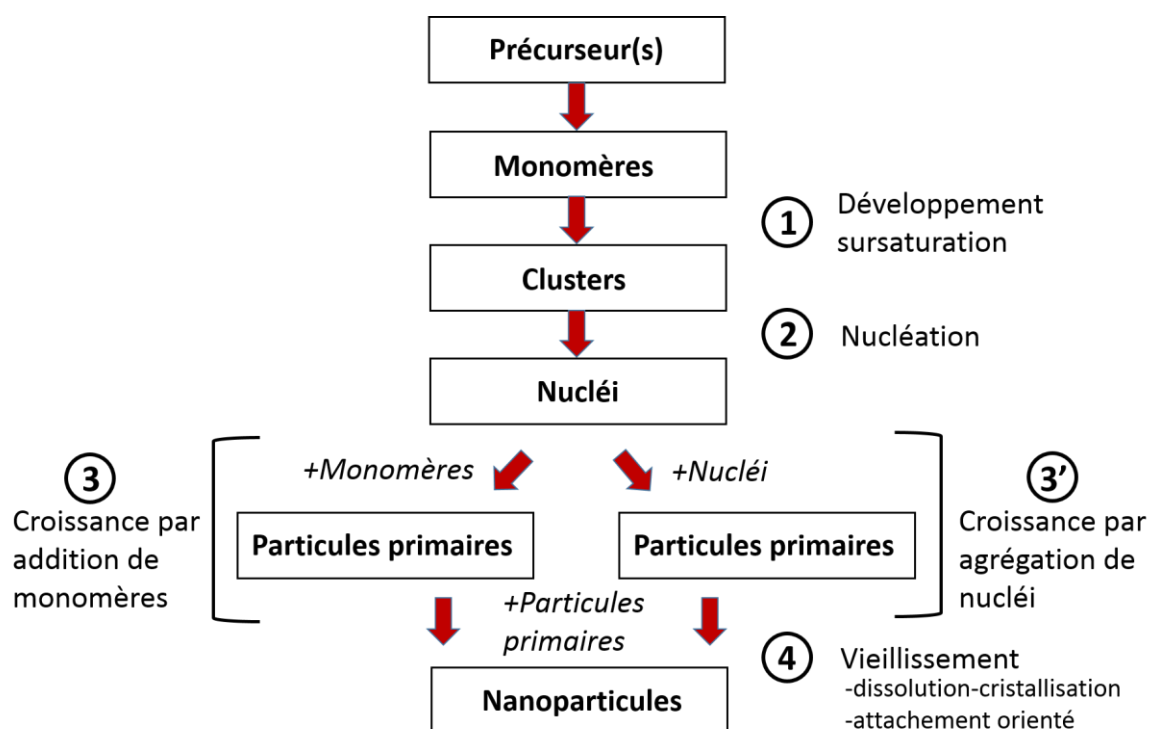
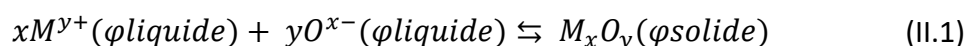


Figure II-13 : Schéma représentant l'évolution au cours de la réaction de précipitation des entités chimiques présentes en solution des précurseurs jusqu'aux nanoparticules [118].

II. 3. B. - Présentation détaillée des différentes étapes de la précipitation des nanoparticules en solution

II. 3. B. a. - Développement des conditions de sursaturation nécessaires à la nucléation

Une réaction de précipitation dans le cas d'un oxyde métallique peut s'écrire de manière simple sous la forme suivante :



avec M^{y+} et O^{x-} des ions en solution et M_xO_y le précipité formé.

La constante d'équilibre K° d'une telle réaction est inversement proportionnelle au produit de solubilité K_s du précipité. En assimilant l'activité des espèces chimiques à leur concentration, cette constante s'écrit sous la forme :

$$K^\circ = \frac{(C^\circ)^{x+y}}{[M^{y+}]_e^x [O^{x-}]_e^y} = \frac{1}{K_s} \quad (II.2)$$

avec $[M^{y+}]_e$ et $[O^{x-}]_e$ les concentrations des ions en solution à l'équilibre et C° une concentration de référence égale à 1mol.L^{-1} .

De même, le quotient réactionnel Q de cette réaction se calcule de la façon suivante :

$$Q = \frac{(C^\circ)^{x+y}}{[M^{y+}]^x [O^{x-}]^y} \quad (\text{II.3})$$

avec $[M^{y+}]$ et $[O^{x-}]$ les concentrations des ions en solution.

D'un point de vue thermodynamique, la réaction de précipitation sera favorisée dans le sens direct si $K^\circ > Q$ ou encore si $\Delta G_R < 0$, ΔG_R étant définie comme l'enthalpie libre de réaction associée à cette transformation chimique et pouvant s'évaluer à partir de la relation suivante :

$$\Delta G_R = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q \quad (\text{II.4})$$

En notant $[M^{y+}] = [O^{x-}] = C$ et $[M^{y+}]_e = [O^{x-}]_e = C_e$, il vient :

$$\Delta G_R = -RT \ln \frac{C}{C_e} \quad (\text{II.5})$$

D'après cette expression, il apparaît que le précipité ne se forme que si $C/C_e > 1$, autrement dit si la solution est sursaturée en ions M^{y+} et O^{x-} . Le degré de sursaturation S est alors exprimé par :

$$S = \frac{C}{C_e} \quad (\text{II.6})$$

De façon plus générale, il est courant de dire que la précipitation ne peut avoir lieu que si la solution est sursaturée en monomères car le précipité ne peut se former qu'à partir d'entités chimiques de charge neutre habituellement appelées monomères (M). Ces entités sont produites à partir des précurseurs soit par décomposition thermique (cf. chapitre 4) soit à la suite d'une réaction chimique telle qu'une réaction d'hydrolyse (cf. chapitre 5).

II. 3. B. b. - Nucléation ou naissance des germes solides en solution

Dès lors que la solution est sursaturée en monomères, des clusters se forment à la suite de réactions bimoléculaires entre ces entités et peuvent donner naissance à des nucléi. Toutefois, la sursaturation n'est pas une condition suffisante pour que ces nucléi soient stables en solution. Tant que les clusters ne dépassent pas une certaine taille appelée rayon critique que l'on note r^* , les nucléi se redissolvent dans le milieu réactionnel.



*(M_n cluster de taille suffisante
pouvant donner naissance à un germe stable en solution)*

Le rayon critique peut être déterminé à partir de l'analyse de la variation d'enthalpie libre standard associée au phénomène de nucléation notée ΔG_N° . Pour ce faire, la formation d'un germe de morphologie sphérique formé à partir de N_m monomères est considérée. L'expression de ΔG_N° fait apparaître un terme volumique ΔG_V° lié au changement de phase des monomères d'une phase liquide à une phase solide et un terme surfacique ΔG_S° lié à la création d'une interface solide/liquide [119], [120]. Les variables concernées sont : n la quantité de matière en monomères, μ_m le potentiel chimique associé au monomère, A l'aire du germe, γ la tension interfaciale ou l'énergie à l'interface solide/liquide, a_m l'activité chimique du monomère, r le rayon du germe, R la constante des gaz parfaits, T la température, C_e la concentration en monomères à l'équilibre (état de saturation), C la concentration en monomères hors équilibre, V_m le volume molaire du solide formé et S le degré de sursaturation.

La variation d'enthalpie libre associée au phénomène de nucléation s'écrit :

$$\Delta G_N^\circ = \Delta G_V^\circ + \Delta G_S^\circ \quad (\text{II.8})$$

$$\Delta G_N^\circ = n(\mu_{m(\phi_{\text{solide}})} - \mu_{m(\phi_{\text{liquide}})}) + A\gamma \quad (\text{II.9})$$

En remplaçant les potentiels chimiques par leurs expressions respectives, il vient :

$$\Delta G_N^\circ = nRT \ln \frac{a_{m(\phi_{\text{solide}})}}{a_{m(\phi_{\text{liquide}})}} + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{II.10})$$

En assimilant activités et concentrations, ΔG_N° peut alors s'écrire sous la forme :

$$\Delta G_N^\circ = nRT \ln \frac{C_e}{C} + 4\pi \left(\frac{3nV_m}{4\pi} \right)^{2/3} \gamma \quad (\text{II.11})$$

$$\Delta G_N^\circ = -nRT \ln S + (36\pi)^{1/3} (nV_m)^{2/3} \gamma \quad (\text{II.12})$$

D'après l'expression ci-dessus, il apparaît que le premier terme est strictement négatif puisque $S > 1$ (conditions de sursaturation nécessaires à la nucléation) ce qui est compréhensible car dans le cas de molécules ou ions qui s'assemblent pour former un cluster, la réaction associée libère de l'énergie. En revanche, le deuxième terme est strictement positif, la formation d'un germe solide se caractérisant par la création d'une nouvelle interface qui nécessite un apport d'énergie. La variation de ΔG_N° en fonction de n passe donc par un maximum qui correspond à la barrière énergétique à franchir pour former des nucléi stables en solution. Les coordonnées de ce maximum (n^* , $\Delta G_N^{\circ*}$) peuvent être obtenues en dérivant la fonction $\Delta G_N^\circ = f(n)$ en ce point.

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta G_N^\circ}{dn} = 0 &\Rightarrow RT \ln S + \frac{2}{3} n^{-1/3} (36\pi)^{1/3} (V_m)^{2/3} \gamma = 0 \\ &\Rightarrow n = \left(\frac{2(36\pi)^{1/3} (V_m)^{2/3} \gamma}{3RT \ln S} \right)^3 \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

L'abscisse de ce maximum a donc pour valeur :

$$n^* = \frac{32\pi V_m^2 \gamma^3}{3(RT \ln S)^3} \quad (\text{II.14})$$

L'ordonnée de ce maximum peut alors être déduite :

$$\Delta G_N^{\circ*} = -n^* RT \ln S + (36\pi)^{\frac{1}{3}} (n^* V_m)^{\frac{2}{3}} \gamma = \frac{16\pi V_m^2 \gamma^3}{3(RT \ln S)^2} \quad (\text{II.15})$$

A partir de l'expression de n^* , le rayon critique r^* ainsi que le nombre de monomères nécessaire à la formation d'un germe stable en solution noté N_m^* peuvent également être obtenus :

$$r^* = \left(\frac{3n^* V_m}{4\pi} \right)^{1/3} = \frac{2V_m \gamma}{RT \ln S} \quad (\text{II.16})$$

$$N_m^* = n^* N_a = \frac{32\pi V_m^2 \gamma^3 N_a}{3(RT \ln S)^3} \quad (\text{II.17})$$

avec N_a le nombre d'Avogadro.

L'expression de r^* montre que la formation de petits nucléi en solution sera favorisée d'une part si le degré de sursaturation et la température sont élevés et d'autre part si la tension interfaciale est faible.

L'allure de la courbe de ΔG_N° en fonction de N_m est tracée ci-dessous ([Figure II-14](#)). Les contributions surfacique ΔG_S° et volumique ΔG_V° , respectivement strictement positive et négative, y sont également représentées.

Pour rappel, un système chimique cherche toujours à décroître son enthalpie libre pour accroître sa stabilité. Dans le cas d'un cluster dont le rayon est supérieur au rayon critique, celui-ci sera stable car il pourra réduire son enthalpie libre si son volume augmente. En revanche, si son rayon est inférieur à r^* , il n'aura pas d'autre possibilité que de se redissoudre afin de diminuer sa valeur de G .

De par leur taille de l'ordre du nanomètre, les nucléi sont des entités difficiles à caractériser en solution. Toutefois, il est probable que ces derniers adoptent une forme sphérique car la sphère est la géométrie qui minimise le plus l'enthalpie libre du système de par son rapport surface/volume minimum.

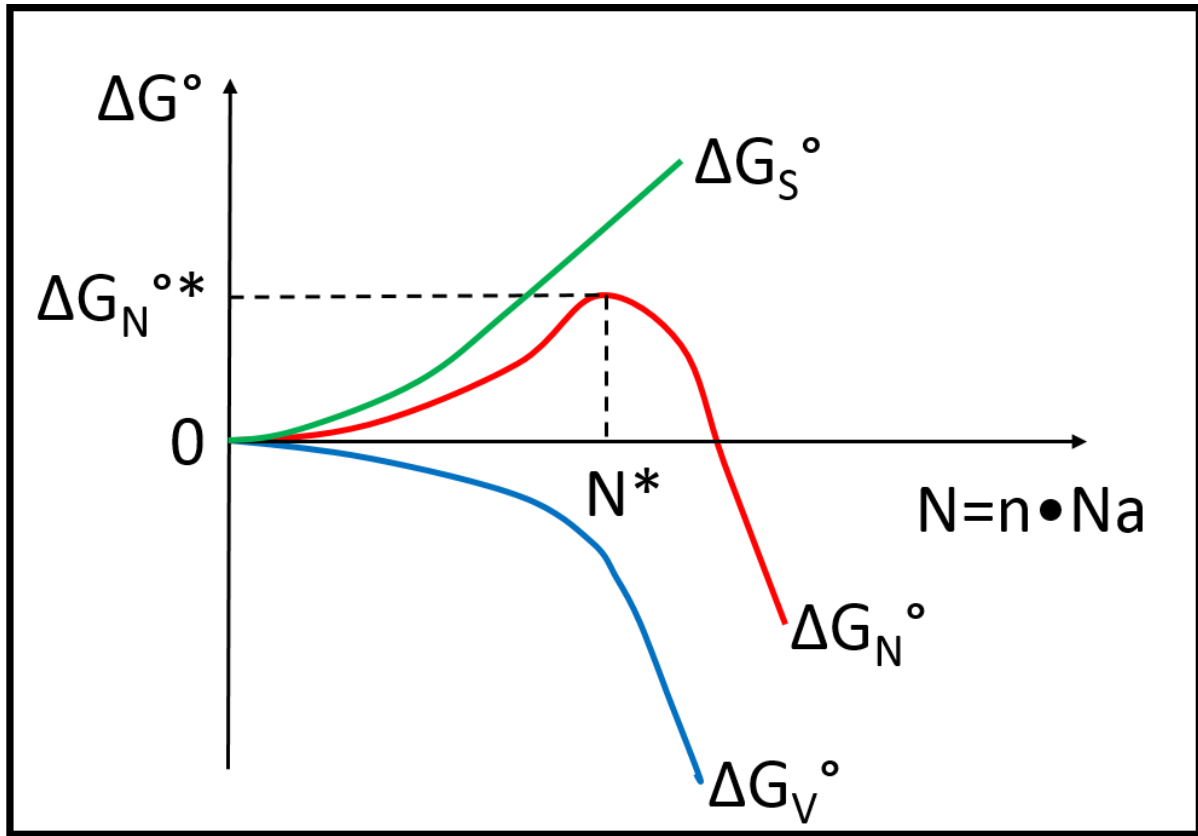


Figure II-14 : Schéma représentatif de l'évolution des contributions surfacique (courbe verte) et volumique (courbe bleue) de la variation d'enthalpie libre associée au phénomène de nucléation (courbe rouge) en fonction de la taille du cluster, c'est-à-dire du nombre de monomères constituant le cluster. On notera que la courbe rouge passe par un maximum qui conditionne la stabilité des nucléi en solution.

De même, le taux de nucléation ou vitesse de nucléation V_N qui s'apparente au nombre de nucléi N_n formés par unité de volume et par unité de temps peut être exprimé selon une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation correspond alors à la somme de deux termes enthalpiques que sont la barrière énergétique $\Delta G_N^{\circ*}$ et l'enthalpie libre standard associée au type de réaction chimique mise en jeu lors des réactions bimoléculaires entre monomères notée ΔG_R° [119], [120].

$$\begin{aligned} V_N = \left(\frac{1}{V} \frac{dN_n}{dt} \right) &= V_0 \exp \left[-\frac{\Delta G_N^{\circ*} + \Delta G_R^\circ}{kT} \right] \\ &= V_0' \exp \left[-\frac{16\pi(V_m)^2 \gamma^3}{3(kT)^3 N_a^2 (\ln S)^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

Dans cette expression, on a V_0' telle que :

$$V_0' = V_0 \exp \left[-\frac{\Delta G_R^\circ}{kT} \right] \quad (\text{II.19})$$

avec k la constante de Boltzmann et V_0 une constante qui s'apparente à la fréquence de collision, exprimée en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, des monomères dans le milieu réactionnel.

Au final, cette expression met en évidence les trois paramètres expérimentaux qui influencent la vitesse de nucléation à savoir le degré de sursaturation, la température et la tension interfaciale. Il apparaît que les nucléi formés seront d'autant plus petits que la vitesse de nucléation est rapide. Bien que la nucléation soit un phénomène brusque dont la durée est difficilement mesurable, il est possible de déterminer un temps d'induction t_{ind} par diffusion de la lumière ou des rayons X. Ce temps correspond à la période à partir de laquelle les conditions de sursaturation sont créées jusqu'à la formation des premières particules primaires en solution. Une vitesse de nucléation peut alors être estimée selon l'expression $V_N = N_p / t_{ind}$ avec N_p le nombre de particules qui composent le précipité, calculé à partir de la taille moyenne des particules et de la masse de solide obtenue.

Par ailleurs, il est courant de distinguer dans la littérature les termes de nucléation homogène et nucléation hétérogène. La nucléation homogène est une nucléation qualifiée de spontanée comparé à la nucléation hétérogène qui est initiée par la présence d'un élément extérieur qui peut être les parois d'un réacteur ou bien la présence de germes solides préexistant. Dans ce dernier cas, le phénomène de nucléation s'en trouve facilité car la barrière énergétique qui lui est associée est alors diminuée.

II. 3. B. c. – Croissance des germes

Si la cinétique de nucléation est limitée uniquement par la diffusion des monomères en solution, la vitesse de croissance peut également être limitée par des phénomènes de redissolution en surface.

Cette étape de croissance conduit à la formation de particules primaires qui peut intervenir de deux façons différentes : par addition de monomères aux nucléi ou par agrégation de nucléi. Dans le cas où les répulsions électrostatiques ou stériques entre nucléi ne sont pas suffisantes pour empêcher leur agglomération, la croissance se déroule par agrégation de nucléi. Ce dernier cas ne sera pas traité car les mécanismes sont encore méconnus bien que de nombreuses preuves expérimentales attestent désormais de ce type de croissance [121], [122].

Dans un premier temps, il sera donc considéré que la croissance se déroule par addition de monomères aux nucléi et que le processus n'est limité que par la diffusion des monomères en solution [123]. Aussi, la vitesse de croissance V_c d'un germe de forme sphérique peut être exprimée en fonction du flux de monomères ϕ_d qui diffusent à proximité de sa surface par :

$$V_c = \frac{dr}{dt} = \phi_d \frac{V_m}{4\pi r^2} \quad (II.20)$$

avec V_m le volume molaire de la phase solide et r le rayon du germe.

Afin de calculer ϕ_d , une portion élémentaire de la surface de ce germe est considérée. Trois zones à proximité de cet élément de surface de normale dS_n seront distinguées : une première couche d'adsorption d'épaisseur négligeable située à la surface du germe, une seconde couche de diffusion d'épaisseur δ , et enfin la solution non perturbée par la présence d'autres nucléi ([Figure II-15](#)).

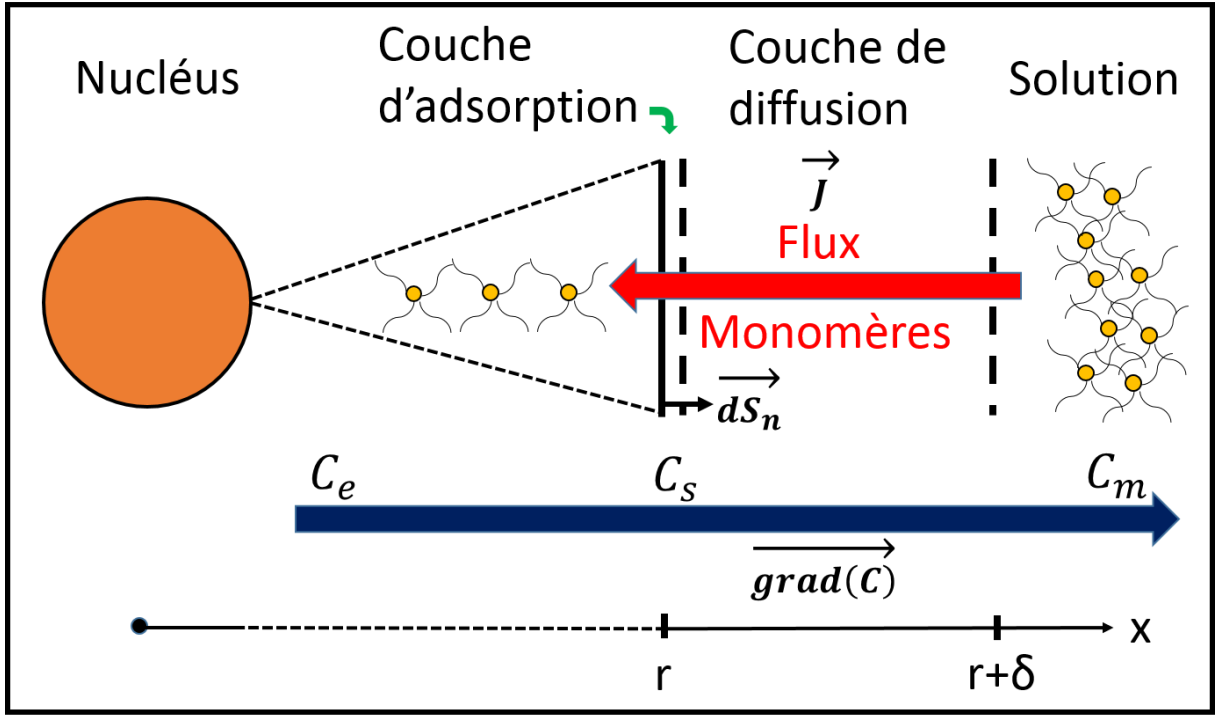


Figure II-15 : Schéma représentant le flux de monomères à l'interface nucléus/solution durant la phase de croissance des nucléi dans le cas d'une croissance par addition de monomères.

Le flux de monomères est alors donné par l'intégrale surfacique du produit scalaire entre le vecteur densité de courant de monomères et le vecteur surface élémentaire :

$$\Phi_d = \iint \vec{J} \cdot d\vec{S}_n \quad (\text{II.21})$$

La loi de Fick permet ensuite d'obtenir la relation entre J et le gradient de concentration en monomères situé à proximité de la surface du germe :

$$\vec{J} = -D \overrightarrow{\text{grad}}(C) \quad (\text{II.22})$$

où D est le coefficient de diffusion.

Pour simplifier, la diffusion n'est considérée que dans une seule direction, l'axe x , soit :

$$\Phi_d = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \quad (\text{II.23})$$

L'intégration selon x entre r et $r+\delta$ donne :

$$\int_r^{r+\delta} \Phi_d dx = \int_r^{r+\delta} 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} dx \quad (\text{II.24})$$

Enfin, en admettant que le flux de monomères est uniforme suivant l'axe x , en supposant $\delta \gg r$ et en notant $C(r+\delta)=C_m$ ainsi que $C(r)=C_s$, il advient :

$$\Phi_d = 4\pi r D (C_m - C_s) \quad (\text{II.25})$$

La vitesse de croissance du germe peut alors s'écrire :

$$V_c = \frac{V_m D}{r} (C_m - C_s) \quad (\text{II.26})$$

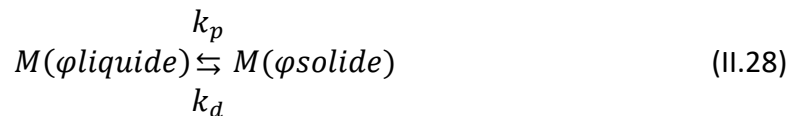
Cette première loi de croissance met en évidence la dépendance de la vitesse de croissance du germe en fonction de son rayon : la croissance ralentit dès lors que le germe grossit ce qui aura pour effet d'uniformiser la distribution en taille des nucléi [124].

Néanmoins, cette première approche théorique est incomplète car elle ne tient pas compte de l'effet de retour exercé par le phénomène de nucléation sur la sursaturation. En effet, le rayon critique du cluster qui détermine la stabilité du futur germe est inversement proportionnel au degré de sursaturation comme vu précédemment :

$$r^* = \frac{2V_m \gamma}{RT \ln S} \quad (\text{II.27})$$

Or la formation de nucléi stables en solution abaisse la concentration en monomères et donc le degré de sursaturation ce qui a pour effet d'augmenter la valeur du rayon critique. Autrement dit, une grande partie des nucléi formés au début de l'évènement de nucléation se résorbent car leur taille est insuffisante pour continuer à croître. Les monomères initialement précipités se redissolvent alors en solution [125].

Il y a donc une compétition entre les réactions de précipitation et de dissolution à la surface des nucléi durant leur phase de croissance. Afin de prendre en compte ce phénomène, la loi de croissance précédente doit être modifiée et une expression de C_s (concentration en monomères à la surface du germe) en fonction de r doit être déterminée. Il est alors nécessaire de considérer l'équilibre à l'interface solide/solution entre les réactions de précipitation et celles de dissolution qui se traduit par l'ajout ou le départ de monomères à la surface du germe :



En notant k_p et k_d les constantes de vitesses respectives des réactions de précipitation et de dissolution, celles-ci peuvent être exprimées selon une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation correspond à une différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ liée à l'état thermodynamique du monomère en surface du germe :

$$k_p = k_p^\circ \exp\left(-\alpha \frac{\Delta\mu}{RT}\right) \quad \text{et} \quad k_d = k_d^\circ \exp\left(\beta \frac{\Delta\mu}{RT}\right) \quad (\text{II.29})$$

Ici, k_p° et k_d° sont les constantes de vitesse des réactions de précipitation et de dissolution pour une surface plane alors que α et β sont des coefficients de transferts tels que $\alpha + \beta = 1$.

Par ailleurs, le potentiel chimique du monomère évolue en fonction de la courbure r du germe [126]. Or le monomère se trouve dans son état de plus grande stabilité thermodynamique dans le cas d'une surface de rayon infini c'est-à-dire une surface plane. Le $\Delta\mu$ peut alors être formulé de la façon suivante :

$$\Delta\mu = \mu(r) - \mu^\circ(r = \infty) = \gamma \frac{dA}{dn} \quad (\text{II.30})$$

Avec, dans le cas d'un germe sphérique :

$$dA = 8\pi r dr \quad \text{et} \quad dn = \frac{4\pi r^2}{V_m} dr \quad (\text{II.31})$$

On en déduit alors :

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma V_m}{r} \quad (\text{II.32})$$

Soit :

$$k_p = k_p^\circ \exp\left(-\alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right) \quad \text{et} \quad k_d = k_d^\circ \exp\left((1 - \alpha) \frac{2\gamma V_m}{rRT}\right) \quad (\text{II.33})$$

En considérant que l'étape de croissance est alors contrôlée par une réaction, une nouvelle expression du flux de monomères peut être établie qui s'exprime alors comme la différence des flux liés aux réactions de précipitation et de dissolution en surface des nucléi :

$$\Phi_r = \Phi_{pré} - \Phi_{dis} \quad (\text{II.34})$$

En considérant des réactions du premier ordre d'un point de vue cinétique et en supposant la vitesse de dissolution indépendante de la concentration, il vient :

$$\Phi_{pré} = 4\pi r^2 k_p C_s \quad \text{et} \quad \Phi_{dis} = 4\pi r^2 k_d \quad (\text{II.35})$$

c'est-à-dire :

$$\Phi_r = 4\pi r^2 (k_p C_s - k_d) \quad (\text{II.36})$$

Afin de déterminer une expression de C_s en fonction de r , l'état d'équilibre lié au phénomène de croissance est examiné. Dans ce cas, le flux de monomères qui diffusent est alors équivalent au flux de monomères qui réagissent à la surface :

$$4\pi r D (C_m - C_s) = 4\pi r^2 (k_p C_s - k_d) \quad (\text{II.37})$$

En remplaçant k_p et k_d par leur expression, $C_s(r)$ peut alors être déduit :

$$C_s = \frac{k_d^{\circ} \exp \left[(1 - \alpha) \frac{2\gamma V_m}{rRT} \right] + DC_m}{k_p^{\circ} \exp \left[-\alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT} \right] + D} \quad (\text{II.38})$$

Une nouvelle loi de croissance tenant compte à la fois des phénomènes de diffusion et de réaction à la surface du germe peut être obtenue en remplaçant C_s dans la première loi de croissance par l'expression ci-dessus [127] :

$$V_c = \frac{dr}{dt} = \frac{V_m D}{r} (C_m - C_s) = V_m D C_e \left[\frac{\frac{C_m}{C_e} - \exp \left(\frac{2\gamma V_m}{rRT} \right)}{r + \frac{D}{k_p^{\circ}} \exp \left(\alpha \frac{2\gamma V_m}{rRT} \right)} \right] \quad (\text{II.39})$$

avec :

$$C_e = \frac{k_d}{k_p} \text{ car à l'équilibre :} \quad (\text{II.40})$$

$$C_s = C_e \text{ et } \Phi_r = 0 \Rightarrow 4\pi r^2 (k_p C_e - k_d) = 0 \Rightarrow k_p C_e = k_d$$

Cette expression de V_c est plus couramment écrite sous sa forme adimensionnelle :

$$\frac{dr^*}{d\tau} = \frac{S - \exp \left(\frac{1}{r^*} \right)}{r^* + K \exp \left(\frac{\alpha}{r^*} \right)} \quad (\text{II.41})$$

avec :

$$S = \frac{C_m}{C_e} ; \quad r^* = \frac{RT}{2\gamma V_m} r ; \quad \tau = \frac{R^2 T^2 D C_e^{\circ}}{4\gamma^2 V_m} t ; \quad K = \frac{RT}{2\gamma V_m} \frac{D}{k_p^{\circ}} \quad (\text{II.42})$$

Il apparaît alors que la vitesse de croissance d'un germe en fonction de son rayon est modulée par deux paramètres : le degré de sursaturation S ainsi que la constante K qui peut être vue comme le ratio de la vitesse de diffusion par rapport à celle de précipitation. La distribution en taille des particules primaires se trouve donc fortement influencée par les valeurs de S et K durant la phase de croissance. D'une part, la valeur de S conditionne la présence d'autres phénomènes tels que la nucléation ou le vieillissement des particules qui se déroulent globalement pour $S \gg 1$ et $S \approx 1$, respectivement. D'autre part, la valeur de K détermine quel mécanisme, diffusion ou réaction à la surface des nucléi, est prépondérant durant l'étape de croissance, cette dernière étant gouvernée par la diffusion dans le cas où $K \ll 1$ et par l'équilibre de dissolution/précipitation dans le cas où $K \gg 1$.

Par ailleurs, l'obtention de particules primaires monodisperses ne peut être obtenu que si la phase de croissance est contrôlée par le phénomène de diffusion car dans ce cas, la vitesse de croissance du germe est inversement proportionnelle à son rayon (première loi de croissance) et également si celle-ci ne se superpose pas à des phénomènes de nucléation ou de vieillissement des particules ce qui implique généralement que $K \ll 1$ et $S > 1$ [128]. Dans ces

conditions, l'allure de la courbe représentant $dr^*/d\tau=f(r^*)$, tracée ci-dessous ([Figure II-16](#)), présente un maximum situé à $r^*=r^*_{max}$. Trois régimes peuvent alors être distingués :

Pour $r^*<r^*_{zéro}$, la vitesse de croissance est négative ce qui signifie que la vitesse de dissolution est supérieure à celle de précipitation et donc que les nucléi se redissolvent dans le milieu réactionnel.

Pour $r^*_{zéro}<r^*<r^*_{max}$, la croissance du germe est effective et la pente de la courbe étant positive, la vitesse de croissance des grosses particules sera supérieure à celle des petites. Le potentiel chimique du monomère en surface du germe est alors très dépendant de sa taille et la phase de croissance est donc contrôlée par l'équilibre de dissolution-précipitation dans cette zone.

Pour $r^*>r^*_{max}$, la pente de la courbe devient alors négative et la vitesse de croissance des petites particules sera favorisée par rapport à celle des grosses. L'augmentation de taille de la particule n'influence plus beaucoup le potentiel chimique du monomère en surface et la croissance est alors contrôlée par la diffusion. La présence d'une telle zone permet donc de resserrer la distribution en taille des particules primaires synthétisées.

Finalement, les théories combinées de Reiss [123] et de Talapin [127] permettent une meilleure compréhension de la dynamique du processus de croissance et il est désormais démontré que la distribution en taille des nanoparticules synthétisées sera très dépendante du mécanisme prépondérant lors de cette phase : diffusion ou réaction à la surface des nucléi. Toutefois, il est probable que le modèle de croissance proposé ci-dessus soit plus complexe qu'un processus en deux étapes car certaines réactions ne sont pas prises en compte comme par exemple les équilibres d'adsorption-désorption de molécules ou ions également présents en surface des particules.

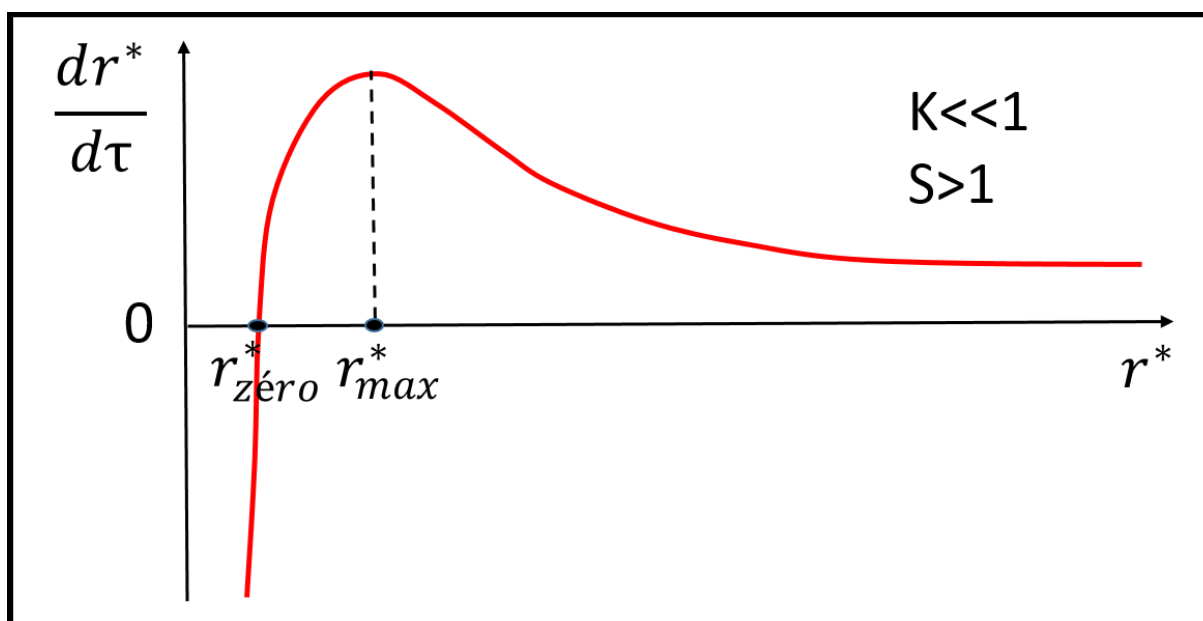


Figure II-16 : Schéma représentatif de l'évolution de la vitesse de croissance en fonction du rayon de la particule primaire dans le cas où la phase de croissance est majoritairement régie par la diffusion des monomères en solution. On notera l'existence d'une zone où la taille des particules croît moins rapidement dès lors que son rayon augmente favorisant la formation de nanoparticules monodisperses.

II. 3. B. d. – Vieillissement des particules primaires

La nucléation et la croissance sont des processus se déroulant sous contrôle cinétique. Les particules primaires formées à l'issue de l'étape de croissance ne sont donc pas dans leur état le plus stable d'un point de vue thermodynamique. Pour exemple, dans le cas d'une forte sursaturation initiale, le phénomène de nucléation/croissance génère de la matière solide sous forme de nanoparticules et la surface spécifique développée par un tel système est considérable de même que l'énergie de surface qui en résulte. Il sera alors sujet à une phase de vieillissement qui se caractérise par d'importants réarrangements de matière en solution.

De façon générale, tout système chimique cherche à minimiser son énergie et donc à décroître son enthalpie libre afin d'atteindre un état plus stable thermodynamiquement. Dans le cas d'un système particulaire, l'état de plus grande stabilité pourrait se résumer à une seule particule solide de la phase cristalline la plus dense et de morphologie sphérique. En réalité, cet état n'est jamais atteint et le système évolue vers un état de pseudo-équilibre, les transferts de matière se déroulant de plus en plus lentement en solution au cours de la phase de vieillissement en raison de la très faible sursaturation à laquelle s'effectuent ces transformations.

Ce vieillissement des particules en solution peut durer de quelques heures jusqu'à plusieurs semaines. Il procède selon des mécanismes tels que la dissolution-cristallisation appelée également mûrissement d'Ostwald et/ou l'attachement orienté nommé aussi agrégation ordonnée.

La dissolution-cristallisation est le mécanisme le plus fréquemment rencontré. Ses conséquences peuvent se manifester de différentes façons :

→ le grossissement des particules par diminution de l'énergie de surface

D'une part, ce grossissement peut intervenir par dissolution complète de petites particules au profit des plus grosses. Dans le cas de particules présentant une large distribution de taille, il existe un fort gradient de potentiel chimique au sein du milieu réactionnel.

Pour rappel, le potentiel chimique associé à une espèce i en surface d'une particule de rayon de courbure r peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\mu_i^r = \mu_i^\infty + \frac{2\gamma V_{mi}}{r} \quad (\text{II.43})$$

avec μ_i^r le potentiel chimique de l'espèce i pour une surface courbe de rayon de courbure r , μ_i^∞ le potentiel chimique de l'espèce i pour une surface plane de rayon de courbure ∞ , γ la tension interfaciale à l'interface solide/liquide et V_{mi} le volume molaire de l'espèce i .

D'après le schéma de gauche ci-dessous ([Figure II-17](#)), il apparaît que le potentiel chimique de l'espèce i en surface des petites particules est supérieur à celui de la même espèce en surface des grosses particules ce qui conduit à un transport de matière des petites particules vers les plus grosses.

D'autre part, le grossissement des particules peut aussi intervenir par agrégation de particules entre elles dans le cas où ces dernières ne sont ni chargées électrostatiquement en surface ni encombrées stériquement par des espèces adsorbables. La zone de contact entre deux particules sphériques est alors le siège d'importants transferts de matière car cette zone fait apparaître deux « cous » qui s'apparentent à des surfaces concaves par opposition à la surface convexe représentée par la surface sphérique de la particule. Or le potentiel chimique d'une espèce en surface d'une zone concave est plus faible que celui de la même espèce en surface d'une zone convexe ce qui engendre un transport de matière des zones convexes vers les zones concaves comme le montre le schéma de droite ci-dessous ([Figure II-17](#)).

Dans ces deux cas, le grossissement des particules conduit à une évolution de la distribution en taille des particules vers des tailles plus élevées.

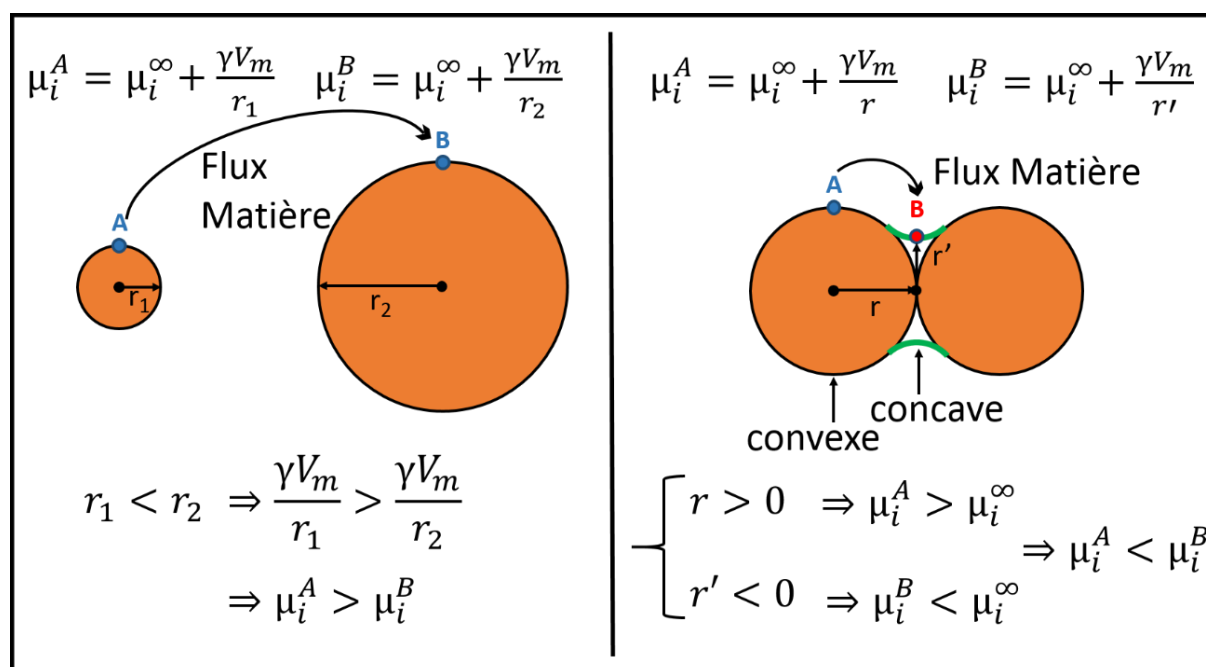


Figure II-17 : Schéma explicatif des réarrangements de matière en solution, régis par des différences de potentiel chimique, pouvant se dérouler lors de l'étape de vieillissement dans le cas de phénomène de dissolution/cristallisation d'un système particulaire.

→ l'évolution de la morphologie des particules par diminution de l'énergie de surface

La morphologie des particules à l'issue du phénomène de nucléation/croissance est déterminée à la fois par la symétrie cristalline du matériau ainsi que par la vitesse de croissance relative des différentes faces du cristal. Des morphologies telles que des plaquettes ou encore des bâtonnets peuvent être obtenues. De façon à minimiser leur énergie de surface et donc leur enthalpie libre, les particules cherchent à adopter une morphologie plus sphérique car la sphère est la géométrie qui présente un rapport surface/volume minimal. Dans le cas où les différentes facettes $\{h,k,l\}$ n'ont pas la même tension interfaciale, la surface minimale représentée par une morphologie sphérique peut aussi évoluer vers des morphologies polyédrales de type cubique, pyramidale, ...

→ le changement de phase dans le cas d'un matériau polymorphe [129], [130]

La réaction de précipitation étant sous contrôle cinétique, la phase formée peut être une phase métastable dans le cas où le matériau existe sous différentes formes cristallines. Les phases métastables se caractérisent par une plus forte solubilité ainsi que par une tension interfaciale plus faible ce qui favorise leur dissolution afin de cristalliser une phase plus stable thermodynamiquement.

Enfin, la nucléation hétérogène procède également selon un mécanisme de dissolution-cristallisation [131]. Ce type de nucléation intervient notamment lorsque des cristaux de la phase solide à précipiter ont été introduits initialement dans le milieu réactionnel. Elle se produit également dans le cas de systèmes composites cœur-coquille où les particules d'un matériau donné sont recouvertes par une couche d'un autre matériau ou encore dans le cas de la croissance hétéroépitaxiale de certains matériaux. La nucléation s'en trouve alors facilitée car la tension interfaciale entre deux phases solides est inférieure à celle de l'interface solide/solution.

Bien que moins courant, un deuxième mécanisme permet également de réduire l'enthalpie libre du système, il s'agit de l'attachement orienté [132]. Ce mécanisme se caractérise par l'agrégation de particules entre elles selon un axe cristallographique commun. Il permet généralement l'élimination des faces cristallines les plus réactives de particules mais sa dynamique n'est pas entièrement comprise à ce jour. Il présente la particularité de pouvoir être observé entre des particules de matériaux différents dans le cas où leur structure cristallographique présente certaines similitudes.

Au final, ces phénomènes de vieillissement conduisent à de grandes modifications de la taille et de la forme des particules et dans certains cas, il peut être préférable de limiter leurs effets. Deux méthodes sont alors généralement employées et consistent à augmenter la tension interfaciale à l'interface solide-solution : effectuer les synthèses à un pH éloigné du point de charge nulle des particules de manière à les charger électrostatiquement en surface ou encore introduire des molécules adsorbables qui engendrent de l'encombrement stérique.

Un bel exemple du déroulement de plusieurs de ces transformations au cours d'une même synthèse est illustré par les travaux de recherche réalisés par Portehault et al. [133] sur les (oxyhydr)oxydes de manganèse. Il s'agit de la synthèse basse température (60°C) de la manganite γ -MnOOH en milieu aqueux basique (pH=11) par réduction des ions permanganates MnO_4^- par les ions thiosulfates $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ selon un ratio molaire Mn:S =1:6. La formation de cet oxyhydroxyde de manganèse peut se résumer en cinq étapes.

Tout d'abord, la formation de la feitknechtite β -MnOOH, phase métastable, qui est obtenue en solution après 17h de chauffage sous forme de baguettes cristallisées. Quelques heures ensuite, un mécanisme d'attachement orienté est observé avec l'agrégation de ces baguettes sous la forme de triangles maclés. Cette structure donne lieu à d'importants phénomènes de dissolution-cristallisation qui se traduisent notamment par le lissage des particules au niveau des joints entre les baguettes. Après deux jours de synthèse, une nouvelle étape intervient avec la nucléation hétérogène d'une phase plus stable thermodynamiquement, la manganite γ -MnOOH qui cristallise en surface de la feitknechtite également sous forme de baguettes. Enfin, un nouveau phénomène de mûrissement d'Ostwald se déroule avec la dissolution de la feitknechtite au profit des baguettes de manganite (Figure II-18, figure II-19).

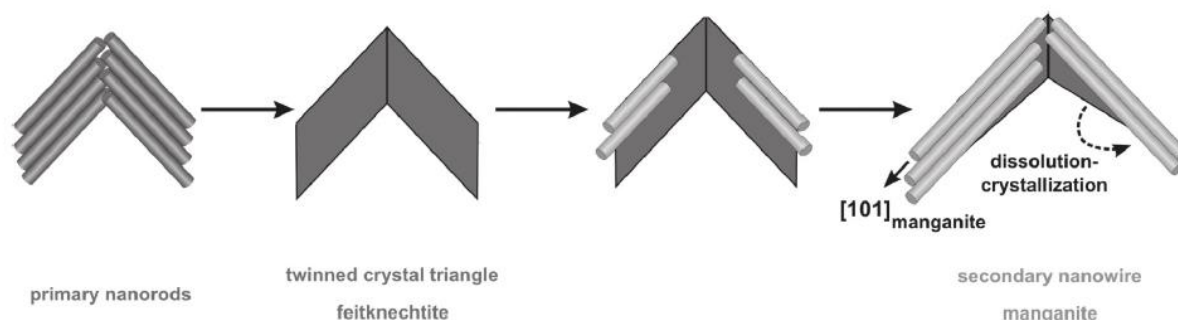


Figure II-18 : Résumé de l'évolution structurale et morphologique au cours de l'étape de vieillissement de nanostructures d'(oxyhydr)oxyde de manganèse synthétisés par Portehault et al. [133]

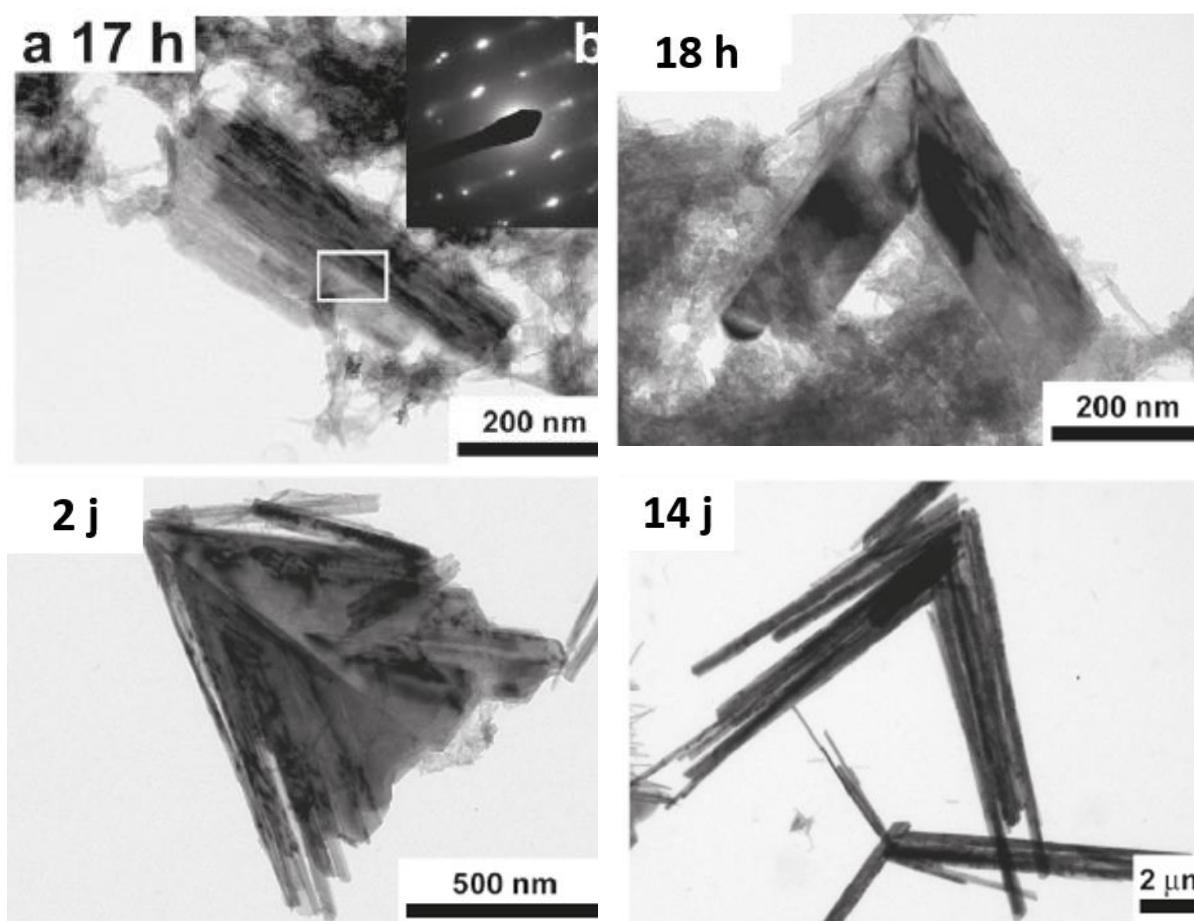


Figure II-19 : Images MET de de l'évolution structurale et morphologique au cours de l'étape de vieillissement de nanostructures d'(oxyhydr)oxyde de manganèse synthétisés par Portehault et al. [133]

II. 3. C. - Obtention de particules monodisperses - Modèle de LaMer

En 1950, LaMer et al. [91] obtiennent des suspensions colloïdales de soufre monodisperses et s'intéressent alors aux mécanismes de formation de ces colloïdes. Ils mettent en évidence que la concentration en espèces dissoutes et plus particulièrement la sursaturation initiale est un paramètre clé afin de réduire la distribution de taille des particules formées. Le modèle de « burst nucleation » est alors proposé et peut être schématisé par le diagramme [figure II-20](#) ci-dessous qui représente la concentration en monomères en fonction du temps. Les différentes étapes du processus de précipitation énoncées précédemment y sont alors aisément identifiables.

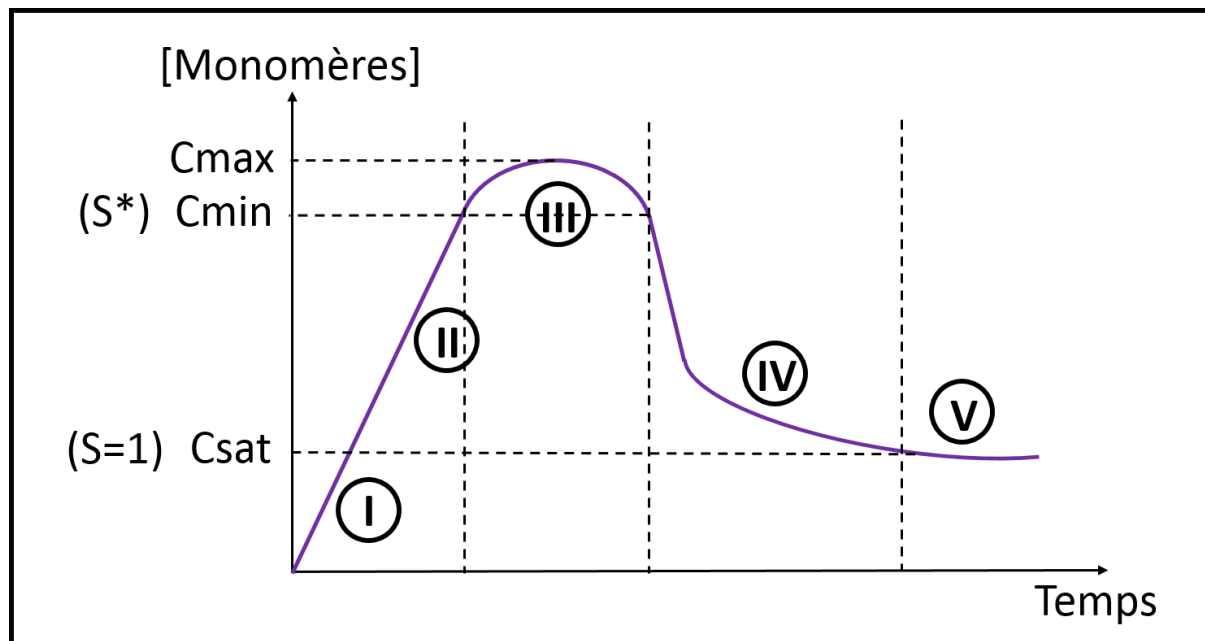


Figure II-20 : Schéma proposé par LaMer et al. [91] représentant l'évolution de la concentration en monomères en fonction du temps lors d'une réaction de précipitation dans le cas de la formation de particules monodisperses. Les étapes I à V représentent respectivement : le développement des conditions de sursaturation, la formation de nucléi instables, la formation de nucléi stables, la croissance des nucléi et le vieillissement des particules primaires.

Le processus commence par une première étape symbolisée I sur le diagramme où les monomères, des entités de charge neutre aptes à réagir jusqu'à former une phase solide se forment et s'accroissent en solution ($S < 1$).

Une fois la solution saturée en monomères ($S=1$), ces composés commencent à réagir entre eux selon des réactions bimoléculaires pour former des clusters dont la structure constitue l'unité de base des futurs nucléi. La taille de ces clusters détermine alors leur stabilité en solution et dépend directement du degré de sursaturation. La période durant laquelle les clusters se redissolvent en solution du fait de leur taille insuffisante pour donner naissance à des nucléi est représentée par l'étape II.

L'étape III se caractérise par l'apparition d'une profusion de germes solides en solution, l'énergie imposée par le degré de sursaturation ($S=S^*$) étant alors suffisante pour permettre le phénomène de nucléation. Sur le diagramme, la concentration en monomères passe par un maximum $C_{\max}$ et diminue quand la vitesse de génération des monomères en solution devient inférieure à celle de leur consommation au sein des nucléi. Cette étape de nucléation cesse dès lors que la concentration en monomères repasse en dessous de la concentration $C_{\min}$.

Dès lors que les nucléi sont apparus en solution, leur croissance peut débuter et s'effectue généralement par addition de monomères non consommés lors de l'étape de nucléation. Elle s'arrête lorsque la concentration en monomères approche sa valeur à l'équilibre. Il s'agit de l'étape IV sur le diagramme.

Enfin, le processus se termine par une étape de vieillissement des particules formées, l'étape V, qui s'effectue à très faible sursaturation.

En vue d'obtenir une distribution de taille de particules resserrée, deux conditions apparaissent nécessaires d'après ce diagramme :

→ la durée de l'étape de nucléation doit être la plus courte possible afin d'être découplée de l'étape de croissance. Dans le cas inverse, la phase de croissance des germes solides formés en début de nucléation sera plus longue comparée à celle de ceux formés en fin d'étape et la distribution en taille des particules finales qui en résulte sera donc plus large.

→ une seule étape de nucléation doit avoir lieu au cours du processus de précipitation

Ces conditions peuvent notamment être réunies si la vitesse de nucléation est très supérieure à celle de génération des monomères et si la concentration en monomères est relativement faible en solution [134]. Ceci a pu être mis en évidence lors des travaux de Fouilloux et al. concernant l'étude temporelle des phénomènes de nucléation/croissance de nanoparticules de SiO₂ par des techniques telles que la spectroscopie Raman et la diffusion des rayons X aux petits angles avec pour rayonnement incident une source synchrotron [135]. Des particules monodisperses de taille comprise entre 35nm et 40nm d'après l'image MET ci-dessous ([Figure II-21](#), haut) ont pu être obtenues par hydrolyse contrôlée du tétraéthylorthosilicate (TEOS) effectuée à basse température (65°C) en présence d'un catalyseur peptidique, la L-arginine (C=6 mmol.l⁻¹).

A travers cet exemple, il apparaît que la nucléation peut être découplée de la croissance par un développement progressif des conditions de sursaturation ce qui est réalisé par variation de la concentration en L-arginine (entre C=2 mmol.l⁻¹ et C=40 mmol.l⁻¹) ainsi que par ajustement de la température de réaction (de T=60°C à T=80°C). De cette façon, la vitesse d'hydrolyse du précurseur est mieux contrôlée et la vitesse de génération des monomères peut ainsi être régulée.

De plus, à l'issue de cette étude, les auteurs estiment une valeur de sursaturation maximale proche de 2 qui semble toutefois étonnante car il est généralement considéré que la formation de nanoparticules nécessite une forte sursaturation initiale. Cependant, les mesures Raman à l'origine de l'estimation d'une telle valeur sont délicates à réaliser au sein du milieu réactionnel et celle-ci doit être considérée avec précaution.

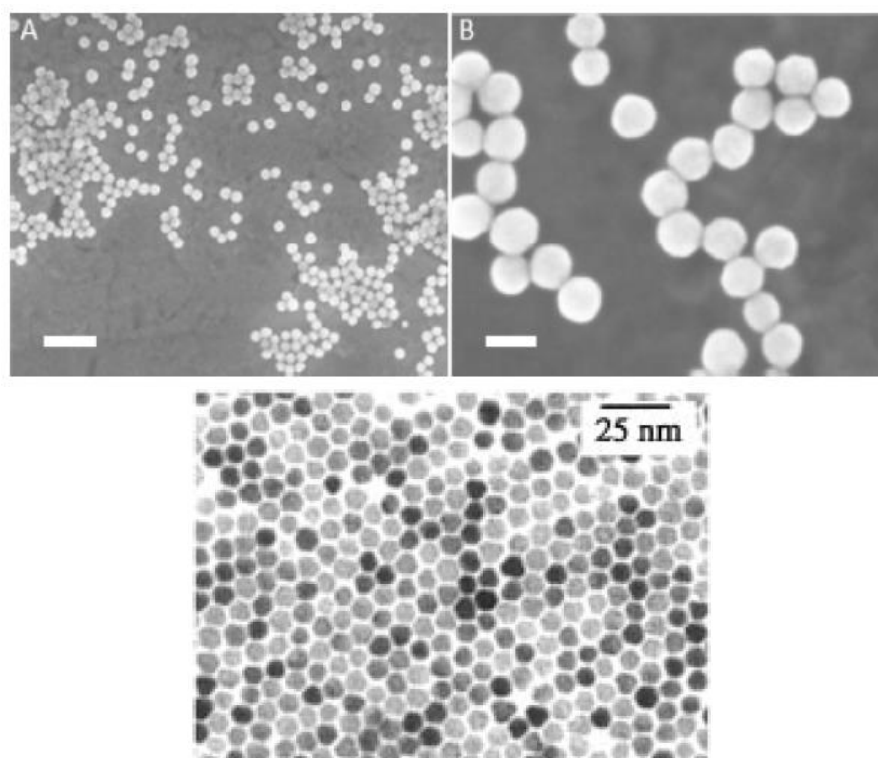


Figure II-21 : (Haut) Images MEB de nanoparticules monodisperses de SiO_2 synthétisées par Fouilloux et al. [135] par hydrolyse contrôlée d'un précurseur TEOS. Les barres d'échelle correspondent respectivement à 200nm (Gauche) et 40nm (Droite). **(Bas)** Image MET de nanoparticules monodisperses de CdSe synthétisées par Peng et al. [124] par décomposition thermique d'un mélange de diméthyl cadmium et d'ions Se^{2-} complexé par des molécules de TPPO.

Une autre méthode couramment employée pour obtenir des nanoparticules monodisperses consiste à injecter le précurseur dans une solution de surfactants préalablement chauffée à des températures supérieures à 350°C afin de provoquer une nucléation la plus rapide possible. La synthèse réalisée par X. Peng et al. [124] illustre bien cette démarche : des nanoparticules semiconductrices de CdSe monodisperses de 8.5nm de diamètre d'après l'image MET [figure II-21](#) (bas) sont obtenues par injection très rapide (<0,1s) d'un mélange de précurseurs (sélénium et diméthylcadmium) et de surfactant (tributylphosphine) dans une solution préchauffée à 360°C contenant également des surfactants (oxyde de trioctylphosphine ou TOPO). La température du milieu réactionnel est ensuite abaissée à 300°C durant la phase de croissance des particules.

L'objectif ici consiste à germer toute la matière disponible lors de l'étape de nucléation et ainsi à s'affranchir de la dissolution de particules sous-critiques due aux variations de la concentration en monomères durant la phase de croissance. Pour rappel, la nucléation engendre une diminution de la concentration en monomères et donc une diminution du degré de sursaturation ce qui par conséquent entraîne une augmentation du rayon critique d'où la résorption de certaines particules et une distribution en taille élargie qui en résulte.

Une autre particularité de la synthèse consiste à réinjecter durant l'étape de croissance le mélange de précurseurs et de surfactant 190 minutes après la première injection à hauteur de 24%mol. de la quantité totale de monomères introduits dans le milieu réactionnel. Cette étape permet ainsi de réduire au maximum la phase lors de laquelle la vitesse de croissance est très dépendante du rayon du germe qui se traduit par la croissance plus rapide des grosses particules et engendre donc de la polydispersité.

III. - Synthèse de LiNbO₃ nanométrique à partir d'un précurseur de type sol-gel selon un procédé solvothermal : présentation de l'approche expérimentale et des caractérisations effectuées

III. 1. - Intérêt des précurseurs alcoxydes

III. 1. A - Introduction

Les précurseurs alcoxydes sont des réactifs couramment utilisés dans la chimie du sol-gel pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes. Ces composés de formule $M(OR)_n$ s'apparentent à des complexes avec un atome central M entouré de ses ligands, les groupements alcoxy —OR avec R un groupement alkyle. La grande majorité des éléments chimiques peut aujourd'hui être produite et commercialisée sous forme d'alcoxydes comme en témoignent les cases de couleur cyan du [tableau III-1](#) ci-dessous [136].

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw			

Tableau III-1 : Classification périodique des éléments dont les cases de couleur cyan indiquent les éléments pouvant être produits et commercialisés sous forme d'alcoxydes.

De par la diversité des groupements alkyles existant, ce type de précurseur présente une grande modularité chimique permettant ainsi de modifier à souhait leur réactivité. La cinétique des réactions conduisant à la formation des nanoparticules peut alors être ajustée afin d'obtenir un meilleur contrôle de leur taille et de leur forme. Le choix des précurseurs utilisés au cours de ces travaux de recherche s'est alors porté sur des réactifs de nature alcoxyde.

Il a été vu au cours du chapitre précédent que la formation de nanoparticules en solution était régie par des phénomènes de nucléation/croissance. Or la taille et la forme des nanoparticules synthétisées sont déterminées par la cinétique de ces phénomènes qui elle-même dépend du type de réaction se déroulant entre les monomères en solution. Afin d'introduire les aspects réactionnels sous-jacents aux phénomènes de nucléation/croissance, il est nécessaire d'analyser au préalable la réactivité associée aux précurseurs. Dans le cas de composés alcoxydes, celle-ci est liée à trois principaux facteurs qui seront détaillés ci-dessous : nature de l'élément chimique central M, nature des groupements alkyles R et complexité moléculaire.

III. 1. B. - Facteurs de réactivité propres aux précurseurs alcoxydes

III. 1. B. a. - Nature de l'élément chimique central

Tout d'abord, la réactivité des alcoxydes dépend de l'électronégativité de l'élément chimique central : un alcoxyde sera d'autant plus réactif que la différence d'électronégativité entre les atomes d'oxygène et l'atome central est élevée. L'atome d'oxygène étant très électronégatif ($\chi_o=3,5$), il attire vers lui les électrons de la liaison qui le relie à l'atome central et celle-ci est donc fortement polarisée avec l'apparition de charges partielles élevées respectivement négative sur l'atome d'oxygène et positive sur l'atome central. Ce dernier constitue alors un site électrophile de choix, susceptible de subir des attaques nucléophiles par des molécules porteuses de doublets électroniques non liants.

Cette réactivité dépend aussi du degré d'oxydation de l'élément central et plus particulièrement de sa possible insaturation de coordination. Cette dernière est définie comme la différence $N-Z$ entre N le nombre maximal de coordination de l'atome central dans l'entité considérée et Z son nombre d'oxydation. Elle est caractéristique des atomes métalliques du bloc d ou du bloc f qui possèdent des orbitales atomiques vacantes dans leur sous-couche électronique et qui cherchent donc à augmenter leur coordination en formant une ou plusieurs liaisons supplémentaires avec des molécules riches en électrons.

Le [tableau III-2](#) ci-dessous illustre ces différentes propriétés pour les éléments chimiques dont les alcoxydes sont les plus couramment utilisés. Les électronégativités indiquées sont extraites de l'échelle publiée par Allred et Rochow. Les alcoxydes de titane et de zirconium figurent notamment parmi les plus réactifs de par la faible électronégativité et l'insaturation de coordination propres aux métaux de transition. Au contraire, les alcoxydes de silicium sont considérés comme peu réactifs en raison de l'électronégativité relativement élevée de ce dernier et de sa coordinence invariable.

	χ^*	$\chi^*(O) - \chi^* = 3,5 - \chi^*$	Z	N	$N-Z$
Si	1,74	1,76	4	4	0
Al	1,47	2,03	3	3	0
Ti	1,32	2,18	4	6	2
Zr	1,29	2,21	4	7	3

Tableau III-2 : Récapitulatif des électronégativités (χ^*), des degrés d'oxydation (Z) et des nombres maximal de coordination (N) des éléments les plus souvent utilisés sous forme d'alcoxydes (Si, Al, Ti et Zr). La différence d'électronégativité entre ces atomes et l'atome d'oxygène ($\chi^*(O) - \chi^*$) est également indiquée, de même que l'insaturation de coordination ($N-Z$).

III. 1. B. b. – Nature des groupements alkyles

La réactivité des alcoxydes dépend ensuite de la nature des ligands alcoxy qui entourent l'atome central et donc des substituants alkyles qui les constituent. Ces derniers sont habituellement distingués en deux catégories : les alkyles linéaires et les alkyles ramifiés. Les plus fréquemment rencontrés dans la chimie du sol-gel sont les suivants :

→ méthyle ($-\text{CH}_3$), éthyle ($-\text{C}_2\text{H}_5$), propyle ($-\text{C}_3\text{H}_7$) et butyle ($-\text{C}_4\text{H}_9$) pour les alkyles linéaires

→ isopropyle ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) et tert-butyle ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) pour les alkyles ramifiés ([Figure III-1](#))

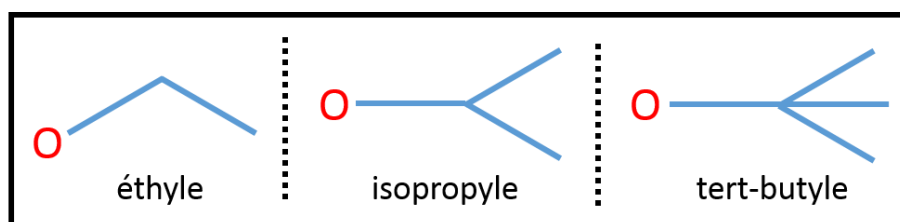


Figure III-1 : Formule topologique des groupements éthyle, isopropyle et tert-butyle.

Ces différents groupements influent sur la réactivité des complexes selon deux types d'effets : des effets électroniques et des effets stériques.

Concernant les effets électroniques, les substituants alkyles exercent un effet inductif électrodonneur qui croît selon l'ordre suivant : méthyle < éthyle < isopropyle < tert-butyle. Par conséquent, le caractère électroattracteur des ligands alcoxy décroît selon le même ordre : méthoxy > éthoxy > isopropoxy > tert-butoxy. De même, la charge partielle positive portée par l'atome central diminue selon cet ordre et donc le caractère électrophile de ce dernier s'en trouve réduit.

Concernant les effets stériques, ils se manifestent par l'encombrement exercé par certains substituants alkyles. Les alkyles ramifiés sont les groupements qui génèrent le plus de gêne stérique et celle-ci croît dans le sens : méthyle < éthyle < isopropyle < tert-butyle. Un complexe dont l'atome central est entouré par des ligands alcoxy volumineux sera peu réactif car son approche par des molécules nucléophiles sera rendue plus difficile.

III. 1. B. c. – Complexité moléculaire

Pour finir, la complexité moléculaire est un autre facteur influant sur la réactivité des alcoxydes. Ce terme désigne les différentes structures moléculaires sous lesquelles peuvent exister ce type de composé. Par définition, les alcoxydes de formule $\text{M}(\text{OR})_n$ sont qualifiés de monomérique. Toutefois, il a été observé que de nombreux alcoxydes existent aussi sous des formes oligomériques (dimères $\text{M}_2(\text{OR})_{2n}$, trimères $\text{M}_3(\text{OR})_{3n}$, etc...). Pour exemple, l'éthoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ existe en réalité sous la forme de trimères $\text{Ti}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_{12}$ à l'état pur (non dilué dans un solvant) [137].

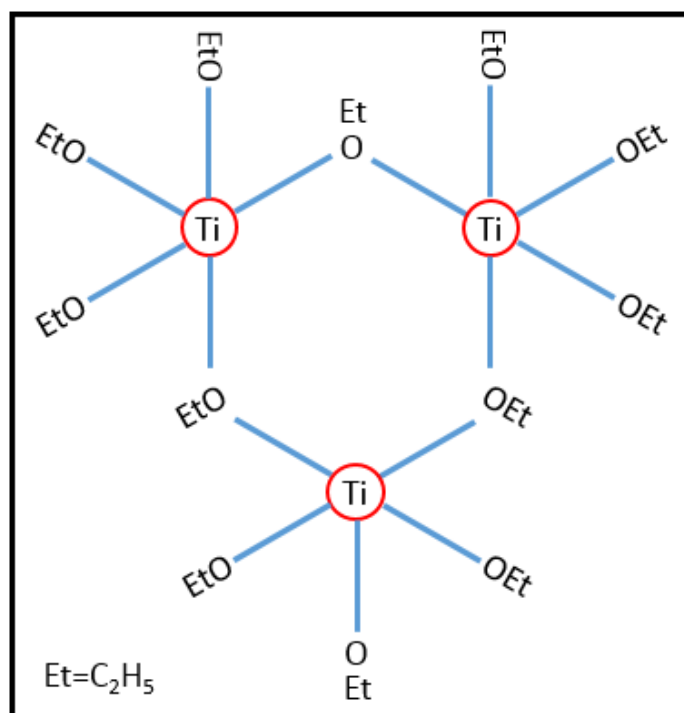
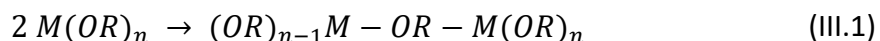


Figure III-2 : Structure moléculaire trimérique des éthoxydes de Ti.

Le phénomène d'oligomérisation est la conséquence directe du caractère acide de Lewis propre aux alcoxydes dont l'atome central présente une insaturation de coordination. Ceux-ci peuvent alors réagir entre eux suivant des réactions d'alcoolation qui procèdent selon un mécanisme d'addition nucléophile. Un doublet non liant de l'oxygène, site nucléophile d'un alcoxyde, vient attaquer le site électrophile d'un autre alcoxyde, représenté par l'atome central. De cette façon, des ponts alcoxy se forment entre les atomes centraux qui augmentent ainsi leur coordinence. Il peut alors être défini un degré d'oligomérisation correspondant au nombre de ponts OR établis entre les atomes M d'un oligomère.



Bradley [138] est le premier à avoir mis en évidence ce phénomène en déterminant les masses moléculaires de certains alcoxydes en solution par ébullioscopie. D'après lui, les oligomères cherchent à adopter préférentiellement la structure moléculaire la plus petite possible permettant aux atomes centraux d'atteindre leur coordinence maximale mais d'autres structures moléculaires peuvent toutefois coexister. Il propose alors de calculer une valeur de complexité moléculaire propre à chaque alcoxyde qui renseigne sur sa structure moléculaire majoritaire. Cette valeur évolue en fonction de plusieurs paramètres qui sont le rayon de l'atome central, la nature des groupements alkyles ainsi que le solvant dans lequel l'alcoxyde peut être dilué [139].

En premier lieu, la complexité moléculaire croît lorsque le rayon de l'atome M augmente ce qui a été mis en évidence à nouveau par Bradley pour divers alcoxydes dont l'atome central est de même degré d'oxydation ([Tableau III-3](#)).

	Rayon covalent (Å)	Complexité moléculaire
$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	1,32	2,9
$\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	1,45	3,6
$\text{Hf}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	1,44	3,6
$\text{Th}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	1,55	6,0

Tableau III-3 : Evolution des valeurs de complexité moléculaire des alcoxydes en fonction du rayon covalent des atomes métalliques pour des éléments de même degré d'oxydation (+IV).

Deuxièmement, elle diminue lorsque l'encombrement stérique engendré par certains groupements alkyles augmente. Par exemple, à l'état pur, l'éthoxyde de titane existe sous la forme de trimères alors que l'isopropoxyde de titane existe sous la forme de monomères. Bien qu'ambivalent, le terme de monomères ne doit pas être confondu avec celui utilisé au chapitre précédent qui désignait alors l'entité chimique de charge nulle dont la formation est nécessaire pour précipiter une phase solide. Dans le cas ci-présent, le monomère désigne bien un alcoxyde n'ayant pas subi de réactions d'oligomérisation.

Enfin, la complexité moléculaire varie en fonction du solvant dans lequel l'alcoxyde peut être dilué. Il est courant que l'alcoxyde soit dilué dans son alcool parent afin de limiter toute réaction d'alcoolation et par conséquent, celui-ci existe majoritairement sous la forme de monomères. Néanmoins, ces derniers augmentent leur coordinence en formant des liaisons de coordination avec les molécules de solvant. Pour exemple, dans le cas de l'éthoxyde de titane dilué dans l'éthanol, il a été observé la formation de solvates $\text{Ti}(\text{OEt})_4, \text{EtOH}$ en solution. La stabilité de ces solvates croît en général avec la charge et le rayon de l'atome central. En revanche, dans le cas d'un solvant de type apolaire, l'alcoxyde adopte la même structure moléculaire qu'à l'état pur [86].

III. 1. C. – Modèle de calcul de charge partielle

Il peut s'avérer utile d'avoir une bonne connaissance des distributions de charges au sein des entités moléculaires de façon à prévoir les réactions entre elles. C'est la raison pour laquelle Henry [140] a proposé un modèle permettant d'estimer les charges partielles présentes sur les atomes d'un édifice polyatomique. Pour rappel, une charge partielle apparaît sur un atome lorsqu'il partage une liaison avec un atome voisin et qu'il existe une différence d'électronégativité entre ces deux atomes.

Le modèle de Henry est basé sur le principe de Sanderson [141] d'égalisation des électronégativités au sein d'un composé, à savoir que les transferts électroniques entre les différents atomes du composé cessent lorsqu'ils acquièrent une même valeur d'électronégativité définie comme l'électronégativité moyenne et qui est notée χ .

Dans un premier temps, l'électronégativité χ_i d'un atome i appartenant à un édifice polyatomique peut s'écrire de la façon suivante :

$$\chi_i = \chi_i^* + \eta_i^* \delta_i \quad (\text{III.2})$$

avec χ_i^* l'électronégativité de l'atome neutre qui sera prise égale à la valeur établie selon l'échelle d'Allred-Rochow, η_i^* la dureté de l'atome qui peut être vue comme la résistance de cet atome au transfert de charge et δ_i la charge partielle portée par cet atome. $\eta_i^* \delta_i$ correspond donc au terme représentant la perturbation de la densité électronique due à la présence d'une charge partielle sur l'atome.

Par ailleurs, la dureté d'un atome i peut se formuler comme :

$$\eta_i^* = k\sqrt{\chi_i^*} \quad (\text{III.3})$$

avec k une constante qui sera prise égale à 1,36 dans le cas où l'échelle d'électronégativités d'Allred-Rochow constitue la référence.

D'après le principe de Sanderson, l'équilibre électronique se caractérise par la relation :

$$\chi_i = \chi \quad (\text{III.4})$$

Une valeur de charge partielle peut alors être calculée pour chaque atome i selon l'expression :

$$\delta_i = \frac{(\chi - \chi_i^*)}{1,36\sqrt{\chi_i^*}} \quad (\text{III.5})$$

Enfin, l'électronégativité moyenne est obtenue en appliquant le principe de conservation de la charge qui s'exprime tel que :

$$\sum_i \delta_i = z \quad (\text{III.6})$$

avec z le degré d'oxydation de l'édifice polyatomique.

En remplaçant δ_i par son expression, χ peut être déduit de :

$$\chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^*} + 1,36z}{\sum_i \frac{1}{\sqrt{\chi_i^*}}} \quad (\text{III.7})$$

Bien que simple d'application, ce modèle de calcul de charges partielles présente néanmoins des limites car plusieurs paramètres influant sur la densité électronique ne sont pas pris en compte tels que la structure moléculaire des entités, les recouvrements de type π , les effets de résonance, les variations de coordination... Il permet toutefois de mieux comprendre certains aspects réactionnels et sera appliqué ci-dessous.

III. 1. D. - Réactivité spécifique des alcoxydes de lithium et de niobium

Dans l'optique d'une meilleure compréhension des réactions associées aux synthèses de LiNbO₃ à partir de précurseurs alcoxydes, la réactivité propre aux alcoxydes de lithium et de niobium nécessite d'être décrite.

Ces deux alcoxydes, de formule respective LiOR et Nb(OR)₅, présentent une réactivité relativement différente de par certaines propriétés des éléments lithium et niobium telles que l'électronégativité, le degré d'oxydation, le nombre de coordination maximal ou encore le rayon ionique qui sont rappelées dans le [tableau III-4](#) ci-dessous.

	χ^*	$\chi^*(O) - \chi^* = 3,5 - \chi^*$	Z	N	N-Z	Rayon ionique
Li	0,97	2,53	1	1	0	74pm (coordination 6) 59pm (coordination 4)
Nb	1,45	2,05	5	6	1	64pm (coordination 6) 32pm (coordination 4)

Tableau III-4 : Récapitulatif des électronégativités (χ^*), des degrés d'oxydation (Z), des nombres maximales de coordination (N) et des rayons ioniques des éléments Li et Nb. La différence d'électronégativité entre ces atomes et l'atome d'oxygène ($\chi^*(O) - \chi^*$) est également indiquée, de même que l'insaturation de coordination (N-Z).

Tout d'abord, les alcoxydes de lithium sont des composés solides aux conditions ambiantes de température et de pression (CATP) qui se caractérisent par le caractère ionique très prononcé de la liaison Li—O dû à la grande différence d'électronégativité entre les deux atomes ($\Delta\chi=2,53$). Lorsque ces réactifs sont solubilisés dans leur alcool parent et sous l'action de la température, ils sont alors complètement dissociés sous forme d'ions lithium Li⁺ et d'ions alcoolates RO⁻ ce qui a de nombreux effets au sein d'un milieu réactionnel [142]. D'une part, les ions Li⁺ possèdent un fort caractère acide de Lewis ce qui les prédispose à former des complexes avec les molécules de solvant dans lesquels ils adoptent un nombre de coordination variant généralement entre 4 et 6 en fonction de la nature du ligand [143]. D'autre part, les ions RO⁻ basifient considérablement le milieu réactionnel et par conséquent modifient les équilibres des réactions mises en jeu lors des phénomènes de nucléation/croissance, réactions qui seront décrites dans les chapitres suivants.

Les alcoxydes de niobium sont quant à eux des composés liquides aux CATP et se distinguent des alcoxydes de lithium par leur forme ionisée mais non dissociée lorsqu'ils sont dilués dans leur alcool parent et ce jusqu'à des températures modérées en raison du caractère plus covalent des liaisons Nb—O. Comme la plupart des alcoxydes de métaux de transition, ces réactifs sont très sujets aux réactions d'addition nucléophile en raison de l'insaturation de coordination qui caractérise l'atome de niobium (N-Z=1). Pour rappel, l'insaturation de coordination est la différence N-Z entre N le nombre maximal de coordination de l'atome central dans l'entité considérée et Z son nombre d'oxydation. De par sa configuration électronique ([Kr]5s¹4d⁴), cet atome possède une orbitale atomique vide dans sa couche de valence ce qui lui permet de former une sixième liaison avec une molécule nucléophile. Ce type d'alcoxyde sous forme monomérique est donc fortement susceptible de réagir selon des réactions d'oligomérisation et existe par conséquent sous la forme de dimères à l'état pur ou dilué dans un solvant apolaire [144]. Bradley et al. [145] sont les premiers à avoir mis en évidence la structure dimérique des alcoxydes de niobium à l'échelle moléculaire grâce à des analyses par RMN du carbone 13 qui ont notamment permis d'identifier deux types de groupements alcoxy, des groupements alcoxy pontants entre deux atomes de niobium et d'autres terminaux liés à un seul atome de niobium ([Figure III-3](#)).

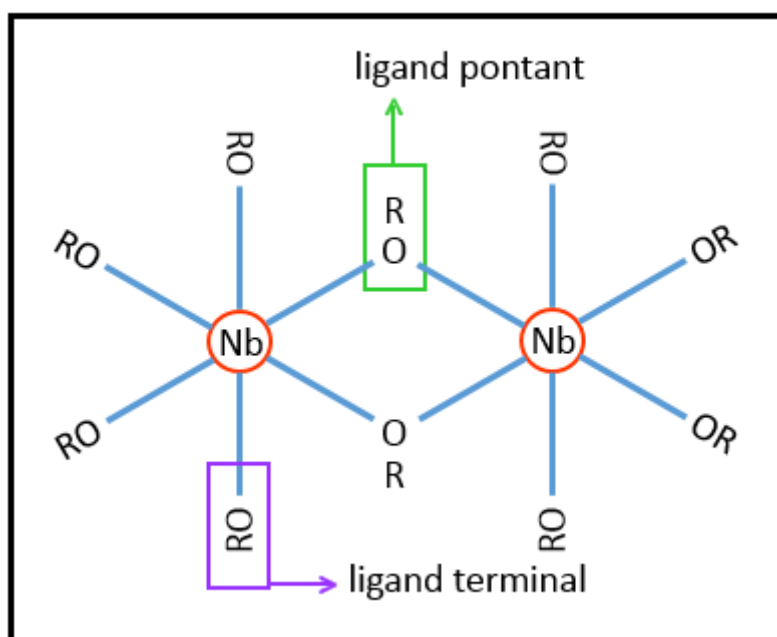


Figure III-3 : Structure moléculaire dimérique des alcoxydes de Nb.

Afin de compléter cette description de la réactivité propre aux alcoxydes de lithium et de niobium, les charges partielles portées par les atomes métalliques ainsi que par les groupements alcoxy ont été estimées dans le cas de composés éthoxydes sous leur forme monomérique. Le modèle de Henry présenté précédemment a été appliqué pour ces calculs. A titre de comparaison, les charges partielles ont aussi été déterminées pour les éthoxydes les plus couramment utilisés en synthèse. Pour exemple, dans le cas d'un éthoxyde de silicium, la charge partielle portée par l'atome de Si est considérée comme peu élevée ($\delta=0,322$) et celle-ci est caractéristique de la faible réactivité de ce type d'alcoxyde.

D'après le [tableau III-5](#) ci-dessous, il apparaît concernant l'éthoxyde de lithium que les charges partielles respectivement positive sur l'atome de lithium et négative sur le groupement éthoxy sont très élevées ($|\delta| = 0,856$) ce qui met en évidence à nouveau le caractère très ionique de la liaison $\text{Li}-\text{O}$. Pour ce qui est de l'éthoxyde de niobium, la charge partielle portée par l'atome de niobium est également élevée ($\delta=0,526$) et celui-ci sera donc un excellent site électrophile. En revanche, celle portée par chacun des groupements éthoxy est relativement faible ($\delta=-0,108$) ce qui leur confère la capacité d'être des nucléofuges.

Précurseur éthoxyde	Formule semi-développée	$\delta(\text{M})$	$\delta(\text{OC}_2\text{H}_5)$
Li	$\text{Li}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,856	-0,856
Nb	$\text{Nb}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_5$	0,526	-0,108
Al	$\text{Al}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$	0,506	-0,132
Si	$\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_4$	0,322	-0,079
Ti	$\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_4$	0,618	-0,207
Zr	$\text{Zr}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_4$	0,625	-0,161

Tableau III-5 : Calcul d'après le modèle de Henry des charges partielles portées par les atomes de Li et de Nb et par les groupements éthoxy respectifs au sein de composés éthoxydes monomériques. Comparaison avec d'autres alcoxydes (Al, Si, Ti, Zr) couramment utilisés.

De même, le modèle de Henry a aussi été appliqué à différents alcoxydes de niobium de façon à montrer l'évolution des charges partielles en fonction de la longueur et de l'encombrement des groupements alkyles ([Tableau III-6](#)). Plus la chaîne carbonée du groupement alkyle sera longue et/ou ramifiée et plus la charge partielle portée par l'atome de niobium sera abaissée, ceci en raison des effets inductifs électrodonneurs. De la même manière, la charge partielle portée par le groupement alcoxy sera plus faible en valeur absolue.

Précurseur alcoxyde Nb	Formule semi-développée	$\delta(\text{Nb})$	$\delta(\text{OR})$
Méthoxyde	$\text{Nb}(\text{O}-\text{CH}_3)_5$	0,557	-0,112
Ethoxyde	$\text{Nb}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_5$	0,526	-0,108
Isopropoxyde	$\text{Nb}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_5$	0,512	-0,098
Tert-butoxyde	$\text{Nb}(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3)_5$	0,504	-0,078

Tableau III-6 : Evolution des valeurs de charges partielles portées par l'atome de Nb et par les groupements alcoxy dans le cas de différents précurseurs alcoxydes de Nb monomériques en fonction du type de groupement alkyle R. Les charges sont calculées d'après le modèle de Henry.

Le caractère très électrophile de l'atome de niobium et celui nucléofuge des groupements alcoxy qui l'entourent indiquent que ce type de précurseur sera prédisposé à subir des réactions de substitution nucléophile et les mécanismes qui leur sont associés sont explicités.

Une réaction de substitution nucléophile se résume par l'addition d'une molécule riche en électrons (nucléophile) sur un site pauvre en électrons d'une autre molécule (électrophile) et par le départ d'un groupe partant (nucléofuge) de cette dernière. Deux types de mécanisme sont habituellement distingués : la substitution nucléophile monomoléculaire ou SN_1 et celle bimoléculaire ou SN_2 [146].

Tout d'abord, la SN_1 procède en deux étapes : le départ du nucléofuge intervient dans une première étape puis l'addition du nucléophile sur le site électrophile s'effectue lors de la seconde. Elle est caractérisée par la formation d'une entité cationique comme intermédiaire réactionnel. Ce type de réaction obéit à une loi cinétique d'ordre 1 et sa vitesse ne dépend que de la concentration en molécule électrophile car la première étape s'apparente à l'étape cinétiquement déterminante.

La SN_2 se déroule quant à elle en une seule étape : l'addition du nucléophile sur le site électrophile et le départ du nucléofuge sont simultanés. Elle se distingue de la SN_1 par la formation d'un état de transition chargé négativement. Ce type de réaction obéit à une loi cinétique d'ordre 2 et sa vitesse dépend à la fois de la concentration en molécules nucléophiles et de celle en molécules électrophiles.

Les mécanismes-types associés à ces réactions sont décrits ci-dessous : M représente un atome métallique électrophile, X un nucléofuge qui peut s'apparenter à un groupement alcoxy et Nu un nucléophile (Figures [III-4](#), [III-5](#)). Pour exemple, les réactifs nucléophiles peuvent être des molécules neutres telles que H_2O ou encore des anions tels que HO^- . Par ailleurs, une espèce nucléophile sera d'autant plus réactive que celle-ci est chargée, polarisable et mobile. Quant aux espèces nucléofuges, elles se détacheront d'autant plus facilement de l'atome M que la liaison $\text{M}-\text{X}$ est polarisable.

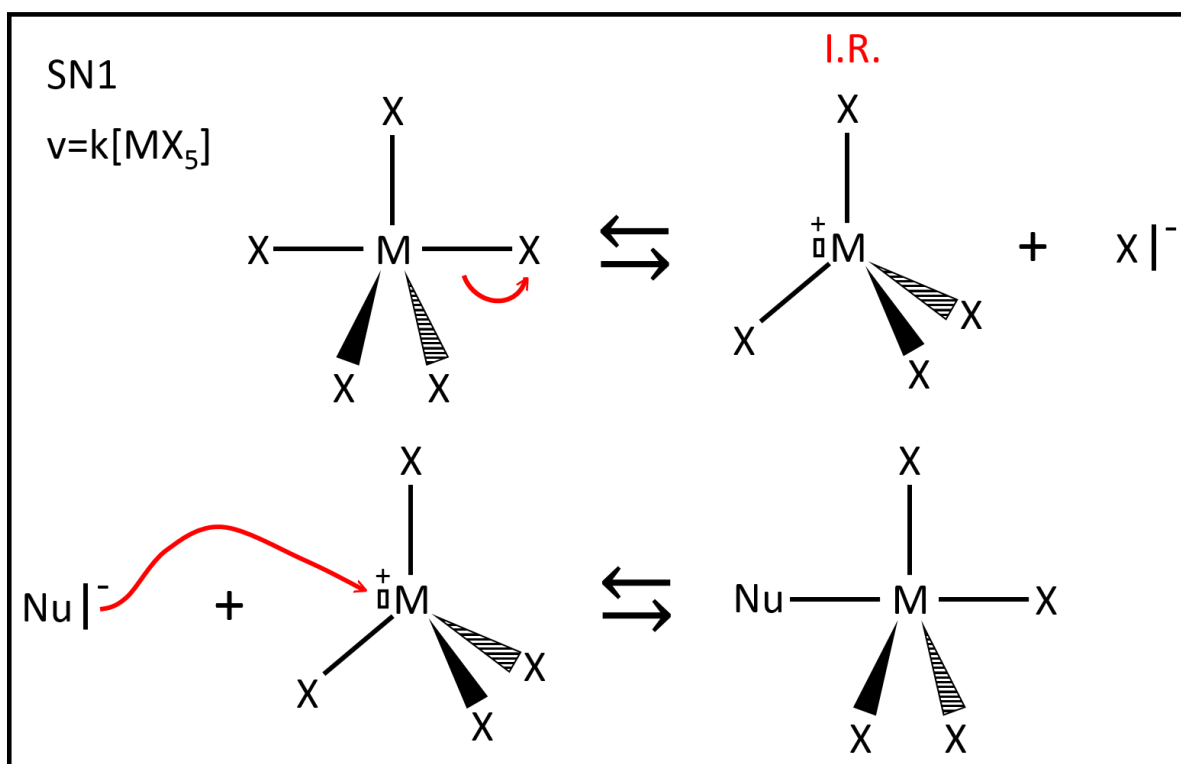


Figure III-4 : Représentation schématique d'un mécanisme de substitution nucléophile monomoléculaire (SN1) caractérisé par la formation d'un intermédiaire réactionnel (I.R.). MX_5 est une molécule électrophile avec M un site électrophile et X un nucléofuge. Nu est un nucléophile. La vitesse de la réaction associée ne dépend que de la concentration en molécule électrophile.

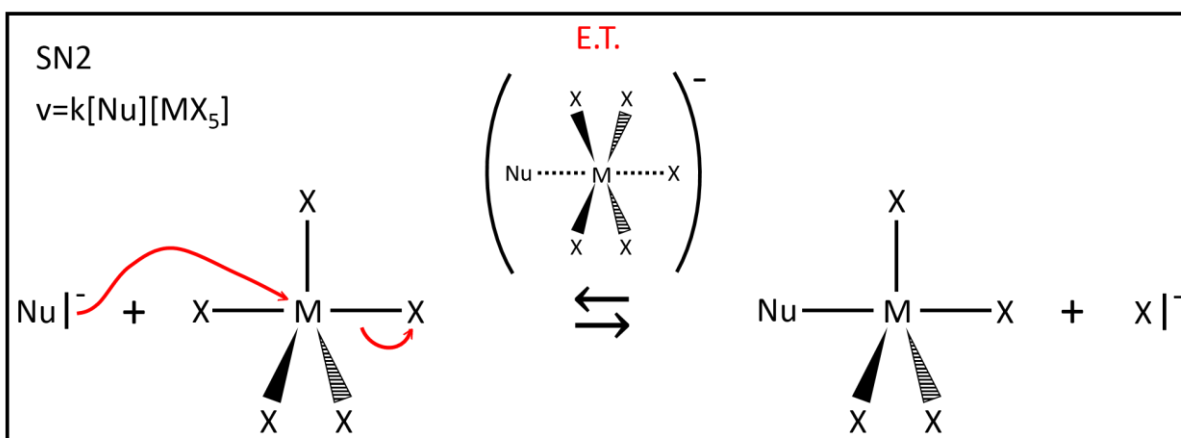


Figure III-5 : Représentation schématique d'un mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire (SN2) caractérisé par l'existence d'un état de transition (E.T.). MX_5 est une molécule électrophile avec M un site électrophile et X un nucléofuge. Nu est un nucléophile. La vitesse de la réaction associée dépend à la fois de la concentration en molécule nucléophile et de celle en molécule électrophile.

Les réactions SN1 et SN2 sont en compétition au sein du milieu réactionnel. Néanmoins, la SN2 sera favorisée par rapport à la SN1 lorsque le site électrophile est faiblement encombré, le caractère nucléophile du réactif est très prononcé et la réaction s'effectue dans un solvant polaire aprotique ce qui permet ainsi d'éviter la solvation du nucléophile. En revanche, la SN1 sera prédominante si le site électrophile est entouré de groupements électrodonneurs qui peuvent ainsi stabiliser l'intermédiaire réactionnel et également si la réaction se déroule dans un solvant polaire car la liaison $\text{M}-\text{X}$ est alors polarisée par le solvant et le nucléofuge se détache donc plus facilement de la molécule électrophile.

Dans le cas de précurseurs alcoxydes, un mécanisme $\text{S}_\text{N}2$ sera largement majoritaire étant donné le caractère électroattracteur des groupements alcoxy. Toutefois ces réactions de substitution nucléophile peuvent aussi être en compétition avec des réactions d'élimination.

Ce deuxième type de réaction intervient notamment lorsque le réactif nucléophile possède des propriétés basiques plus prononcées que ses propriétés nucléophiles. Il peut alors préférentiellement capter un hydrogène placé en bêta du carbone lié à l'oxygène lorsque cela est possible. Ce carbone étant aussi un site électrophile de la molécule alcoxyde, cela conduit à la rupture de la liaison $\text{C}-\text{H}$, à la formation d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$ et à la rupture de la liaison $\text{C}-\text{O}$. Un alcène figure donc parmi les produits de la réaction.

Les réactions d'élimination sont également privilégiées par rapport aux réactions de substitution nucléophile dans le cas d'un chauffage du milieu réactionnel et lorsque les molécules nucléophiles et électrophiles sont très encombrées.

De la même façon que pour les réactions de substitution nucléophile, deux types de mécanisme peuvent être distingués : l'élimination unimoléculaire E_1 et l'élimination bimoléculaire E_2 . La E_1 procède en deux étapes avec la rupture de la liaison $\text{C}-\text{O}$ lors d'une première étape puis la formation de l'alcène dans une deuxième alors que pour la E_2 , ces deux étapes sont simultanées. Ces mécanismes sont décrits ci-dessous : M représente un atome métallique électrophile, OC_2H_5 un groupement éthoxy et B^- une molécule basique (Figures III-6, III-7).

La réaction E_2 sera favorisée par rapport à la E_1 si la base est forte et concentrée et si la réaction s'effectue dans un solvant polaire aprotique car la base n'est alors pas solvatée. En revanche, la E_1 sera prédominante si le carbone lié à l'oxygène est entouré de groupements électrodonneurs et si la réaction se déroule dans un solvant polaire comme pour la $\text{S}_\text{N}1$.

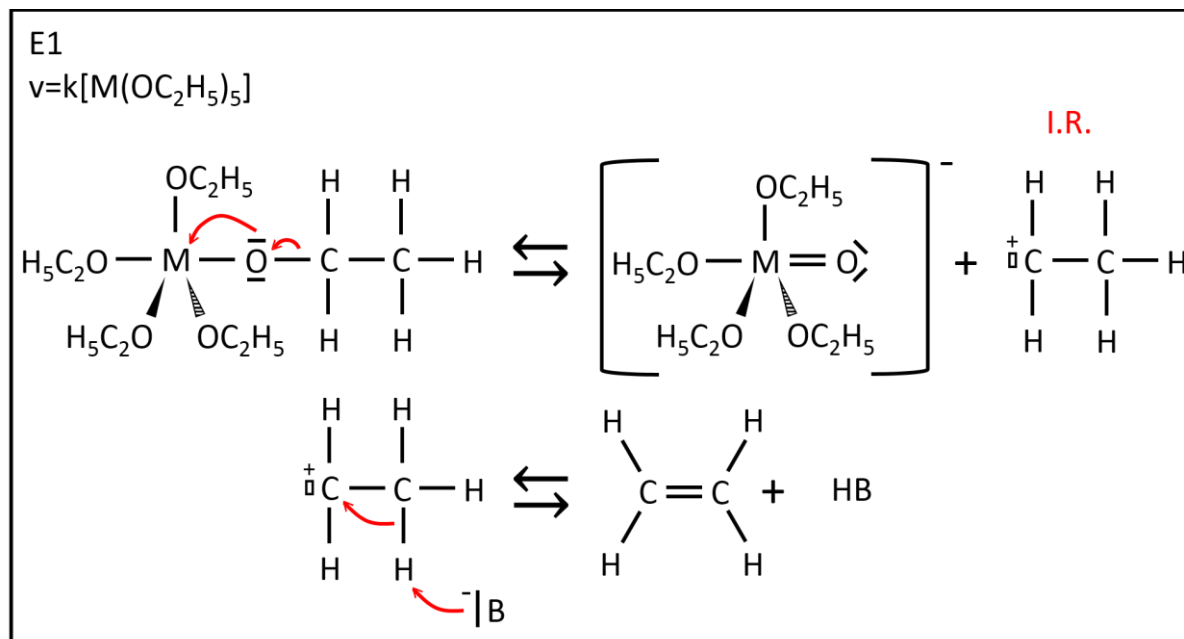


Figure III-6 : Représentation schématique d'un mécanisme d'élimination monomoléculaire (E_1) caractérisé par la formation d'un intermédiaire réactionnel (I.R.). $\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ est une molécule d'éthoxyde métallique. B est une base. La vitesse de la réaction associée ne dépend que la concentration en molécule électrophile.

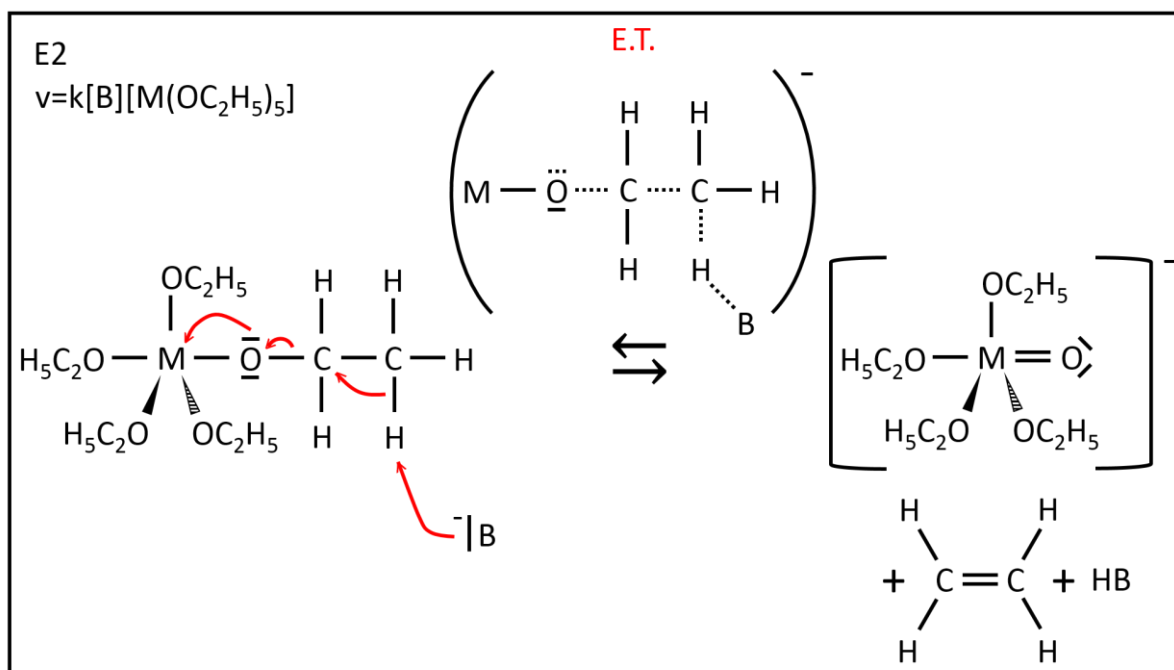


Figure III-7 : Représentation schématique d'un mécanisme d'élimination bimoléculaire (E2) caractérisé par l'existence d'un état de transition (E.T.). $M(OC_2H_5)_5$ est une molécule d'éthoxyde métallique. B est une base. La vitesse de la réaction associée dépend à la fois de la concentration en molécule nucléophile et de celle en molécule électrophile.

III. 2. - Démarche expérimentale

III. 2. A - Choix d'un précurseur alcoxyde mixte (Li,Nb) dilué dans l'alcool parent comme réactif

Dans le cadre des synthèses de LiNbO_3 nanométrique réalisées à partir de précurseurs alcoxydes, le choix des réactifs s'est porté plus précisément sur des alcoxydes mixtes de lithium et de niobium de formule $\text{LiNb}(\text{OR})_6$ dilués dans leur alcool parent ROH. Ce type de composé présente notamment deux intérêts majeurs :

→ la répartition très homogène des atomes de lithium et de niobium à l'échelle moléculaire de par la présence de liaisons $\text{Li}-\text{O}-\text{Nb}$ au sein de la structure de ces composés ce qui assure ainsi d'avoir la bonne stœchiométrie initiale.

→ la stabilité en solution du fait de la dilution de ces composés dans leur alcool parent ce qui empêche alors toute réaction d'oligomérisation d'avoir lieu.

Parmi les alcoxydes mixtes de lithium et de niobium, l'éthoxyde est le réactif qui a été utilisé pour la majorité des synthèses effectuées. Par ailleurs, sa structure cristalline est la seule à avoir été rapportée dans une étude [147]. Celle-ci est décrite comme une chaîne polymérique composée d'un enchaînement d'octaèdres de niobium et de tétraèdres de lithium reliés par arêtes [148] ([Figure III-8](#)).

Cet éthoxyde mixte est généralement synthétisé par chauffage à reflux d'un mélange stœchiométrique d'éthoxydes de lithium et de niobium dans un excès d'éthanol. Dans ce travail, le précurseur principalement utilisé a été acheté au fournisseur Alfa Aesar sous forme d'une solution éthanolique à la concentration de $0,136 \text{ mol.L}^{-1}$ (5% w/v).

D'autres précurseurs alcoxydes mixtes ont été utilisés tels qu'une solution méthanolique de méthoxyde de lithium et de niobium et une solution isopropanolique d'isopropoxyde de lithium et de niobium, toutes deux à la concentration de 5% w/v. Des précurseurs alcoxydes à l'état pur (non dilué dans leur alcool parent), éthoxyde de niobium et éthoxyde de lithium, ont également été testés pour comparaison (ce dernier a également été utilisé sous forme de solution éthanolique à la concentration de 10% w/v en fin de chapitre 5).

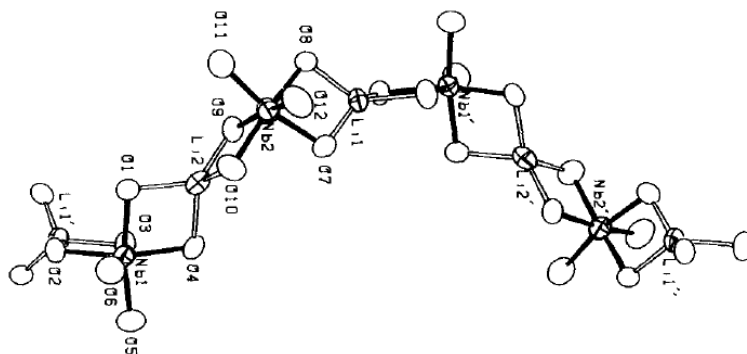


Figure III-8 : Structure d'un cristal de $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ obtenu par Eichorst et al. [148] avec enchaînement d'octaèdres de Nb et de tétraèdres de Li.

III. 2. B. - Présentation du dispositif de synthèse solvothermale

Les synthèses de LiNbO_3 ont été effectuées dans des bombes de digestion acide de marque Parr Instrument (modèle 4749) ([Figure III-9](#)), constituées d'un réacteur téflon d'une contenance de 23mL. Il est à noter que le fabricant préconise de ne pas dépasser un taux de remplissage de 65% soit 15mL.

De par son inertie chimique, le téflon est un matériau qui permet de réaliser des synthèses dans des conditions réactionnelles très variées aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. En revanche, les synthèses ne peuvent pas être effectuées à des températures supérieures à 250°C en raison du fluage pouvant intervenir à ces températures et qui alors entraîne une perte d'étanchéité du dispositif.



Figure III-9 : (*Gauche*) Image des éléments constitutifs de l'autoclave utilisé pour les synthèses solvothermales de LiNbO_3 (disques de rupture et de corrosion en première rangée, disques de pression en deuxième rangée, tête et corps de l'autoclave et réacteur téflon en dernière rangée) et (*Droite*) image de l'autoclave une fois assemblée.

III. 2. C. - Détermination des conditions expérimentales de formation de LiNbO_3

III. 2. C. a. - Détermination de la température de réaction

La première étape a consisté à déterminer un traitement thermique permettant l'obtention de la phase LiNbO_3 cristallisée. Pour cette étude, 5mL de solution éthanolique de $\text{LiNb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ ont été introduits dans le réacteur et différentes synthèses ont été menées pendant 24h entre 150°C et 250°C par pas de 20°C. Chaque échantillon récupéré a alors été analysé par diffraction des rayons X.

D'après les diffractogrammes ([Figure III-10](#)), la décomposition du précurseur éthoxyde mixte n'intervient pas avant 170°C et la phase LiNbO_3 n'apparaît cristallisée qu'à partir de 210°C. Il semble également qu'une phase intermédiaire se forme avant la cristallisation du LiNbO_3 . Celle-ci n'est pas encore identifiée.

Au final, la phase LiNbO_3 est obtenue pure et très bien cristallisée pour une synthèse menée à 250°C. Cependant, à cette température, le réacteur en téflon est soumis à de fortes contraintes thermiques et le nombre d'utilisations de celui-ci en est réduit. Dès lors que l'étanchéité entre le couvercle et le corps du réacteur n'est plus effective, ce qui se traduit par une évaporation du solvant introduit, le renouvellement du réacteur est alors nécessaire.

Pour cette raison, il a été décidé d'effectuer les synthèses à une température inférieure de 20°C soit 230°C. Après 24h de réaction, la transformation de la phase intermédiaire en phase LiNbO_3 n'est pas totale et cette dernière est moins bien cristallisée. C'est pourquoi la durée de synthèse a également été optimisée.

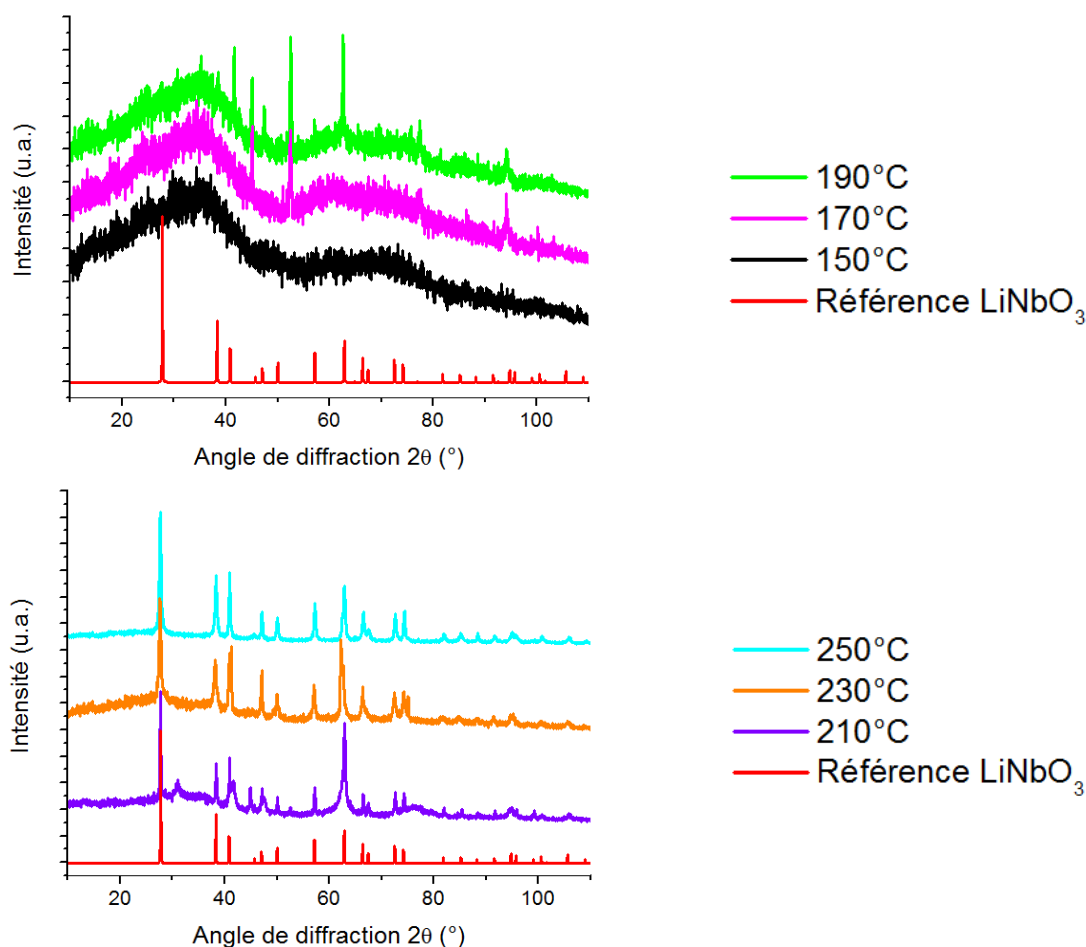


Figure III-10 : Diffractogrammes de rayons X obtenus sur des poudres de LiNbO_3 synthétisées à différentes températures de 150°C à 250°C par pas de 20°C et comparaison au diffractogramme de référence.

III. 2. C. b. - Optimisation de la durée de synthèse

La durée de synthèse initialement fixée à 24h a été augmentée de façon à obtenir la phase LiNbO_3 pure et la mieux cristallisée possible. La [figure III-11](#) montre qu'une synthèse de 72h permet ainsi de réduire significativement la contribution du fond amorphe encore présent à 24h et 48h. De plus, l'élargissement observé pour chacun des différents pics de diffraction confirme la dimension nanométrique des cristallites synthétisées.

Cette synthèse effectuée à 230°C durant 72h en présence de 5mL de solution éthanolique de $\text{LiNb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ constitue ce qui sera appelée la « synthèse référence » dans la suite de ce manuscrit. Il est à noter que celle-ci a été réalisée à chaque utilisation d'un nouveau lot de précurseur afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus.

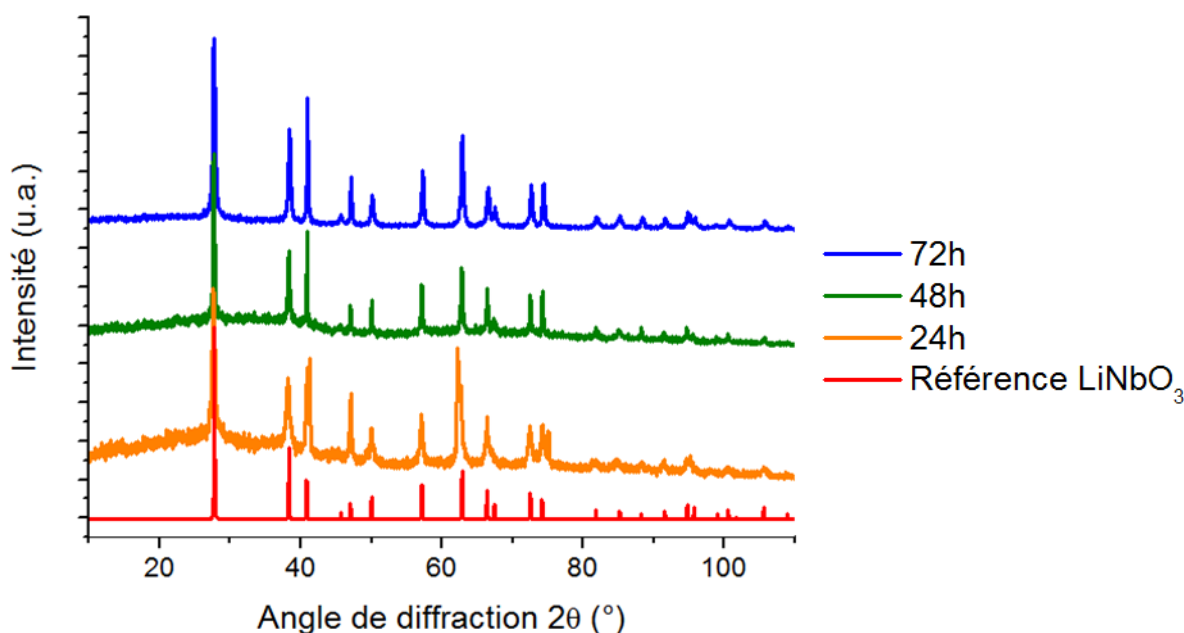


Figure III-11 : Diffractogrammes de rayons X obtenus sur des poudres de LiNbO_3 synthétisées à des durées de 24h, 48h et 72h.

III. 2. D. - Etude de la sensibilité du précurseur à l'air ambiant

Les alcoxydes métalliques sont connus pour être réactifs au contact de l'air ambiant de par la forte polarisation des liaisons métal—oxygène. Ils peuvent notamment réagir au contact de l'humidité de l'air et subir des réactions d'hydrolyse. Les molécules d'eau agissent alors comme molécules nucléophiles et attaquent l'atome métallique qui constitue le site électrophile. Cela conduit à la formation d'espèces hydroxylées qui peuvent réagir à leur tour selon des réactions de polymérisation. Ces réactions qui seront détaillées en introduction du chapitre 5 de ce manuscrit modifient considérablement la structure des entités moléculaires présentes en solution et donc leur réactivité.

Cette sensibilité aux réactions d'hydrolyse est particulièrement élevée pour les alcoxydes de métaux de transition en raison de leur insaturation de coordination qui est non nulle. Pour rappel, l'insaturation de coordination est la différence $N-Z$ entre N le nombre maximal de coordination de l'atome métallique dans l'entité considérée et Z son nombre d'oxydation.

Dans le cas des alcoxydes de niobium sous leur forme monomérique, cette insaturation est égale à un ce qui signifie que l'atome de niobium est très enclin à former une sixième liaison avec une molécule nucléophile. Ce type de réactif est donc très sujet aux réactions d'hydrolyse. Il est alors nécessaire de les manipuler sous atmosphère neutre en boîte à gants afin d'éviter toute transformation indésirable du précurseur ce qui rend les manipulations plus fastidieuses.

Toutefois, dans le cas du précurseur éthoxyde mixte utilisé, aucune information n'a été rapportée dans la littérature quant à son éventuelle sensibilité au contact de l'air ambiant. Ce type de précurseur dilué dans l'alcool parent présente une stabilité accrue en solution. Pour autant, l'intérêt d'une manipulation de ce précurseur en boîte à gants a été considéré à travers l'étude suivante.

Pour ce faire, deux flacons de solution éthanolique d'éthoxyde mixte de 25mL chacun ont été utilisés. L'un a été manipulé sous air et l'autre sous argon. Le flacon conservé sous air a été exposé une minute à l'air ambiant chaque semaine durant trois mois. Trois synthèses identiques ont alors été réalisées au cours du temps soit : une première après ouverture du flacon, une deuxième un mois après et enfin une dernière trois mois après. Parallèlement, les mêmes synthèses ont été réalisées avec le flacon conservé sous argon.

La synthèse effectuée correspond à l'une des synthèses présentées dans le chapitre suivant pour laquelle un co-solvant a été ajouté au précurseur et qui a permis de synthétiser des nanopoudres de LiNbO_3 relativement monodisperses en taille et en forme ainsi que très stables une fois dispersées dans l'éthanol.

Chacun des échantillons synthétisés a été analysé par microscopie électronique en transmission. Dans le cas des échantillons synthétisés à partir du flacon de précurseur manipulé sous argon, les images correspondantes montrent une bonne reproductibilité des résultats au cours du temps ([Figure III-12](#), gauche).

En revanche, concernant les échantillons synthétisés à partir du flacon de précurseur manipulé sous air, les nanoparticules obtenues apparaissent plus facettées et sont également de plus en plus polydisperses en taille et forme au cours du temps ([Figure III-12](#), droite).

Il apparaît qu'une exposition répétée du flacon de précurseur à l'air ambiant modifie donc de manière notable les entités moléculaires présentes en solution. Leur réactivité est alors modifiée ce qui influe sur les cinétiques des phénomènes de nucléation/croissance.

Cette étude montre donc la grande sensibilité du précurseur éthoxyde mixte au contact de l'air ambiant et la nécessité de le manipuler en boîte à gants sous atmosphère neutre de façon à obtenir des résultats reproductibles.

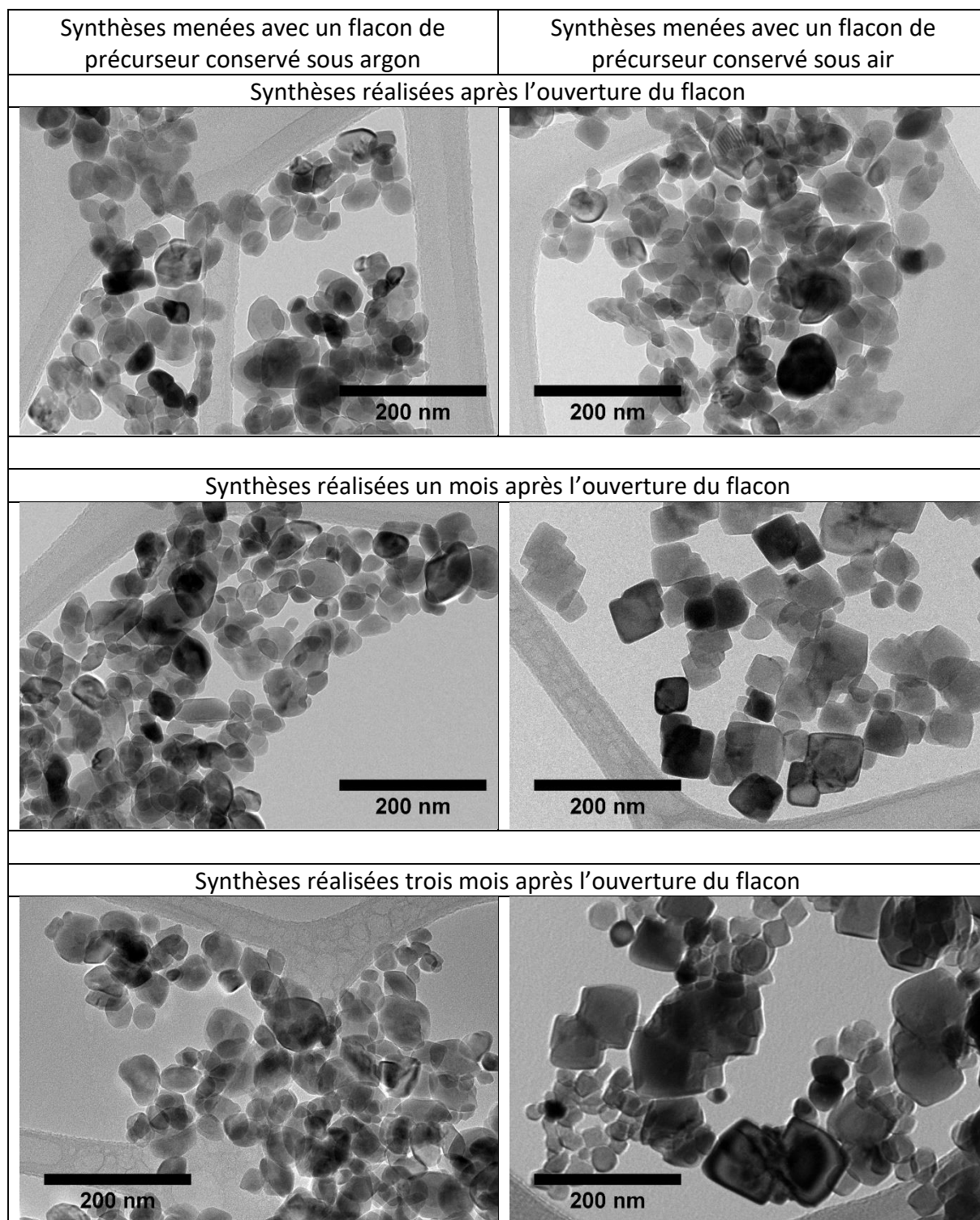


Figure III-12 : Images MET de nanoparticules de LiNbO_3 et étude de la reproductibilité des synthèses avec un précurseur manipulé à l'air ambiant (**Droite**) et un précurseur manipulé sous Ar en boîte à gants (**Gauche**).

III. 2. E - Validation d'un protocole

Au cours de ces travaux de recherche, deux voies de synthèse de LiNbO_3 ont été expérimentées : une voie non aqueuse et une voie hydrolytique qui seront détaillées dans les chapitres suivants de ce manuscrit. Néanmoins, les différentes synthèses qui seront présentées par la suite ont toutes été effectuées selon un protocole similaire résumé ci-dessous.

Tout d'abord, les différents précurseurs alcoxydes utilisés ont été stockés et manipulés en boîte à gants sous atmosphère argon. Les synthèses ont été réalisées dans des bombes de digestion acide équipées d'un réacteur téflon d'une contenance de 23mL et le traitement thermique des réactifs a été effectué dans des étuves programmées à 230°C durant 72h avec une montée en température de l'ordre de 5°C/min.

Les poudres ainsi synthétisées ont ensuite fait l'objet d'une centrifugation (5min à 13500trs/min) afin d'isoler la poudre du surnageant, ce dernier pouvant ainsi être éliminé. Puis chaque poudre a été redispersée dans un solvant approprié (généralement de l'éthanol) à l'aide d'un bain à ultrasons (10min à 37kHz) et centrifugée à nouveau, ceci afin d'éliminer toute trace de solvant indésirable. Ce cycle de lavage a été répété trois fois. Enfin, la poudre a été séchée à 75°C avant d'être analysée.

III. 3. - Evaluation des tailles et des formes des nanoparticules et détail des techniques de caractérisation

III. 3. A - Evaluation des tailles et des formes des nanoparticules

Pour rappel, l'un des objectifs de ce projet de recherche est de réussir à synthétiser des nanoparticules de LiNbO_3 avec des distributions de taille et de forme contrôlées. Dans cette optique, les nanopoudres synthétisées ont fait l'objet d'une étude systématique quant aux paramètres suivants.

Dans un premier temps, la(les) phase(s) formée(s) ainsi que leur cristallinité ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX). La distribution en taille des particules synthétisées ainsi que leur forme a ensuite été observée en microscopie électronique en transmission (MET). Lorsque cette distribution en taille était resserrée ($\sigma < 30\%$) et dans le cas de nanoparticules relativement sphériques, un diamètre moyen D et son écart-type relatif σ ont été déterminés à partir des images MET obtenues en utilisant le logiciel de traitement et d'analyse d'images Image J. Ce diamètre moyen est égal à la moyenne arithmétique des diamètres estimés pour une population de 300 nanoparticules. Chaque diamètre estimé correspond au diamètre équivalent d'une sphère ayant la même surface que la nanoparticule. Parallèlement, la taille moyenne des nanocristallites t_{hkl} a également été calculée d'après l'équation de Scherrer. Dans le cas de cristallites de dimension nanométrique, les pics de diffraction d'un diffractogramme de rayons X présentent un certain élargissement. L'équation de Scherrer permet alors à partir de la largeur à mi-hauteur Γ d'un pic de diffraction situé à la position 2θ d'un diffractogramme d'estimer la taille moyenne des nanocristallites dans la direction $[hkl]$ propre aux plans (hkl) qui diffractent dans cette direction 2θ . Il convient de rappeler que les indices $\{h, k, \text{ et } l\}$ correspondent aux indices de Miller que l'on associe à chaque famille de plans atomiques parallèles entre eux et périodiquement espacés d'une distance d_{hkl} appelée distance interréticulaire.

L'équation de Scherrer est rappelée ci-dessous :

$$t_{hkl} = \frac{K * \lambda}{l * \cos \theta} \quad (\text{III.8})$$

avec K une constante égale à 0,9, λ la longueur d'onde des rayons X incidents (en nanomètres), l la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (en radians) et enfin θ l'angle de Bragg, appelé encore demi-angle de diffraction (en radians). La largeur à mi-hauteur des différents pics de diffraction a été obtenue en modélisant la forme de ces pics par une fonction lorentzienne à l'aide du logiciel Origin.

Enfin, la stabilité colloïdale des nanopoudres dispersées dans l'éthanol a été examinée. Des mesures par diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont été conduites. Ces mesures permettent d'estimer le diamètre hydrodynamique des nanoparticules et donnent une indication quant à leur état d'agglomération éventuel.

III. 3. B. - Techniques de caractérisation utilisées

III. 3. B. a. - Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un outil conventionnel qui permet une analyse qualitative rapide et une analyse quantitative des poudres et nanopoudres synthétisées [149], [150]. Dans ce travail, l'analyse qualitative a permis de vérifier la cristallinité des poudres et l'identification des diffractogrammes acquis par rapport aux diffractogrammes de référence des bases de données. Dans certains cas, des mélanges de phases ont été obtenus et certaines des phases ont pu être indexées à l'aide des bases de données de type ICSD et COD. En ce qui concerne l'analyse quantitative, le dosage d'un mélange de poudres ou l'affinement de la structure cristallographique conduisant à la position des atomes dans la maille hexagonale du LiNbO_3 n'ont pas été menés. Par contre, la quantification des largeurs à mi-hauteur a été effectuée systématiquement afin de déterminer la taille des cristallites par les méthodes de Scherrer et de Le Bail.

La méthode de Scherrer a uniquement été mise en œuvre pour les diffractogrammes acquis sur un diffractomètre INEL (CPS 120) muni d'un détecteur courbe et qui a la particularité d'être monochromatique à la longueur $K\alpha_1$ ($\lambda=1.789 \text{ \AA}$) du cobalt ([Figure III-13](#), gauche). Cet appareil souffre de nombreuses non-linéarités et artefacts (correction de l'offset, hauteur du porte-échantillon, position angulaire des pics à calibrer régulièrement sur la plage $2\theta=0-120^\circ$, forme des pics) rendant difficiles les affinements structuraux par le logiciel FullProf développé par J. Rodriguez-Carjaval et T. Roisnel. Sa résolution intrinsèque est toutefois facile à étalonner et pour cela, une poudre cristalline de LiNbO_3 obtenue par broyage d'un cristal massif a été utilisée. Une poudre étalon de ZnO a aussi été utilisée pour comparaison. La largeur des pics de diffraction des différents plans (hkl) des nanoparticules a alors été obtenue en ajustant la forme des pics par une fonction lorentzienne. L'estimation de la taille des nanoparticules est ensuite calculée par la formule de Scherrer en soustrayant à la largeur expérimentale, la résolution de l'instrument à un angle donné.



Figure III-13 : Comparaison des diffractomètres INEL (à gauche) et X'Pert³ de Malvern-Panalytical (à droite).

Depuis Septembre 2017, le laboratoire s'est aussi équipé d'un diffractomètre X'Pert³ Powder de Malvern-Panalytical obtenu dans le cadre d'un Contrat de Plan Etat-Région (CPER) (Figure III-13, droite). Au lieu d'utiliser un détecteur courbe et une géométrie asymétrique, le système X'Pert³ fonctionne dans la géométrie Bragg-Brentano. L'intensité, la qualité du faisceau de rayons X, la résolution intrinsèque de l'instrument et sa modularité en termes de configurations expérimentales et suites logicielles sont à l'état de l'art des diffractomètres de laboratoire. Ce nouveau diffractomètre permet une acquisition bien plus rapide des profils de diffraction expérimentaux et il est muni d'un porte-échantillon zéro bruit de fond bien adapté aux faibles quantités de poudres. Le tube comprend également une anticathode au Co mais sans monochromateur sur le faisceau primaire ce qui permet d'avoir une intensité plus importante que dans le cas de l'INEL. La contrepartie est la présence des transitions $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1.793\text{\AA}$) rendant impossible l'analyse pic par pic des largeurs à mi-hauteur comme discuté précédemment dans le cas du diffractomètre INEL. La comparaison des réponses expérimentales des deux diffractomètres est illustrée ci-dessous figure III-14 dans le cas d'une poudre micrométrique de LiNbO_3 .

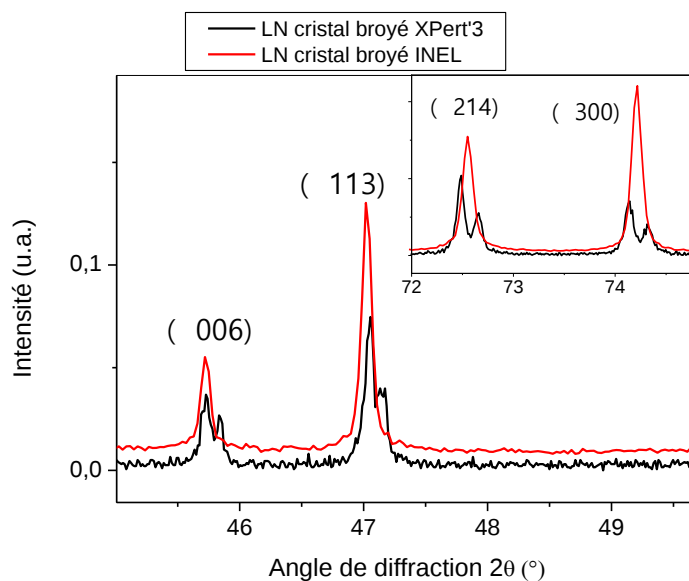


Figure III-14 : Comparaison des diffractogrammes mesurés sur les appareils INEL et X'Pert³ dans le cas d'une poudre micrométrique de LiNbO_3 . Dans le cas du X'Pert³, la forme des pics de diffraction s'explique par la contribution des transitions $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ dont la superposition est plus ou moins importante en fonction de l'angle de diffraction.

Si la résolution de l'appareil X'Pert³ est meilleure en termes de largeur à mi-hauteur, la forme des pics est structurée par la présence des transitions $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$, rendant difficile l'utilisation de la méthode de Scherrer pour certaines réflexions. C'est particulièrement le cas dans la gamme angulaire $10^\circ < 2\theta < 50^\circ$ pour laquelle les pics associés à un plan (hkl) sont élargis par la taille nanométrique des particules et la présence des deux longueurs d'ondes.

Dans ce cas, la méthode de Le Bail a été appliquée à l'aide du logiciel FullProf. Cette approche ne permet pas d'ajuster les paramètres atomiques (positions, amplitudes de vibration, composition) puisque que seules les positions et la forme des pics sont obtenues sans prise en compte des facteurs de structure. Pour mener à bien l'estimation de la taille des cristallites avec cette approche, nous avons d'abord cherché à quantifier la résolution intrinsèque du diffractomètre X'Pert³ à l'aide d'une poudre étalon de silicium fournie par Malvern-Panalytical. Les contributions gaussiennes et lorentziennes ont été obtenues pour une largeur de fente sur le faisceau primaire et une zone irradiée (masque de 4 mm) qui ont été gardées constantes par la suite. Le fichier de résolution (de type .irf) calculé avec les poudres de Si a aussi été comparé (et trouvé en bon accord) avec celui obtenu avec la poudre de LiNbO_3 issue du broyage d'un cristal massif.

Au cours d'un affinement typique avec la méthode de Le Bail sur un échantillon de LiNbO_3 nanométrique, la forme des pics est ajustée à l'aide d'une fonction de type pseudo-Voigt (la fonction Thompson-Cox-Hastings, fonction n°7 de FULLPROF) qui utilise comme variables les contributions gaussienne et lorentzienne aussi bien pour la taille des cristallites que pour les micro-contraintes. Des traitements simplifiés prenant seulement en compte les contributions lorentzienne de la taille et gaussienne des micro-contraintes (hypothèse LG, [149]) ont d'abord été menés pour vérifier l'absence de contrainte résiduelle dans les nanopoudres. Ceci est en accord avec le procédé de synthèse solvothermale utilisé. Par la suite, seule la contribution lorentzienne de la taille des cristallites a été ajustée avec deux modèles différents correspondant à une forme isotrope des cristallites (particules de morphologie quasi-sphérique) et une forme anisotrope dans le cas de plaquettes. Ces deux modèles donnent des résultats très similaires pour des nanoparticules de LiNbO_3 quasiment sphériques mais les résidus sont bien meilleurs pour les particules aplaties selon l'axe c, ce qui se traduit visuellement par une largeur expérimentale plus importante de la réflexion (006) par rapport au plan (110), par exemple. Les résultats ont aussi été comparés, pour un même échantillon plaquettaire, à la méthode pic-à-pic et l'utilisation de la formule de Scherrer dans le cas du diffractomètre INEL. La figure suivante illustre un exemple d'affinement de Le Bail sur un échantillon plaquettaire.

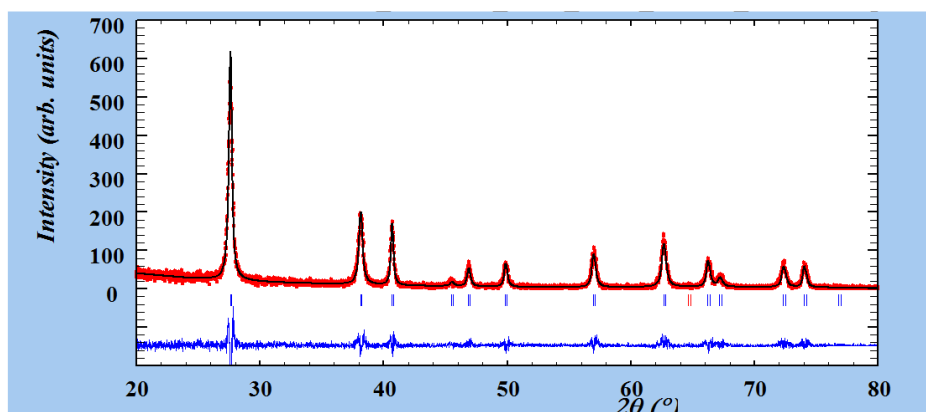


Figure III-15 : Exemple d'un affinement de Le Bail sur un échantillon plaquettaire. On peut remarquer que les réflexions (104) et (110) à $2\theta \approx 40^\circ$ ont des largeurs à mi-hauteur très différentes.

Afin de vérifier que les méthodes de Scherrer sur le diffractomètre INEL et de Le Bail sur le X'Pert³ donnent des estimations de taille concordantes, le [tableau III-7](#) rassemble les résultats obtenus pour les huit réflexions (hkl) les plus intenses pour $2\theta < 64^\circ$. Si on peut remarquer un assez bon accord entre les deux premières colonnes du [tableau III-7](#) avec des écarts inférieurs à 2-3nm, les variations sont nettement plus significatives sur les cases surlignées en rouge quand la méthode de Scherrer est appliquée au cas de l'X'Pert³ sans précaution particulière. On notera aussi, que pour les réflexions (012) et (024), l'affinement global du diffractogramme obtenu par la méthode de Le Bail évite des estimations qui peuvent différer lorsque la méthode pic-à-pic est appliquée.

2θ	(hkl)	Inel (Scherrer)	Xpert (Le Bail)	Xpert (Scherrer)
27,799	012	33nm	31nm	32nm
38,348	104	28nm	27nm	28nm
40,847	110	52nm	49nm	38nm
45,728	006	22nm	24nm	14nm
47,049	113	38nm	33nm	36nm
50,025	202	34nm	37nm	30nm
57,149	024	34nm	31nm	26nm
62,849	116	31nm	28nm	26nm

Tableau III-7 : Comparaison des tailles de cristallites obtenues pour un même échantillon en appliquant les méthodes de Scherrer et de Le Bail sur les deux diffractomètres du laboratoire.

III. 3. B. b. - Microscopie électronique en transmission

Les images de microscopie électronique en transmission (MET), ont été obtenues grâce à un microscope JEOL 2100 HT équipé d'une caméra CCD Gatan 11 mégapixels, de détecteurs STEM annulaires en champs clair et sombre et d'un détecteur SSD EDX Oxford Instrument. Dans le cadre de ces travaux de thèse, seul le mode image a été exploité.



Figure III-16 : Microscopie électronique en transmission JEOL 2100 HT utilisé pour l'imagerie des échantillons.

Le principe de fonctionnement est le suivant : un faisceau d'électrons (d'énergie d'environ 100 à 200 keV) produit par effet thermoélectronique ([Figure III-17](#)), est accéléré et focalisé grâce à des lentilles électromagnétiques au travers d'une colonne vers un échantillon. La [figure III-18](#) présente le schéma de la colonne d'un MET. Les images MET présentées dans ce manuscrit ont été acquises à une tension d'accélération de 200kV.

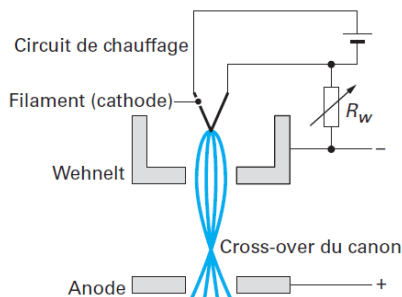


Figure III-17: Schéma d'un canon à électron à émission thermoélectronique [151].

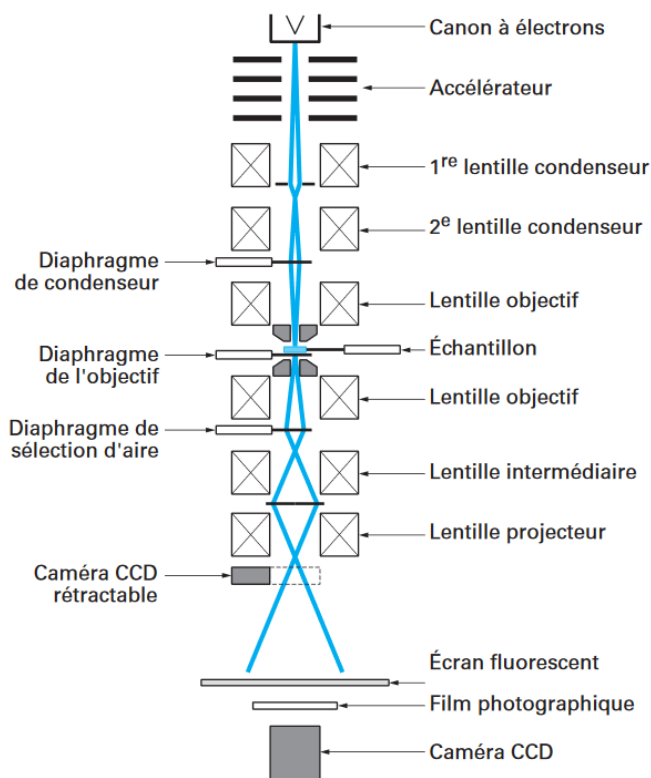


Figure III-18 : Schéma de la colonne d'un MET [151].

Lorsque le faisceau d'électrons frappe l'échantillon, plusieurs processus d'interaction électrons/matière se produisent ([Figure III-19](#)). Les électrons transmis au travers de l'échantillon traversent à nouveau plusieurs lentilles et l'image est formée sur un écran fluorescent. Un diaphragme de contraste peut être centré soit sur le faisceau transmis (image en champ clair), soit sur le faisceau diffracté (image en champ sombre) ([Figure III-20](#)).

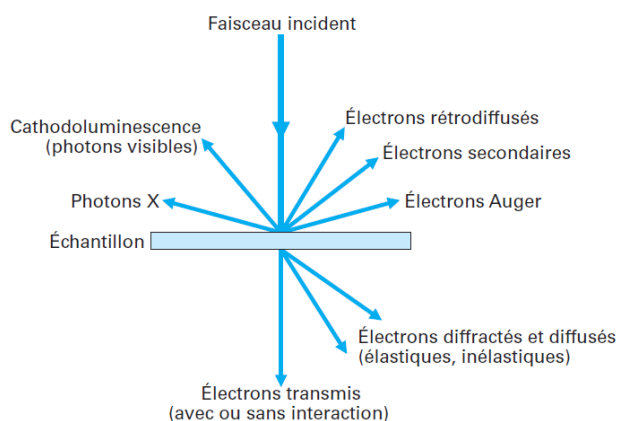


Figure III-19 : Schéma des phénomènes d'interaction électrons-matière dans un MET [151].

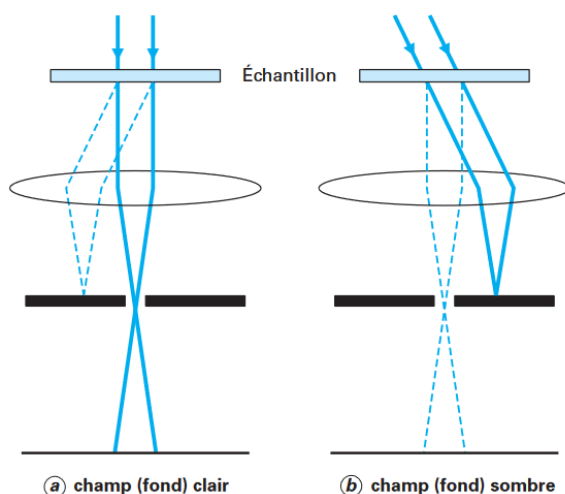


Figure III-20 : Schéma de formation d'image en champ clair et en champ sombre [152].

Enfin, une caméra CCD (Charge Coupled Device) permet d'enregistrer les images. Elle présente l'avantage de permettre l'acquisition, le traitement et l'affichage d'une image presque instantanément. Ce type de caméra est composé d'un scintillateur (YAG ou phosphore) couplé avec une matrice d'éléments semi-conducteurs (chaque élément représente un pixel d'image).

Concernant la préparation des échantillons MET, elle consiste à déposer $10\mu\text{L}$ d'une dispersion de nanoparticules dans l'éthanol sur une grille de cuivre (400 mailles) recouverte d'une membrane de formvar, elle-même recouverte d'un film de carbone (Ted Pella Prod. No. 01824). Il est à noter que les $10\mu\text{L}$ déposés sur la grille sont prélevés dans le surnageant de la dispersion afin de s'affranchir au maximum de l'agglomération des nanoparticules.

III. 3. B. c. - Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est un procédé permettant la mesure de taille de particules dispersées dans un liquide. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil Zetasizer Nano ZS (Malvern). Un laser monochromatique (633nm , 4mW) est dirigé sur une cuvette en quartz fondu contenant l'échantillon et les variations de l'intensité diffusée par les particules sont détectées à un angle de 173° (Figure III-21).

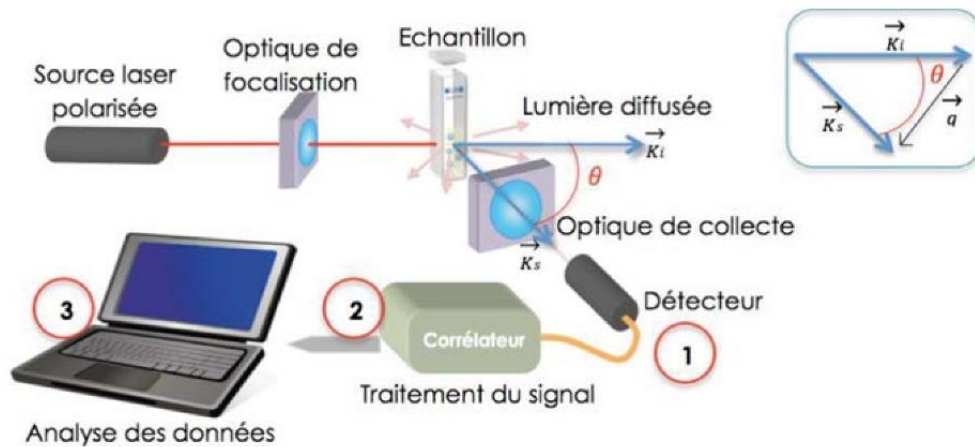


Figure III-21 : Schéma de principe de la DLS [153].

La technique est basée sur l'analyse du mouvement brownien des particules : plus les particules sont grosses, plus leur mouvement brownien est lent et plus les variations de l'intensité diffusée sont faibles. Le logiciel DTS associé à l'appareil de mesure permet la détermination de coefficients de diffusion pour différentes classes de taille de particules et fournit une distribution en taille de l'échantillon grâce à l'équation de Stokes-Einstein (équation III-9). Cette distribution correspond à une distribution en intensité et peut être ensuite convertie en distribution en volume grâce à la théorie de Mie puis en distribution en nombre. L'équation de Stokes-Einstein est donnée ci-dessous :

$$D_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (\text{III.9})$$

où D_H est le diamètre hydrodynamique, k la constante de Boltzmann, T la température, D le coefficient de diffusion en translation et η la viscosité de la solution.

Il est à noter que la taille moyenne estimée à partir de la distribution en taille des particules correspond au diamètre hydrodynamique des particules (Figure III-22). Les mesures DLS présentées dans ce chapitre au paragraphe III.3.C ont été effectuées sur des dispersions colloïdales préparées à une concentration de 1mg/mL dans l'éthanol.

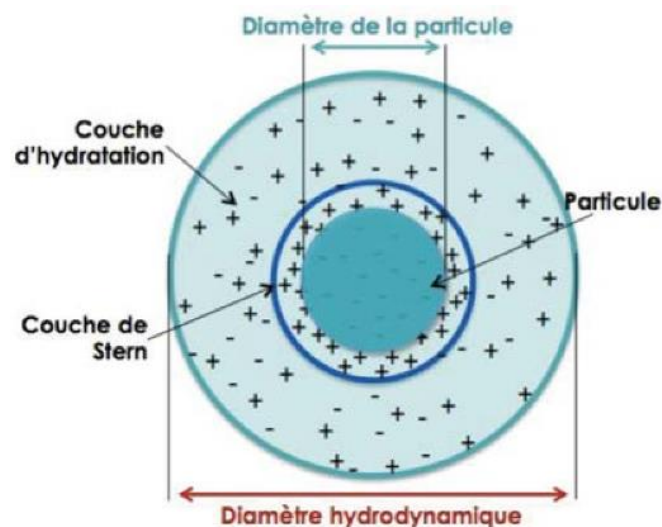


Figure III-22 : Représentation du diamètre hydrodynamique d'une particule (particule + couche d'hydratation) [153]. Le potentiel zêta mesuré correspond au potentiel électrostatique à l'interface matérialisée par un cercle bleu foncé.

Par ailleurs, des mesures de potentiel zêta ont également été effectuées par diffusion de lumière dans le cas de plusieurs échantillons stables sous forme de dispersion colloïdale dans l'éthanol. Le potentiel zêta correspond au potentiel électrostatique à l'interface entre la couche diffuse et la couche de Stern des particules dispersées dans un liquide (potentiel au niveau du diamètre hydrodynamique). L'appareil DLS mesure la mobilité électrophorétique des particules soumises à un champ électrique. Le potentiel zêta est ensuite déduit de la relation de Henry ci-dessous :

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta} \quad (\text{III-10})$$

avec U_E la mobilité électrophorétique, ε la constante diélectrique du milieu, ζ le potentiel zêta, $f(\kappa a)$ la fonction de Henry et η la viscosité du milieu. Dans la fonction de Henry, κ représente l'inverse de la longueur de Debye κ^{-1} et a le rayon de la particule. Cette fonction tend vers 1 dans le cas de petites particules et tend vers 1,5 dans le cas de particules plus grosses.

III. 3. C. - Comparaison des techniques de caractérisation concernant l'estimation d'une taille moyenne des nanoparticules

Les tailles moyennes estimées par les techniques de caractérisation DRX, MET et DLS ont été comparées dans le cas de deux échantillons synthétisés parmi ceux présentant les distributions en taille les plus réduites ($25\% \leq \sigma \leq 30\%$). Le premier échantillon a été obtenu dans le cadre de la voie non aqueuse en présence de co-solvant (butane-1,4-diol) présentée au chapitre 4 alors que le second l'a été dans le cadre de la voie hydrolytique sans additif (taux d'hydrolyse de 0,68) présentée au chapitre 5.

Tout d'abord, il apparaît que le diamètre hydrodynamique obtenu par mesure DLS correspond à la valeur de taille moyenne la plus élevée estimée pour les deux échantillons (respectivement 60nm pour le premier et 71nm pour le second) et cela peut s'expliquer par la présence de couches de solvation à la surface des nanoparticules d'oxydes ([Figure III-22](#)).

Concernant les diamètres estimés à partir des images MET (respectivement 34nm pour le premier échantillon et 35nm pour le second), leur valeur est généralement la plus représentative de la taille moyenne réelle des nanoparticules. Toutefois, son estimation nécessite la prise en compte de plusieurs centaines de nanoparticules et dans certains cas, l'agglomération de ces nanoparticules sur la grille MET peut rendre difficile cette estimation.

Enfin, les tailles t_{hkl} calculées à partir des diffractogrammes varient selon les directions dans lesquelles elles sont estimées notamment dans le cas de particules anisotropes. Pour cette comparaison, la taille t_{012} a été choisie car cette dernière est généralement la plus proche du diamètre estimé à partir des images MET (30nm pour le premier échantillon et 23nm pour le second).

Les résultats de caractérisation obtenus pour l'échantillon synthétisé par la voie non aqueuse sont présentés ci-dessous :

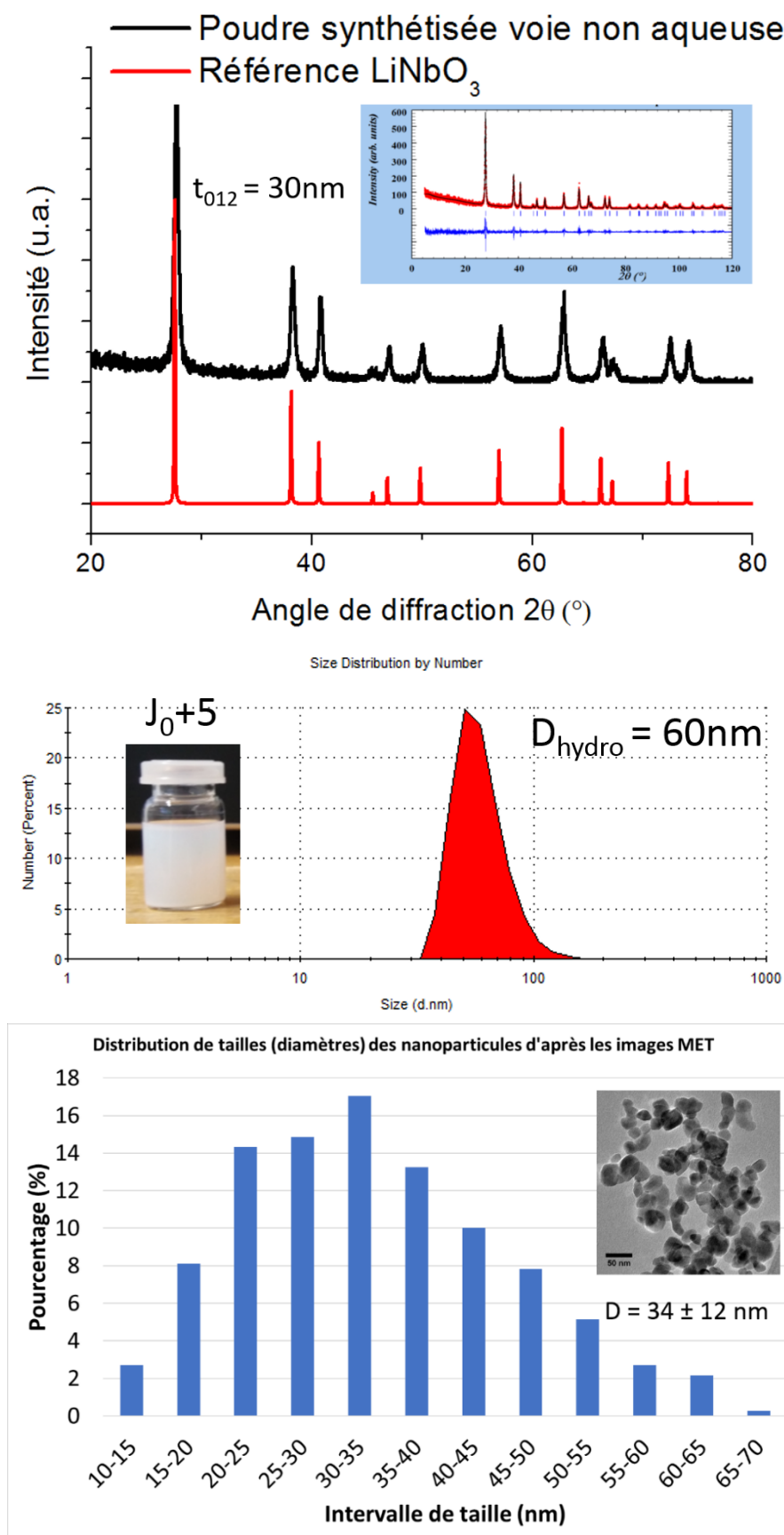


Figure III-23 : Comparaison des techniques de caractérisation pour l'estimation d'une taille moyenne de nanoparticules dans le cas d'un échantillon synthétisé par la voie non aqueuse : **(Haut)** DRX avec l'estimation de la taille moyenne des cristallites dans la direction [110], **(Centre)** DLS avec l'estimation du diamètre hydrodynamique moyen des nanoparticules et **(Bas)** MET avec l'estimation du diamètre moyen des nanoparticules.

De même, les résultats de caractérisation obtenus pour l'échantillon synthétisé par la voie hydrolytique sont également présentés ci-dessous :

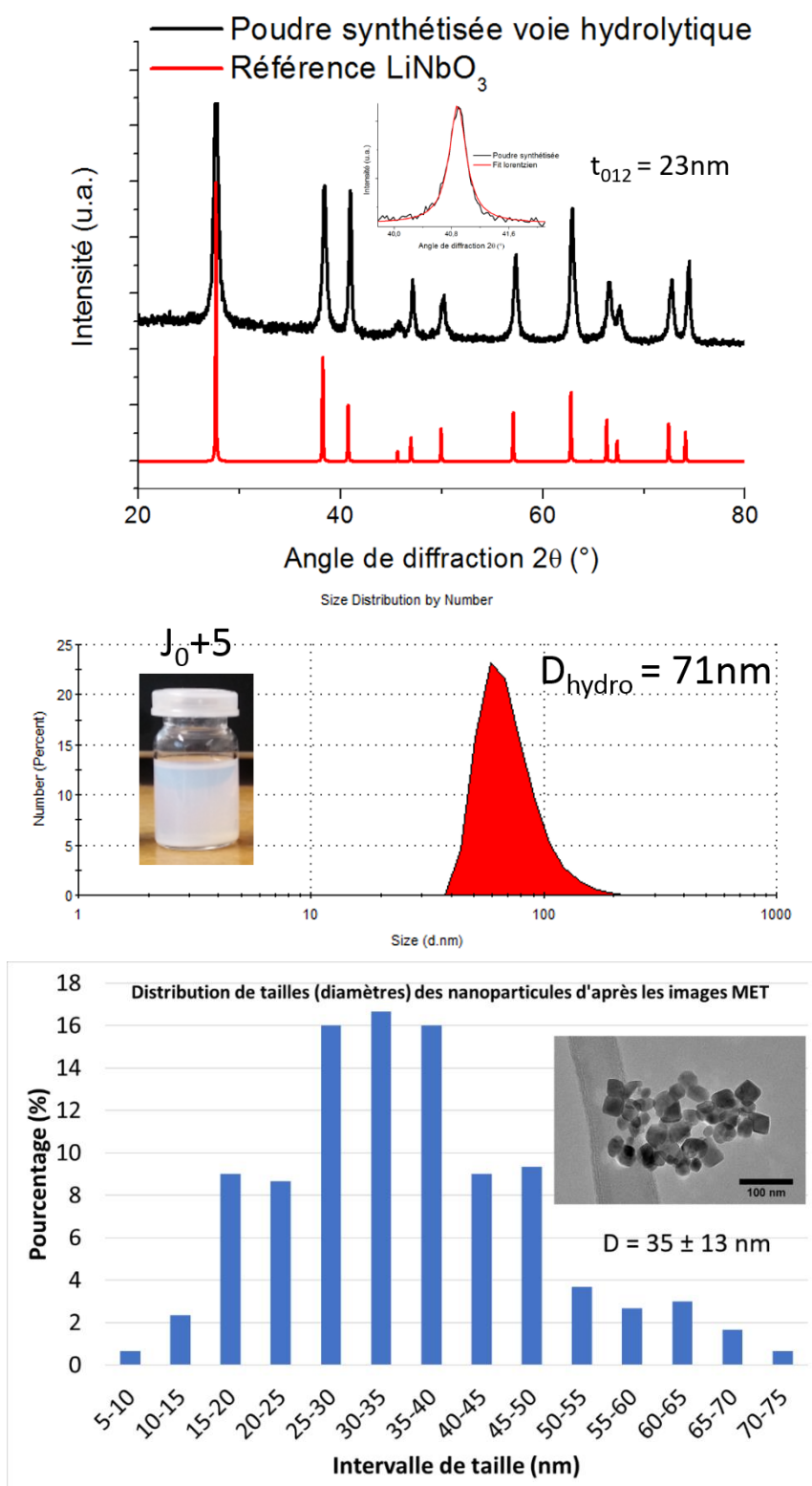


Figure III-24 : Comparaison des techniques de caractérisation pour l'estimation d'une taille moyenne de nanoparticules dans le cas d'un échantillon synthétisé par la voie hydrolytique : **(Haut)** DRX avec l'estimation de la taille moyenne des cristallites dans la direction $[110]$, **(Centre)** DLS avec l'estimation du diamètre hydrodynamique moyen des nanoparticules et **(Bas)** MET avec l'estimation du diamètre moyen des nanoparticules.

IV. – Synthèses non aqueuses et influence de diverses conditions réactionnelles sur les nanoparticules de LiNbO_3 produites

IV. 1. – Introduction

Dans la suite de ce manuscrit, deux voies réactionnelles seront présentées quant à la synthèse solvothermale de nanoparticules de LiNbO_3 à partir de précurseurs alcoxydes : une voie hydrolytique pour laquelle l'eau figure parmi les réactifs et une voie non aqueuse où l'eau n'est ni ajoutée ni générée au sein du milieu réactionnel.

Ces deux voies sont couramment employées lors de procédés sol-gel afin d'obtenir des nanopoudres d'oxydes métalliques. La voie hydrolytique est la première à avoir été expérimentée, en particulier pour les oxydes monométalliques, et se résume à des réactions d'hydrolyse et de polymérisation des entités moléculaires en solution qui conduisent à la formation d'un réseau d'oxyde in-situ [154]. Bien que la précipitation de nanoparticules puisse être obtenue à température ambiante suivant les conditions de synthèse, elle présente quelques désavantages. D'une part, les nanopoudres synthétisées sont généralement amorphes et nécessitent alors un traitement thermique afin de les cristalliser ce qui peut se traduire par des phénomènes d'agrégation des nanoparticules formées. D'autre part, les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation sont peu contrôlables du fait de la réactivité élevée des alcoxydes métalliques vis-à-vis des molécules d'eau [92]. Il est donc difficile d'envisager de modifier à souhait la taille et/ou la forme des nanoparticules synthétisées selon cette voie et c'est la raison pour laquelle des voies alternatives, non hydrolytiques, ont été expérimentées.

Ce quatrième chapitre sera consacré en premier lieu aux synthèses réalisées en conditions non hydrolytiques et la synthèse définie comme référence au chapitre précédent, réalisée en présence du seul précurseur mixte, sera considérée comme la première synthèse non hydrolytique effectuée. Dans un premier temps, les résultats des caractérisations de la nanopoudre obtenue selon cette synthèse seront analysés et le caractère non aqueux de cette dernière sera démontré. Une attention particulière sera également portée à la compréhension des réactions associées à cette voie et un chemin réactionnel propre à la synthèse référence sera proposé. Puis, l'influence d'un ajout de glycols dans le milieu réactionnel sera discutée en détail afin d'améliorer le contrôle de taille et de forme des échantillons synthétisés. Enfin, la réactivité de différents précurseurs alcoxydes et solvants sera comparée. La confrontation systématique de nos résultats aux études pertinentes de la littérature sera effectuée.

IV. 2. - Synthèses à partir d'un précurseur éthoxyde mixte (Li,Nb), 5% w/v dans l'éthanol

IV. 2. A - Etude de la formation de LiNbO_3 à partir de l'unique précurseur

IV. 2. A. a. - Analyse des résultats de caractérisation

Pour rappel, la phase LiNbO_3 a été obtenue pure et très bien cristallisée par traitement solvothermal du précurseur éthoxyde mixte à 230°C pendant 72h. Les résultats des caractérisations par DRX, MET et DLS sont détaillés ci-dessous.

Tout d'abord, l'indexation des différents pics du diffractogramme a été réalisée. La comparaison de ce dernier avec un diffractogramme de référence montre que l'intensité relative de certains pics de diffraction n'est pas respectée. Par exemple, les pics des réflexions (110), (113) et (300) sont plus intenses que dans le profil de référence ([Figure IV-1](#)). Un zoom sur chacun de ces pics montre également leur plus faible élargissement et cela est particulièrement visible pour la réflexion (110) ([Figure IV-2](#), gauche).

Il est intéressant de constater que le profil du diffractogramme de la nanopoudre de LiNbO_3 obtenue par Niederberger [38] dans le cadre de ses synthèses en conditions solvothermales ([Figure IV-2](#), droite) est similaire au nôtre mais cette variation d'intensité relative n'a pas été discutée par l'auteur.

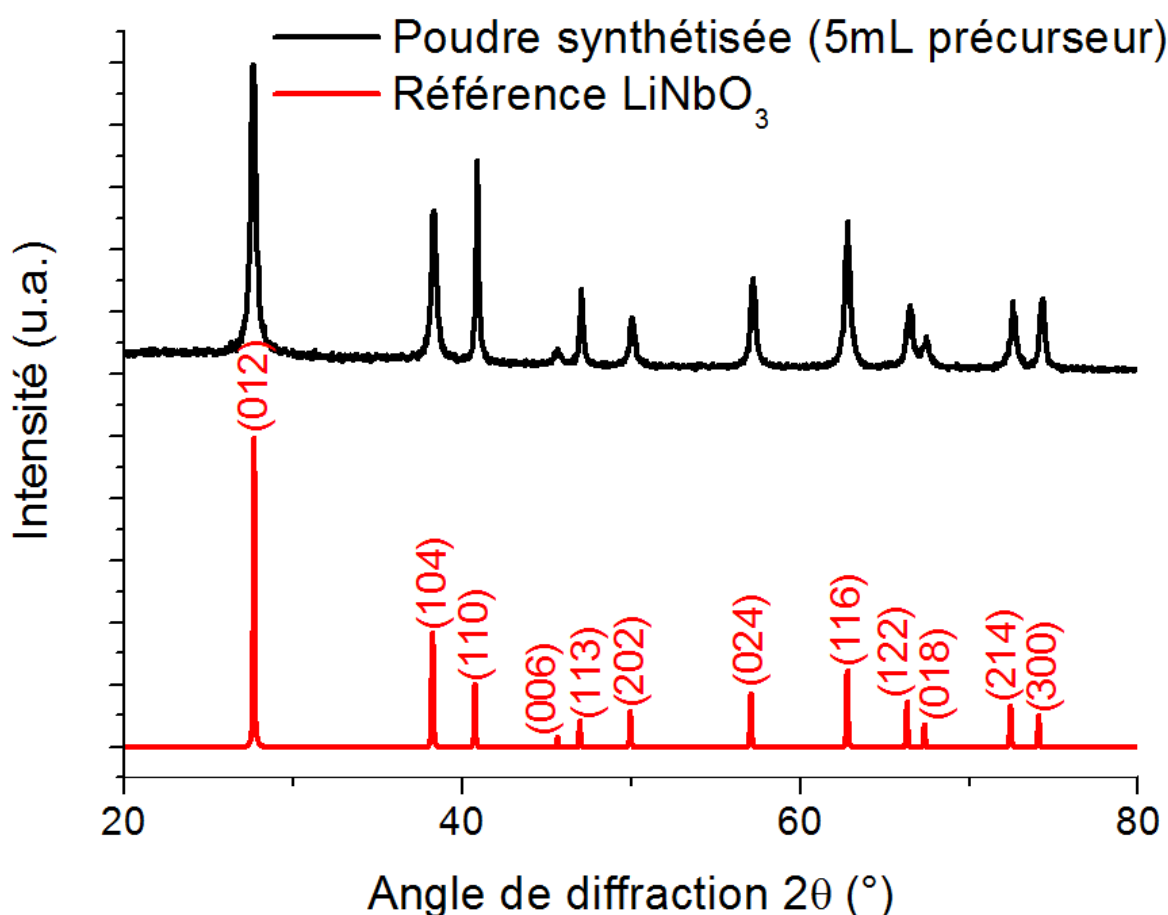


Figure IV-1 : Diffractogramme de rayons X (**noir**) obtenu sur la nanopoudre de LiNbO_3 synthétisée à partir de la solution éthanolique de $\text{LiNb}(\text{OEt})_5$ comme unique réactif et comparaison au diffractogramme de référence indexé (**rouge**).

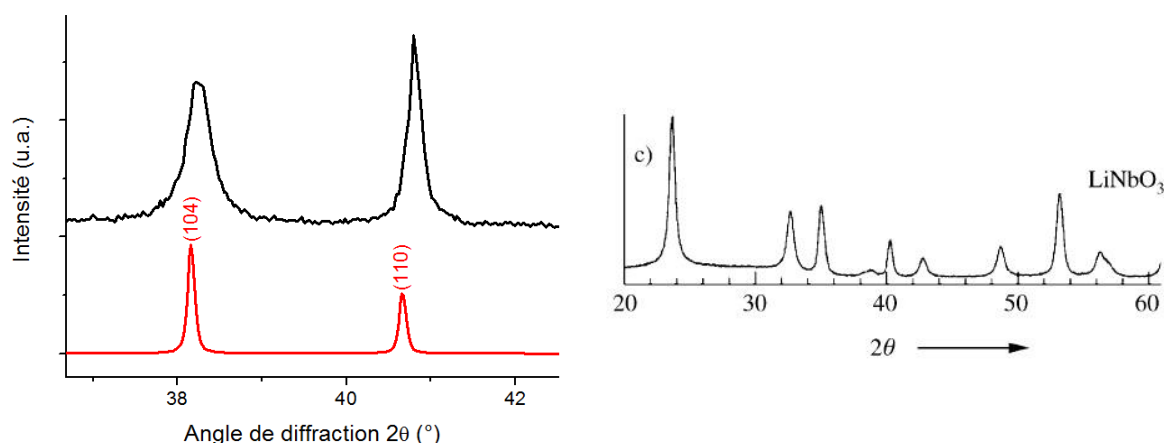


Figure IV-2 : (Gauche) Zoom sur les pics des réflexions (104) et (110) dont le second est beaucoup moins élargi que le premier. (Droite) Comparaison au diffractogramme obtenu par Niederberger [38] sur la nanopoudre de LiNbO_3 synthétisée par l'auteur.

L'élargissement des pics de diffraction est caractéristique de la dimension nanométrique des cristallites synthétisées. Comme présentée au chapitre 3, l'équation de Scherrer a alors été appliquée aux différents pics situés entre 20° et 80° de façon à estimer une taille de cristallite t_{hkl} dans chacune des directions $[hkl]$ correspondantes. Les valeurs ont été consignées dans le tableau ci-dessous (Tableau IV-1) et leur grande disparité indique clairement une morphologie anisotrope pour les nanoparticules obtenues. Dans le cas où la taille de cristallites a été estimée supérieure à 100nm, la valeur n'a pas été indiquée car l'équation de Scherrer ne permet plus alors de déterminer cette taille avec précision en raison de la trop faible largeur du pic de diffraction par rapport à la largeur instrumentale.

t_{012}	t_{104}	t_{110}	t_{006}	t_{113}	t_{202}
69nm	52nm	>100nm	12nm	98nm	>100nm

t_{024}	t_{116}	t_{122}	t_{018}	t_{214}	t_{300}
78nm	59nm	>100nm	31nm	>100nm	>100nm

Tableau IV-1 : Récapitulatif de l'estimation des tailles de cristallites réalisée d'après l'équation de Scherrer dans différentes directions $[hkl]$ à partir des pics de diffraction situés entre 20° et 80° du diffractogramme figure IV-1. La morphologie très anisotrope des nanoparticules transparaît à travers ces résultats avec notamment $t_{110} > 100\text{nm}$ et $t_{006} = 12\text{nm}$ (valeurs en rouge).

Il a été remarqué que la valeur la plus élevée est estimée dans la direction $[110]$ et que celle la moins élevée correspond à la direction $[006]$. La réflexion (006) étant de faible intensité, le temps de comptage a été augmenté de façon à ce que celle-ci soit suffisamment bien définie. Cette différence de taille entre les directions $[110]$ et $[006]$ semble attester d'une forme relativement plaquettaire des nanoparticules synthétisées, les deux directions étant perpendiculaires entre elles dans le cas de la maille hexagonale conventionnelle du LiNbO_3 . Par ailleurs, la réflexion (006) est la seule permettant l'estimation d'une dimension dans la direction $[001]$ de cette maille.

Dans la suite de ce manuscrit, la valeur de t_{012} sera prise comme référence pour comparer les tailles moyennes de nanocristallites entre elles. Par abus de langage, il est possible de parler de taille moyenne de nanoparticules lorsque celles-ci sont monocristallines, ce qui est vérifié lorsque la taille des particules coïncide avec celle des cristallites.

Les images MET confirment également la morphologie très anisotrope des nanoparticules synthétisées ([Figure IV-3](#)).

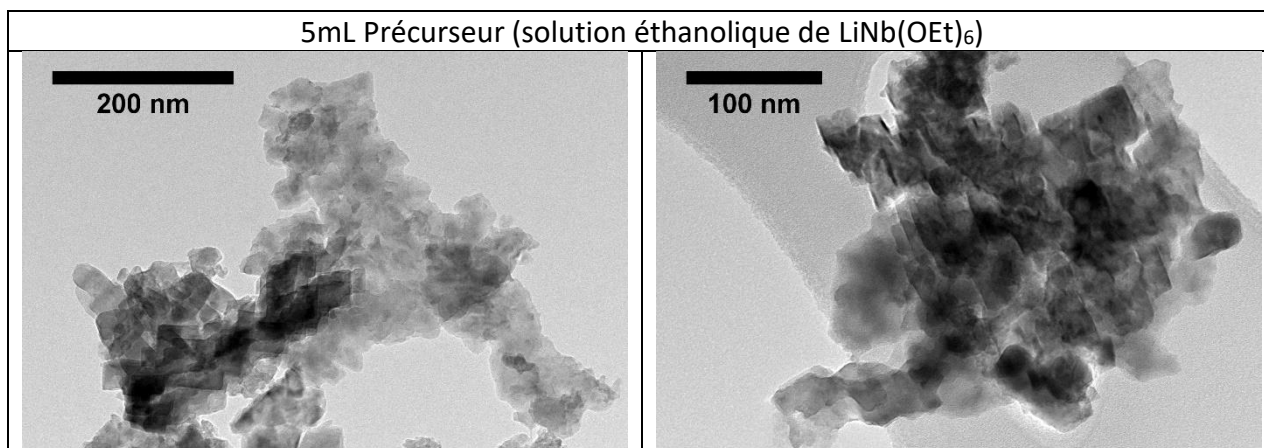


Figure IV-3 : Images MET de nanoparticules de LiNbO_3 plaquettaires synthétisées à partir de la solution éthanolique de $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ comme unique réactif.

Enfin, les mesures DLS effectuées sur une dispersion de cette nanopoudre dans l'éthanol ont mis en évidence le caractère très instable des nanoparticules qui s'agglomèrent et sédimentent en quelques minutes comme en témoignent les trois distributions de taille représentées sur le spectre DLS et obtenues à la suite de trois mesures successives effectuées sur le même échantillon (les distributions rouge, bleue et verte correspondent respectivement aux première, seconde et troisième mesure effectuée) ([Figure IV-4](#)).

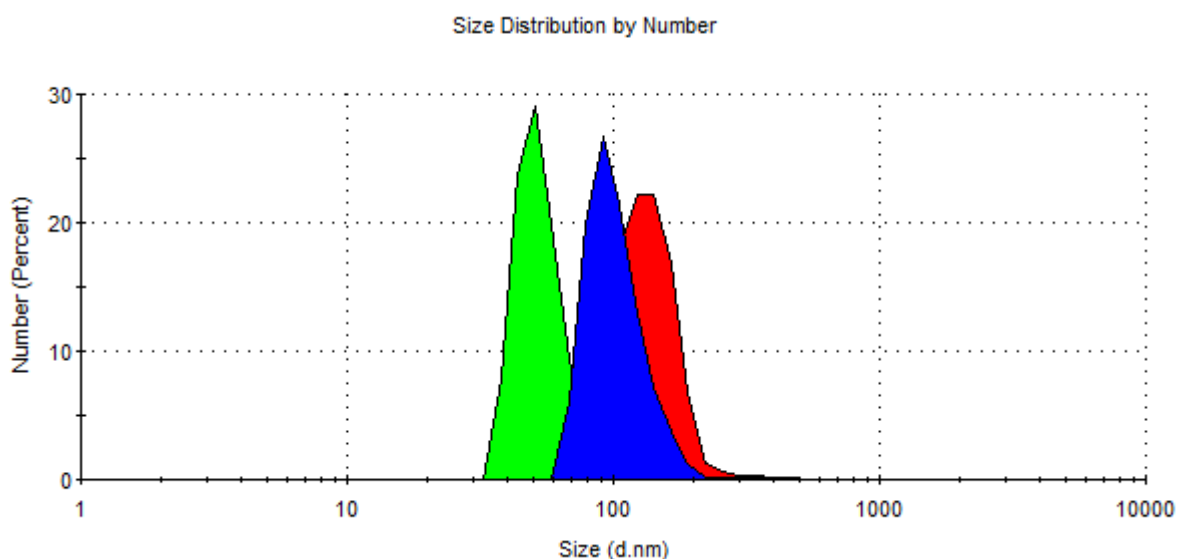


Figure IV-4 : Analyse par mesure DLS de la distribution de taille des nanoparticules plaquettaires de LiNbO_3 synthétisées à partir de la solution éthanolique de $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ comme unique réactif. Les trois pics correspondent à trois mesures effectuées successivement à cinq minutes d'intervalle. Le décalage de ces pics est caractéristique d'une cinétique d'aggrégation rapide.

IV. 2. A. b. - Origine de la forme plaquettaire des nanoparticules synthétisées

La morphologie très anisotrope des nanoparticules synthétisées pourrait trouver son explication dans la structure cristalline de LiNbO_3 qui, contrairement aux pérovskites classiques de la famille de BaTiO_3 , diffère fortement des symétries cubiques ou pseudo-cubiques. Pour rappel, cette structure peut être décrite comme une superposition de couches d'anions O^{2-} entre lesquels sont intercalés les cations Li^+ et Nb^{5+} , ces derniers étant en coordination octaédrique avec les ions O^{2-} .

La représentation de la structure de LiNbO_3 sous forme de polyèdres permet l'observation de l'agencement de ces différents octaèdres comme illustré ci-dessous (Figure IV-5). Il apparaît que les octaèdres d'oxygène autour du niobium ne sont reliés entre eux que par des sommets. Il en est de même pour les octaèdres d'oxygène autour du lithium (Figure IV-5, gauche) où la structure est partiellement représentée dans la direction $[001]$. Dans une vue plus large, non représentée ici par souci de clarté, on peut constater cet arrangement isotrope, où chaque sommet d'octaèdre entourant lithium ou niobium est relié respectivement à un autre octaèdre entourant lithium ou niobium). En revanche, l'agencement entre les octaèdres de niobium et de lithium diffère selon les directions $[hkl]$ de la maille : ils sont reliés par des faces dans la direction c (Figure IV-5, gauche) et selon des arêtes dans les plans perpendiculaires à c (Figure IV-5, droite) où la structure est représentée dans le plan (002) , perpendiculaire à la direction c .

Il est admis que l'agencement des octaèdres selon des faces n'est pas favorisé car les répulsions électrostatiques entre les cations γ sont beaucoup plus fortes que dans des octaèdres reliés par des arêtes ou des sommets [155]. Les réactions de polymérisation associées à la croissance des nucléi pourraient donc être plus lentes dans certaines directions cristallographiques comme dans la direction $[001]$ (Figure IV-5, gauche). Cela expliquerait alors pourquoi les nanoparticules synthétisées présentent une morphologie très plaquettaire avec des dimensions très supérieures dans les directions $[hk0]$, $[h00]$ et $[0k0]$ à celle dans la direction $[001]$.

A notre connaissance, les nombreux travaux récents portant sur la synthèse solvothermale des oxydes mixtes de type BaTiO_3 à partir de précurseurs alcoxydes n'ont jamais mis en évidence une telle anisotropie.

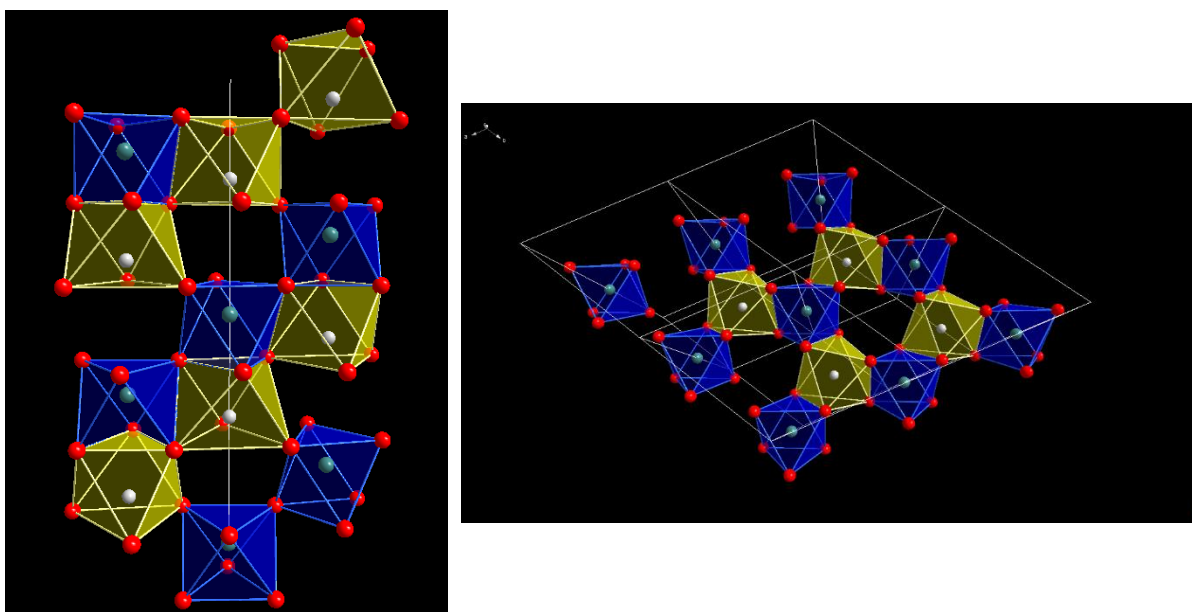


Figure IV-5 : Représentation de l'agencement des octaèdres d'oxygène dans la structure de LiNbO_3 selon la direction $[001]$ (**Gauche**) et dans un plan perpendiculaire à l'axe c (**Droite**). Les atomes d'O, de Nb et de Li sont respectivement colorés en rouge, bleu et blanc. Les octaèdres contenant des atomes de Nb et de Li apparaissent respectivement en bleu et jaune.

IV. 2. B. – Quelles sont les réactions mises en jeu lors de la formation de LiNbO_3 à partir de précurseurs alcoxydes en conditions non aqueuses ?

IV. 2. B. a. – Etat des réactions possibles en conditions non hydrolytiques

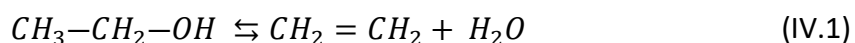
L'identification des réactions menant à la formation d'un réseau d'oxyde en solution est une étape indispensable afin de pouvoir modifier à souhait les cinétiques des phénomènes de nucléation/croissance et d'améliorer ainsi les contrôles de taille et de forme des nanoparticules synthétisées.

Par ailleurs, l'ensemble des réactions qui conduisent à la création d'un réseau d'oxyde sera appelé chemin réactionnel dans ce manuscrit. Ces réactions sont généralement initiées par chauffage des réactifs dans le cas de synthèses non hydrolytiques ou par ajout d'eau dans le milieu réactionnel dans le cas de synthèses hydrolytiques. Les premières font l'objet du présent paragraphe et les secondes seront détaillées dans le prochain chapitre.

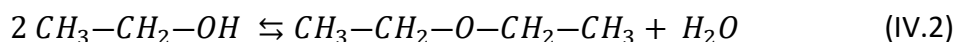
Tout d'abord, bien que l'eau ne soit pas ajoutée initialement dans le milieu réactionnel, elle peut y être générée au cours de la synthèse comme l'ont montré Fanelli et al. [156] lors de leur préparation d'alumine Al_2O_3 à partir d'un précurseur alcoxyde (sec-butoxyde d'Al) en conditions solvothermales (250°C - 6,5h). C'est la raison pour laquelle les termes 'non aqueux' et 'non hydrolytique' seront distingués dans ce chapitre, le premier désignant le cas de synthèses où l'eau n'est ni ajoutée ni produite dans le milieu réactionnel et le deuxième correspondant au cas de synthèses où l'eau n'est pas ajoutée en tant que réactif mais peut être générée au cours de la synthèse.

Des molécules d'eau peuvent en effet être produites à partir de molécules d'alcool utilisées comme solvant par l'intermédiaire de réactions de déshydratation intramoléculaire et/ou intermoléculaire.

Une réaction de déshydratation intramoléculaire (cas d'une molécule d'éthanol) s'écrit :



Dans le cas d'une déshydratation intermoléculaire (avec deux molécules d'éthanol), on a :

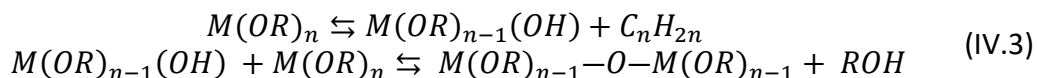


Ces deux réactions se différencient par la nature des produits formés : un alcène pour la déshydratation intermoléculaire et un éther pour celle intramoléculaire. Elles procèdent selon des mécanismes d'élimination et de substitution nucléophile, respectivement.

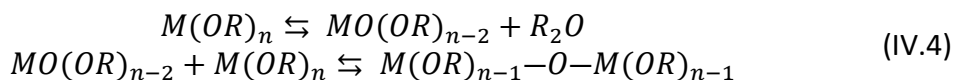
Ce type de réaction se déroule habituellement en présence d'un acide fort concentré et nécessite un chauffage du milieu réactionnel.

Dans le cas de voies non aqueuses, deux types de chemin réactionnel ont été mis en évidence par Vioux [157] conduisant à la formation d'un réseau d'oxyde. Le premier fait apparaître des espèces hydroxylées dans le milieu de synthèse par l'intermédiaire de réactions d'hydroxylation non hydrolytiques. Le second se caractérise par la formation de composés oxoalcoxydes selon des réactions de Bradley [144], ce dernier ayant été le premier à démontrer ce type de réaction. Il est à noter que les oxoalcoxydes s'apparentent à des complexes présentant des ligands alcoxy RO⁻ et des ligands oxo O²⁻ dans leur sphère de coordination.

Le chemin réactionnel n°1 composé d'une réaction d'hydroxylation non hydrolytique suivie d'une réaction de polymérisation s'écrit :



Le chemin réactionnel n°2 correspondant à une réaction de Bradley suivie d'une réaction de polymérisation aprotique s'écrit :



Ces deux chemins réactionnels se différencient par la nature des sous-produits formés : des alcènes et des alcools pour le premier et des éthers pour le second. Les entités intermédiaires produites, espèces hydroxylées ou oxoalcoxydes, sont le résultat de réactions de décomposition des précurseurs alcoxydes. D'un point de vue mécanistique, les espèces hydroxylées se forment selon des mécanismes d'élimination cyclique [157] alors que les oxoalcoxydes sont produits selon des mécanismes d'élimination d'éther. La formation du réseau d'oxyde intervient quant à elle selon des mécanismes de substitution nucléophile dans les deux cas.

IV. 2. B. b. - Analyse du milieu de synthèse en fin d'expérimentation

L'analyse du milieu réactionnel en fin d'expérimentation peut permettre d'identifier des sous-produits et ainsi de comprendre les réactions mises en jeu. Afin de proposer un chemin réactionnel concernant la synthèse référence, le liquide présent dans le réacteur en fin d'expérimentation a été analysé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La recherche de sous-produits comme l'eau, l'éther diéthylique ou encore l'éthylène, qui pourraient être formés selon les réactions de déshydratation, de Bradley et d'hydroxylation non hydrolytique respectivement, a donc été effectuée par comparaison du spectre expérimental aux spectres de référence des composés cités.

Il n'apparaît toutefois qu'aucun de ces sous-produits n'a pu être mis en évidence ([Figure IV-6](#)). L'absence d'eau dans le milieu réactionnel peut être affirmée de par l'absence de la bande intense et caractéristique située à 1640cm⁻¹. Cela nous conduit à qualifier cette synthèse comme non aqueuse. En ce qui concerne l'éther diéthylique ou l'éthylène, ils n'ont pas été mis en évidence par cette technique mais il est très probable que l'un de ses sous-produits se soit formé malgré tout dans le milieu réactionnel. Ils sont en effet très volatils (l'éther diéthylique et l'éthylène ont des températures d'ébullition égales à 35°C et -104°C respectivement à température et pression ambiantes) et pourraient correspondre à l'odeur caractéristique remarquée après l'ouverture des autoclaves en fin d'expérimentation.

Par ailleurs, les spectres FTIR ont été obtenus grâce à un spectrophotomètre IRAffinity-1 (Shimadzu) opérant en mode ATR (Attenuated Total Reflectance).

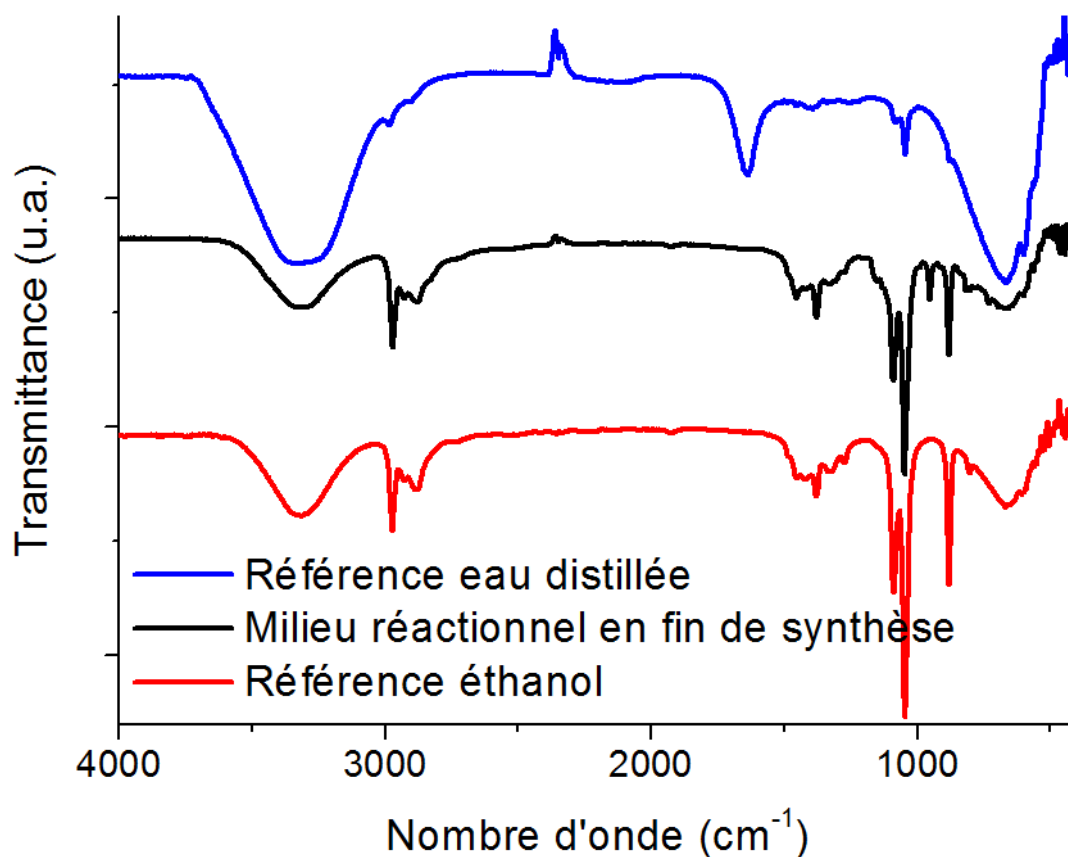


Figure IV-6 : Spectre FTIR (noir) réalisé sur le surnageant présent dans le réacteur en fin d'expérimentation et comparaison au spectres de référence de l'éthanol (rouge) et de l'eau distillée (bleue). La bande présente à 1640cm^{-1} sur le spectre de l'eau n'apparaît pas sur le spectre du surnageant démontrant l'absence d'eau dans le surnageant.

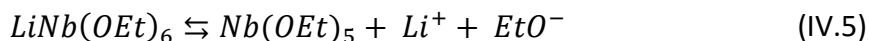
IV. 2. B. c. - Proposition d'un chemin réactionnel en conditions non aqueuses

Le caractère non aqueux de la synthèse référence est supportée par l'analyse du milieu réactionnel par spectroscopie FTIR mais celle-ci n'a cependant pas permis de conclure de manière certaine quant au chemin réactionnel parmi les deux possibles exposés précédemment. Néanmoins, il semble que celui composé d'une réaction de Bradley suivie d'une réaction de polymérisation aprotique soit le plus plausible compte-tenu de la littérature et en particulier de celle qui concerne les alcoxydes de lithium et niobium, comme discuté dans ce paragraphe. Les réactions les plus probables qui permettent d'expliquer la formation du réseau d'oxyde en solution dans le cas de cette synthèse référence sont exposées ci-dessous.

Pour rappel, les réactions en conditions non aqueuses sont initiées par chauffage des réactifs. Il convient donc d'évoquer au préalable la stabilité thermique du précurseur utilisé. Bradley et al. [136] ont étudié cette propriété pour de nombreux alcoxydes mixtes et les distinguent en trois catégories : les alcoxydes stables sous l'action de la température et pouvant être distillés, les alcoxydes se dissociant ou se décomposant sous l'action de la température avant de pouvoir être distillés mais stables à température ambiante et enfin les alcoxydes se dissociant ou se décomposant à température ambiante. Les alcoxydes mixtes de lithium et de niobium, sont classés dans la deuxième catégorie par Bradley et al..

Dans le cas de solution éthanolique d'éthoxyde mixte de lithium et de niobium, Mehrotra et al. [158] précisent que le précurseur mixte est instable sous l'action de la température et qu'il se dissocie. Il se forme ainsi des éthoxydes de niobium monomériques ainsi que des éthoxydes de lithium. Ces derniers sont dissociés sous forme d'ions lithium et d'ions éthanolate. La première étape du chemin réactionnel proposé est donc la suivante :

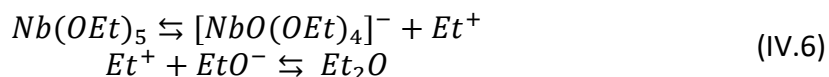
Première étape : réaction de dissociation du précurseur éthoxyde mixte (Li,Nb)



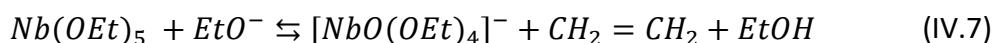
Par la suite, une réaction de Bradley de décomposition des alcoxydes, semble être justifiée. Elle se caractérise par la rupture de la liaison C—O des alcoxydes [159] et elle produit un éther comme sous-produit intermédiaire [160]. Plusieurs travaux de recherche ont démontré que cette réaction était très courante lors du chauffage des alcoxydes de métaux de transition à degré d'oxydation élevé comme les alcoxydes de niobium (d.o.=+V) [161] ou encore les alcoxydes de molybdène et de tungstène (d.o.=+VI). Ici, en considérant qu'un éthoxyde de niobium monomérique puisse effectuer une sixième liaison due à son insaturation de coordination, cette réaction conduirait à la formation d'un anion oxoéthoxoniobate (comprenant une double liaison Nb=O) et d'un carbocation éthyle dans un premier temps.

Il faut aussi noter que Turova et al. [162] ont prouvé que la réaction de Bradley est catalysée en milieu basique et donc en présence d'alcoxydes alcalins tels que les alcoxydes de lithium. Il en résulte que les ions éthanolates produits lors de la première étape se recombinent avec les carbocations éthyles pour former des éthers dans un second temps. La deuxième étape de ce chemin réactionnel s'écrit donc :

Deuxième étape : réaction de décomposition d'un éthoxyde de niobium monomérique suivie de celle de formation d'un éther diéthylique

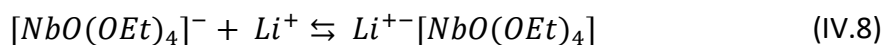


Cette réaction proposée par Bradley pourrait toutefois être en compétition avec une réaction d'élimination [163] comme celle présentée au chapitre 3 et rappelée ci-dessous du fait de la présence d'ions éthanolates dans le milieu réactionnel.

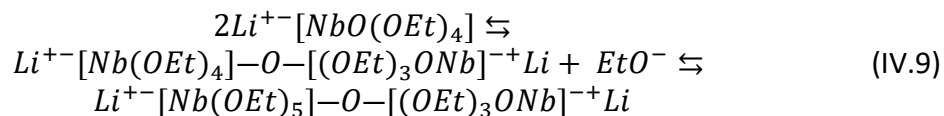


A ce stade, l'entité moléculaire de charge nulle, nécessaire à la formation d'un précipité en solution et définie par le terme de monomère au chapitre 2, peut se former de par la présence des cations lithium et des anions oxoéthoxoniobate dans le milieu réactionnel. Il s'agit de la troisième étape de ce chemin réactionnel :

Troisième étape : réaction de formation d'une entité moléculaire de charge nulle apte à polymériser jusqu'à former une phase solide



Une fois l'entité de charge nulle formée, le réseau d'oxyde commence à se développer en solution par la formation de ponts oxo Nb—O—Nb selon des réactions de polymérisation entre monomères. Cela correspond à la quatrième étape du chemin réactionnel :

Quatrième étape : réaction de polymérisation entre monomères

Ces réactions successives mènent à la formation de clusters dont l'architecture constitue la structure de base des nucléi. Dès lors que ces clusters dépassent une taille critique définie lors du chapitre 2, la formation de nucléi stables en solution peut avoir lieu. Cette étape correspond à la cinquième et dernière étape du chemin réactionnel.

Cinquième étape : réaction de précipitation

▷ Formation de nucléi stables en solution dès lors que les clusters issus des réactions de polymérisation dépassent un certain rayon critique défini au chapitre 2.

IV. 2. C. - Intérêt de l'ajout d'un co-solvant dans le milieu réactionnel

IV. 2. C. a. - Essai de différents glycols : éthane-1,2-diol, propane-1,3-diol, butane-1,4-diol et pentane-1,5-diol

IV. 2. C. a. i. - Introduction, protocole et résultats

Dans le but d'un contrôle de taille des nanoparticules de LiNbO₃ synthétisées, les travaux d'Inoue et al. [164], [165] sur la synthèse d'(oxyhydr)oxydes d'aluminium et d'oxydes de zirconium nanométriques à partir de précurseurs alcoxydes présentent un intérêt tout particulier. Inoue [166] propose notamment une méthode glycothermale afin de varier finement la taille des nanoparticules produites, cette méthode étant un exemple de procédé solvothermal qui consiste à chauffer des réactifs dans un autoclave en présence de glycols comme solvant. Les molécules de glycol s'apparentent quant à elles à des molécules de type polyol constituées de deux groupements hydroxyles sur la chaîne carbonée, situés généralement aux extrémités.

D'après l'auteur, la taille des cristallites synthétisés varie en fonction de la longueur de la chaîne carbonée du glycol selon un ordre bien précis : $t(\text{E1,2}) < t(\text{P1,3}) < t(\text{H1,6}) < t(\text{B1,4})$, avec E1,2, P1,3, B1,4 et H1,6 désignant respectivement les glycols utilisés, à savoir l'éthane-1,2-diol, le propane-1,3-diol, le butane-1,4-diol et l'hexane-1,6-diol. Le protocole expérimental est le suivant : les synthèses se déroulent à 300°C pendant 2h dans un autoclave d'une contenance de 300mL, les précurseurs choisis sont respectivement des isopropoxydes d'aluminium et des n-propoxydes de zirconium pour les synthèses d'AlO(O(CH₂)_n)OH (dérivé glycolique de la boehmite) et de ZrO₂ (zircone). Les résultats publiés sont résumés dans les tableaux ci-dessous ([Tableau IV-2](#)), P étant l'abréviation de précurseur.

12,5g P + 130mL glycol	t_{020} AlO(O(CH ₂) _n)OH	12,5g P + 130mL glycol	t_{111} ZrO ₂
E1,2	5nm	E1,2	1,5nm
P1,3	11nm	P1,3	X
B1,4	29nm	B1,4	3,2nm
H1,6	13nm	H1,6	2,9nm

Tableau IV-2 : (Gauche) Evolution de la taille des nanoparticules d'AlO(O(CH₂)_n)OH (dérivé glycolique de la boehmite) synthétisées par Inoue et al. [164] en fonction de la longueur de la chaîne carbonée du glycol. (Droite) Idem pour ZrO₂ [165].

Cette méthode glycothermale a été adaptée dans le cadre des synthèses réalisées au laboratoire : le glycol a été ajouté à la solution éthanolique de LiNb(OEt)₃ en tant que co-solvant à hauteur de 50% molaire de la quantité d'éthanol introduite lors de la synthèse référence. Les quatre glycols suivants ont été testés : éthane-1,2-diol (E1,2), propane-1,3-diol (P1,3), butane-1,4-diol (B1,4) et pentane-1,5-diol (P1,5). Les résultats des caractérisations sont présentés ci-dessous. Tous les échantillons ont montré par DRX la formation de LiNbO₃ sans phase d'impureté ([Figure IV-7](#)). Les mesures de potentiel zêta effectuées ([Figure IV-9](#)) témoignent également d'une très bonne stabilité colloïdale de ces échantillons à l'exception de celui synthétisé en présence d'éthane-1,2-diol. Dans ce cas, les mesures DLS ne sont pas probantes et les poudres n'ont pu être imagées en microscopie.

Afin d'évaluer le caractère anisotrope des nanoparticules produites, deux indicateurs sont proposés dans le [tableau IV-2](#) : la différence $t_{110}-t_{006}$ et le rapport t_{110}/t_{006} , t_{110} et t_{006} correspondant aux dimensions maximale et minimale estimées respectivement dans les directions [110] et [006] après analyse des différentes réflexions (hkl).

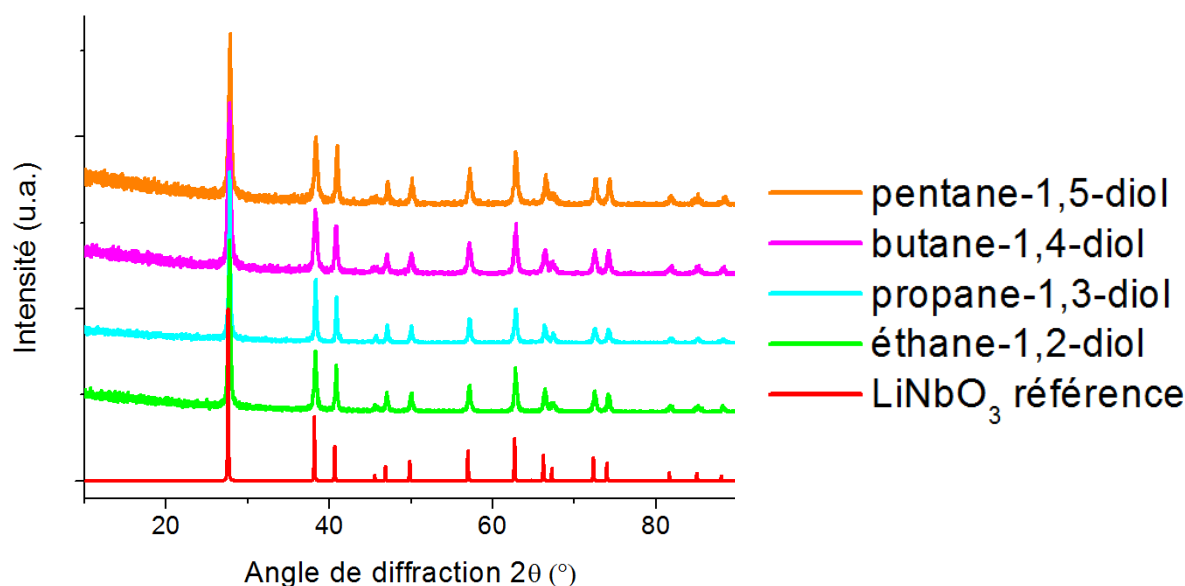


Figure IV-7 : Diffractogramme de rayons X obtenu sur les poudres synthétisées en présence des glycols suivants comme co-solvant : éthane-1,2-diol (**vert**), propane-1,3-diol (**turquoise**), butane-1,4-diol (**magenta**) et pentane-1,5-diol (**orange**) et comparaison au diffractogramme de référence LiNbO₃.

Composition	t_{012}	t_{110}	t_{006}	$t_{110}-t_{006}$	t_{110}/t_{006}
5mL P + 2,4mL E1,2	>100nm	>100nm	>100nm	X	X
5mL P + 3,1mL P1,3	47nm	58nm	20nm	38nm	2,9
5mL P + 3,8mL B1,4	30nm	42nm	16nm	26nm	2,6
5mL P + 4,5mL P1,5	27nm	52nm	20nm	32nm	2,6
5mL P	69nm	>100nm	12nm	>88nm	>8,3

Tableau IV-3 : Récapitulatif des résultats de taille et d'anisotropie des nanoparticules synthétisées en présence de glycol comme co-solvant. Les tailles moyennes des nanocristallites t_{012} , t_{110} et t_{006} sont estimées d'après la méthode de Le Bail et leur anisotropie est évaluée d'après la différence $t_{110}-t_{006}$ et le quotient t_{110}/t_{006} .

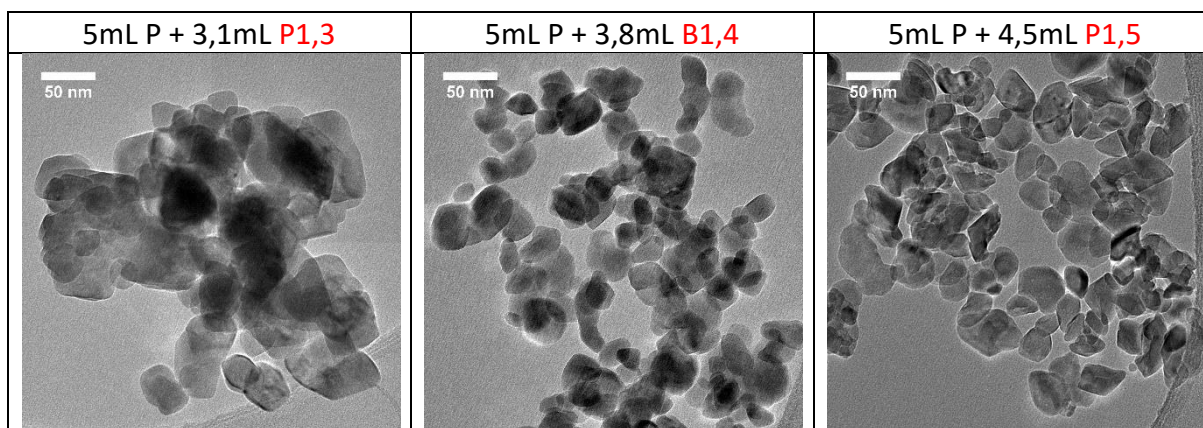


Figure IV-8 : Images MET de nanoparticules de LiNbO_3 synthétisées en présence de différents glycols comme co-solvant : **(Gauche)** propane-1,3-diol, **(Centre)** butane-1,4-diol et **(Droite)** pentane-1,5-diol. Les volumes de précurseur et de co-solvant ajoutés pour ces synthèses sont précisés au-dessus des images.

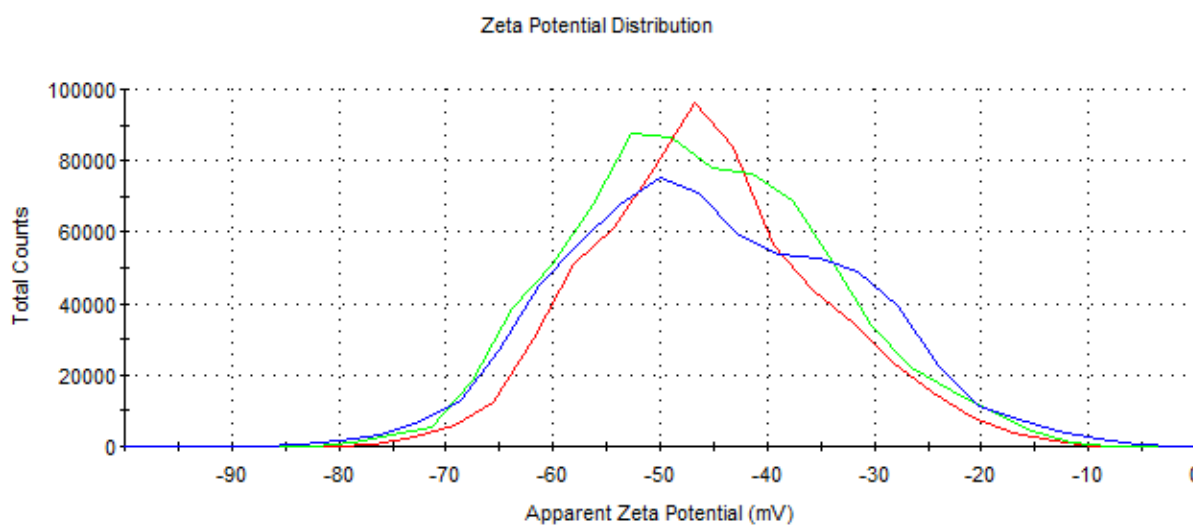


Figure IV-9 : Mesures de potentiel zêta réalisées sur des dispersions colloïdales de nanoparticules synthétisées en présence de différents glycols comme co-solvant : **(Bleu)** propane-1,3-diol, **(Rouge)** butane-1,4-diol et **(Vert)** pentane-1,5-diol.

IV. 2. C. a. ii. - Discussion à propos des résultats obtenus

Tout d'abord, il apparaît d'après les images MET ([Figure IV-8](#)) que les nanoparticules formées en présence de glycol sont mieux définies en taille et en forme que celles obtenues sans co-solvant. Leur taille moyenne est plus petite et leur distribution en taille relativement resserrée. Quant à leur forme, celle-ci semble plus sphérique.

Les tailles DRX sont par ailleurs en bon accord avec les images MET. D'une part, la taille moyenne t_{012} des nanoparticules estimée à 69nm dans le cas des synthèses sans co-solvant diminue à 47nm dans le cas des synthèses en présence de propane-1,3-diol puis à 30 nm et 27nm en présence de butane-1,4-diol et pentane-1,5-diol, respectivement. Seul l'échantillon préparé avec l'éthane-1,2-diol présente des tailles supérieures à celles de l'échantillon synthétisé sans co-solvant et ceci sera discuté dans le paragraphe conclusion IV-2.D.d. D'autre part, la différence $t_{110}-t_{006}$ est inférieure à 40nm pour les nanoparticules synthétisées en présence de propane-1,3-diol, butane-1,4-diol et pentane-1,5-diol alors qu'elle était supérieure à 88nm pour celles synthétisées sans co-solvant ce qui atteste d'une forte diminution d'anisotropie. De la même manière, le rapport t_{110}/t_{006} indique aussi une forte diminution de l'anisotropie puisqu'il décroît d'une valeur $>8,3$ (sans co-solvant) à 2,6-2,9 en présence de propane-1,3-diol, butane-1,4-diol et pentane-1,5-diol.

Ces estimations de tailles et d'anisotropies étant exclusivement basées sur le traitement des diffractogrammes, il nous a aussi semblé opportun de faire un traitement statistique des images MET. Ainsi, dans le cas de la synthèse menée avec le butane-1,4-diol, le diamètre moyen obtenu à partir de 300 nanoparticules individuelles est de 34±12nm (paragraphe III.3.C) ce qui est en bon accord avec les valeurs obtenues par DRX. Si ce traitement statistique des images MET valide les estimations de taille par DRX, il ne permet toutefois pas de quantifier correctement les variations d'anisotropie observées lorsqu'un co-solvant est, ou non, ajouté au milieu réactionnel. Il ne sera donc pas reproduit pour les autres échantillons de ce travail et on gardera comme taille moyenne celle obtenue à partir de la réflexion (012) puisqu'elle permet de prendre en compte les dimensions moyennes estimées parallèlement et perpendiculairement à l'axe c.

On remarque aussi que la taille moyenne des nanoparticules diminue lorsque la longueur de la chaîne carbonée du glycol augmente. Ce résultat ne suit donc pas la tendance énoncée par Inoue puisque ses synthèses réalisées en présence d'éthane-1,2-diol conduisaient aux tailles de nanoparticules les plus petites.

Enfin, un autre aspect essentiel concerne la stabilité des échantillons dans l'éthanol et l'eau et ce pendant plusieurs semaines alors que les nanoparticules synthétisées sans co-solvant s'aggloméraient et sédimentaient à l'issue de quelques minutes. Les mesures de potentiel zêta réalisées indiquent d'ailleurs un potentiel moyen compris entre -45mV et -50mV à l'interface entre la couche de Stern et la couche diffuse.

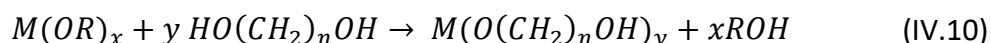
En résumé, l'ajout de glycols dans le milieu réactionnel a conduit à l'obtention de nanoparticules plus petites, moins plaquettaires et stables sous forme de dispersion dans l'éthanol comparé à la synthèse référence. Une évolution de leur taille en fonction de la longueur de la chaîne carbonée du glycol a également été constatée. Plusieurs hypothèses seront proposées par la suite afin d'expliquer ces différents points.

IV. 2. C. b. - Hypothèses sur le rôle de ces glycols au sein du milieu réactionnel

IV. 2. C. b. i. - Hypothèse proposée par Inoue

Dans un premier temps, il convient de considérer l'hypothèse émise par Inoue pour justifier de l'évolution de la taille des nanoparticules en fonction de la longueur de la chaîne carbonée du glycol, évolution qui était la suivante : $t(E1,2) < t(P1,3) < t(H1,6) < t(B1,4)$.

Pour l'auteur, l'utilisation de glycols comme solvant engendrerait des réactions d'échange de ligands : les groupements alcoxy des complexes métalliques, à savoir les isopropoxy et les n-propoxy, seraient remplacés par des groupements glycoxy comme indiqué ci-dessous. D'après lui, cette réaction serait totale car la quantité de matière en glycols introduits est en large excès par rapport à celle de groupements alcoxy présents dans le milieu réactionnel.

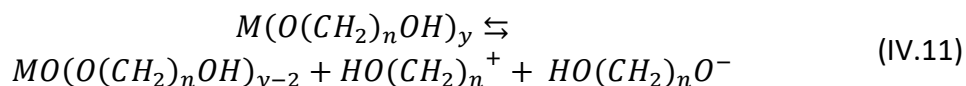


Inoue appuie son hypothèse en ajoutant que des molécules d'éther ont été mises en évidence comme sous-produits par chromatographie en phase gazeuse, laissant supposer qu'une réaction de Bradley est ensuite à l'origine de la formation du réseau d'oxyde. La structure des éthers identifiés atteste en effet que des échanges de ligands ont eu lieu.

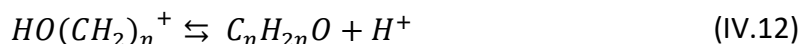
Pour rappel, la réaction de Bradley produit des carbocations comme entités intermédiaires qui sont d'autant plus stables que le carbone chargé positivement est entouré de groupements électrodonneurs. Pourtant, dans le cas de ligands glycoxy, le groupement hydroxyle situé à l'extrémité de la chaîne carbonée exerce un effet inductif électroattracteur et la formation de carbocations apparaît alors moins favorable. Par conséquent, la réaction de Bradley serait plus lente ainsi que les réactions qui en découlent dont celle de formation des monomères. Il semble alors peu probable que les synthèses menées dans l'éthane-1,2-diol conduisent aux tailles de nanoparticules les plus petites obtenues, tailles caractéristiques d'une phase de nucléation courte et intense, nécessitant la formation rapide de monomères en solution. L'effet inductif électroattracteur est en effet le plus prononcé dans le cas des molécules d'éthane-1,2-diol.

C'est la raison pour laquelle Inoue avance l'explication suivante : la formation de carbocations à partir de ligands glycoxy pourrait être favorisée dans le cas où des éthers cycliques seraient formés à l'issue d'une réaction intramoléculaire. D'après lui, cette réaction serait davantage favorisée dans le cas de molécules de butane-1,4-diol de par sa structure. La nucléation se déroulerait alors à plus basse température et les nucléi produits auraient une taille plus élevée d'où la synthèse de nanoparticules de tailles supérieures. L'ordre $t(E1,2) < t(P1,3) < t(H1,6) < t(B1,4)$ pourrait ainsi être expliqué. Les réactions énoncées sont rappelées ci-dessous :

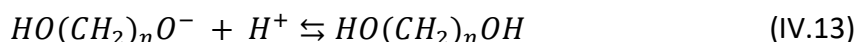
Réaction de Bradley :



Production d'un éther cyclique par réaction intramoléculaire :



Reformation d'un glycol :



En ce qui concerne nos travaux et les synthèses de LiNbO₃ réalisées en présence de butane-1,4-diol comme co-solvant, la formation d'éther cyclique tel que le tétrahydrofurane ou encore celle d'éther aliphatique tel que l'éther dibutylique n'a pas été mise en évidence par spectroscopie FTIR du milieu réactionnel en fin de synthèse. La formation de ces composés n'est toutefois pas à exclure car ces éthers seraient produits en très faible quantité au cours de la synthèse et les bandes de vibration IR les plus intenses qui leur sont associées pourraient être confondues avec celles de l'éthanol. Il faut aussi rappeler que l'évolution énoncée par Inoue de la taille moyenne des nanoparticules synthétisées en fonction de la longueur de la chaîne carbonée du glycol est inverse à celle constatée pour nos synthèses de LiNbO₃ effectuées en présence de glycol, à savoir $t(P1,5 + EtOH) < t(B1,4 + EtOH) < t(P1,3 + EtOH) < t(EtOH) < t(E1,2 + EtOH)$, et d'autres hypothèses nécessitent d'être formulées.

IV. 2. C. b. ii. - Autres hypothèses envisageables

Inoue a informé sur la formation possible d'éthers cycliques dans le milieu réactionnel comme sous-produits mais une réaction de déshydratation intramoléculaire des molécules de glycol pourrait également produire ce type d'éthers et nécessite d'être considérée. Cette réaction produirait alors des molécules d'eau et les réactions associées seraient radicalement différentes puisque se déroulant en milieu hydrolytique. Mais l'analyse par spectroscopie FTIR du milieu réactionnel en fin de synthèse n'a mis en évidence aucune molécule d'eau.



Il est par ailleurs important de se souvenir que pour nos synthèses, le glycol n'est ajouté qu'en tant que co-solvant et que celui-ci vient en premier lieu modifier les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel. Ces propriétés sont notamment la stabilité thermique, le moment dipolaire, la permittivité, la viscosité ou encore la capacité à former des complexes. Elles ont une influence considérable sur la nature et la cinétique des réactions se déroulant en conditions solvothermales. Les valeurs de température d'ébullition ainsi que celles à température et pression ambiantes de paramètres tels que le moment dipolaire, la constante diélectrique et la viscosité ont donc été résumées dans le tableau ci-dessous ([Tableau IV-4](#)) dans le cas de l'éthanol et des glycols utilisés.

	Tébullition (°C)	μ (D)	ϵ_r	η (cP)
Ethane-1,2-diol	197	2,27	37	20
Propane-1,3-diol	214	2,52	35	52,7
Butane-1,4-diol	235	2,58	32,9	84,9
Pentane-1,5-diol	239	2,50	25,3	128
Ethanol	78	1,66	24,5	1,10

Tableau IV-4 : Récapitulatif des valeurs à température et pression ambiantes de grandeurs physiques telles que la température d'ébullition, le moment dipolaire, la constante diélectrique et la viscosité pour les différents glycols utilisés comme co-solvant et comparaison de ces valeurs à celles de l'éthanol.

Il convient bien entendu de rester prudent quant à l'évolution de ces paramètres en conditions solvothermales surtout lorsqu'un mélange de solvants est utilisé. Pour autant, certains d'entre eux nécessitent d'être discutés.

Tout d'abord, la viscosité du milieu réactionnel est un paramètre à considérer car elle a une incidence sur la diffusion des espèces chimiques en solution et donc sur les cinétiques des phénomènes de nucléation/croissance. Les glycols sont des solvants de forte viscosité par comparaison à celle de l'éthanol et celle-ci augmente en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée. La taille des nanoparticules synthétisées peut parfois être ajustée en fonction de la viscosité du solvant choisi. Lee et al. [167] l'ont montré pour des synthèses solvothermales d'oxyde d'indium dopé à l'étain avec une taille de cristallites nanométrique qui croît lorsque la viscosité du solvant utilisé augmente : $t(\text{éthanol}) < t(\text{éthylène glycol}) < t(\text{diéthylène glycol})$. Cette tendance est là-encore contraire à celle observée pour nos synthèses de LiNbO₃ réalisées en présence de glycols puisque $t(P1,5 + \text{EtOH}) < t(B1,4 + \text{EtOH}) < t(P1,3 + \text{EtOH}) < t(\text{EtOH}) < t(E1,2 + \text{EtOH})$.

Ensuite, la polarité des solvants influe également sur les vitesses des réactions se déroulant au cours de la synthèse, la formation d'espèces chimiques chargées étant favorisée en milieu polaire. De ce point de vue, les glycols sont des solvants plus ionisants et plus dissociants que l'éthanol de par leurs valeurs respectives de moment dipolaire et de constante diélectrique. Certaines réactions telles que les réactions de dissociation et de décomposition vues précédemment peuvent ainsi être favorisées.

Enfin, la solvation exercée par les solvants diminue la réactivité des espèces chimiques en solution. Ces solvants peuvent d'une part établir de nombreuses liaisons hydrogènes de par la présence de deux groupements hydroxyles sur la chaîne carbonée de ces molécules (les propriétés de solvation diminuent toutefois dès lors que la longueur de leur chaîne carbonée augmente en raison de l'encombrement stérique généré). D'autre part, ils peuvent aussi établir des interactions de type ion-dipôle comme avec les ions lithium.

Outre ces propriétés de viscosité, de polarité et de solvation, la capacité des solvants à former des complexes thermiquement stables en solution influence les cinétiques des phénomènes de nucléation/croissance. Les molécules de glycol peuvent donner lieu à des réactions d'échange de ligands avec les complexes de niobium. Elles peuvent jouer le rôle de ligands monodentates ou bidentates selon leur taille en raison de la présence de deux groupements hydroxyles présents aux extrémités de la chaîne carbonée de ces molécules. Dans ce dernier cas, la formation de chélates, molécules beaucoup plus stables en température, pourrait être envisagée. Par ailleurs, ces derniers ont été souvent mis en évidence dans le cas de complexes métalliques avec des molécules azotées tel que l'éthylènediamine [168].

Dans le cas où des échanges de ligands auraient lieu en solution, ces molécules de glycol pourraient également jouer le rôle d'agent stabilisant lors de l'étape de croissance des nucléi en venant s'adsorber préférentiellement sur les faces cristallines exposées les plus réactives [169]. De plus, ces molécules présentent l'atout d'être peu volatiles et très stables en température comme en témoigne leur température d'ébullition.

Pour finir, l'ajout de co-solvant dans le milieu réactionnel modifie également d'autres paramètres tels que le taux de remplissage du réacteur ou encore la concentration du précurseur en solution qui peuvent avoir une influence importante sur les caractéristiques des produits synthétisés et il convient avant de vérifier certaines des hypothèses précédentes de s'assurer que la petite variation de ces paramètres induite par l'ajout de glycol n'est pas à l'origine des modifications de taille et de forme des nanoparticules synthétisées en présence de ces co-solvants. Le butane-1,4-diol a été choisi comme co-solvant pour les différents essais menés.

IV. 2. D. - Choix du butane-1,4-diol comme co-solvant et explicitation de son rôle au sein du milieu réactionnel

IV. 2. D. a. - Les variations de pression autogène et de concentration en précurseur, induites par un ajout de co-solvant, ont-elles une influence sur les nanoparticules synthétisées ?

IV. 2. D. a. i. - Influence de la pression autogène

Les synthèses menées en conditions solvothermales se déroulent sous pression autogène et celle-ci dépend des volumes molaires des solvants introduits, du volume total du réacteur ainsi que de son taux de remplissage. Selon les données constructeurs du fabricant d'autoclave, les pressions mises en jeu dans le réacteur utilisé sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de bar et ne doivent pas excéder 120bar sous risque d'endommagement du disque de rupture.

D'après Rajamathi et al. [170], une telle pression peut être calculée à partir de l'équation d'état de Peng-Robinson et elle augmente notamment lorsque le volume total de liquide introduit dans le réacteur augmente. Il se trouve que l'ajout de butane-1,4-diol comme co-solvant dans le milieu réactionnel induit une augmentation du taux de remplissage du réacteur et par conséquent la pression autogène est plus importante que pour les synthèses sans co-solvant. Cela pourrait notamment avoir des conséquences sur la forme et/ou la taille des nanoparticules synthétisées et expliquer en particulier pourquoi la morphologie de ces nanoparticules est beaucoup plus plaquettaire dans le cas des synthèses effectuées sans co-solvant.

Lors de la première synthèse réalisée en présence de butane-1,4-diol, le taux de remplissage du réacteur s'élevait à 38%. Cette synthèse a été réitérée et comparée à une autre synthèse effectuée avec un taux de remplissage de 19% tout en gardant un ratio volumique butane-1,4-diol/éthanol identique, soit 1,9mL de butane-1,4-diol pour 2,5mL de solution éthanolique de précurseur.

Au regard des images MET ([Figure IV-10](#)), aucune différence de forme ou de taille des nanoparticules synthétisées n'a été mise en évidence entre ces deux échantillons et la comparaison de leur taille moyenne DRX t_{012} n'a montré qu'une faible différence de 4nm. Cette différence est peu significative, par rapport aux tailles moyennes du [tableau IV-3](#) pour les échantillons réalisés avec et sans co-solvant (elle était de 39nm). Nous attribuons par ailleurs cette différence de 4nm sur les tailles moyennes DRX à un changement de lot de précurseur.

En résumé, la variation du taux de remplissage dans le type de réacteur utilisé n'induit pas une variation de pression suffisante pour modifier la forme et/ou la taille des nanoparticules synthétisées.

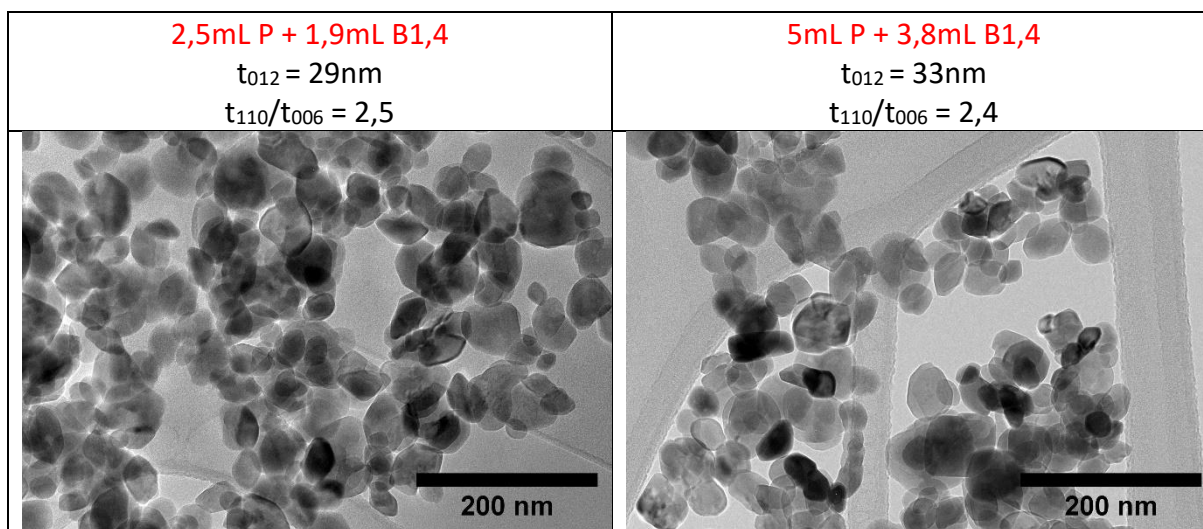


Figure IV-10 : Images MET de nanoparticules de LiNbO_3 synthétisées en présence de butane-1,4-diol selon des conditions de synthèse similaires mais à des taux de remplissage différents. (**Gauche**) Taux de remplissage de 19% et (**Droite**) Taux de remplissage de 38%. Les volumes de précurseur et de butane-1,4-diol utilisés pour ces synthèses sont précisés au-dessus des images. De même, les valeurs de taille moyenne t_{012} et d'anisotropie t_{110}/t_{006} estimées pour ces échantillons y sont indiquées.

IV. 2. D. a. ii. - Influence de la concentration en précurseur

Les cinétiques des étapes de nucléation et de croissance dépendent du degré de sursaturation S de la solution, défini au chapitre 2 comme le rapport de la concentration en monomères de la solution sursaturée sur celle de la solution saturée et ces deux étapes seront d'autant plus rapides que S est élevé. Or un ajout de butane-1,4-diol comme co-solvant dans le milieu réactionnel entraîne une diminution de la concentration en précurseur et par conséquent une variation de la sursaturation initiale. Il est donc primordial de vérifier que les modifications de taille et de forme des nanoparticules synthétisées relatives à l'ajout du glycol dans la solution éthanolique de précurseur ne sont pas simplement liées à un effet de dilution.

Une synthèse a été réalisée en ce sens en diluant les 5mL de la solution éthanolique de $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ par un volume d'éthanol identique au volume de butane-1,4-diol classiquement ajouté dans les synthèses réalisées en présence de co-solvant, soit 3,8mL. Les résultats de caractérisation montrent que la dilution effectuée à l'éthanol n'a d'effet ni sur la taille ni sur la forme des nanoparticules, celles-ci étant de morphologie plaquettaire avec des tailles proches de 70nm, c'est-à-dire comme pour une synthèse sans co-solvant ([Figure IV-11](#)).

Par ailleurs, la morphologie plaquettaire des nanoparticules synthétisées en absence de co-solvant ainsi que leurs tailles élevées révèlent que l'étape de croissance est prédominante par rapport à celle de nucléation et que la cinétique de croissance est rapide. Au contraire, la morphologie plus sphérique des nanoparticules synthétisées en présence de butane-1,4-diol ainsi que leurs tailles plus petites prouvent que l'étape de nucléation est davantage prépondérante par rapport à celle de croissance ce qui se traduit par une sursaturation initiale plus élevée. Il était donc peu probable qu'une diminution de la concentration en précurseur soit à l'origine d'un pic de sursaturation plus prononcé.

Pour conclure, ni les variations de concentration en précurseur ni celles de pression autogène, induites par l'ajout de butane-1,4-diol, n'ont d'effet sur la taille et/ou la forme des nanoparticules synthétisées et il apparaît de plus en plus clair que le glycol ajouté dans le milieu réactionnel agit comme un réactif en plus de son rôle de co-solvant.

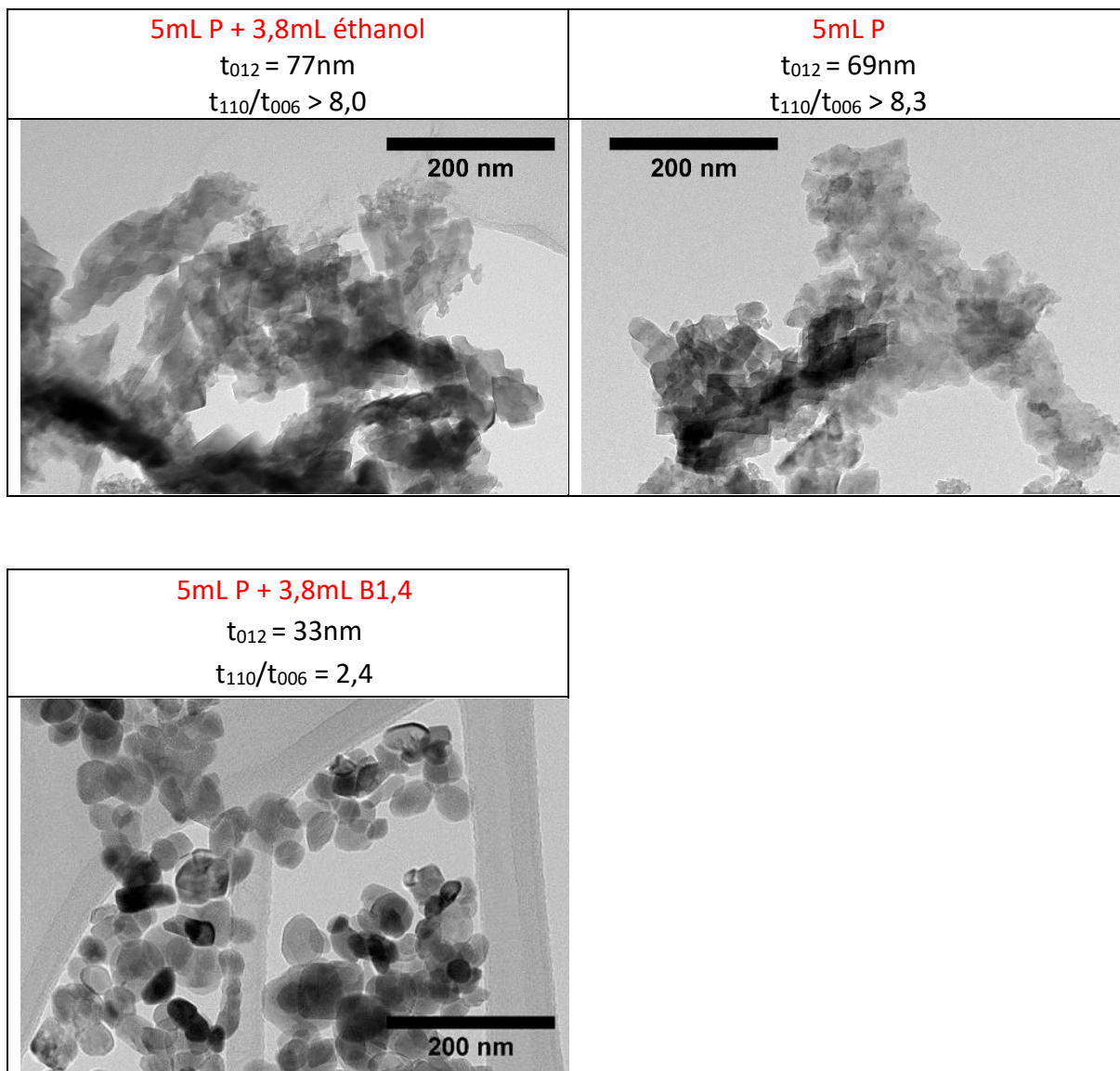


Figure IV-11 : Images MET de nanoparticules de LiNbO_3 synthétisées à partir de la solution éthanolique de $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ comme unique réactif à des concentrations différentes. **(Haut Gauche)** Concentration de $0,077 \text{ mol.l}^{-1}$ et **(Haut Droite)** Concentration de $0,135 \text{ mol.l}^{-1}$ **(Bas)** Comparaison à l'image MET de nanoparticules de LiNbO_3 synthétisées en présence de butane-1,4-diol avec une concentration en précurseur de $0,077 \text{ mol.l}^{-1}$. Les volumes de précurseur et de butane-1,4-diol utilisés pour ces synthèses sont précisés au-dessus des images. De même, les valeurs de taille moyenne t_{012} et d'anisotropie t_{110}/t_{006} estimées pour ces échantillons y sont indiquées.

IV. 2. D. b. - Le nombre de groupements hydroxyles situés sur la chaîne carbonée de la molécule de co-solvant a-t-il une influence sur les nanoparticules synthétisées ?

Parmi les hypothèses émises précédemment afin d'expliquer le rôle joué par les glycols au sein du milieu réactionnel, celle concernant les réactions d'échange de ligands nécessite d'être approfondie.

Une utilisation de butane-1-ol comme co-solvant à la place du butane-1,4-diol présente alors un intérêt particulier. De par l'unique groupement hydroxyle présent sur sa chaîne carbonée constituée de quatre atomes de carbone comme celle du butane-1,4-diol, le butane-1-ol ne pourrait participer qu'à des échanges de ligands simples avec les groupements éthoxy des complexes de niobium. Cela signifie donc que la formation de chélates ne serait pas possible avec ce co-solvant. De même, dans le cas où des échanges de ligands auraient lieu au sein du milieu réactionnel, la formation d'éthers cycliques ne serait alors pas envisageable.

Ce sont les raisons pour lesquelles une synthèse a été effectuée en présence de butane-1-ol comme co-solvant (celui-ci étant toujours ajouté à hauteur de 50% molaire de la quantité d'éthanol introduite). Les résultats de caractérisation (images MET, tailles DRX, [Figure IV-12](#)) démontrent que les tailles et formes des nanoparticules synthétisées en présence de butane-1-ol sont similaires à celles synthétisées en présence de butane-1,4-diol. Ces résultats tendent à démontrer d'une part que des réactions d'échange de ligands se déroulent au sein du milieu réactionnel et que des groupements éthoxy des complexes de niobium sont remplacés par des groupements butoxy. D'autre part, les hypothèses émises concernant la formation de chélates ou d'éthers cycliques au cours de la synthèse peuvent être écartées.

Toutefois, une différence majeure est à souligner entre ces deux échantillons : les premiers sont stables sous forme de dispersions colloïdales dans l'éthanol pendant plusieurs semaines alors que les seconds s'agglomèrent et sédimentent à l'issue de quelques jours ([Figure IV-13](#)). Ceci pourrait s'expliquer par la différence de groupements situés en surface des nanoparticules de LiNbO_3 . Dans le cas des échantillons synthétisés en présence de butane-1,4-diol, la présence de ligands glycoxy pourrait être à l'origine de leur stabilité en suspension dans l'eau et l'éthanol alors que dans le cas des échantillons synthétisés en présence de butane-1-ol, la présence de ligands butoxy conduirait à leur agglomération suite à une diminution des répulsions électrostatiques entre particules.

De la même façon que pour le butane-1-ol, le butane-1,2,4-triol a également été testé comme co-solvant mais la très forte viscosité de ce solvant (704cP à température et pression ambiantes) n'a pas permis l'obtention d'un échantillon de LiNbO_3 bien cristallisé.

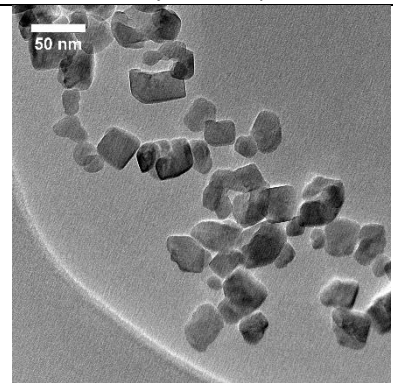
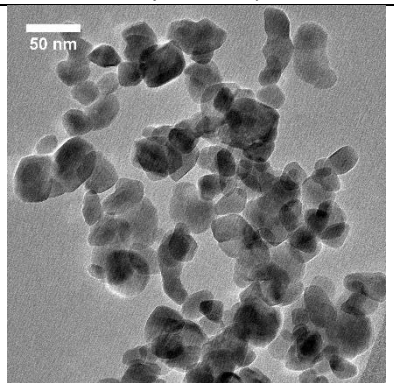
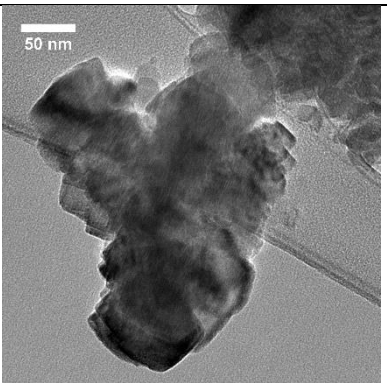
5mL P + 4mL B1 $t_{012} = 21\text{nm}$ $t_{110}/t_{006} = 2,8$	5mL P + 3,8mL B1,4 $t_{012} = 30\text{nm}$ $t_{110}/t_{006} = 2,6$	5mL P + 3,8mL B1,2,4 X X
		

Figure IV-12 : Images MET de nanoparticules de LiNbO_3 synthétisées en présence des co-solvants suivants : **(Gauche)** Butane-1-ol, **(Centre)** Butane-1,4-diol et **(Droite)** Butane-1,2,4-triol. Les volumes de précurseur et de co-solvant utilisés pour ces synthèses sont précisés au-dessus des images. De même, les valeurs de taille moyenne t_{012} et d'anisotropie t_{110}/t_{006} estimées pour ces échantillons y sont indiquées.

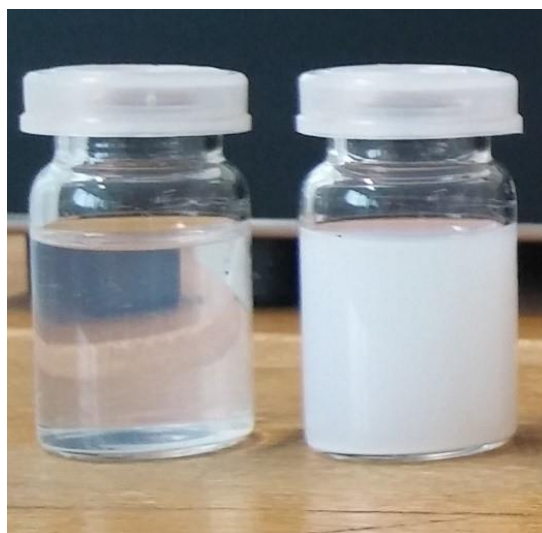


Figure IV-13 : Etat de stabilité de dispersions colloïdales de nanoparticules préparées et au repos depuis cinq jours **(Gauche)** synthétisées en présence de Butane-1-ol et **(Droite)** synthétisées en présence de Butane-1,4-diol.

IV. 2. D. c. - La variation du ratio co-solvant/solvant a-t-elle une influence sur les nanoparticules synthétisées ?

Lors de la première synthèse réalisée en présence de butane-1,4-diol comme co-solvant, le ratio molaire butane-1,4-diol/éthanol était de 0,5 ([Tableau IV-5](#)). En considérant que les ligands éthoxy des complexes de niobium sont remplacés par des ligands glycoxy provenant des molécules de butane-1,4-diol, il apparaît possible d'optimiser ce ratio afin de remplacer un maximum de ligands éthoxy par des ligands glycoxy. C'est pourquoi dans un premier temps des synthèses ont été réalisées à des ratios plus élevés tels que 0,75 et 1.

Il apparaît d'après les images MET ([Figure IV-14](#)) que les nanoparticules synthétisées sont de plus en plus polydisperses dès lors que le ratio molaire co-solvant/solvant augmente. De même, la taille moyenne DRX évolue drastiquement pour un ratio compris entre 0,75 et 1 en augmentant de 45nm à 91nm.

Un autre effet se superpose donc ici à celui engendré par des réactions d'échange de ligands. Le butane-1,4-diol étant un solvant très visqueux à température et pression ambiantes, il semble qu'un ajout trop conséquent de ce co-solvant dans le milieu réactionnel ralentisse la diffusion des espèces chimiques en solution modifiant ainsi les cinétiques de nucléation/croissance et engendre finalement de la polydispersité.

Par ailleurs, Nyman et al. [114] ont réalisé des synthèses glycothermales de LiNbO₃ en présence de butane-1,4-diol comme solvant. Il est intéressant de constater que la taille des particules qu'ils ont synthétisées est de l'ordre du micromètre et bien que les précurseurs choisis par les auteurs soient différents (acétate de lithium dihydraté et éthoxyde de niobium non dilué dans l'éthanol), leurs conditions de synthèse sont similaires à celles décrites dans ce manuscrit (225°C - 4 jours). Ce résultat semble confirmer qu'un milieu réactionnel visqueux soit à l'origine de l'augmentation de taille des nanoparticules obtenues pour des ratios molaires co-solvant/solvant croissants.

Enfin, des synthèses ont également été réalisées à des ratios molaires co-solvant/solvant inférieurs à 0,5 tels que 0,05 et 0,25. La première a conduit à l'obtention de nanoparticules de tailles similaires à celles obtenues pour un ratio de 0,5 mais leur morphologie facettée et plaquettaire rappelle en revanche celle des nanoparticules synthétisées sans co-solvant. Quant à la seconde, la taille et la morphologie des nanoparticules synthétisées sont proches de celles obtenues pour un ratio de 0,5.

Au final, ces différents résultats montrent l'importance d'un contrôle du ratio co-solvant/solvant dans le but d'obtenir des nanoparticules monodisperses. Celui-ci doit être suffisamment élevé pour favoriser les réactions d'échange de ligands tout en restant inférieur à un certain seuil au-delà duquel le milieu réactionnel devient trop visqueux.

	n(groupements éthoxy)	n(éthanol)	n(butane-1,4-diol)	Ratio molaire co-solvant/solvant
5mL P + 0,38mL B1,4	$4,0 \cdot 10^{-3}$ mol	$8,57 \cdot 10^{-2}$ mol	$4,3 \cdot 10^{-3}$ mol	0,05
5mL P + 1,9mL B1,4	$4,0 \cdot 10^{-3}$ mol	$8,57 \cdot 10^{-2}$ mol	$2,15 \cdot 10^{-2}$ mol	0,25
5mL P + 3,8mL B1,4	$4,0 \cdot 10^{-3}$ mol	$8,57 \cdot 10^{-2}$ mol	$4,30 \cdot 10^{-2}$ mol	0,50
5mL P + 5,7mL B1,4	$4,0 \cdot 10^{-3}$ mol	$8,57 \cdot 10^{-2}$ mol	$6,45 \cdot 10^{-2}$ mol	0,75
5mL P + 7,6mL B1,4	$4,0 \cdot 10^{-3}$ mol	$8,57 \cdot 10^{-2}$ mol	$8,59 \cdot 10^{-2}$ mol	1,0

Tableau IV-5 : Récapitulatif des ratios molaires co-solvant/solvant testés lors des synthèses en présence de butane-1,4-diol et indication des quantités de matière en butane-1,4-diol, éthanol et groupements éthoxy utilisées pour chaque synthèse.

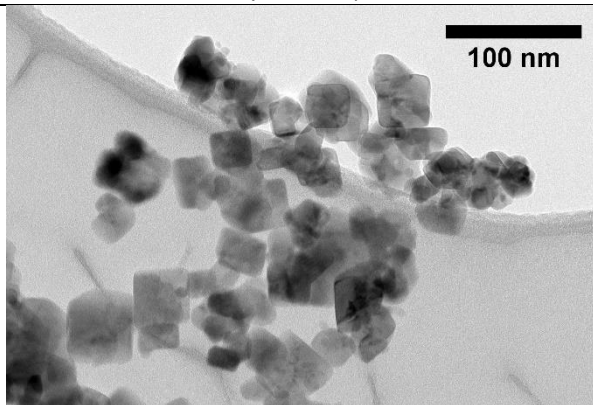
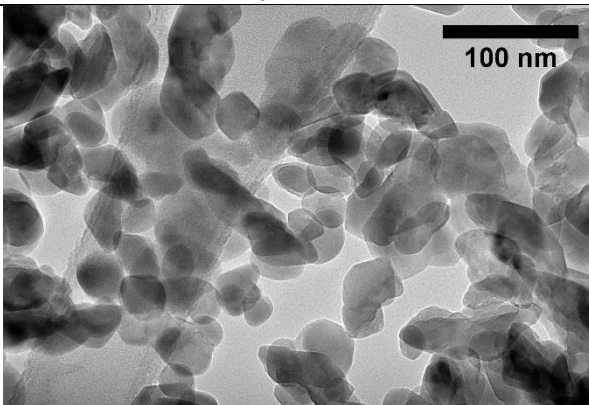
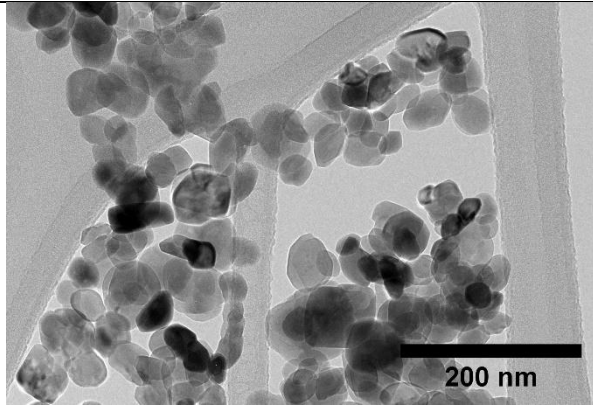
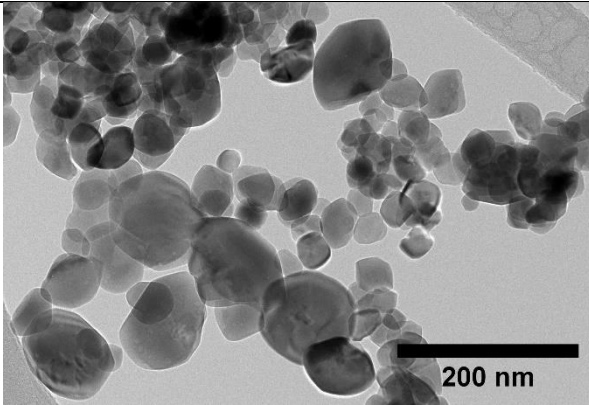
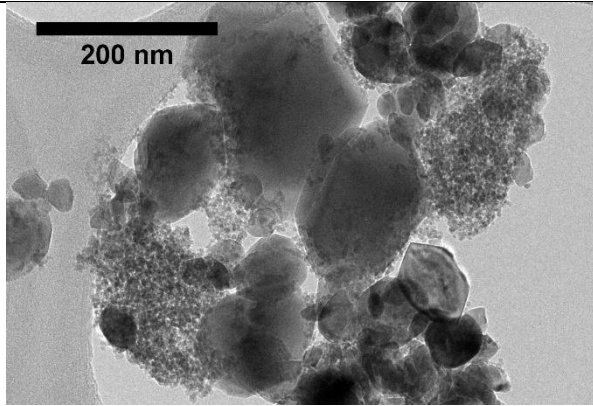
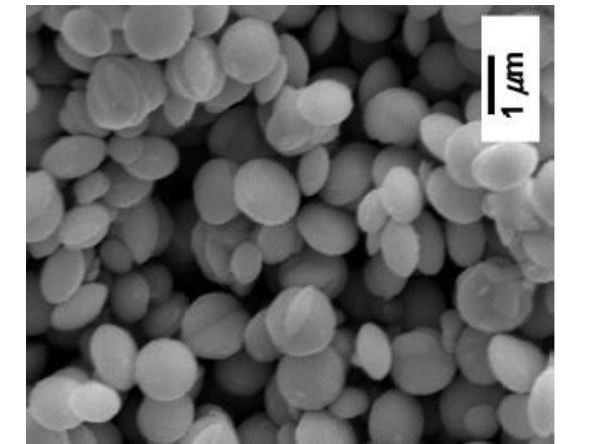
5mL P + 0,38mL B1,4 $t_{012} = 29\text{nm}$ $t_{110}/t_{006} = 4,9$	5mL P + 1,9mL B1,4 $t_{012} = 32\text{nm}$ $t_{110}/t_{006} = 3$
	
5mL P + 3,8mL B1,4 $t_{012} = 33\text{nm}$ $t_{110}/t_{006} = 2,4$	5mL P + 5,7mL B1,4 $t_{012} = 45\text{nm}$ $t_{110}/t_{006} = 2,6$
	
5mL P + 7,6mL B1,4 $t_{012} = 91\text{nm}$ $t_{110}/t_{006} = 2,9$	Particules de taille micronique synthétisées par Nyman et al. en présence de B1,4 uniquement
	

Figure IV-14 : Images MET de nanoparticules de LiNbO_3 synthétisées en présence de butane-1,4-diol pour différents ratios molaire co-solvant/solvant : (**Haut, Gauche**) ratio molaire de 0,05, (**Haut, Gauche**) ratio molaire de 0,25, (**Centre, Gauche**) ratio molaire de 0,5, (**Centre, Droite**) ratio molaire de 0,75, (**Bas, Gauche**) ratio molaire de 1 et (**Bas, Droite**) comparaison à l'image MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de particules micrométriques synthétisées par Nyman et al. en présence de $\text{Nb}(\text{OEt})_5$, $\text{Li}(\text{OCOCH}_3)$, $2\text{H}_2\text{O}$ comme précurseurs et de butane-1,4-diol comme solvant.

IV. 2. D. d. - Conclusion

Il a été montré dans un premier temps que les variations de pression autogène et de concentration en précurseur induites par l'ajout de butane-1,4-diol n'avaient d'effet ni sur la taille ni sur la forme des nanoparticules synthétisées.

L'utilisation de butane-1-ol comme co-solvant à la place du butane-1,4-diol a ensuite permis de valider la présence au sein du milieu réactionnel de réactions d'échange entre les ligands éthoxy des complexes de niobium et les molécules de glycol. De plus, les nanoparticules synthétisées en présence de butane-1,4-diol sont stables sous forme de dispersion contrairement à celles synthétisées en présence de butane-1-ol. Il semble donc que les ligands glycoxy n'ayant pas réagi se trouvent toujours à la surface des nanoparticules ce qui validerait le rôle des molécules de glycol en tant qu'agent stabilisant en favorisant les répulsions électrostatiques entre nanoparticules dans un solvant polaire comme l'eau ou l'éthanol. Par contre, il est à noter que ces échanges de ligands ne sont favorisés que si le centre métallique des complexes de niobium est stabilisé électroniquement, autrement dit si sa charge partielle s'en trouve diminuée. Cela est en effet le cas pour les glycols de type propane-1,3-diol, butane-1,4-diol et pentane-1,5-diol car les groupements CH_2 de la chaîne carbonée exercent un effet inductif électrodonneur. Quant au groupement OH situé à l'extrémité de la chaîne qui lui exerce un effet électroattracteur, celui-ci est trop éloigné pour influencer la densité électronique de l'atome de niobium, les effets inductifs étant infimes au-delà du troisième atome de carbone de la chaîne. En revanche, pour l'éthane-1,2-diol, l'effet électroattracteur lié à ce groupement OH n'est alors plus négligeable et cette réaction d'échange est défavorisée, ce qui conduit à des nanoparticules plaquettaires comme pour la synthèse référence.

De la même façon, la formation des carbocations lors de la réaction de décomposition thermique des complexes de niobium sera d'autant plus favorisée que le carbone chargé positivement est stabilisé par des groupements alkyles à longue chaîne carbonée. Cette réaction est défavorisée en présence du propane-1,3-diol et à plus forte raison de l'éthane-1,2-diol compte tenu là encore de l'effet électroattracteur prononcé exercé par le groupement OH.

Ces considérations semblent expliquer l'évolution de la taille moyenne des nanoparticules constatée lors des synthèses réalisées en présence de glycols, pour rappel $t(\text{P1,5} + \text{EtOH}) < t(\text{B1,4} + \text{EtOH}) < t(\text{P1,3} + \text{EtOH}) < t(\text{EtOH}) < t(\text{E1,2} + \text{EtOH})$. L'étape de nucléation étant prépondérante par rapport à l'étape de croissance lors de l'obtention de petites nanoparticules, la vitesse de nucléation est donc la plus élevée dans le cas des nanoparticules synthétisées en présence de pentane-1,5-diol et de butane-1,4-diol. Or, cette vitesse dépend de la concentration en monomères puisque la nucléation est le résultat de réactions de polymérisation entre monomères procédant selon un mécanisme de substitution nucléophile. La nucléation sera donc d'autant plus rapide que les monomères sont générés facilement en solution ce qui est possible uniquement si la vitesse de décomposition thermique des complexes de niobium est élevée, c'est-à-dire dans le cas de carbocations formés à partir de ligands dont la chaîne carbonée comprend 4 ou 5 carbones.

De plus, la stabilité thermique du précurseur est aussi à considérer après l'échange de ligand qui a certainement lieu à température ambiante [171]. Les ligands éthoxy du précurseur étant remplacés par des ligands glycoxy, les températures de dissociation de l'alcoxyde mixte et de décomposition du complexe de niobium pourraient être plus élevées en raison d'une meilleure stabilité du centre métallique. Les réactions qui s'en suivent se dérouleraient alors à plus haute température conduisant ainsi à une diminution de la taille des nanoparticules.

Enfin, la viscosité du milieu réactionnel semble également avoir une influence à partir d'un certain ratio co-solvant/solvant. Celle-ci ralentit la diffusion des espèces chimiques en solution et par conséquent l'ensemble des réactions qui conduisent à la formation de l'oxyde sont plus lentes dont celle de polymérisation. La vitesse de nucléation est donc moins élevée et cette dernière n'est alors plus découplée de la croissance ce qui conduit à l'obtention de nanoparticules polydisperses en taille.

IV. 3. - Etude de la formation de LiNbO_3 à partir d'autres précurseurs alcoxydes

IV. 3. A - Synthèses à partir de différents précurseurs alcoxydes mixtes (Li,Nb), 5% w/v dans leur alcool parent

IV. 3. A. a. - Cas d'un précurseur isopropoxyde

Il est désormais apparent que la stabilité des carbocations formés lors de l'étape de décomposition thermique des complexes de niobium monomériques joue un rôle majeur dans l'obtention de nanoparticules monodisperses comme l'ont montré les synthèses en présence de co-solvant. Cette stabilité du carbocation augmente dès lors que le carbone chargé positivement est entouré de groupements électrodonneurs. Dans le cas du précurseur éthoxyde, cette étape n'est donc pas particulièrement favorisée de par la formation de carbocations éthyliques. En revanche, dans le cas de précurseurs alcoxydes ramifiés tels que les isopropoxydes ou les tertbutoxydes, elle pourrait l'être davantage étant donné la plus grande stabilité des carbocations isopropyles ou tertbutyles. C'est pourquoi, dans un premier temps, un précurseur isopropoxyde mixte (Li,Nb) dilué dans l'isopropanol à hauteur de 5% w/v a été utilisé. Il est à noter qu'aucun précurseur tertbutoxyde n'était disponible commercialement.

Etonnamment, un précipité s'était formé et avait sédimenté au fond du flacon de précurseur avant même la première utilisation de celui-ci. Sachant qu'aucune trace d'eau n'a été mise en évidence par analyse FTIR de la solution contenue dans ce flacon, il semble que l'étape de décomposition puisse se produire à température ambiante pour ce type de précurseur. Ceci a déjà été mis en évidence dans le cas d'alcoxydes métalliques pour lesquels le métal possède un degré d'oxydation élevé tels que les alcoxydes de molybdène ou encore ceux de tungstène [172]. Néanmoins, le précipité a été redispersé au sein du flacon par sonification au bain à ultrasons et 5mL de cette solution a été ajouté dans le réacteur téflon pour un traitement solvothermal de 72h à 230°C.

Le diffractogramme obtenu ainsi que son traitement par un affinement de Le Bail est illustré [figure IV-15](#) ci-dessous.

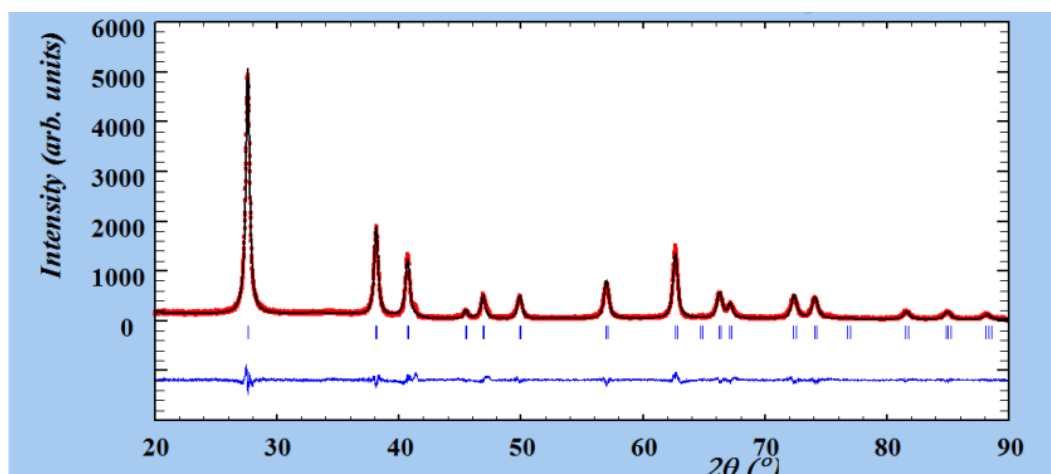


Figure IV-15 : Affinement par méthode de Le Bail du diffractogramme obtenu sur la nanopoudre de LiNbO_3 synthétisée à partir de la solution isopropanolique de $\text{LiNb}(\text{O}^i\text{Pr})_6$ comme seul réactif.

La phase formée correspond bien majoritairement au LiNbO_3 stœchiométrique car seul un petit épaulement peut être observé au pied de la réflexion (110). Par ailleurs, les affinements de Le Bail en supposant un modèle de particules sphériques ou plaquettaires conduisent dans les deux cas à des tailles proches de 23nm pour toutes les directions $[hkl]$ avec un χ^2 à 2,19. Les nanoparticules ne présentent donc pas d'anisotropie avec une taille moyenne équivalente dans toutes les directions ([Tableau IV-6](#)). Par contre, cet échantillon est polydisperse en taille ([Figure IV-16](#)).

La polydispersité des nanoparticules synthétisées couplée à leur relative petite taille ainsi qu'à l'absence de morphologie plaquettaire pourrait s'expliquer par la présence de plusieurs phases de nucléation successives s'effectuant à très faible sursaturation et par des phases de croissance qui se déroulent sous contrôle thermodynamique et non plus sous contrôle cinétique, la précipitation s'étant produite à température ambiante.

	t_{012}	t_{110}	t_{006}	t_{110}/t_{006}
5mL Précurseur	23nm	23nm	23nm	1

Tableau IV-6 : Récapitulatif des résultats de taille et d'anisotropie des nanoparticules synthétisées à partir de la solution isopropanolique de $\text{LiNb}(\text{O}^i\text{Pr})_6$ comme seul réactif. Les tailles moyennes des nanocristallites t_{012} , t_{110} et t_{006} sont estimées d'après la méthode de Le Bail et leur anisotropie est évaluée d'après le rapport t_{110}/t_{006} .

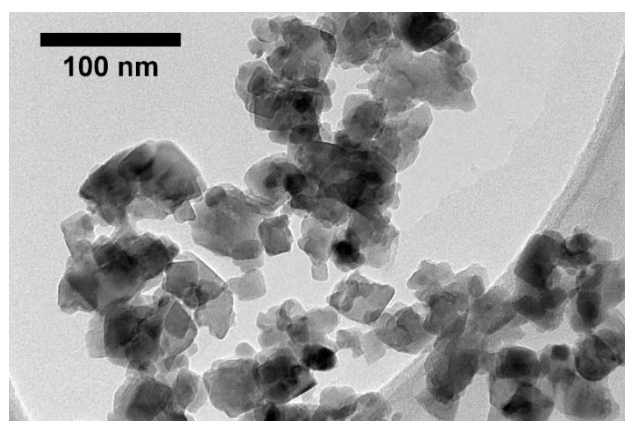


Figure IV-16 : Image MET de nanoparticules de LiNbO_3 isotropes synthétisées à partir de la solution isopropanolique de $\text{LiNb}(\text{O}^i\text{Pr})_6$ comme seul réactif.

IV. 3. A. b. - Cas d'un précurseur méthoxyde

IV. 3. A. b. i. - Synthèse en présence du précurseur seul et comparaison au cas du précurseur éthoxyde

Un précurseur méthoxyde mixte (Li,Nb) préparé sous forme de solution méthanolique à hauteur de 5% w/v a également été testé comme réactif. De la même façon que précédemment, 5mL de cette solution ont été introduits dans le réacteur téflon pour un traitement solvothermal de 72h à 230°C. Etant donné la très faible stabilité des carbocations méthyles formés lors de l'étape de décomposition (de par l'absence de groupements électrodonneurs), des résultats similaires à la synthèse de référence étaient attendus, à savoir des nanoparticules de forme plaquettaire et de taille moyenne supérieure à 70nm.

Pour autant, les nanoparticules de LiNbO_3 synthétisées, bien que relativement polydisperses et de forme plaquettaire ($t_{110}/t_{006}=3,4$), apparaissent beaucoup plus petites avec une taille moyenne située autour de 25nm ([Tableau IV-8](#) et [Figure IV-17](#)). Ce résultat obtenu de manière reproductible peut paraître à première vue surprenant et il a été attribué aux caractères plus ionisant et dissociant du méthanol ([Tableau IV-7](#)). Par comparaison avec l'éthanol (ou un mélange éthanol/butane-1,4-diol par exemple), le moment dipolaire et la permittivité du méthanol à température et pression ambiantes sont en effet plus importants ce qui pourrait favoriser la formation des carbocations.

	T _{ébullition} (°C)	μ (D)	ϵ_r	η (cP)
Méthanol	65	2,87	32,60	0,59
Ethanol	78	1,66	24,5	1,10

Tableau IV-7 : Récapitulatif des valeurs à température et pression ambiantes de grandeurs physiques telles que la température d'ébullition, le moment dipolaire, la constante diélectrique et la viscosité pour le méthanol et comparaison de ces valeurs à celles de l'éthanol.

	t_{012}	t_{110}	t_{006}	t_{110}/t_{006}
5mL Précurseur	25nm	51nm	15nm	3,4

Tableau IV-8 : Récapitulatif des résultats de taille et d'anisotropie des nanoparticules synthétisées à partir de la solution méthanolique de $\text{LiNb}(\text{OMe})_6$ comme seul réactif. Les tailles moyennes des nanocristallites t_{012} , t_{110} et t_{006} sont estimées d'après l'équation de Scherrer et leur anisotropie est évaluée d'après le quotient t_{110}/t_{006} .

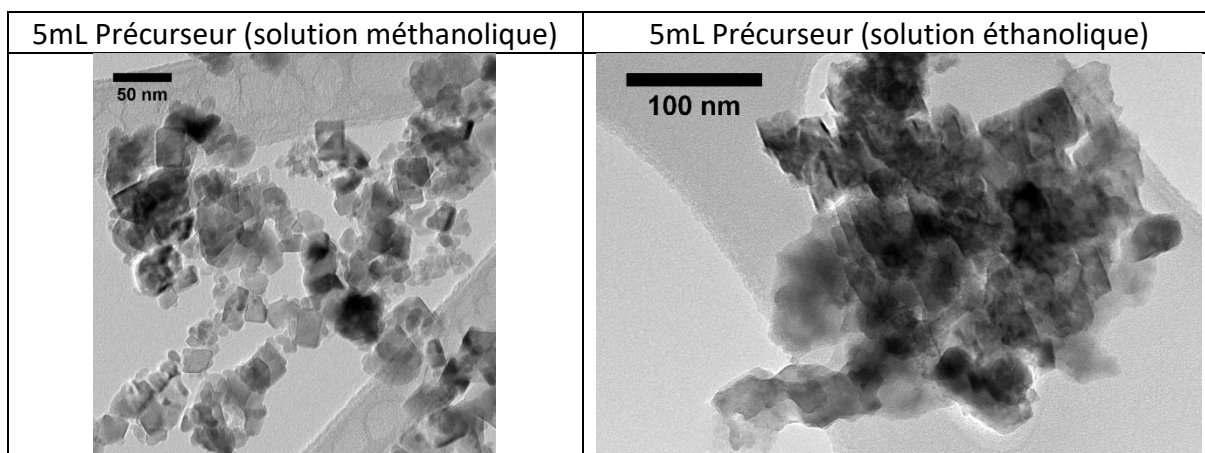


Figure IV-17 : Image MET de nanoparticules de LiNbO_3 synthétisées à partir de la solution méthanolique de $\text{LiNb}(\text{OMe})_6$ comme seul réactif (**Gauche**) et comparaison au cas de la solution éthanolique de $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ (**Droite**).

IV. 3. A. b. ii. - Synthèse en présence de butane-1,4-diol et comparaison au cas du précurseur éthoxyde

Il a été affirmé précédemment qu'un ajout de butane-1,4-diol dans une solution éthanolique d'éthoxyde mixte engendrait des réactions d'échange entre les groupements éthoxy des complexes de niobium et les molécules de butane-1,4-diol avec pour conséquence une formation plus rapide des monomères en solution. Varma et al. [173] ont aussi mis en évidence pour une série d'alcoxydes de titane allant du méthoxyde au tert-butoxyde en passant par l'éthoxyde et l'isopropoxyde que les réactions d'échanges de ligands étaient les plus favorisées dans le cas de composés méthoxydes, c'est-à-dire dans le cas de complexes dont les groupements alkyles sont peu électrodonneurs et peu ramifiés.

De façon à confirmer la présence de telles réactions dans le milieu réactionnel, un ajout de butane-1,4-diol a également été effectué dans la solution méthanolique de méthoxyde mixte. Les résultats de caractérisation étant identiques à ceux obtenus à partir de la solution éthanolique d'éthoxyde mixte, cette synthèse apporte une nouvelle confirmation des réactions d'échanges de ligands au sein du milieu réactionnel ([Figure IV-18](#)).

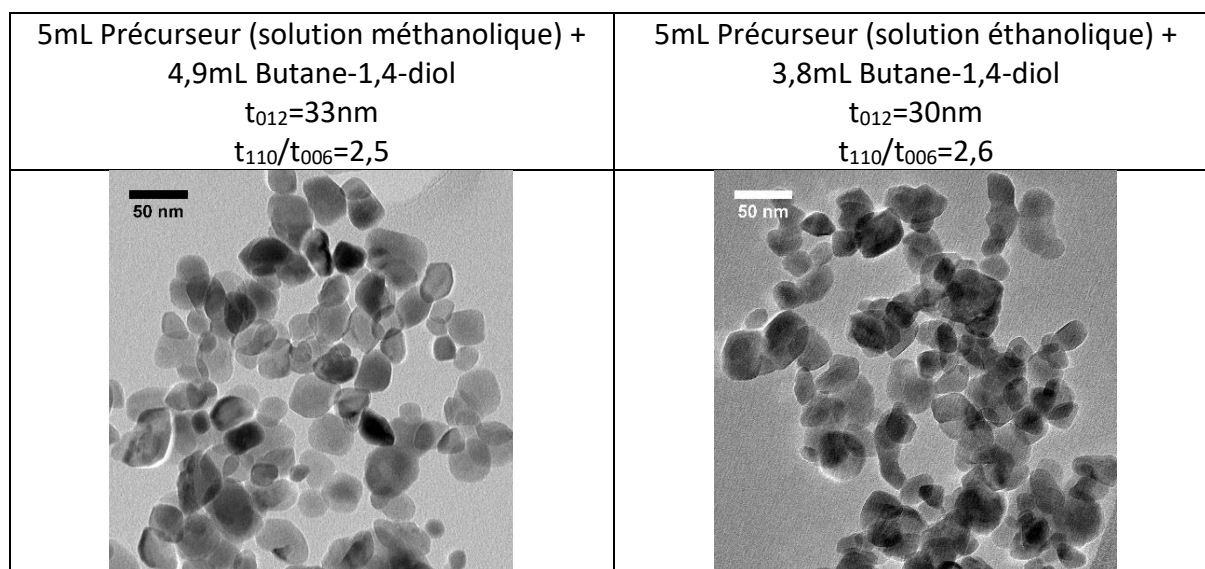


Figure IV-18 : Image MET de nanoparticules de LiNbO_3 synthétisées à partir de la solution méthanolique de LiNb(OMe)_6 en présence de butane-1,4-diol (**Gauche**) et comparaison au cas de la solution éthanolique de LiNb(OEt)_6 (**Droite**).

IV. 3. B. - Synthèses à partir d'un éthoxyde de Li et d'un éthoxyde de Nb

IV. 3. B. a. - Essai de différents types de solvant : éthanol, acide acétique, acétate d'éthyle, anhydride acétique et heptane

Afin de conclure cette partie concernant l'étude de la réactivité de différents précurseurs alcoxydes sur les particules synthétisées, un mélange stœchiométrique d'éthoxyde de lithium et d'éthoxyde de niobium a été utilisé comme précurseurs.

Il s'agit tout d'abord de discuter de l'intérêt de choisir un précurseur mixte (Li,Nb) dilué dans son alcool parent par rapport à un mélange d'alcoxyde de lithium (sous forme solide) et d'alcoxyde de niobium (sous forme liquide) puis de comparer l'influence respective de solvants aux polarités différentes. Des solvants polaires protiques (éthanol, acide acétique), des solvants polaires aprotiques (acétate d'éthyle, anhydride acétique) et enfin un solvant apolaire (heptane) ont été testés.

Les synthèses ont été menées de façon à ce que la concentration en précurseur soit identique à celle de la solution éthanolique d'éthoxyde mixte commerciale choisie précédemment. De même, les conditions réactionnelles restent inchangées (230°C-72h).

Les diffractogrammes [figure IV-19](#) montrent que l'éthanol est le seul solvant parmi les cinq testés permettant l'obtention de la phase LiNbO_3 pure. La présence d'un fond amorphe important indique que la cristallinité de cet échantillon reste néanmoins très inférieure à celle de l'échantillon synthétisé à partir du précurseur mixte. Cela se confirme aussi d'après l'image MET de la [figure IV-20](#) de sorte que cette cristallisation incomplète pourrait être attribuée à un milieu réactionnel moins homogène que dans le cas du précurseur mixte.

Concernant les synthèses menées en présence d'acide acétique et d'anhydride acétique, elles ne conduisent qu'à une cristallisation très partielle de LiNbO_3 avec en plus la présence de phases d'impuretés non identifiées. Il est toutefois intéressant de remarquer la morphologie très anisotrope des produits synthétisés avec la formation de nanoaiguilles ([figure IV-20](#)). La structure moléculaire de ces solvants pourrait conduire à des interactions de type bidendate et à une croissance anisotrope.

Enfin, l'utilisation d'acétate d'éthyle comme solvant a conduit à la formation de la phase NbO_2 pure et donc à la réduction du cation Nb^{5+} sous sa forme Nb^{4+} . On remarque aussi que l'utilisation d'un solvant apolaire comme l'heptane est la plus inappropriée en termes de quantité de poudre cristallisée.

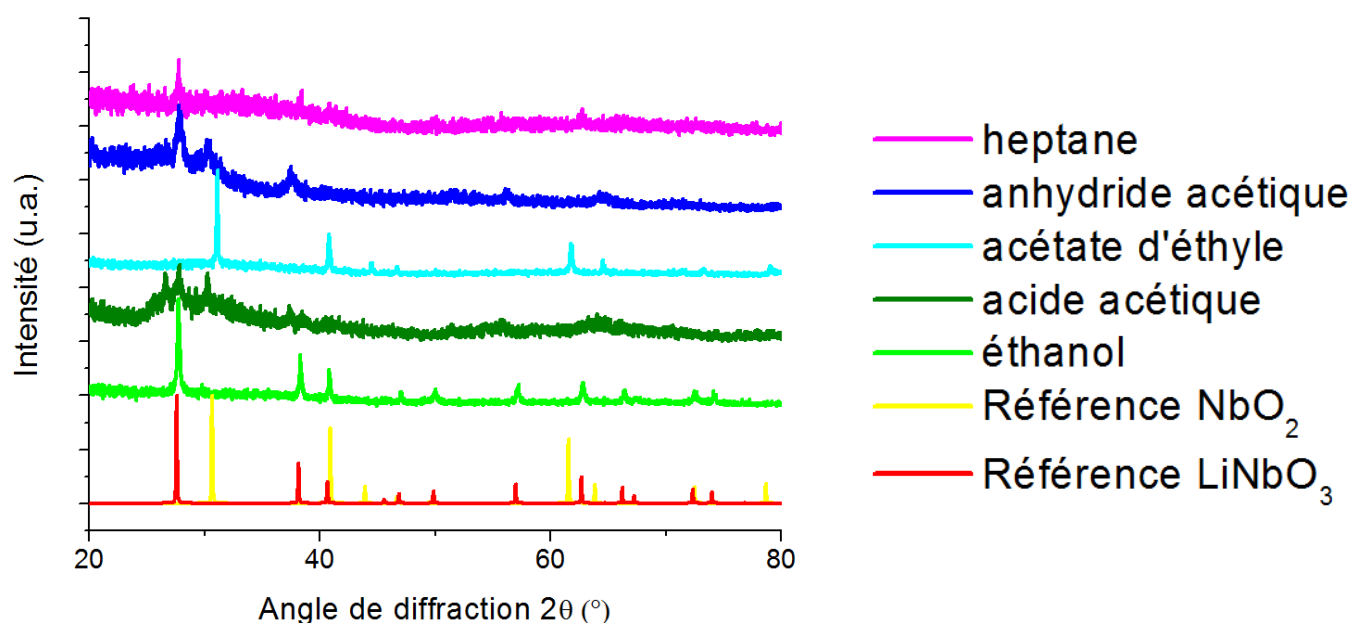


Figure IV-19 : Diffractogrammes de rayons X obtenus sur des poudres synthétisées en présence de différents solvants (éthoxyde de Nb et d'éthoxyde de Li comme précurseurs).

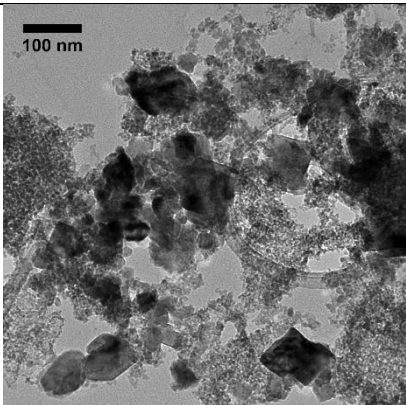
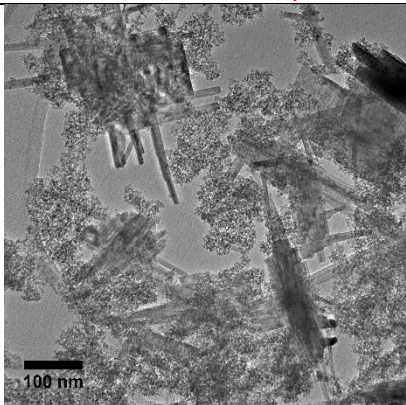
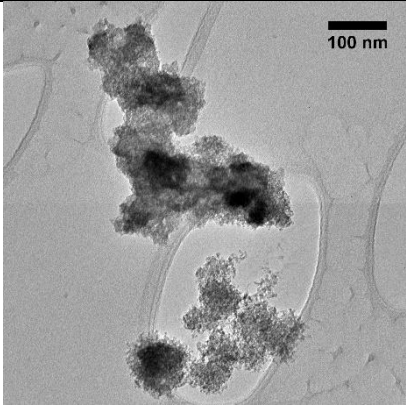
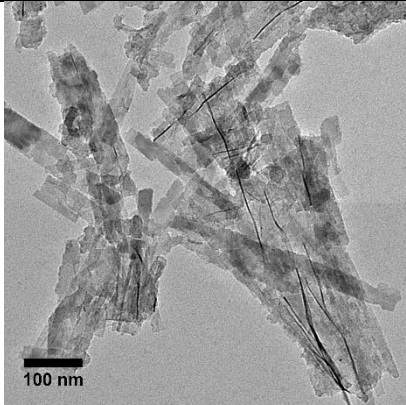
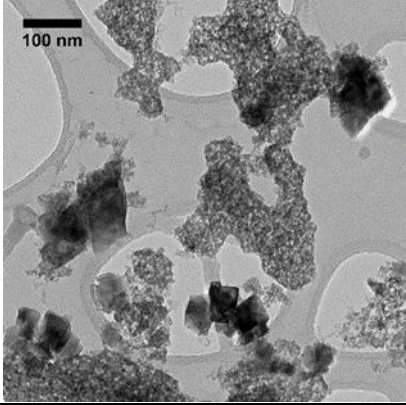
35,1mg éthoxyde Li + 171 μL éthoxyde Nb + 5mL éthanol	35,1mg éthoxyde Li + 171 μL éthoxyde Nb + 5mL acide acétique
	
35,1mg éthoxyde Li + 171 μL éthoxyde Nb + 5mL acétate d'éthyle	35,1mg éthoxyde Li + 171 μL éthoxyde Nb + 5mL anhydride acétique
	
35,1mg éthoxyde Li + 171 μL éthoxyde Nb + 5mL heptane	
	

Figure IV-20 : Images MET de nanoparticules de LiNbO_3 synthétisées en présence de différents solvants (éthoxyde de Nb et d'éthoxyde de Li comme précurseurs).

A travers ces résultats obtenus à partir de différents précurseurs alcoxydes, il peut désormais être affirmé que l'utilisation d'une solution éthanolique d'éthoxyde mixte comme précurseur s'avère être un réactif de choix quant à la synthèse basse température et non aqueuse de nanoparticules de LiNbO_3 parfaitement cristallisées. L'utilisation de glycols en tant que co-solvant permet quant à elle de modifier les tailles moyennes et anisotropies des nanoparticules ainsi formées.

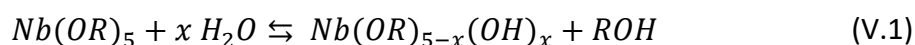
V. - Synthèses hydrolytiques et influence de diverses conditions réactionnelles sur les nanoparticules de LiNbO₃ produites

V.1. - Introduction aux réactions de type sol-gel hydrolytique à partir de précurseurs alcoxydes

V.1.A - Présentation des réactions d'hydrolyse, d'olation, d'alcoxolation et d'oxolation

Ce dernier chapitre sera consacré aux synthèses solvothermales de LiNbO₃ réalisées en conditions hydrolytiques à partir de précurseurs alcoxydes. La formation du réseau d'oxyde est maintenant initiée par ajout d'eau dans le milieu réactionnel et non plus par chauffage de ce milieu comme pour les synthèses non aqueuses présentées au chapitre précédent. Le chemin réactionnel associé se compose désormais de réactions d'hydrolyse et de polymérisation qui seront détaillées et illustrées ci-dessous dans le cadre d'alcoxydes de niobium monomériques.

Dans un premier temps, la réaction d'hydrolyse conduit à la substitution d'un ou plusieurs groupements alcoxy du complexe métallique par des groupements hydroxy et s'accompagne de la formation de molécules d'alcool comme sous-produits. Elle peut s'écrire de la façon suivante :



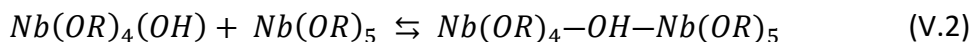
Le mécanisme sous-jacent à cette réaction est un mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire (SN2) c'est-à-dire que les molécules d'eau introduites jouent le rôle de réactifs nucléophiles et les molécules d'alcool formées celui de nucléofuges. Par ailleurs, les groupements alcoxy ne sont pas de bons nucléofuges de par la charge partielle négative qu'ils portent et un échange protonique intervient entre les molécules d'eau et ces derniers au cours de l'état de transition caractérisant la SN2 car les molécules d'alcool ainsi produites sont de meilleurs groupes partants.

Dans un deuxième temps, les entités hydroxylées formées lors de l'étape d'hydrolyse réagissent selon des réactions de polymérisation avec la formation de ponts oxo ou hydroxo entre les centres métalliques à l'origine du développement du réseau d'oxyde en solution.

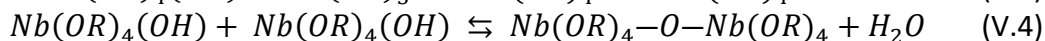
Ces réactions de polymérisation peuvent être classifiées en deux catégories que sont les réactions de polymérisation par coordination telles que l'alcolation et l'olation et les réactions de polycondensation telles que l'alcoxolation et l'oxolation [174]. Les premières sont régies par des mécanismes d'addition nucléophile alors que les secondes sont gouvernées par des mécanismes de substitution nucléophile bimoléculaire (SN2). Par conséquent, les réactions de polymérisation par coordination entraînent une augmentation de coordinence de l'un des réactifs et sont donc caractéristiques des alcoxydes qui possèdent une insaturation de coordination comme les alcoxydes de niobium (N-Z=1).

Les réactions d'alcolation ont déjà été présentées lors du troisième chapitre et sont à classer indépendamment. Elles n'impliquent pas d'espèces hydroxylées et n'engendrent que la formation d'oligomères en solution par l'intermédiaire de ponts alcoxo $\text{M}-\text{OR}-\text{M}$ entre les centres métalliques des complexes.

En ce qui concerne les réactions d'olation, elles se caractérisent par la formation de ponts hydroxo $\text{M}-\text{OH}-\text{M}$ entre les centres métalliques des alcoxydes et correspondent à la réaction suivante :



Enfin, les réactions d'alcoxolation et d'oxolation conduisent à la formation de ponts oxo $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ entre les centres métalliques des alcoxydes et se distinguent par les sous-produits qu'elles génèrent à savoir des molécules d'alcool pour les premières et des molécules d'eau pour les secondes. Les réactions d'alcoxolation ne nécessitent l'hydrolyse que d'un seul complexe alcoxyde. Ces réactions s'écrivent respectivement de la façon suivante :



De la même façon que pour la réaction d'hydrolyse, les réactions de polycondensation nécessitent un échange protonique au cours de l'état de transition caractérisant les SN_2 et sont de ce fait plus lentes que les réactions d'olation d'un point de vue cinétique.

La formation d'un réseau d'oxyde en solution en conditions hydrolytiques peut donc faire intervenir différentes réactions de polymérisation telles que l'olation, l'alcoxolation ou encore l'oxolation et la prédominance d'une réaction par rapport aux autres dépend de divers paramètres tels que la nature du centre métallique et bien évidemment de la quantité d'eau introduite.

V. 1. B. - Influence des cinétiques d'hydrolyse et de polymérisation sur les produits formés

Les cinétiques respectives des réactions d'hydrolyse et de polymérisation déterminent la nature des produits formés qui peuvent être des sols, des gels ou des précipités selon les différents cas mis en évidence par Sanchez et al. [175] et récapitulés dans le [tableau V-1](#) ci-dessous.

En premier lieu, il est utile de donner une définition de ces différents produits ainsi que de préciser les conditions dans lesquelles ils peuvent être obtenus :

- Les sols correspondent à des solutions stables d'oligomères ou de polymères dans un solvant. Ils ne peuvent être formés que si les cinétiques d'hydrolyse et de polymérisation sont lentes.
- Les gels sont constitués d'entités chimiques interconnectés qui forment des réseaux macromoléculaires emprisonnant le solvant. Ces entités peuvent être des particules colloïdales comme dans les gels colloïdaux ou des polymères inorganiques comme dans certains gels polymériques. Elles sont reliées respectivement par des liaisons hydrogènes ou de Van der Waals et par des liaisons covalentes. Il est à noter que les gels colloïdaux sont issus d'une réaction de précipitation et sont également appelés précipités gélatineux. Les gels sont généralement obtenus dans le cas d'une cinétique d'hydrolyse rapide mais ils peuvent également l'être par vieillissement des sols.

- Les précipités sont composés de particules solides qui résultent de réactions de polymérisation entre entités fortement réticulés et dont la stabilité en solution dépend de l'état d'agglomération de ces particules et par conséquent de la charge de surface de ces dernières ainsi que de la présence d'éventuels tensioactifs. Ils ne peuvent être formés que dans le cas d'une cinétique de polymérisation rapide.

Vitesse d'hydrolyse	Vitesse de polymérisation	Produit obtenu
Lente	Lente	Sol
Rapide	Lente	Gel polymérique
Rapide	Rapide	Gel colloïdal ou précipité gélatineux
Lente	Rapide	Précipité

Tableau V-1 : Récapitulatif des différents produits pouvant être obtenus à l'issue de réactions sol-gel en fonction des vitesses d'hydrolyse et de polymérisation des précurseurs.

Livage et al. [176] ont précisé que des poudres monodisperses ne peuvent être synthétisées que si les réactions d'hydrolyse et de polymérisation sont découplées. De cette manière, les étapes de nucléation et de croissance des particules peuvent être séparées. D'un point de vue cinétique, une hydrolyse et une polymérisation rapides ne conduisent généralement qu'à l'obtention de poudres polydisperses car la polymérisation se chevauche à l'hydrolyse dès que le premier groupement alcoxy est hydrolysé. Plusieurs méthodes seront évoquées au cours de chapitre afin de découpler l'hydrolyse de la polymérisation telles que la catalyse acide ou basique, l'utilisation d'alcoxydes sous forme oligomérique ou encore l'introduction de solvant impliqué dans des réactions d'alcoylse et produisant de l'encombrement stérique.

V. 2. – Synthèses à partir d'un précurseur éthoxyde mixte (Li,Nb), 5% w/v dans l'éthanol

V. 2. A – Etude de l'effet d'un ajout d'eau contrôlé dans le milieu réactionnel

V. 2. A. a. – Introduction et définition du taux d'hydrolyse

L'obtention de poudres monodisperses est relativement aisée par ajout d'un excès d'eau à des précurseurs alcoxydes en ce qui concerne de nombreux oxydes monométalliques tels que TiO_2 [177], ZrO_2 [178] ou encore Ta_2O_5 [179]. Cela s'avère plus compliqué dans le cas d'oxydes multimétalliques en raison des différences de vitesse d'hydrolyse propre à chaque précurseur alcoxyde et la formation de phases d'impuretés est souvent obtenue. La combinaison de réactifs aux propriétés acide/base de Lewis complémentaires est alors une possibilité en vue de synthétiser des oxydes multimétalliques.

Les premières synthèses de LiNbO_3 réalisées à partir de précurseurs alcoxydes en conditions hydrolytiques ont été rapportées par Hirano et al. en 1987 [87]. Les auteurs ont procédé par chauffage à reflux durant 24h d'un mélange stœchiométrique d'éthoxydes de lithium et de niobium dissous dans l'éthanol auquel ils ont ajouté une quantité d'eau équivalente à 2,5 fois la quantité de matière en précurseurs utilisée. Le précipité amorphe ainsi obtenu a été traité thermiquement à 350°C sous flux d' O_2 et de vapeur d'eau afin d'obtenir des particules de LiNbO_3 cristallisées de taille supérieure à 100nm. L'importance d'un contrôle de la quantité d'eau ajoutée dans le milieu réactionnel afin de synthétiser des poudres monodisperses est notamment mise en évidence dans ce rapport.

Par la suite, d'autres auteurs tels que Yanovskaya [110], Chen [180] ou encore Knabe [181] ont adapté le protocole proposé par Hirano. Ils soulignent dans le cadre de leurs synthèses de LiNbO₃ nanométrique l'intérêt de former un précurseur hétérométallique LiNb(OEt)₆ avant d'ajouter l'eau dans le milieu réactionnel. Toutefois, les précipités ou gels obtenus selon les conditions de synthèse sont amorphes et nécessitent un traitement thermique à des températures de l'ordre de 400°C qui modifient la taille et la forme des nanoparticules préparées (taille finale généralement comprise entre 50nm et 100nm).

Concernant les synthèses présentées dans ce chapitre, la solution éthanolique de LiNb(OEt)₆ a de nouveau été utilisée comme précurseur et le taux d'hydrolyse a été varié afin de déterminer la quantité d'eau optimale à ajouter pour synthétiser des poudres avec une faible distribution en taille.

Le taux d'hydrolyse est habituellement défini comme la concentration en eau par rapport à la concentration en précurseur mais il peut également être défini comme la concentration en eau par rapport à celle en groupements alcoxy et cette seconde définition a été retenue. Il sera noté h tel que :

$$h = \frac{[H_2O]}{[-OEt]} \quad (V.5)$$

Une première série de synthèses a été réalisée sans additif puis une autre en présence de butane-1,4-diol, les résultats sont discutés ci-après.

V. 2. A. b. - Synthèses effectuées sans additif

V. 2. A. b. i. - Protocole et résultats

Pour ces synthèses réalisées en conditions hydrolytiques, le taux d'hydrolyse a été varié entre 0,17 et 14 ce qui correspond respectivement à des quantités d'eau ajoutées comprises entre 12,5μL et 1mL. Les valeurs de taux d'hydrolyse testées sont résumées dans le [tableau V-2](#) ci-dessous. Une synthèse a également été réalisée en présence de 10mL d'eau ($h=140$). Concernant le protocole, 5mL de précurseur ont été introduits dans le réacteur et l'eau, préalablement distillée, a été ajoutée au goutte à goutte sous agitation magnétique. Une fois la dernière goutte ajoutée, la solution a été laissée sous agitation durant 5 minutes avant d'être introduite dans l'autoclave pour un traitement solvothermal identique à celui établi précédemment soit 230°C durant 72h. Les résultats obtenus sont discutés ci-dessous en termes de pureté, de distribution en taille, de taille moyenne et d'anisotropie des particules synthétisées.

h associé	X	0,17	0,34	0,68	1	1,4	3,4	6,8	14
Volume d'eau ajouté	X	12,5 μL	25 μL	50 μL	75 μL	100 μL	250 μL	500 μL	1mL
t_{012}	69nm	22nm	24nm	23nm	26nm	32nm	44nm	80nm	>100nm
t_{110}	>100nm	62nm	56nm	50nm	58nm	57nm	80nm	>100nm	>100nm
t_{006}	12nm	10nm	10nm	12nm	10nm	20nm	35nm	X	X
t_{110}/t_{006}	>8,3	6,2	5,6	4,1	5,8	2,9	2,3	X	X

Tableau V-2 : Récapitulatif des résultats de taille et d'anisotropie des nanoparticules synthétisées sans additif en fonction des taux d'hydrolyse pour lesquels les synthèses ont été effectuées. Les tailles moyennes des nanocrystallites t_{012} , t_{110} et t_{006} sont estimées d'après l'équation de Scherrer et leur anisotropie est évaluée d'après le rapport t_{110}/t_{006} .

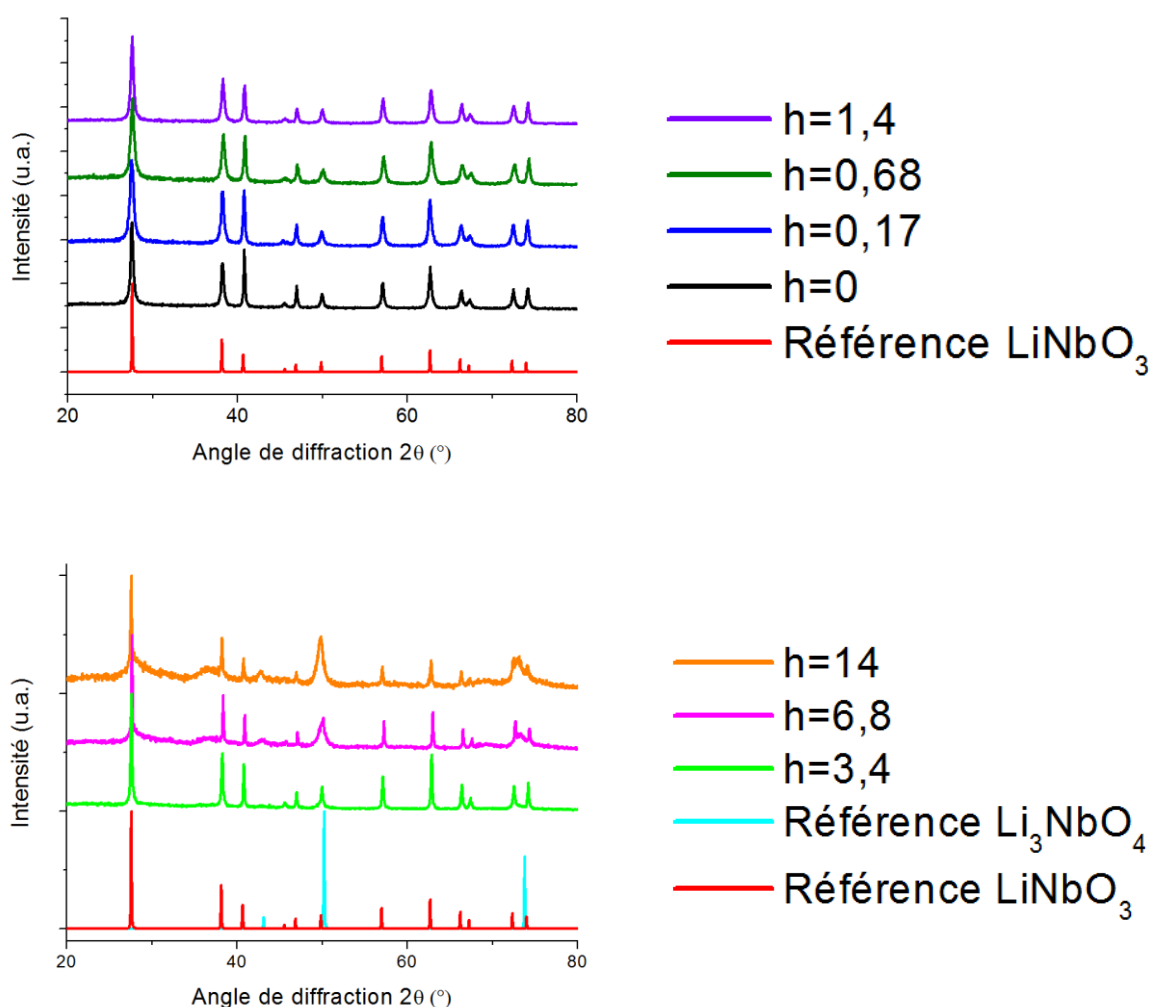


Figure V-1 : (Haut) Diffractogrammes de rayons X obtenus sur les poudres synthétisées sans additif aux taux d'hydrolyse $h=0,17$ (bleu), $h=0,68$ (olive) et $h=1,4$ (violet) et comparaison au diffractogramme de référence LiNbO_3 (rouge) ainsi qu'au diffractogramme correspondant à $h=0$ (noir). **(Bas)** Diffractogrammes de rayons X obtenus sur les poudres synthétisées sans additif aux taux d'hydrolyse $h=3,4$ (vert), $h=6,8$ (magenta) et $h=14$ (orange) et comparaison aux diffractogrammes de référence LiNbO_3 (rouge) et Li_3NbO_4 (turquoise).

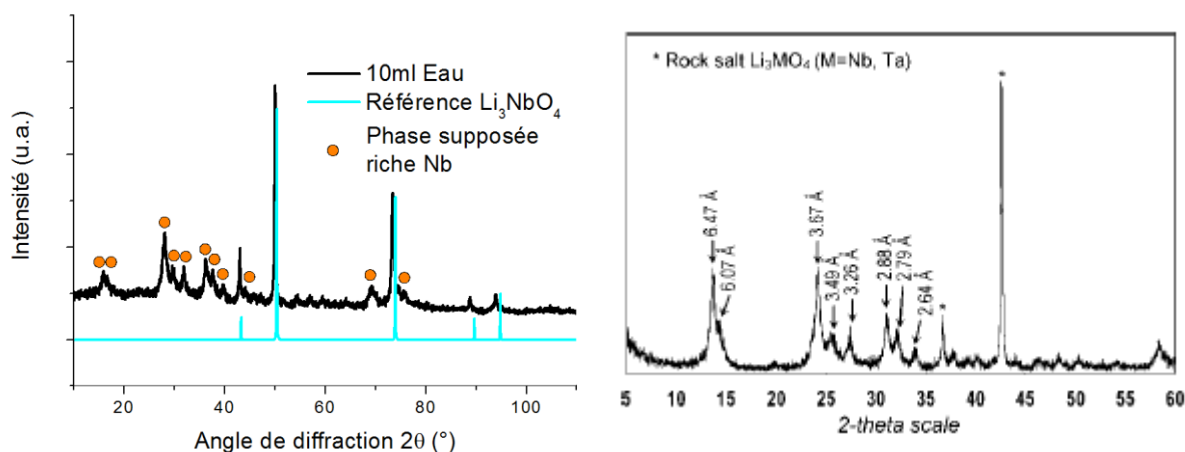


Figure V-2 : (Gauche) Diffractogramme de rayons X obtenu sur une poudre synthétisée pour un taux d'hydrolyse $h=140$ illustrant le mélange de phases contenant Li_3NbO_4 (référence en turquoise) et une phase supposée riche Nb (ronds orange) mis en évidence pour $h=6,8$ et $h=14$ en présence de LiNbO_3 et **(Droite)** Diffractogramme similaire obtenue par Nyman et al. [114] dans le cas de synthèses hydrothermales avec comme seul précurseur un sel inorganique hydraté non stœchiométrique en Li et Nb, $\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$.

Tout d'abord, la phase LiNbO_3 a été obtenue pure et très bien cristallisée pour tous les échantillons synthétisés pour $h \leq 3,4$. Seuls les échantillons synthétisés à $h=6,8$ et $h=14$ présentent des phases d'impuretés (Figure V-1). Ces phases ont pu être isolées pour un très large excès d'eau ajouté dans le milieu réactionnel ($h=140$) (Figure V-2, gauche) et il s'agit d'un mélange de deux phases dont l'une correspond à Li_3NbO_4 . La deuxième phase n'a pas pu être identifiée mais est supposée riche niobium. Par ailleurs, il se trouve que Nyman et al. [114] ont également obtenu ce mélange de phases dans le cas de synthèses hydrothermales avec comme seul précurseur un sel inorganique hydraté non stœchiométrique en lithium et niobium, $\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]\cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (Figure V-2, droite). De même, tous les échantillons synthétisés présentent une très bonne stabilité dans l'éthanol.

D'après les images MET, il apparaît que les nanoparticules synthétisées sont relativement monodisperses pour $h < 1$ (Figure V-3). En revanche, leur distribution en taille s'élargit considérablement pour $h > 1$ (Figure V-3). L'estimation de la taille moyenne des échantillons confirme cette tendance avec une taille t_{012} comprise entre 20nm et 25nm pour $h < 1$ puis celle-ci augmente progressivement jusqu'à atteindre des tailles supérieures à 100nm pour $h=14$ (Tableau V-2). Toutefois, cette estimation s'avère peu représentative dans le cas des échantillons très polydisperses synthétisés car il semble que la contribution des grosses particules au phénomène de diffraction soit alors très supérieure à celle des petites, ces dernières étant présentes en très grand nombre sur les grilles MET. Par ailleurs, ces grosses particules apparaissent très facettées sur les images de microscopie. Enfin, les nanoparticules synthétisées sont anisotropes d'après les valeurs de t_{110} et t_{006} mais cette anisotropie diminue drastiquement comme en témoigne le rapport t_{110}/t_{006} dont la valeur estimée à 6,2 pour $h=0,17$ chute à 2,3 pour $h=3,4$.

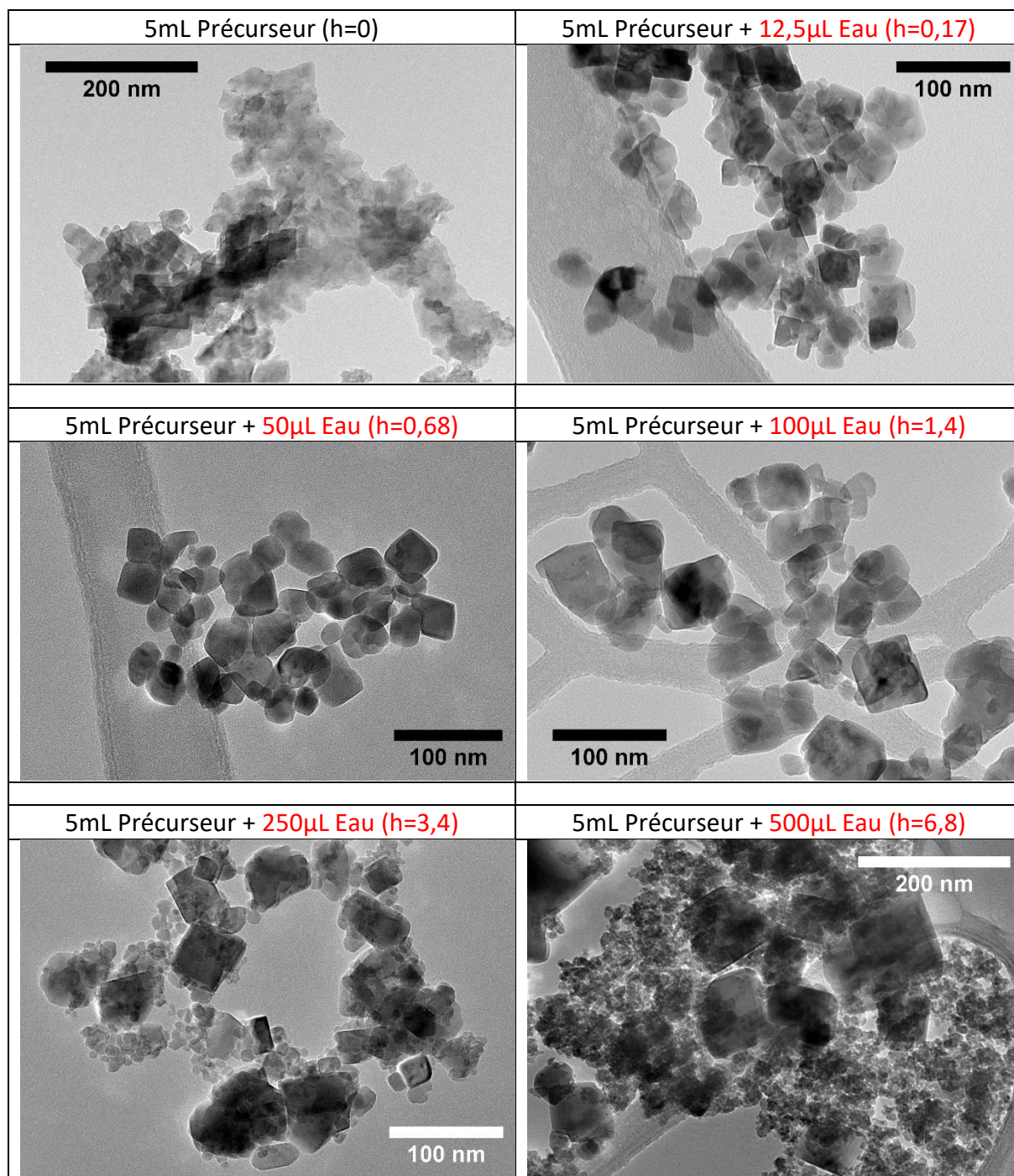


Figure V-3 : Images MET représentatives des échantillons synthétisés sans additif aux taux hydrolyse $h=0$, $h=0,17$, $h=0,68$, $h=1,4$, $h=3,4$ et $h=6,8$.

V. 2. A. b. ii. - Discussion

Les résultats obtenus permettent de distinguer trois cas en regard des phénomènes de nucléation/croissance, à savoir $h < 1$, $1 \leq h \leq 3,4$ et $h > 3,4$.

Le cas $1 \leq h \leq 3,4$ correspond à une quantité d'eau introduite suffisante pour hydrolyser la totalité des groupements éthoxy présents dans le milieu réactionnel. L'hydrolyse et la polymérisation s'effectuent alors rapidement ce qui conduit à une nucléation et à une croissance de particules à température ambiante. Toutefois, l'hydrolyse n'étant pas découplée de la polymérisation, la nucléation se chevauche avec la croissance et les nanoparticules synthétisées sont d'autant plus polydisperses que la quantité d'eau ajoutée est importante.

Pour $h < 1$, la quantité d'eau ajoutée est insuffisante pour hydrolyser la totalité des groupements éthoxy présents dans le milieu réactionnel. L'hydrolyse s'effectue toujours rapidement mais la polymérisation est plus lente car le nombre de sites hydrolysés est faible. La polymérisation ne conduit alors qu'à la formation d'oxoalcoxydes et ne permet pas la formation de nucléi en solution. Ainsi, la nucléation ne se produit qu'au cours de la montée en température de la solution et celle-ci semble relativement bien découplée de la croissance étant donné la faible polydispersité des nanoparticules synthétisées. Par ailleurs, l'échantillon synthétisé pour $h=0,68$ présente la plus faible distribution en taille ($35\text{nm} \pm 13\text{nm}$ estimé au [paragraphe III.3.C](#)).

Enfin, pour $h > 3,4$, la quantité d'eau ajoutée est telle qu'elle engendre une ségrégation de phases. Étant donné la très forte polarité de l'eau, il est probable que son ajout en large excès conduise à des problèmes d'inhomogénéité au sein du milieu réactionnel à l'origine de la précipitation de phases d'impuretés non stœchiométriques en lithium et en niobium.

V. 2. A. c. – Synthèses effectuées en présence de butane-1,4-diol

V. 2. A. c. i. - Protocole et résultats

Pour rappel, un ajout de butane-1,4-diol dans le milieu réactionnel a permis l'obtention de nanoparticules bien définies en taille et en forme dans le cas des synthèses non aqueuses. Les échanges de ligands entre les groupements éthoxy du précurseur et les groupements glycoxy du diol conduisent à une plus grande stabilité des carbocations formés lors de l'étape de décomposition des complexes métalliques, engendrant au final un événement de nucléation court et intense à l'origine de la faible distribution en taille des nanoparticules synthétisées.

L'utilisation de ce solvant a également été envisagée dans le cadre des synthèses hydrolytiques menées afin de découpler l'hydrolyse de la polymérisation. La chaîne carbonée du ligand glycoxy composée de quatre atomes de carbone pourrait engendrer un encombrement stérique suffisant de façon à retarder la polymérisation permettant ainsi de mieux séparer les deux étapes.

La même série d'expériences que celles réalisées sans additif a été menée à la différence que le butane-1,4-diol a été ajouté dans le milieu réactionnel à hauteur de 50% molaire de la quantité de matière d'éthanol et cela avant l'hydrolyse du précurseur sous agitation magnétique. Les résultats de caractérisation sont rassemblés ci-dessous.

h associé	X	0,17	0,34	0,68	1	1,4	3,4	6,8	14
Volume d'eau ajouté	X	12,5 μL	25 μL	50 μL	75 μL	100 μL	250 μL	500 μL	1mL
t_{012}	30nm	30nm	31nm	35nm	36nm	37nm	51nm	75nm	98nm
t_{110}	42nm	48nm	51nm	54nm	57nm	61nm	69nm	88nm	>100nm
t_{006}	16nm	15nm	15nm	15nm	16nm	19nm	18nm	35nm	X
t_{110}/t_{006}	2,6	3,2	3,4	3,6	3,6	3,2	3,8	2,5	X

Tableau V-3 : Récapitulatif des résultats de taille et d'anisotropie des nanoparticules synthétisées en présence de butane-1,4-diol en fonction des taux d'hydrolyse pour lesquels les synthèses ont été effectuées. Les tailles moyennes des nanocristallites t_{012} , t_{110} et t_{006} sont estimées d'après l'équation de Scherrer et leur anisotropie est évaluée d'après le rapport t_{110}/t_{006} .

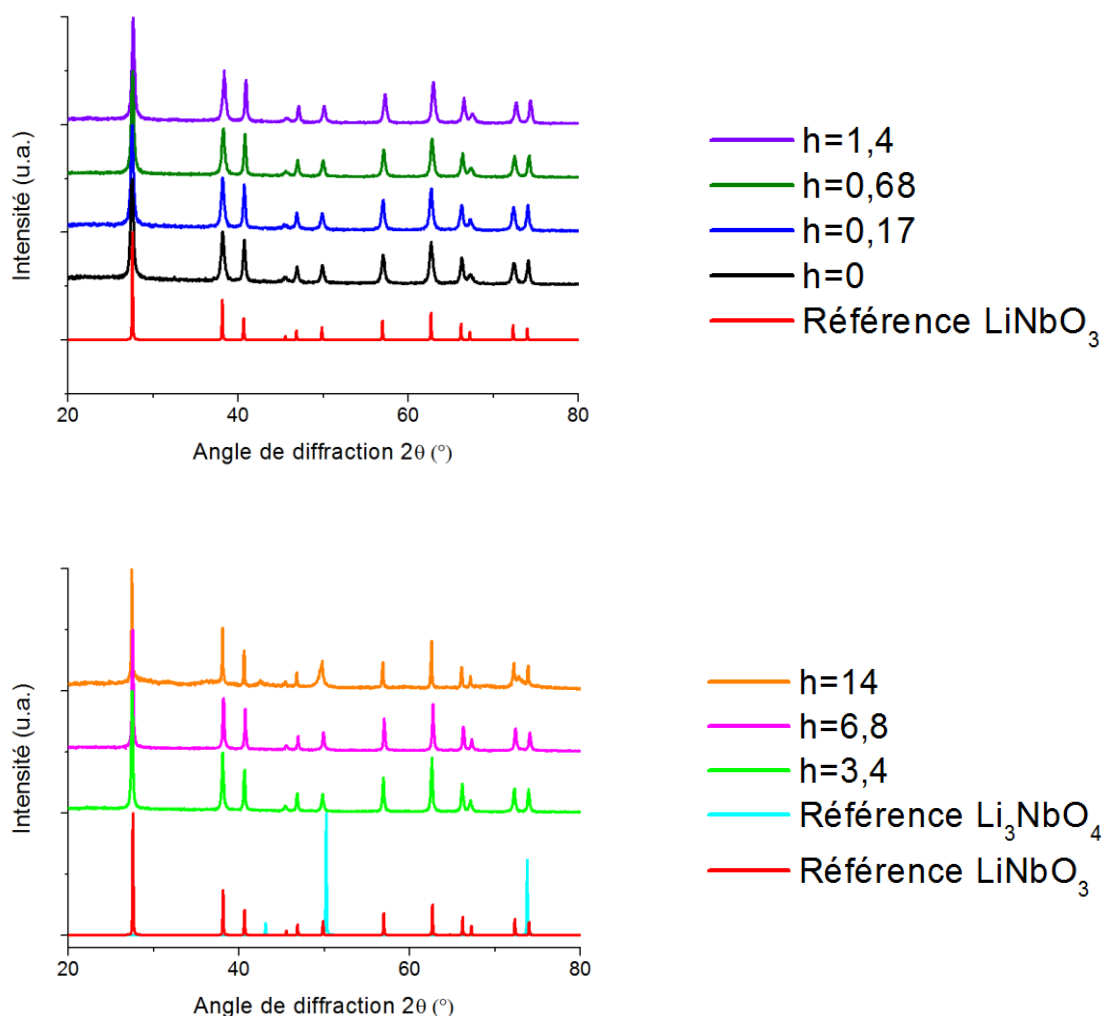


Figure V-4 : (Haut) Diffractogrammes de rayons X obtenus sur les poudres synthétisées en présence de butane-1,4-diol aux taux d'hydrolyse $h=0,17$ (bleu), $h=0,68$ (olive) et $h=1,4$ (violet) et comparaison au diffractogramme de référence LiNbO_3 (rouge) ainsi qu'au diffractogramme correspondant à $h=0$ (noir). (Bas) Diffractogrammes de rayons X obtenus sur les poudres synthétisées en présence de butane-1,4-diol aux taux d'hydrolyse $h=3,4$ (vert), $h=6,8$ (magenta) et $h=14$ (orange) et comparaison aux diffractogrammes de référence LiNbO_3 (rouge) et Li_3NbO_4 (turquoise).

Après comparaison des résultats obtenus avec et sans butane-1,4-diol, il apparaît de nombreuses similitudes entre les deux séries d'expériences. Tout d'abord, la phase d'impureté Li_3NbO_4 et une phase supposée riche niobium, mises en évidence lors de la série réalisée sans additif, apparaissent également pour $h=14$ en présence de butane-1,4-diol (Figure V-4).

Les images MET montrent également une polydispersité des tailles qui augmente fortement pour des taux d'hydrolyse élevés et cela à partir de $h>1,4$ (Figure V-5). Enfin, les tailles moyennes des échantillons n'évoluent que très peu entre $h=0$ et $h=1,4$ avec une taille t_{012} qui reste comprise entre 30nm et 40nm (Tableau V-3). Quant à la morphologie des nanoparticules, leur aspect pseudo-cubique est particulièrement visible pour des taux d'hydrolyse élevés. En revanche, l'anisotropie des nanoparticules estimée à 2,6 (rapport d'anisotropie) pour la synthèse effectuée à $h=0$ augmente sensiblement à 3,2 pour $h=0,17$ et ne varie que très peu en fonction du taux d'hydrolyse. Il est important de préciser que tous les échantillons synthétisés sont à nouveau très bien cristallisés et stables une fois dispersés dans l'éthanol.

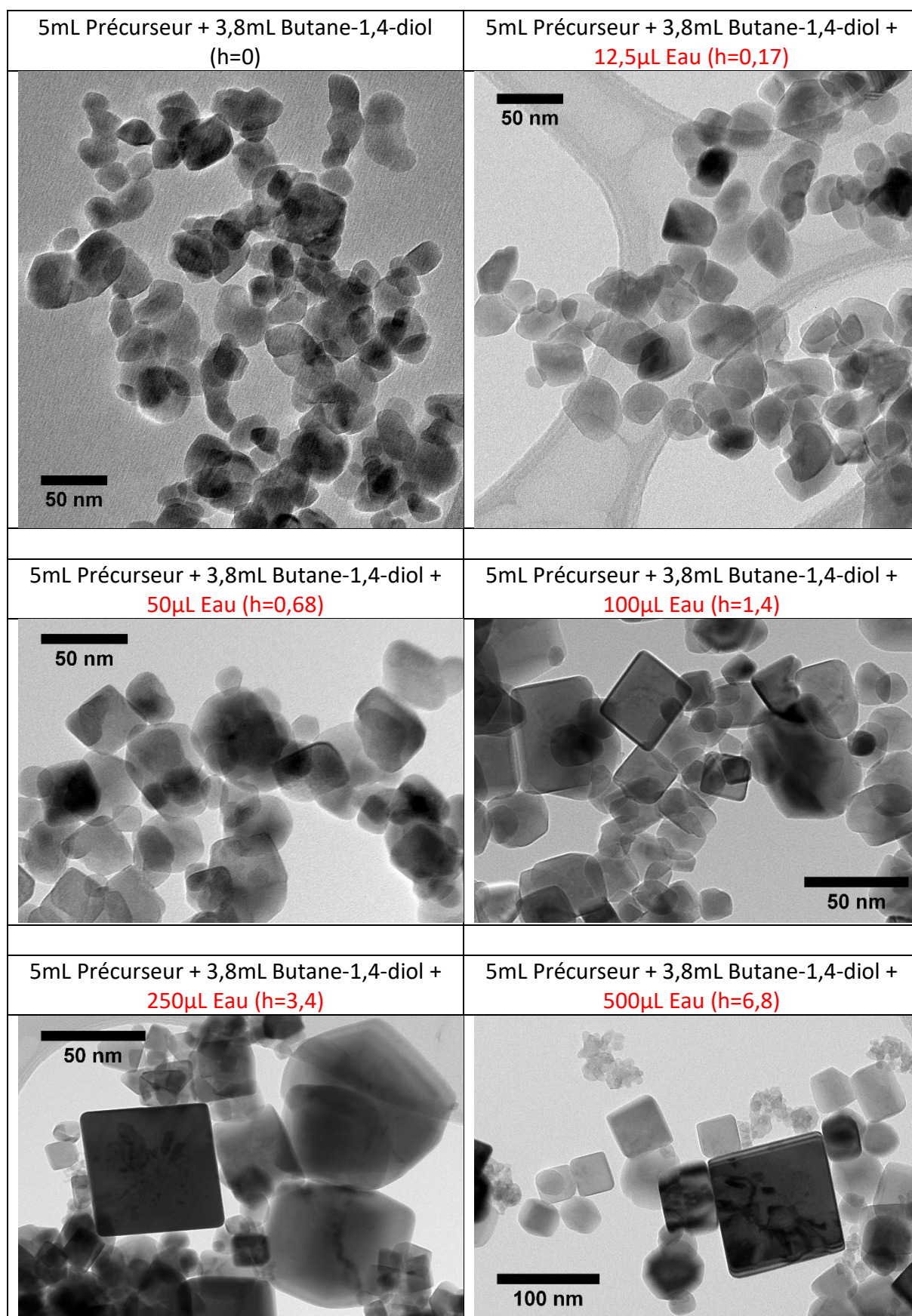


Figure V-5 : Images MET représentatives des échantillons synthétisés en présence de butane-1,4-diol aux taux hydrolyse $h=0$, $h=0,17$, $h=0,68$, $h=1,4$, $h=3,4$ et $h=6,8$.

V. 2. A. c. ii. - Discussion

Trois cas peuvent à nouveau être distingués par rapport aux phénomènes de nucléation/croissance : $h < 1,4$, $1,4 \leq h \leq 6,8$ et $h > 6,8$.

Pour $1,4 \leq h \leq 6,8$, la précipitation intervient à température ambiante car les nanoparticules sont d'autant plus polydisperses que la quantité d'eau ajoutée est importante. L'ajout de butane-1,4-diol ne permet pas de mieux séparer l'hydrolyse de la polymérisation car les ligands glycoxy n'engendrent pas de gêne stérique suffisante de façon à ce que la polymérisation ne puisse commencer qu'une fois l'hydrolyse complète des ligands glycoxy.

Pour $h < 1,4$, la taille et la morphologie des nanoparticules synthétisées apparaissent très similaires à celles synthétisées pour $h = 0$. La précipitation ne pouvant intervenir à température ambiante de par le faible nombre de groupements hydrolysés, il est alors probable que les phénomènes de nucléation/croissance soient majoritairement contrôlés, comme au chapitre précédent, par la vitesse de décomposition thermique des complexes de niobium au cours de la montée en température comme dans le cas des synthèses non aqueuses.

Enfin, pour $h > 6,8$, la forte polarité de l'eau entraîne la formation de phases non stœchiométriques en lithium et niobium due à la trop grande quantité d'eau ajoutée.

Par ailleurs, des particules de morphologie pseudo-cubique presque parfaite ont été obtenues pour des taux d'hydrolyse élevés ce qui pourrait laisser penser que le butane-1,4-diol pourrait s'adsorber préférentiellement sur certaines faces cristallines lors de la croissance des nanoparticules précipitées à température ambiante. Cette morphologie avait déjà été obtenue pour des synthèses présentées au chapitre 3 quand le précurseur n'avait pas été conservé en boîte à gants ce qui prouve à nouveau la très grande sensibilité de ce précurseur mixte à l'humidité de l'air.

Au final, la morphologie pseudo-cubique de ces particules est révélatrice d'une phase de croissance prédominante par rapport à la phase de nucléation. La vitesse de génération des monomères, c'est-à-dire les entités de charge nulle (probablement $\text{Li}^+\text{Nb}(\text{OH})(\text{OR})_5$) aptes à polymériser jusqu'à former une phase solide, est lente à température ambiante et le phénomène de nucléation est alors peu intense et étendu dans le temps. Les monomères formés sont donc majoritairement consommés lors de l'étape de croissance des particules d'où la formation de particules facettées très bien définies.

V. 2. A. d. - Origine de la morphologie pseudo-cubique des nanoparticules synthétisées

La morphologie pseudo-cubique adoptée par les nanoparticules synthétisées avec et sans butane-1,4-diol pour des taux d'hydrolyse élevés peut s'expliquer par des considérations structurales.

Une image de microscopie haute résolution d'un « nanocube » synthétisé permet de visualiser les plans cristallins à la surface d'une de ses faces montrant ainsi la très bonne cristallisation de ces nanoparticules ([Figure V-6](#)). Plus précisément, deux familles de plan perpendiculaires entre elles et de même distance interréticulaire sont visibles sur cette face. Une valeur de d_{hkl} de 0,375nm a été mesurée correspondant au d_{012} , c'est-à-dire à la distance interréticulaire associée aux plans de la famille $\{012\}$. Pour rappel, la réflexion (012) est le premier pic de diffraction qui apparaît sur un diffractogramme de LiNbO_3 . En considérant la loi de Bragg, les plans (012) sont donc les plans qui diffractent avec la plus grande distance interréticulaire.

D'après la théorie de Bravais, Friedel, Donnay et Harker (ou théorie BFDH) [182], la vitesse de croissance d'une face cristalline (hkl) est inversement proportionnelle à la distance interréticulaire des plans (hkl) associés. Autrement dit, les faces associées aux familles de plans dont les distances interréticulaires sont les plus élevées ont les plus faibles vitesses de croissance et elles se retrouvent majoritairement en surface des particules à l'issue de l'étape de croissance comme dans le cas des faces (012) du LiNbO_3 .

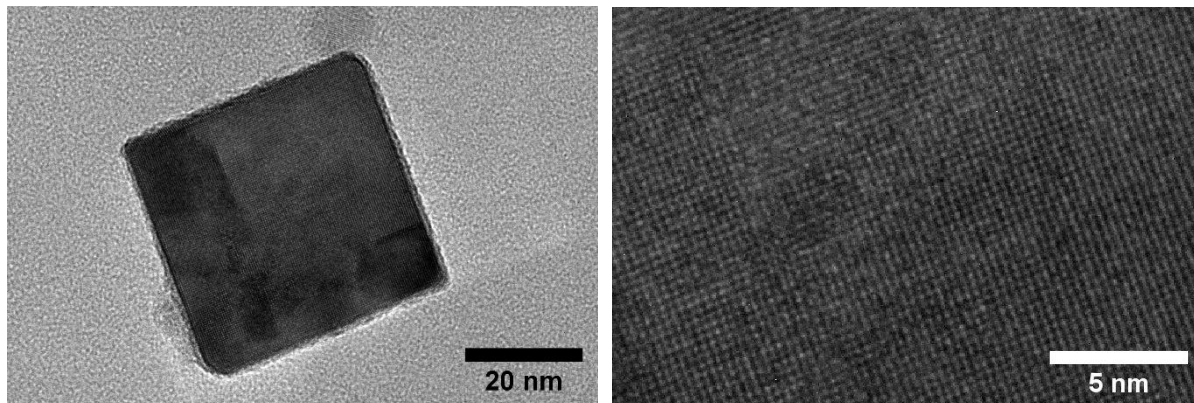


Figure V-6 : (Gauche) Image MET d'un « nanocube » de LiNbO_3 synthétisé en présence de butane-1,4-diol pour $h=3,4$ **(Droite)** Image haute-résolution de ce « cube ».

Wang et al. [35] ont également synthétisé des nanoparticules pseudo-cubiques de LiNbO_3 (de taille 50-80 nm) par voie de sels fondus (Figure V-7, droite). En plus de mettre en évidence les plans (012) en surface des « cubes », ils ont obtenu un cliché de diffraction par diffraction électronique en aire sélectionnée et il apparaît que trois familles de plans, (012), (1-12) et (-102), définissent la morphologie de ce « cube » (Figure V-7, gauche).

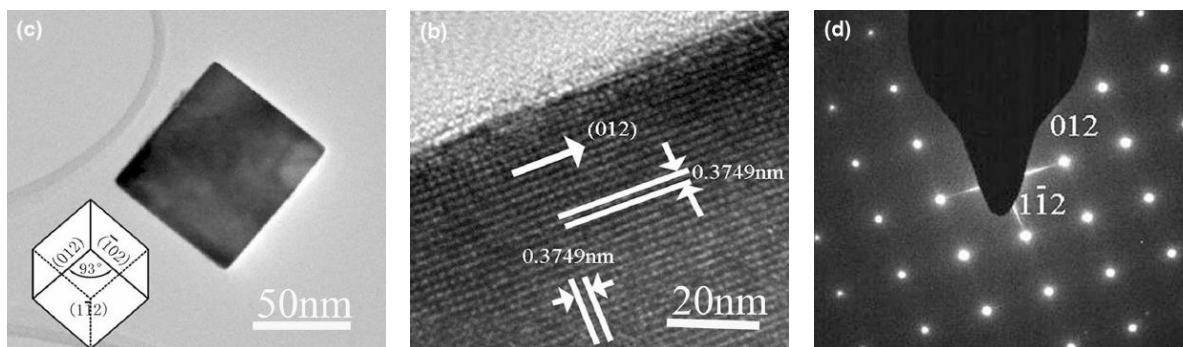


Figure V-7 : (Gauche) Image MET d'un « nanocube » de LiNbO_3 obtenue par Wang et al. [35] **(Centre)** Image haute-résolution de ce « cube » **(Droite)** Cliché de diffraction associé à l'image haute-résolution.

Pour rappel, LiNbO_3 cristallise dans le groupe d'espace $R3c$ et la maille élémentaire rhomboédrique (Figure V-8, gauche) est décrite à partir de la maille conventionnelle hexagonale (Figure V-8, droite). Les indices de Miller des plans (012), (1-12) et (-102), exprimés dans la maille hexagonale, peuvent donc être convertis dans la maille rhomboédrique (Tableau V-4). Il apparaît alors plus facilement que ces plans sont perpendiculaires entre eux deux à deux et de même distance interréticulaire. Les angles $\alpha = \beta = \gamma = 55,92^\circ$ (#ICSD 247734) de la maille rhomboédrique sont très proches de 60° de la maille élémentaire d'un réseau cubique faces centrées.

En conclusion, la morphologie des nanoparticules de LiNbO_3 est imposée par la vitesse de croissance des faces (012), (1-12) et (-102) qui s'avère être la plus lente car les plans qui y sont associés ont la plus grande distance interréticulaire (théorie BFDH). Dans le cas d'une étape de croissance prépondérante par rapport à la nucléation comme dans le cas des synthèses menées pour des taux d'hydrolyse élevés, cette morphologie tend à évoluer vers celle d'un « cube » presque parfait étant donné que les trois faces sont associées à trois familles de plans qui sont perpendiculaires entre eux deux à deux et de même distance interréticulaire.

maille hexagonale	maille rhomboédrique
(012)	(110)
(1-12)	(101)
(-102)	(011)

Tableau V-4 : Conversion des indices de Miller des plans de plus grande distance interréticulaire de LiNbO_3 entre les mailles hexagonale et rhomboédrique.

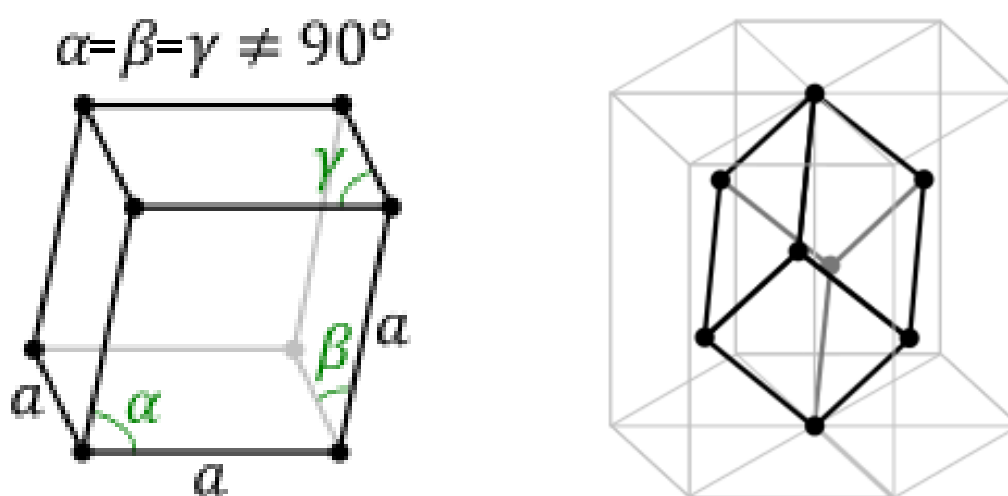


Figure V-8 : (Gauche) Exemple de maille rhomboédrique (Droite) Schéma d'une maille primitive rhomboédrique (maille élémentaire de LiNbO_3) contenue dans une maille multiple hexagonale (maille conventionnelle de LiNbO_3).

V. 2. B. - Etude de l'influence du pH de l'eau ajoutée

La catalyse peut présenter certains avantages en vue de découpler l'hydrolyse de la polymérisation dans le cas des alcoxydes de métaux de transition afin de séparer les étapes de nucléation et de croissance. Par ailleurs, cette méthode est couramment employée afin d'accélérer l'hydrolyse des alcoxydes de silicium, cette réaction étant défavorisée dans le cas de ce type d'alcoxyde étant donné l'électronégativité relativement élevée du Si et l'absence d'insaturation de coordination qui le caractérise.

Le type de catalyse choisie, acide ou basique, a une influence considérable sur les produits formés : des gels constitués de polymères faiblement réticulés sont obtenus dans le cas d'une catalyse acide alors que des précipités formés à partir de polymères fortement branchés sont synthétisés dans le cas d'une catalyse basique. La cinétique des réactions d'hydrolyse et de polymérisation peut ainsi être modifiée à souhait et le principe de ces deux types de catalyse est explicité ci-dessous. Il est utile de rappeler tout d'abord que l'hydrolyse se déroule selon un mécanisme SN_2 et ce type de réaction sera d'autant plus favorisée que le nucléophile est puissant, le centre métallique électrophile et le nucléofuge labile.

Dans le cas d'une hydrolyse acide, l'eau acidifiée ajoutée dans le milieu réactionnel engendre la protonation d'un groupement alcoxy du complexe métallique. La molécule d'alcool ainsi formée est alors un nucléofuge plus labile comparé aux groupements alcoxy et la réaction s'en trouve facilitée car l'échange protonique habituellement nécessaire dans le cas d'une hydrolyse non catalysée n'a plus lieu d'être.

Concernant une hydrolyse basique, l'introduction d'eau basifiée dans le milieu réactionnel favorise également la réaction car les ions hydroxydes mis en jeu sont de meilleurs nucléophiles que les molécules d'eau.

La nature très différente des produits formés, gels ou précipités, peut s'expliquer par des effets électroniques liés à l'état de transition caractérisant la SN_2 . L'état de transition associé à une hydrolyse acide est chargé positivement. Il est donc d'autant plus stable que les ligands situés autour du centre métallique du complexe ont un caractère électrodonneur. Inversement, l'état de transition associé à une hydrolyse basique est chargé négativement. Sa stabilité sera donc augmentée si les ligands situés autour du centre métallique du complexe ont un caractère électroattracteur.

Pour rappel, l'hydrolyse consiste en la substitution d'un ou plusieurs groupements alcoxy par des groupements hydroxy. Il se trouve que le caractère électroattracteur des ligands situés autour du centre métallique M augmente selon l'ordre suivant des substituants : $\text{O}-M > \text{OH} > \text{OR}$. Il peut donc être déduit pour l'hydrolyse acide que chaque étape de la réaction s'effectuera plus lentement que la précédente. De même, la polymérisation qui conduit à la formation de ponts oxo entre les centres métalliques sera plus lente que la réaction d'hydrolyse dans le cas où celle-ci s'effectue selon un mécanisme SN_2 . De cette façon, les réactions d'hydrolyse et de polymérisation peuvent ainsi être découplées.

Au contraire, chaque étape de l'hydrolyse s'effectuera plus rapidement que la précédente dans le cas d'une hydrolyse basique. La polymérisation s'effectuera à une vitesse similaire à celle de l'hydrolyse étant donné les effets stériques croissants contrebalançant les effets électroniques.

Afin de mettre en évidence l'intérêt d'une catalyse acide ou basique, deux synthèses ont été réalisées selon le même protocole que celui décrit dans le cas des synthèses sans additif avec un taux d'hydrolyse égal à 1,4, avec pour la première, une eau ajoutée acidifiée à un pH égal à 2 et, pour la seconde, une eau alcalinisée à un pH égal à 12. L'idée est ici de précipiter la phase LiNbO_3 à température ambiante en découplant au préalable l'hydrolyse de la polymérisation puis de tirer profit du traitement solvothérmal afin de cristalliser la poudre amorphe formée dans ces conditions douces permettant ainsi de préserver la morphologie des particules produites à température ambiante.

La synthèse en présence d'eau basique n'a conduit qu'à l'obtention du mélange de phases Li_3NbO_4 et de celle supposée riche niobium ([Figure V-10](#), droite). Quant à la synthèse en présence d'eau acide, elle a permis la formation de la phase LiNbO_3 pure et cristallisée dont la distribution en taille apparaît très large ([Figure V-9](#), gauche).

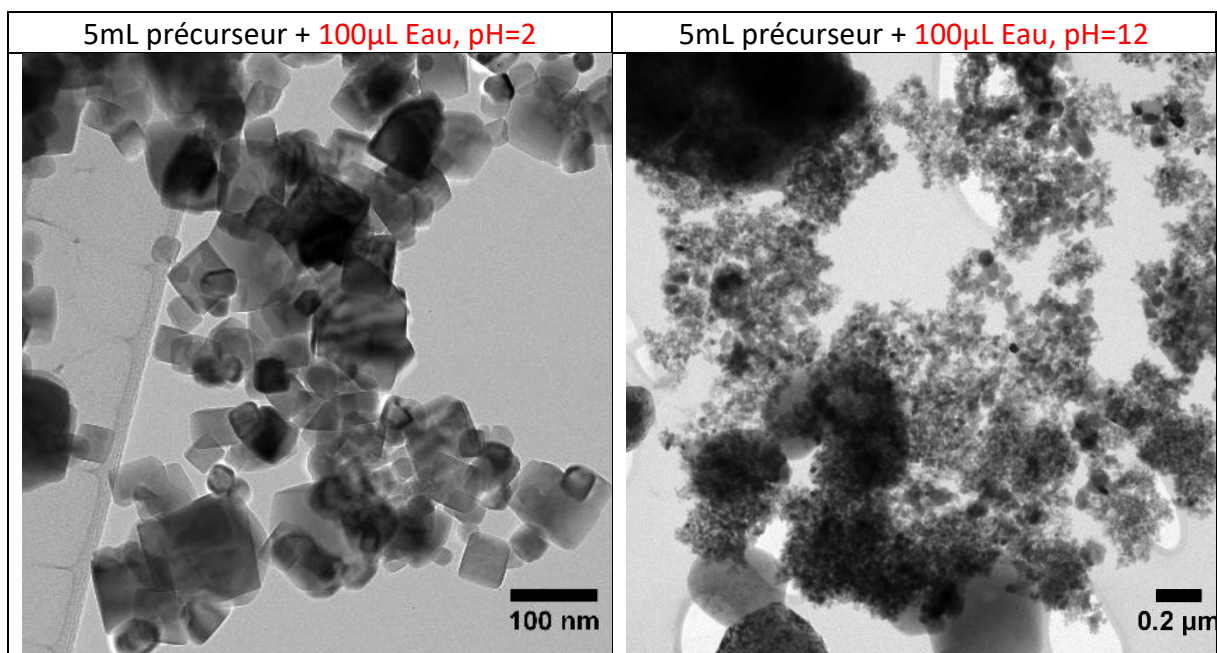


Figure V-9 : Images MET des particules synthétisées pour $h=1,4$ par catalyse acide (pH=2) (Gauche) et catalyse basique (pH=12) (Droite).

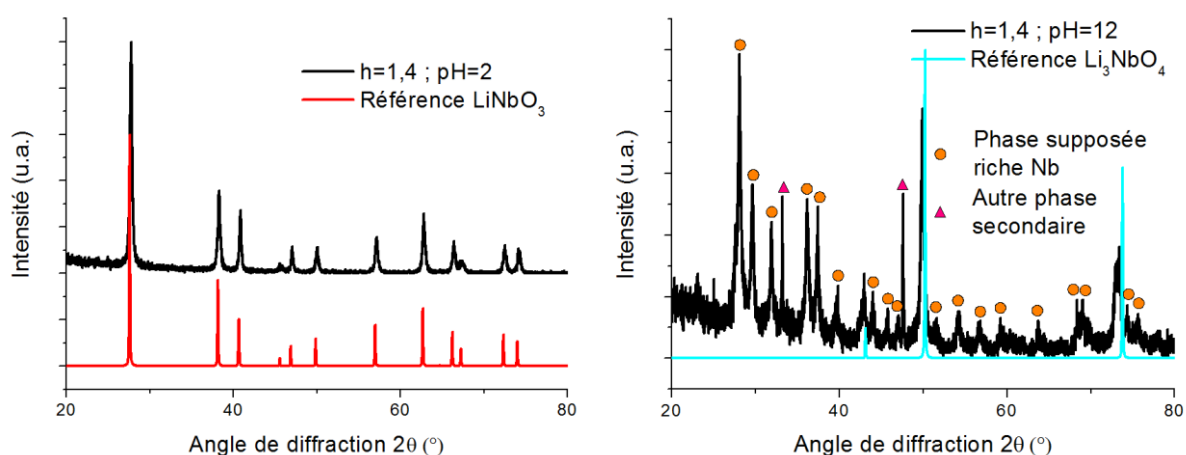


Figure V-10 : (Gauche) Diffractogramme de rayons X obtenu sur la poudre synthétisée pour $h=1,4$ par catalyse acide (pH=2) illustrant la formation de la phase LiNbO_3 pure. (Droite) Diffractogramme de rayons X obtenu sur la poudre synthétisée pour $h=1,4$ par catalyse basique (pH=12) mettant en évidence la présence d'un mélange de phases contenant Li_3NbO_4 , une phase supposée riche Nb (ronds oranges) et une troisième phase (triangles roses).

Ainsi, de la même façon que l'ajout de butane-1,4-diol dans le milieu réactionnel, la catalyse n'a pas permis un meilleur découplage des réactions d'hydrolyse et de polymérisation et d'autres méthodes devront être investiguées dont l'une sera évoquée à la fin de ce manuscrit.

V. 3. – Problèmes de reproductibilité et alternative proposée

Les différentes synthèses présentées dans ce manuscrit ont nécessité l'utilisation de plusieurs lots de précurseur et la qualité de ces lots s'est avérée très inégale. Certains lots testés n'ont jamais permis l'obtention de la phase LiNbO_3 quel que soit les conditions de synthèse. C'est pourquoi une analyse FTIR systématique de la solution contenue dans chaque flacon de précurseur (solution éthanolique de $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$) a été menée avant son utilisation. De façon surprenante, les flacons n'ayant pas donné satisfaction contenaient un excès de toluène par rapport à la quantité d'éthanol présente ([Figure V-12](#)). Les échantillons synthétisés à partir de ce type de lot étaient généralement composés d'un mélange de phases dont les phases LiNbO_3 , Li_3NbO_4 et une phase supposée riche niobium déjà mise en évidence précédemment ([Figure V-11](#)). Par ailleurs, des traces de toluène et d'isopropanol ont été systématiquement retrouvées dans les lots donnant satisfaction. Ceci semble problématique car la présence d'autres solvants que l'éthanol peut engendrer d'importants problèmes de reproductibilité étant donné l'évolution de la structure moléculaire des précurseurs alcoxydes en fonction du solvant dans lesquels ils sont dilués. Toutefois, la synthèse de nos propres précurseurs alcoxydes au laboratoire n'est pas envisageable et d'autres alternatives ont été essayées. Dans le cas des synthèses hydrolytiques menées, l'utilisation de précurseurs dits « séparés » a donné des résultats très encourageants. La synthèse de nanoparticules de LiNbO_3 pures, cristallisées et relativement monodisperses a été obtenue à partir d'un mélange stœchiométrique d'éthoxyde de lithium et d'éthoxyde de niobium pour $h=1,4$ ([Figure V-13](#)). Ce dernier exemple illustre une nouvelle façon de découpler l'hydrolyse de la polymérisation. Le précurseur éthoxyde de niobium pure adopte une structure moléculaire de type dimérique qui se caractérise par la présence de deux types de ligands : des ligands éthoxy pontants et des ligands éthoxy terminaux. Les ligands terminaux sont les plus accessibles et sont hydrolysés préférentiellement par rapport aux ligands pontants. La polymérisation ne pouvant commencer tant que les groupements pontants n'ont pas été hydrolysés, l'hydrolyse peut ainsi être découplée de la polymérisation.

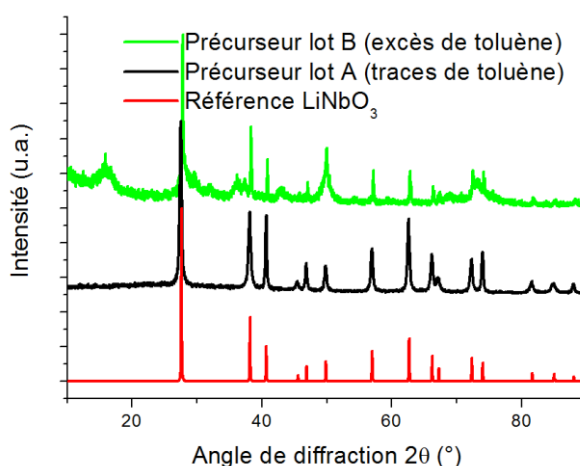


Figure V-11 : Diffractogrammes de rayons X obtenus sur des poudres synthétisées selon des conditions identiques à partir de différents lots du même précurseur commercialisé par Alfa Aesar. La synthèse menée à partir du lot A permet l'obtention de LiNbO_3 pure contrairement à la synthèse menée à partir du lot B.

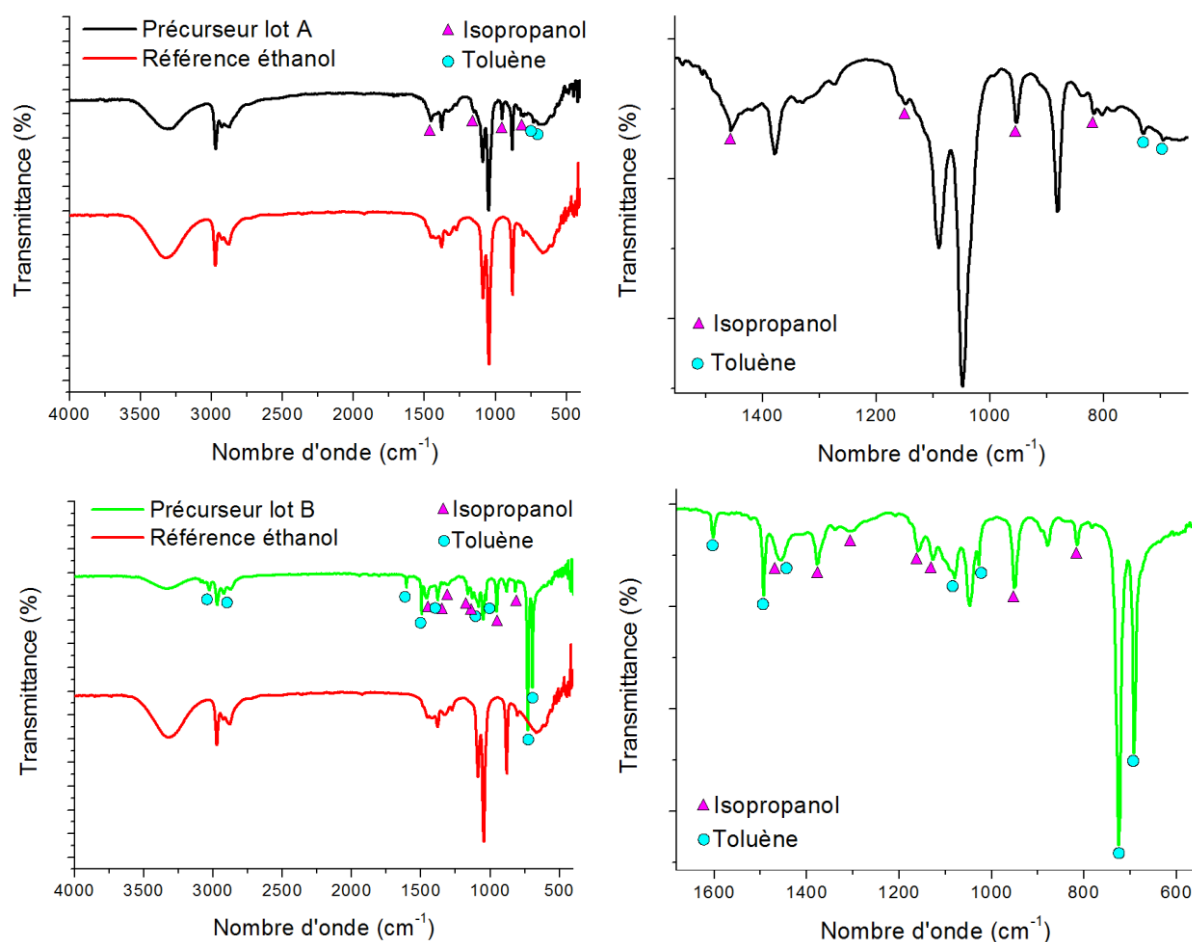


Figure V-12 : Spectres FTIR de solutions éthanoliques de précurseur $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ commercialisées par Alfa Aesar et provenant de deux lots différents (lot A (**spectre noir**) et lot B (**spectre vert**) montrant la présence de solvants autres que l'éthanol tels que l'isopropanol (triangles magenta) et le toluène (**ronds turquoise**) et comparaison au spectre de l'éthanol (**rouge**). Le toluène est en excès dans le cas du lot B.

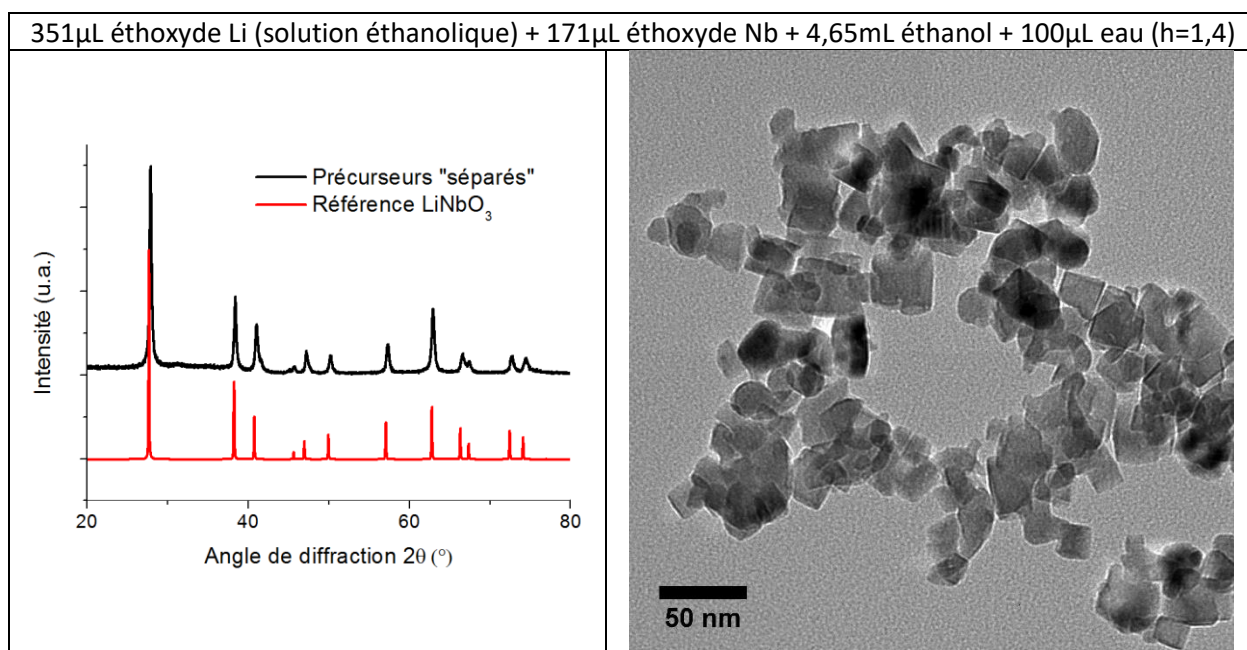


Figure V-13 : (**Gauche**) Diffractogramme de rayons X obtenu sur la poudre synthétisée pour $h=1,4$ à partir d'un mélange stœchiométrique d'éthoxyde de Li (solution éthanolique) et d'éthoxyde de Nb. (**Droite**) Image MET de l'échantillon correspondant.

L'image MET de la [figure V-13](#) (droite) montre en effet des nanoparticules relativement monodisperses en termes de morphologie. L'affinement de Le Bail du diffractogramme correspondant ([Figure V-14](#)) ne montre pas non plus des largeurs à mi-hauteur très différentes entre les différentes réflexions (hkl) avec des résultats très similaires en supposant un modèle de particules isotropes ou plaquettaires. La taille moyenne estimée est de 26nm avec donc un rapport d'anisotropie qui se rapproche de 1. Pour ces premiers essais qui restent à optimiser, on remarquera par contre la présence d'une phase d'impureté en faible quantité qui se manifeste par un petit épaulement à droite de la réflexion (110) et à gauche du pic (006).

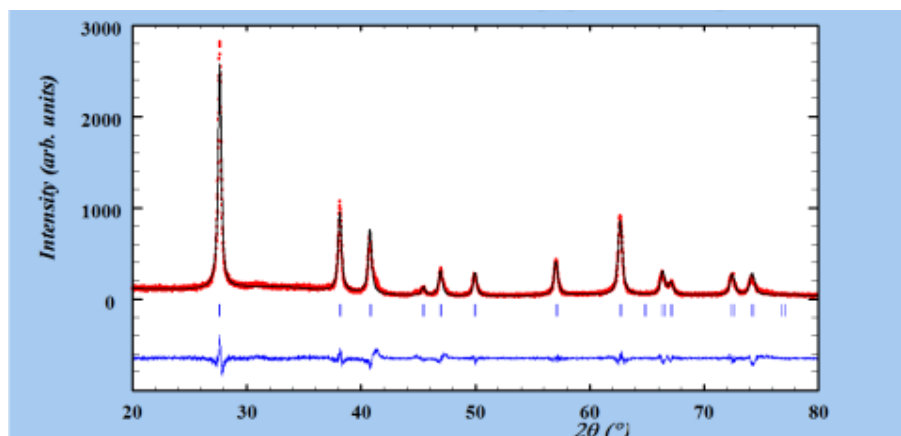


Figure V-14 : Affinement de Le Bail de l'échantillon synthétisé pour $h=1,4$ à partir d'un mélange stœchiométrique d'éthoxyde de Li (solution éthanolique) et d'éthoxyde de Nb.

V. 4. – Perspectives et propriétés optiques

La quantification précise des propriétés physiques et en particulier optiques non linéaires par des mesures dites d'ensemble, comme celles développées au laboratoire par spectroscopie de second harmonique à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules, ainsi que la recherche d'éventuels effets de taille et de forme, requiert l'utilisation de nanoparticules les plus monodisperses possibles. En ce qui concerne LiNbO_3 , les premières mesures à 1064nm de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux $\langle \chi^{(2)} \rangle$ (les crochets indiquent un moyennage orientationnel du tenseur d'ordre 2) ont permis d'obtenir une valeur de 9,6pm/V à partir d'une taille moyenne de nanoparticules de 125nm obtenue en considérant la distribution de taille en nombre de mesures DLS [62], [21]. Cette valeur est relativement éloignée de la valeur de la littérature calculée à 26pm/V à partir des différents coefficients non nuls du tenseur de susceptibilité d'ordre 2 de LiNbO_3 . Cet écart s'explique en grande partie par la polydispersité de taille des nanoparticules alors utilisées et obtenues selon un procédé comprenant une calcination à 550°C de poudres sèches préparées par une réduction de sels de niobium suivie par une hydrolyse avec l'hydroxyde de lithium [79]. Une image MET représentative de ces échantillons ([Figure V-15](#), gauche) démontre en effet une polydispersité de taille et de forme bien supérieure aux nanoparticules préparées par la voie non aqueuse en présence de butane-1,4-diol ([Figure V-15](#), droite). Dans ce cas, la distribution en nombre des mesures DLS est centrée sur 73nm ce qui conduit à une susceptibilité non linéaire d'ordre 2 à 24pm/V en très bon accord avec la valeur attendue [65]. De plus, la stabilité des dispersions colloïdales de LiNbO_3 et l'absence de résonances du matériau pour une longueur d'onde d'excitation comprise entre 700nm et 1300nm nous permettent aujourd'hui d'utiliser ces dispersions pour étalonner avec facilité (et sur une large gamme spectrale) notre banc expérimental de spectroscopie de second harmonique sans avoir recours à des solvants de type chloroforme pour lesquels la diffusion des signaux à 2ω est bien plus faible.

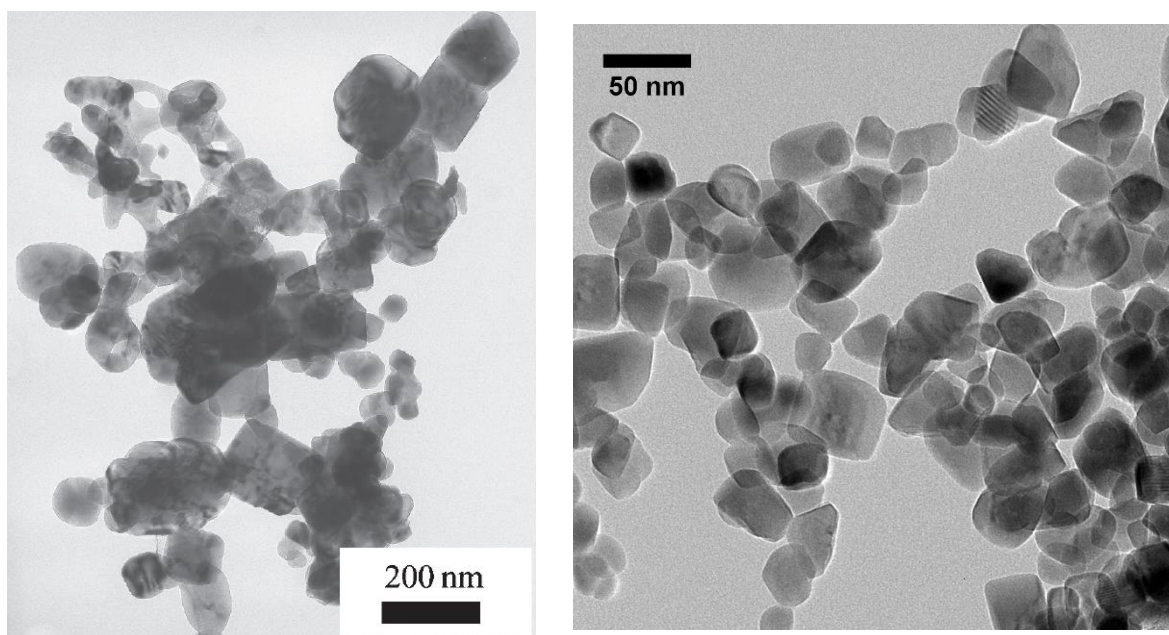


Figure V-15 : Images MET représentatives de nanoparticules de LiNbO_3 préparées par calcination de poudres sèches (gauche [79]) et par la voie non aqueuse dans le cadre de ce travail (droite).

Par ailleurs, les conditions solvothermales et l'utilisation de précurseurs alcoxydes « séparés » sont aussi prometteurs pour ajouter une nouvelle fonctionnalité optique aux nanoparticules de LiNbO_3 . C'est en effet une bonne matrice pour l'accueil d'ions métalliques (chrome) et de terres rares (erbium, ytterbium, néodyme, ...) pour induire des propriétés de fluorescence. Parmi les alcoxydes de terre rare, les premiers essais menés à partir d'isopropoxyde d'erbium et qui font l'objet d'une autre thèse en cours au laboratoire démontrent que le dopage des nanoparticules selon la voie hydrolytique est prometteur. Pour un taux d'hydrolyse fixé à $h=1,5$ et une concentration d' Er^{3+} à 5% (la quantité de Li^+ est alors à 85% de celle de Nb^{5+} pour conserver l'électroneutralité), le diffractogramme de la [figure V-16](#) démontre la cristallinité et la pureté des nanoparticules obtenues. Après affinement de Le Bail, les tailles t_{012} , t_{110} et t_{006} sont de 17, 27 et 14nm, respectivement.

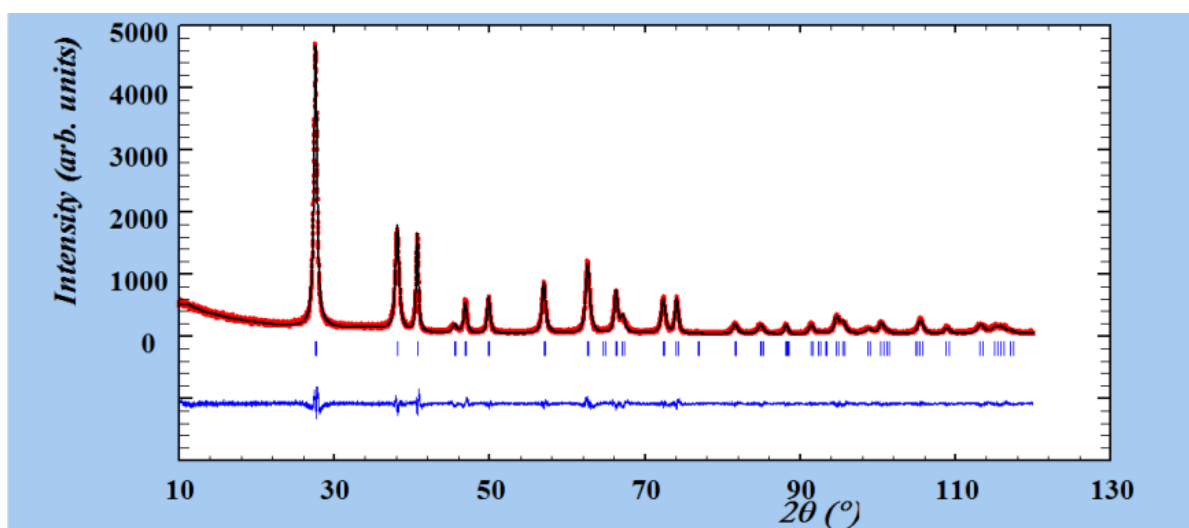


Figure V-16 : Affinement de Le Bail de nanoparticules de composition théorique $\text{Li}_{0,85}\text{Er}_{0,05}\text{NbO}_3$.

En ce qui concerne les propriétés optiques, la diffusion des signaux de second harmonique est observée (Figure V-17) à 400nm et 490nm pour une excitation laser fixée à 800nm et 980nm, respectivement. On remarque aussi pour cet échantillon un signal d'*upconversion* qui lui est résonant avec une émission à 525nm et 550nm correspondant aux transitions des ions Er^{3+} des niveaux $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ [183]. Comme attendu, l'intensité de ces signaux est plus importante pour une excitation à 800nm en raison de la plus forte absorption des ions Er^{3+} à 800nm qu'à 980nm. De manière intéressante, l'intensité de ces deux signaux d'*upconversion* dépend fortement de la température des nanoparticules ouvrant à de nouvelles applications de type nanothermométrie [184] pour la première fois à partir de nanoparticules d'oxydes non centrosymétriques.

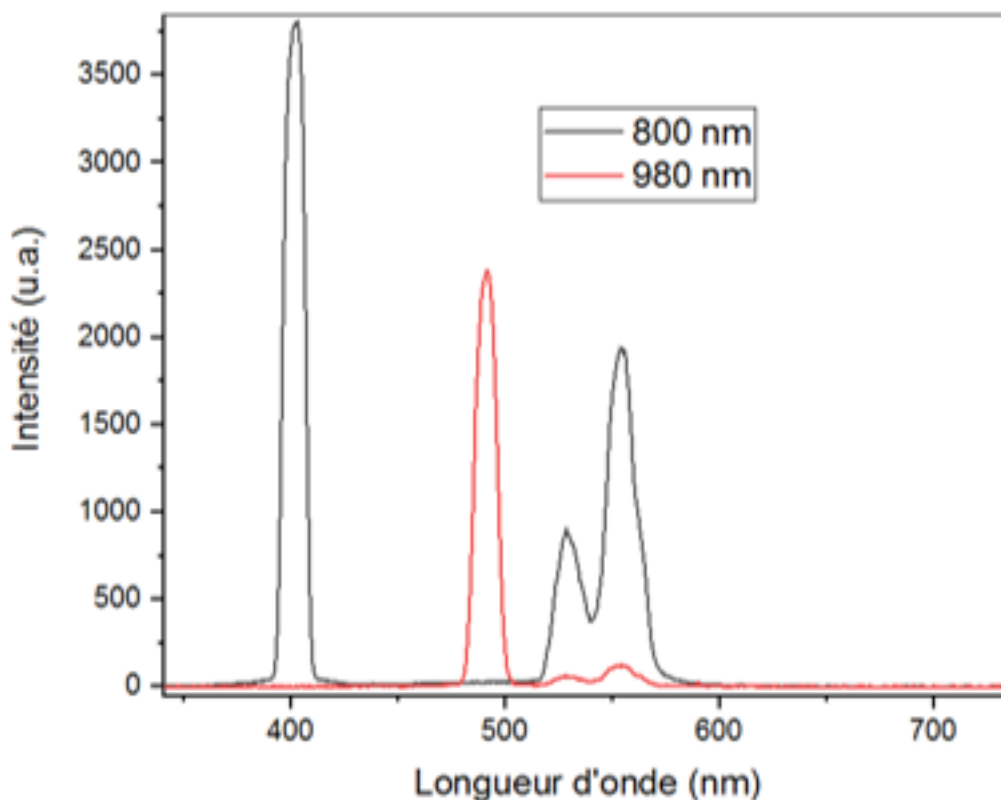


Figure V-17 : Spectres d'émission d'une dispersion colloïdale de nanoparticules de composition théorique $\text{Li}_{0,85}\text{Er}_{0,05}\text{NbO}_3$ pour une excitation à 800 nm (rouge) et 980nm (noir).

Conclusion générale

Dans l'optique d'un contrôle de taille et de forme des nanocristaux ou nanoparticules de LiNbO_3 synthétisés, les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit mettent en évidence l'importance d'une compréhension des réactions sous-jacentes aux phénomènes de nucléation/croissance qui régissent la formation des nanoparticules en solution.

LaMer et al. avaient montré dès 1950 l'intérêt de séparer les étapes de nucléation et de croissance des nucléi afin d'obtenir des dispersions colloïdales monodisperses ce qui peut être obtenu si la vitesse de nucléation est très supérieure à celle de croissance. Cela nécessite alors que la cinétique de génération des monomères (entités de charge nulle aptes à polymériser jusqu'à former une phase solide) en solution soit la plus rapide possible.

Deux voies de synthèse en conditions solvothermales à partir de précurseurs alcoxydes ont été proposées dans ce manuscrit afin de mieux contrôler les cinétiques de nucléation/croissance : une voie non aqueuse et une voie hydrolytique. Ces deux voies se distinguent notamment par les réactions qui conduisent à la formation des monomères en solution : des réactions de décomposition des précurseurs pour la voie non aqueuse et des réactions d'hydrolyse pour la voie hydrolytique. Les premières se déroulent au cours du chauffage des réactifs (mis à part quelques exceptions) alors que les secondes se produisent dès la température ambiante. En outre, la décomposition implique la rupture de la liaison C—O des alcoxydes alors que l'hydrolyse implique la rupture de la liaison M—O. De façon à séparer la nucléation de la croissance, ces réactions de décomposition ou d'hydrolyse doivent impérativement être découplées des réactions de polymérisation qui interviennent dans la création d'un réseau d'oxyde en solution.

Dans le cas de la voie non aqueuse, il a été montré que la stabilité des carbocations formés lors de la décomposition thermique des alcoxydes gouvernait la cinétique de génération des monomères en solution. Par ailleurs, la nature des ligands autour des complexes métalliques influence de manière considérable cette vitesse de décomposition. Dans la gamme de températures accessibles par nos autoclaves, cette dernière est relativement défavorisée dans le cas du précurseur éthoxyde mixte choisie alors qu'elle apparaît très favorisée dans le cas de l'isopropoxyde mixte testé mais se déroule à température ambiante de façon aléatoire. Dans ces deux cas, le découplage des étapes de décomposition et de polymérisation n'a pas été possible. En revanche, l'ajout contrôlé de glycols tel que le butane-1,4-diol ou le pentane-1,5-diol en tant que co-solvant à l'alcool parent dans lequel est dilué le précurseur éthoxyde (ou méthoxyde) mixte apparaît comme une bonne alternative afin de synthétiser des nanoparticules de faible distribution en taille. De par la longueur de leur chaîne carbonée, les ligands glycoxy qui se substituent aux ligands alcoxy stabilisent relativement bien les carbocations sans pour autant engendrer de l'encombrement stérique.

Dans le cas de la voie hydrolytique, il a été observé que la variation du taux d'hydrolyse influence la nature des produits formés : des précipités sont obtenus pour des taux d'hydrolyse supérieurs à 1 alors que des gels polymériques sont formés pour des taux d'hydrolyse inférieurs à 1. Le traitement solvothermal des gels polymériques a conduit à l'obtention d'échantillons relativement monodisperses contrairement à celui des précipités qui ne mène qu'à la production de particules très polydisperses, les réactions d'hydrolyse et de polymérisation n'étant pas découplées à température ambiante.

Les travaux réalisés ont aussi montré l'importance du choix de précurseur alcoxyde quant à la synthèse de nanoparticules monodisperses. Si l'éthoxyde mixte utilisé apparaît comme un choix judicieux concernant la voie non aqueuse de par l'étape de dissociation en température de ce type de composé, l'emploi de précurseurs éthoxydes « séparés » semble préférable en ce qui concerne la voie hydrolytique car la nature dimérique des alcoxydes de niobium permet ainsi un découplage plus important des étapes d'hydrolyse et de polymérisation.

Enfin, il a été vu au cours de ce manuscrit que la modification des vitesses de nucléation et de croissance engendre la précipitation de nanoparticules aux morphologies très variées : des nanoplaquettes sont formées quand la solution éthanolique d'éthoxyde mixte est utilisée comme unique précurseur, des particules plus sphériques sont produites en présence de glycols alors que des « nanocubes » presque parfaits sont générés pour des taux d'hydrolyse élevés.

D'un point de vue industriel, en considérant une production de nanoparticules de LiNbO_3 à plus grande échelle, l'utilisation du procédé solvothermal présente l'avantage d'être simple et permet la cristallisation de nanopoudres de LiNbO_3 à des températures modérées (230°C) mais une réduction du temps de synthèse (72h) apparaît comme une étape nécessaire au développement du protocole expérimenté. L'utilisation de réacteurs micro-ondes pourrait être une alternative intéressante afin de diminuer les durées de synthèse [183]. Par ailleurs, la qualité très aléatoire des précurseurs mixtes commerciaux achetés ainsi que leur coût sont une réelle contrainte et la synthèse des précurseurs pourrait être nécessaire de façon à garantir la reproductibilité des résultats.

Enfin, la production de nanoparticules de LiNbO_3 a également permis l'étude de leurs propriétés optiques non linéaires au laboratoire. L'acquisition récente d'un laser femtoseconde accordable en longueur d'onde a donné lieu au développement d'un nouveau protocole de mesure et de calibration, présenté par Riporto et al., afin de déterminer par spectroscopie de second harmonique l'évolution de la valeur moyenne de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux $\langle\chi^{(2)}\rangle$ sur une large plage spectrale allant de 700nm à 1300nm. Dans une première étude, une valeur de $\langle\chi^{(2)}\rangle$ de 24pm/V avait été estimée pour une dispersion de nanoparticules de LiNbO_3 dans l'éthanol à une longueur d'onde de 1064nm selon un premier protocole utilisant des molécules de paranitroaniline (PNA) diluées dans le méthanol comme référence. Cette valeur étant très proche de la valeur obtenue pour un cristal massif (26pm/V), il apparaît clairement que seul le volume des nanoparticules est à l'origine du signal de SHG mesuré dans le cas des échantillons testés dont la taille moyenne était évaluée autour de 125nm par DLS. Le nouveau protocole exposé procède désormais en deux étapes : une valeur de $\langle\chi^{(2)}\rangle$ relative est estimée dans un premier temps entre 700nm et 1300nm grâce à une solution de chloroforme prise comme référence (la réponse SHG de ce dernier étant bien caractérisée bien que très faible) puis dans un deuxième temps, les valeurs absolues sont déduites d'une mesure effectuée à 1064nm selon le premier protocole développé. Il est à noter que les dispersions colloïdales de LiNbO_3 sont maintenant utilisées comme référence pour déterminer la réponse spectrale du $\langle\chi^{(2)}\rangle$ d'autres oxydes aux propriétés optiques non linéaires prononcées tels que ZnO et BiFeO_3 (en raison de leur stabilité colloïdale et de la faible dispersion en longueur d'onde du matériau entre 400nm et 5000nm). Par ailleurs, ce travail permet de souligner l'intérêt d'une réduction des polydispersités de taille et de forme des nanoparticules de LiNbO_3 afin de déterminer avec précision les valeurs de $\langle\chi^{(2)}\rangle$ car il faut rappeler que l'intensité du signal de SHG est proportionnelle, dans la gamme 20-100nm, au carré du volume moyen des nanoparticules éclairées. Pour des échantillons polydisperses en taille et en forme, la comparaison avec les valeurs de la littérature des matériaux massifs était en effet bien moins précise.

A l'avenir, les propriétés optiques non linéaires de nanoparticules de LiNbO_3 pourraient être mises à profit pour améliorer le contraste en imagerie biomédicale ainsi que pour des applications de niche de type relargage ciblé d'agents thérapeutiques après une émission locale de SHG [37], [36]. Comme discuté au début de ce manuscrit, les nanoparticules harmoniques comme celles de LiNbO_3 présentent de nombreux avantages par rapport aux marqueurs luminescents existants tels que l'absence de photoblanchiment et clignotement, la flexibilité en longueur d'onde d'excitation et par conséquent d'émission, la cohérence des signaux émis ainsi que leur détection sélective. Ces différents atouts permettent respectivement, une imagerie longue durée (plusieurs semaines) pour le suivi des processus biologiques, une excitation à des longueurs d'ondes adaptées aux fenêtres de transparence biologique (650-950nm ou 1100-1300nm) et donc une meilleure profondeur d'imagerie, une détection par des techniques interférométriques ainsi que la possibilité de s'affranchir des signaux de SHG/THG endogènes (émis par le collagène et les lipides respectivement) et donc une amélioration de la résolution des images. Grâce à leurs valeurs de susceptibilités non linéaires élevées, leur biocompatibilité ainsi qu'une synthèse relativement aisée de particules de morphologie contrôlée et stables en milieu physiologique, les nanoparticules de LiNbO_3 figurent comme des agents de contraste idéaux pour le diagnostic et l'imagerie in vitro. Wang et al. [35] sont les premiers à avoir étudié l'interaction de nanoparticules de LiNbO_3 avec une population de cellules de type macrophage issues de rats par microscopie à deux photons. Les auteurs ont confirmé que les nanoparticules étaient actives pour l'émission de signaux SHG et ont observé que ces dernières restaient confinées au niveau des membranes après 48h d'imagerie. Les essais de cytotoxicité menés à l'issue de cette durée montrent également leur excellente biocompatibilité. Une autre étude menée par Li et al. [34] sur des cellules souches mésenchymateuses de rat montre cette fois que les nanoparticules de LiNbO_3 pénètrent la cellule par endocytose après 72h d'imagerie mais n'interagissent pas avec le noyau en restant à sa périphérie. Il y est notamment énoncé que les nanoparticules ne perturbent pas le processus de différenciation des cellules souches en cellules osseuses ou adipeuses. De même, il est supposé que les nanoparticules pourraient jouer un rôle dans la régénération de certaines cellules en favorisant leur prolifération.

Concernant les perspectives de ce travail, l'imagerie multiphotonique mentionnée précédemment nécessite l'emploi de lasers femtosecondes et de plateformes de microscopie dédiées. Le dopage de la matrice par des ions de terres rares à partir de précurseurs alcoxydes « séparés » permet d'augmenter la versatilité de ces marqueurs exogènes. La fluorescence à un ou deux photons, augmente en effet la multifonctionnalité optique des nanoparticules de LiNbO_3 dopées pour une utilisation plus standard que les plateformes équipées de sources femtosecondes. Le dopage à l'erbium permet enfin d'envisager des mesures locales de température, dites de nanothermométrie, en mesurant l'intensité des signaux de photoluminescence à 525nm et 550nm. Une comparaison des brillances et des sensibilités à la température des nanoparticules de LiNbO_3 dopées avec des nanoparticules centrosymétriques de type NaGdF_4 : 20% Yb^{3+} / 2% Er^{3+} est prévue dans les mois à venir.

Annexe

▷ Spectroscopie de diffusion des signaux de second harmonique et de photoluminescence

Le banc expérimental de spectroscopie de diffusion de second harmonique (SHS, pour Second Harmonic Spectroscopy) est illustré [figure A](#).

Il est constitué d'un laser femtoseconde (Insight X3, Spectra-Physics) accordable sur une large gamme de longueurs d'ondes allant de 680 à 1300nm et dont la puissance est contrôlée à l'aide d'une lame demi-onde achromatique (Thorlabs, 690-1200nm) associée à un polariseur vertical.

Pour éviter la diffusion de signaux harmoniques produits en amont de la cuvette en quartz fondu contenant les dispersions colloïdales de nanoparticules, un filtre passe-haut (Thorlabs FELH0650) est placé avant la lentille ($f=100\text{mm}$) achromatique de focalisation. Celle-ci est montée sur une platine motorisée permettant de focaliser le faisceau incident dans la cuvette et d'optimiser l'alignement par rapport au bras de détection.

Le signal SHS est collecté perpendiculairement au faisceau incident à travers deux lentilles en silice fondue (Thorlabs, $f=50\text{mm}$). Un prisme de Dove en BK7 (Thorlabs) est inséré entre ces deux lentilles de manière à faire pivoter l'image du point focal (horizontal) sur la fente d'entrée verticale d'un spectromètre (Andor Shamrock 193) couplé à une caméra CCD refroidie par un module à effet Peltier (Andor iDus 401). Un filtre passe-bas est également placé en amont du spectromètre pour éliminer la diffusion par les dispersions du faisceau fondamental. Ce filtre passe-bas est soit composé de deux filtres en verre coloré (FGB37, Thorlabs) dans la gamme d'excitation 700-800nm ou d'un seul filtre (FESH0700, Thorlabs) dans la gamme 800-1300nm.

Le banc est entièrement automatisé afin d'assurer des conditions expérimentales reproductibles au cours d'une mesure spectroscopique lorsque la longueur d'onde d'excitation est balayée sur un intervalle donné.

A chaque longueur d'onde, la puissance incidente est pré-réglée à une valeur donnée ainsi que la pré-compensation en sortie du laser afin de maintenir constante la largeur d'impulsion au niveau de l'échantillon.

Ainsi, pour une puissance incidente de 500mW, l'intensité calculée au foyer est de $1\text{GW}/\text{cm}^2$ ce qui conduit à un temps d'intégration typique de 1min pour enregistrer un spectre SHS à une longueur d'onde d'excitation donnée.

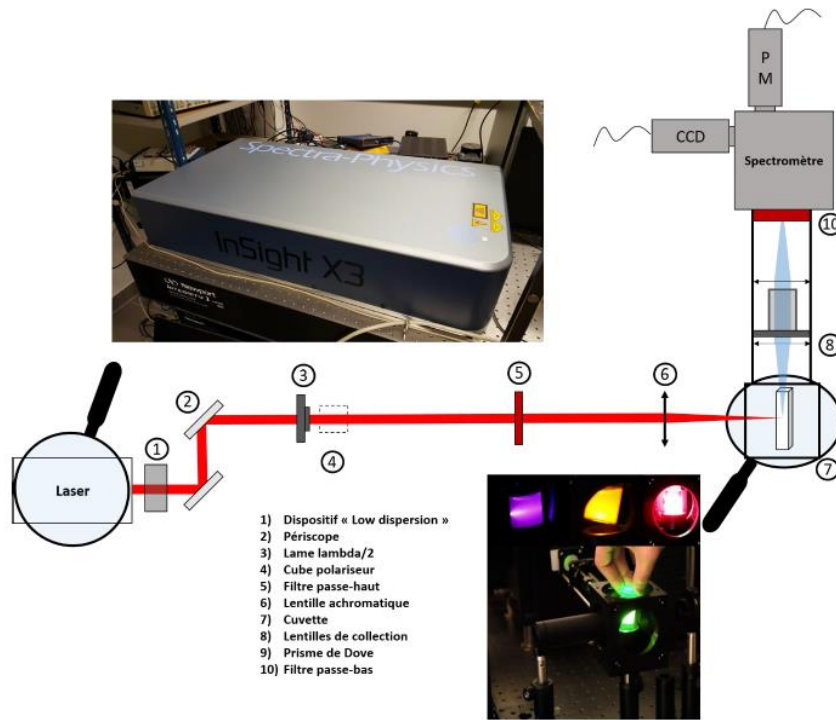


Figure A : Schéma de principe du banc de spectroscopie de diffusion de second harmonique comprenant un laser femtoseconde accordable dans la gamme 680-1300nm. Selon la longueur d'onde d'excitation, les photos illustrent différents signaux de second harmonique obtenus dans le visible à partir d'une poudre en suspension de cristaux micrométrique.

Bibliographie

- [1] P. Günter, J.-P. Huignard, eds., Photorefractive materials and their applications 3: applications, Springer, New York, NY, 2007.
- [2] T. Volk, M. Wöhlecke, Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching, Springer Science & Business Media, 2008.
- [3] Y. Xu, Ferroelectric Materials and Their Applications, Elsevier, 2013.
- [4] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura, Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions, *J. Solid State Chem.* 101 (1992) 340–352. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90189-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90189-3).
- [5] M. Sumets, Lithium Niobate-Based Heterostructures, Institute of Physics Publishing, 2018.
- [6] B.R. Smith, S.S. Gambhir, Nanomaterials for In Vivo Imaging, *Chem. Rev.* 117 (2017) 901–986. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00073>.
- [7] L.K. Bogart, G. Pourroy, C.J. Murphy, V. Puentes, T. Pellegrino, D. Rosenblum, D. Peer, R. Lévy, Nanoparticles for Imaging, Sensing, and Therapeutic Intervention, *ACS Nano.* 8 (2014) 3107–3122. <https://doi.org/10.1021/nn500962q>.
- [8] G. Chen, I. Roy, C. Yang, P.N. Prasad, Nanochemistry and Nanomedicine for Nanoparticle-based Diagnostics and Therapy, *Chem. Rev.* 116 (2016) 2826–2885. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00148>.
- [9] L. Möckl, D.C. Lamb, C. Bräuchle, Super-resolved Fluorescence Microscopy: Nobel Prize in Chemistry 2014 for Eric Betzig, Stefan Hell, and William E. Moerner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 13972–13977. <https://doi.org/10.1002/anie.201410265>.
- [10] N. Chen, Y. He, Y. Su, X. Li, Q. Huang, H. Wang, X. Zhang, R. Tai, C. Fan, The cytotoxicity of cadmium-based quantum dots, *Biomaterials.* 33 (2012) 1238–1244. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.10.070>.
- [11] M. Haase, H. Schäfer, Upconverting Nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 5808–5829. <https://doi.org/10.1002/anie.201005159>.
- [12] Y.I. Park, J.H. Kim, K.T. Lee, K.-S. Jeon, H.B. Na, J.H. Yu, H.M. Kim, N. Lee, S.H. Choi, S.-I. Baik, H. Kim, S.P. Park, B.-J. Park, Y.W. Kim, S.H. Lee, S.-Y. Yoon, I.C. Song, W.K. Moon, Y.D. Suh, T. Hyeon, Nonblinking and Nonbleaching Upconverting Nanoparticles as an Optical Imaging Nanoprobe and T1 Magnetic Resonance Imaging Contrast Agent, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4467–4471. <https://doi.org/10.1002/adma.200901356>.
- [13] J. Riporto, A. Demierre, V. Kilin, T. Balciunas, C. Schmidt, G. Campargue, M. Urbain, A. Baltuska, R.L. Dantec, J.-P. Wolf, Y. Mugnier, L. Bonacina, Bismuth ferrite dielectric nanoparticles excited at telecom wavelengths as multicolor sources by second, third, and fourth harmonic generation, *Nanoscale.* 10 (2018) 8146–8152. <https://doi.org/10.1039/C7NR08102B>.
- [14] L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. Le Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez, J.-P. Wolf, Polar Fe(IO₃)₃ nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy, *Appl. Phys. B.* 87 (2007) 399–403. <https://doi.org/10.1007/s00340-007-2612-z>.
- [15] P. Pantazis, J. Maloney, D. Wu, S.E. Fraser, Second harmonic generating (SHG) nanoprobe for in vivo imaging, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107 (2010) 14535–14540. <https://doi.org/10.1073/pnas.1004748107>.
- [16] W.P. Dempsey, S.E. Fraser, P. Pantazis, SHG nanoprobe: Advancing harmonic imaging in biology, *BioEssays.* 34 (2012) 351–360. <https://doi.org/10.1002/bies.201100106>.

- [17] J. Čulić-Viskota, W.P. Dempsey, S.E. Fraser, P. Pantazis, Surface functionalization of barium titanate SHG nanoprobe for in vivo imaging in zebrafish, *Nat. Protoc.* 7 (2012) 1618–1633. <https://doi.org/10.1038/nprot.2012.087>.
- [18] J. Extermann, L. Bonacina, E. Cuña, C. Kasparian, Y. Mugnier, T. Feurer, J.-P. Wolf, Nanodoublets as deep imaging markers for multi-photon microscopy, *Opt. Express*. 17 (2009) 15342. <https://doi.org/10.1364/OE.17.015342>.
- [19] L. Bonacina, Nonlinear Nanomedicine: Harmonic Nanoparticles toward Targeted Diagnosis and Therapy, *Mol. Pharm.* 10 (2013) 783–792. <https://doi.org/10.1021/mp300523e>.
- [20] A. Rogov, Y. Mugnier, L. Bonacina, Harmonic nanoparticles: noncentrosymmetric metal oxides for nonlinear optics, *J. Opt.* 17 (2015) 033001. <https://doi.org/10.1088/2040-8978/17/3/033001>.
- [21] D. Staedler, T. Magouroux, R. Hadji, C. Joulaud, J. Extermann, S. Schwung, S. Passemard, C. Kasparian, G. Clarke, M. Gerrmann, R. Le Dantec, Y. Mugnier, D. Rytz, D. Ciepielewski, C. Galez, S. Gerber-Lemaire, L. Juillerat-Jeanneret, L. Bonacina, J.-P. Wolf, Harmonic Nanocrystals for Biolabeling: A Survey of Optical Properties and Biocompatibility, *ACS Nano*. 6 (2012) 2542–2549. <https://doi.org/10.1021/nn204990n>.
- [22] L. Dubreil, I. Leroux, M. Ledevin, C. Schleder, L. Lagalice, C. Lovo, R. Fleurisson, S. Passemard, V. Kilin, S. Gerber-Lemaire, M.-A. Colle, L. Bonacina, K. Rouger, Multi-harmonic Imaging in the Second Near-Infrared Window of Nanoparticle-Labeled Stem Cells as a Monitoring Tool in Tissue Depth, *ACS Nano*. 11 (2017) 6672–6681. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00773>.
- [23] A. Rogov, M. Irondelle, F. Ramos Gomes, J. Bode, D. Staedler, S. Passemard, S. Courvoisier, Y. Yamamoto, F. Waharte, D. Ciepielewski, P. Rideau, S. Gerber-Lemaire, F. Alves, J. Salamero, L. Bonacina, J.-P. Wolf, Simultaneous Multiharmonic Imaging of Nanoparticles in Tissues for Increased Selectivity, *ACS Photonics*. 2 (2015) 1416–1422. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.5b00289>.
- [24] V. Kilin, G. Campargue, I. Fureraaj, S. Sakong, T. Sabri, F. Riporto, A. Vieren, Y. Mugnier, C. Mas, D. Staedler, J.M. Collins, L. Bonacina, A. Vogel, J.A. Capobianco, J.-P. Wolf, Wavelength-Selective Nonlinear Imaging and Photo-Induced Cell Damage by Dielectric Harmonic Nanoparticles, *ACS Nano*. 14 (2020) 4087–4095. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b08813>.
- [25] C.-L. Hsieh, R. Grange, Y. Pu, D. Psaltis, Bioconjugation of barium titanate nanocrystals with immunoglobulin G antibody for second harmonic radiation imaging probes, *Biomaterials*. 31 (2010) 2272–2277. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.11.096>.
- [26] Y. Nakayama, P.J. Pauzauskie, A. Radenovic, R.M. Onorato, R.J. Saykally, J. Liphardt, P. Yang, Tunable nanowire nonlinear optical probe, *Nature*. 447 (2007) 1098–1101. <https://doi.org/10.1038/nature05921>.
- [27] R. Ladj, T. Magouroux, M. Eissa, M. Dubled, Y. Mugnier, R.L. Dantec, C. Galez, J.-P. Valour, H. Fessi, A. Elaissari, Aminodextran-coated potassium niobate (KNbO₃) nanocrystals for second harmonic bio-imaging, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 439 (2013) 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.025>.
- [28] A.V. Kachynski, A.N. Kuzmin, M. Nyk, I. Roy, P.N. Prasad, Zinc Oxide Nanocrystals for Nonresonant Nonlinear Optical Microscopy in Biology and Medicine, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 10721–10724. <https://doi.org/10.1021/jp801684j>.
- [29] L.L. Xuan, C. Zhou, A. Slablab, D. Chauvat, C. Tard, S. Perruchas, T. Gacoin, P. Villeval, J.-F. Roch, Photostable Second-Harmonic Generation from a Single KTiOPO₄ Nanocrystal for Nonlinear Microscopy, *Small*. 4 (2008) 1332–1336. <https://doi.org/10.1002/sml.200701093>.

- [30] L. Mayer, A. Slablab, G. Dantelle, V. Jacques, A.-M. Lepagnol-Bestel, S. Perruchas, P. Spinicelli, A. Thomas, D. Chauvat, M. Simonneau, T. Gacoin, J.-F. Roch, Single KTP nanocrystals as second-harmonic generation biolabels in cortical neurons, *Nanoscale*. 5 (2013) 8466–8471. <https://doi.org/10.1039/C3NR01251D>.
- [31] G. Clarke, A. Rogov, S. McCarthy, L. Bonacina, Y. Gun'ko, C. Galez, R. Le Dantec, Y. Volkov, Y. Mugnier, A. Prina-Mello, Preparation from a revisited wet chemical route of phase-pure, monocrystalline and SHG-efficient BiFeO₃ nanoparticles for harmonic bio-imaging, *Sci. Rep.* 8 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28557-w>.
- [32] C. Schmidt, J. Riporto, A. Uldry, A. Rogov, Y. Mugnier, R.L. Dantec, J.-P. Wolf, L. Bonacina, Multi-Order Investigation of the Nonlinear Susceptibility Tensors of Individual Nanoparticles, *Sci. Rep.* 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep25415>.
- [33] D. Staedler, S. Passemard, T. Magouroux, A. Rogov, C.M. Maguire, B.M. Mohamed, S. Schwung, D. Rytz, T. Jüstel, S. Hwu, Y. Mugnier, R. Le Dantec, Y. Volkov, S. Gerber-Lemaire, A. Prina-Mello, L. Bonacina, J.-P. Wolf, Cellular uptake and biocompatibility of bismuth ferrite harmonic advanced nanoparticles, *Nanomedicine Nanotechnol. Biol. Med.* 11 (2015) 815–824. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2014.12.018>.
- [34] J. Li, J. Qiu, W. Guo, S. Wang, B. Ma, X. Mou, M. Tanes, H. Jiang, H. Liu, Cellular internalization of LiNbO₃ nanocrystals for second harmonic imaging and the effects on stem cell differentiation, *Nanoscale*. 8 (2016) 7416–7422. <https://doi.org/10.1039/C6NR00785F>.
- [35] Y. Wang, X.Y. Zhou, Z. Chen, B. Cai, Z.Z. Ye, C.Y. Gao, J.Y. Huang, Synthesis of cubic LiNbO₃ nanoparticles and their application in vitro bioimaging, *Appl. Phys. A*. 117 (2014) 2121–2126. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8630-x>.
- [36] J. Vuilleumier, G. Gaulier, R. De Matos, D. Ortiz, L. Menin, G. Campargue, C. Mas, S. Constant, R. Le Dantec, Y. Mugnier, L. Bonacina, S. Gerber-Lemaire, Two-Photon-Triggered Photorelease of Caged Compounds from Multifunctional Harmonic Nanoparticles, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 27443–27452. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b07954>.
- [37] J. Vuilleumier, G. Gaulier, R.D. Matos, Y. Mugnier, G. Campargue, J.-P. Wolf, L. Bonacina, S. Gerber-Lemaire, Photocontrolled Release of the Anticancer Drug Chlorambucil with Caged Harmonic Nanoparticles, *Helv. Chim. Acta*. 103 (2020) e1900251. <https://doi.org/10.1002/hlca.201900251>.
- [38] M. Niederberger, N. Pinna, J. Polleux, M. Antonietti, A General Soft-Chemistry Route to Perovskites and Related Materials: Synthesis of BaTiO₃, BaZrO₃, and LiNbO₃ Nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2270–2273. <https://doi.org/10.1002/anie.200353300>.
- [39] D. Mohanty, G.S. Chaubey, A. Yourdkhani, S. Adireddy, G. Caruntu, J.B. Wiley, Synthesis and piezoelectric response of cubic and spherical LiNbO₃ nanocrystals, *RSC Adv.* 2 (2012) 1913. <https://doi.org/10.1039/c2ra00628f>.
- [40] R.F. Ali, B.D. Gates, Synthesis of Lithium Niobate Nanocrystals with Size Focusing through an Ostwald Ripening Process, *Chem. Mater.* 30 (2018) 2028–2035. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05282>.
- [41] R.F. Ali, M. Bilton, B.D. Gates, One-pot synthesis of sub-10 nm LiNbO₃ nanocrystals exhibiting a tunable optical second harmonic response, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 2268–2275. <https://doi.org/10.1039/C8NA00171E>.
- [42] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Elsevier, 2019.
- [43] J.D. Jackson, *CLASSICAL ELECTRODYNAMICS*, 3RD ED, Wiley India Pvt. Limited, 2007.
- [44] J. Zyss, J.L. Oudar, Relations between microscopic and macroscopic lowest-order optical nonlinearities of molecular crystals with one- or two-dimensional units, *Phys. Rev. A*. 26 (1982) 2028–2048. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.26.2028>.

- [45] C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz, W. Mazerant, U. Meier, Non-phase-matched optical third-harmonic generation in noncentrosymmetric media: Cascaded second-order contributions for the calibration of third-order nonlinearities, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 10688–10701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.10688>.
- [46] X. Yang, S. Xie, Expression of third-order effective nonlinear susceptibility for third-harmonic generation in crystals, *Appl. Opt.* 34 (1995) 6130–6135. <https://doi.org/10.1364/AO.34.006130>.
- [47] V.V. Multian, J. Riporto, M. Urbain, Y. Mugnier, G. Djanta, S. Beauquis, C. Galez, V.Y. Gayvoronsky, R. Le Dantec, Averaged third-order susceptibility of ZnO nanocrystals from Third Harmonic Generation and Third Harmonic Scattering, *Opt. Mater.* 84 (2018) 579–585. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.07.032>.
- [48] H. Yang, C. Liu, D. Yang, H. Zhang, Z. Xi, Comparative study of cytotoxicity, oxidative stress and genotoxicity induced by four typical nanomaterials: the role of particle size, shape and composition, *J. Appl. Toxicol.* 29 (2009) 69–78. <https://doi.org/10.1002/jat.1385>.
- [49] C.-C. Huang, R.S. Aronstam, D.-R. Chen, Y.-W. Huang, Oxidative stress, calcium homeostasis, and altered gene expression in human lung epithelial cells exposed to ZnO nanoparticles, *Toxicol. In Vitro.* 24 (2010) 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2009.09.007>.
- [50] C. Hanley, J. Layne, A. Punnoose, K.M. Reddy, I. Coombs, A. Coombs, K. Feris, D. Wingett, Preferential killing of cancer cells and activated human T cells using ZnO nanoparticles, *Nanotechnology.* 19 (2008) 295103. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/29/295103>.
- [51] N. Sugiyama, A.Y. Sonay, R. Tussiwand, B.E. Cohen, P. Pantazis, Effective Labeling of Primary Somatic Stem Cells with BaTiO₃ Nanocrystals for Second Harmonic Generation Imaging, *Small.* 14 (2018) 1703386. <https://doi.org/10.1002/sml.201703386>.
- [52] A.M. Streets, A. Li, T. Chen, Y. Huang, Imaging without Fluorescence: Nonlinear Optical Microscopy for Quantitative Cellular Imaging, *Anal. Chem.* 86 (2014) 8506–8513. <https://doi.org/10.1021/ac5013706>.
- [53] W.R. Zipfel, R.M. Williams, W.W. Webb, Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences, *Nat. Biotechnol.* 21 (2003) 1369–1377. <https://doi.org/10.1038/nbt899>.
- [54] B. Knabe, K. Buse, W. Assenmacher, W. Mader, Spontaneous polarization in ultrasmall lithium niobate nanocrystals revealed by second harmonic generation, *Phys. Rev. B.* 86 (2012) 195428. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.195428>.
- [55] S. Brasselet, V. Le Floch, F. Treussart, J.-F. Roch, J. Zyss, E. Botzung-Appert, A. Ibanez, In Situ Diagnostics of the Crystalline Nature of Single Organic Nanocrystals by Nonlinear Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 207401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.207401>.
- [56] S. Schwung, A. Rogov, G. Clarke, C. Joulaud, T. Magouroux, D. Staedler, S. Passemard, T. Jüstel, L. Badie, C. Galez, J.P. Wolf, Y. Volkov, A. Prina-Mello, S. Gerber-Lemaire, D. Rytz, Y. Mugnier, L. Bonacina, R. Le Dantec, Nonlinear optical and magnetic properties of BiFeO₃ harmonic nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 114306. <https://doi.org/10.1063/1.4895836>.
- [57] R. Le Dantec, Y. Mugnier, G. Djanta, L. Bonacina, J. Extermann, L. Badie, C. Joulaud, M. Gerrmann, D. Rytz, J.P. Wolf, C. Galez, Ensemble and Individual Characterization of the Nonlinear Optical Properties of ZnO and BaTiO₃ Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 15140–15146. <https://doi.org/10.1021/jp200579x>.
- [58] C. Joulaud, Caractérisation par diffusion de second harmonique de pour l'imagerie biomédicale, (n.d.) 163.
- [59] J. Riporto, Réponses multiharmoniques et résonances de nanocristaux par diffusion et microscopie multiphotonique, University of Geneva, 2018. <https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:114119>.

- [60] Y. Mugnier, L. Bonacina, Dielectric Harmonic Nanoparticles: Optical Properties, Synthesis, and Applications, in: '21st CENTURY Nanosci. – Handb. Vol. 4 Low-Dimens. Mater. Morphol., 2020. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02493763> (accessed April 25, 2020).
- [61] S. Brasselet, J. Zyss, Multipolar molecules and multipolar fields: probing and controlling the tensorial nature of nonlinear molecular media, *JOSA B.* 15 (1998) 257–288. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.15.000257>.
- [62] C. Joulaud, Y. Mugnier, G. Djanta, M. Dubled, J.-C. Marty, C. Galez, J.-P. Wolf, L. Bonacina, R. Le Dantec, Characterization of the nonlinear optical properties of nanocrystals by Hyper Rayleigh Scattering, *J. Nanobiotechnology.* 11 (2013) S8. <https://doi.org/10.1186/1477-3155-11-S1-S8>.
- [63] T. Tytus, O. Phelan, M. Urbain, G. Clarke, J. Riporto, R. Le Dantec, G. Djanta, S. Beauquis, V. Monnier, Y. Chevolot, C. Galez, Y. Mugnier, Preparation and Preliminary Nonlinear Optical Properties of BiFeO₃ Nanocrystal Suspensions from a Simple, Chelating Agent-Free Precipitation Route, *J. Nanomater.* 2018 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2018/3019586>.
- [64] A. Kumar, R.C. Rai, N.J. Podraza, S. Denev, M. Ramirez, Y.-H. Chu, L.W. Martin, J. Ihlefeld, T. Heeg, J. Schubert, D.G. Schlom, J. Orenstein, R. Ramesh, R.W. Collins, J.L. Musfeldt, V. Gopalan, Linear and nonlinear optical properties of BiFeO₃, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 121915. <https://doi.org/10.1063/1.2901168>.
- [65] J. Riporto, M. Urbain, Y. Mugnier, V. Multian, F. Riporto, K. Bredillet, S. Beauquis, C. Galez, V. Monnier, Y. Chevolot, V. Gayvoronsky, L. Bonacina, R. Le Dantec, Second harmonic spectroscopy of ZnO, BiFeO₃ and LiNbO₃ nanocrystals, *Opt. Mater. Express.* 9 (2019) 1955. <https://doi.org/10.1364/OME.9.001955>.
- [66] B.T. Matthias, J.P. Remeika, Ferroelectricity in the Ilmenite Structure, *Phys. Rev.* 76 (1949) 1886–1887. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.76.1886.2>.
- [67] K. Nassau, H.J. Levinstein, M. Loiacono, FERROELECTRIC LITHIUM NIOBATE. 1. GROWTH, DOMAIN STRUCTURE, DISLOCATIONS AND ETCHING, (n.d.) 10.
- [68] K. Nassau, H.J. Levinstein, G.M. Loiacono, Ferroelectric lithium niobate. 2. Preparation of single domain crystals, *J. Phys. Chem. Solids.* 27 (1966) 989–996. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90071-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90071-0).
- [69] S.C. Abrahams, H.J. Levinstein, J.M. Reddy, B. Telephone, FERROELECTRIC LITHIUM NIOBATE. 5. POLYCRYSTAL X-RAY DIFFRACTION STUDY BETWEEN 24° AND 1200°C, (n.d.) 8.
- [70] L.O. Svaasand, M. Eriksrlid, A.P. Grande, F. Mo, CRYSTAL GROWTH AND PROPERTIES OF LiNbO₃, (n.d.) 6.
- [71] P. Lerner, STOECHIOMETRIE DES MONOCRISTAUX DE METANIOBATE DE LITHIUM, (n.d.) 5.
- [72] T. Fujiwara, M. Takahashi, M. Ohama, A.J. Ikushima, Y. Furukawa, K. Kitamura, Comparison of electro-optic effect between stoichiometric and congruent LiNbO₃, *Electron. Lett.* 35 (1999) 499–501. <https://doi.org/10.1049/el:19990320>.
- [73] R.S. Weis, T.K. Gaylord, Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure, *Appl. Phys. Solids Surf.* 37 (1985) 191–203. <https://doi.org/10.1007/BF00614817>.
- [74] R.T. Smith, F.S. Welsh, Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 2219–2230. <https://doi.org/10.1063/1.1660528>.
- [75] I. Shoji, T. Kondo, A. Kitamoto, M. Shirane, R. Ito, Absolute scale of second-order nonlinear-optical coefficients, *JOSA B.* 14 (1997) 2268–2294. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.14.002268>.

- [76] R.S. Klein, G.E. Kugel, A. Maillard, K. Polgár, A. Péter, Absolute non-linear optical coefficients of LiNbO₃ for near stoichiometric crystal compositions, *Opt. Mater.* 22 (2003) 171–174. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00361-0](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00361-0).
- [77] T.-J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh, S.S. Wong, Size-Dependent Magnetic Properties of Single-Crystalline Multiferroic BiFeO₃ Nanoparticles, *Nano Lett.* 7 (2007) 766–772. <https://doi.org/10.1021/nl063039w>.
- [78] M.J. Polking, M.-G. Han, A. Yourdkhani, V. Petkov, C.F. Kisielowski, V.V. Volkov, Y. Zhu, G. Caruntu, A.P. Alivisatos, R. Ramesh, Ferroelectric order in individual nanometre-scale crystals, *Nat. Mater.* 11 (2012) 700–709. <https://doi.org/10.1038/nmat3371>.
- [79] M. Aufray, S. Menuel, Y. Fort, J. Eschbach, D. Rouxel, B. Vincent, New Synthesis of Nanosized Niobium Oxides and Lithium Niobate Particles and Their Characterization by XPS Analysis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 4780–4785. <https://doi.org/10.1166/jnn.2009.1087>.
- [80] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3893–3946. <https://doi.org/10.1021/cr030027b>.
- [81] M. BAUER, Cristallisation et polymorphisme - Description du phénomène, Ref TIP053WEB - *Phys. Chim.* (2004). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/etats-de-la-matiere-42109210/cristallisation-et-polymorphisme-af3640/> (accessed December 16, 2020).
- [82] L. Mayer, G. Dantelle, V. Jacques, S. Perruchas, G. Patriarche, J.-F. Roch, T. Gacoin, Dual light-emitting nanoparticles: second harmonic generation combined with rare-earth photoluminescence, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 7681–7686. <https://doi.org/10.1039/C4TC01227E>.
- [83] Y. Mugnier, L. Houf, M. El-Kass, R.L. Dantec, R. Hadji, B. Vincent, G. Djanta, L. Badie, C. Joulaud, J. Eschbach, D. Rouxel, C. Galez, In Situ Crystallization and Growth Dynamics of Acentric Iron Iodate Nanocrystals in w/o Microemulsions Probed by Hyper-Rayleigh Scattering Measurements, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 23–30. <https://doi.org/10.1021/jp105638s>.
- [84] M. El-Kass, R. Ladj, Y. Mugnier, R. Le Dantec, R. Hadji, J.-C. Marty, D. Rouxel, C. Durand, D. Fontvieille, E. Rogalska, C. Galez, Temperature-dependent adsorption of surfactant molecules and associated crystallization kinetics of noncentrosymmetric Fe(IO₃)₃ nanorods in microemulsions, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 4431–4437. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.07.046>.
- [85] R. Ladj, M. El Kass, Y. Mugnier, R. Le Dantec, H. Fessi, C. Galez, A. Elaissari, SHG Active Fe(IO₃)₃ Particles: From Spherical Nanocrystals to Urchin-Like Microstructures through the Additive-Mediated Microemulsion Route, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 5387–5395. <https://doi.org/10.1021/cg3009915>.
- [86] J. Livage, C. Sanchez, Sol-gel chemistry, *J. Non-Cryst. Solids.* 145 (1992) 11–19. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80422-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80422-3).
- [87] S. Hirano, K. Kato, Synthesis of LiNbO₃ by hydrolysis of metal alkoxides, *Adv. Ceram. Mater. USA.* 2:2 (1987). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1987.tb00070.x>.
- [88] S. Hirano, K. Kato, Formation of LiNbO₃ films by hydrolysis of metal alkoxides, *J. Non-Cryst. Solids.* 100 (1988) 538–541. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90079-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90079-8).
- [89] S. Hirano, K. Kato, Processing of crystalline LiNbO₃ films with preferred orientation through an organometallic route, *Solid State Ion.* 32–33 (1989) 765–770. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90356-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90356-1).
- [90] S. Liu, L. Huang, W. Li, X. Liu, S. Jing, J. Li, S. O'Brien, Green and scalable production of colloidal perovskite nanocrystals and transparent sols by a controlled self-collection process, *Nanoscale.* 7 (2015) 11766–11776. <https://doi.org/10.1039/C5NR02351C>.

- [91] V.K. LaMer, R.H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 4847–4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>.
- [92] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horiz.* 3 (2016) 91–112. <https://doi.org/10.1039/C5MH00260E>.
- [93] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, H.S. Maiti, Low-Temperature Synthesis of Nanosized Bismuth Ferrite by Soft Chemical Route, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 1349–1352. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00306.x>.
- [94] S.M. Selbach, M.-A. Einarsrud, T. Tybell, T. Grande, Synthesis of BiFeO₃ by Wet Chemical Methods, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3430–3434. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01937.x>.
- [95] D.R. Modeshia, R.I. Walton, Solvothermal synthesis of perovskites and pyrochlores: crystallisation of functional oxides under mild conditions, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4303. <https://doi.org/10.1039/b904702f>.
- [96] C. Yerlikaya, N. Ullah, A.R. Kamali, R. Vasant Kumar, Size-controllable synthesis of lithium niobate nanocrystals using modified Pechini polymeric precursor method, *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 17–22. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5336-7>.
- [97] T. Liu, Y. Xu, J. Zhao, Low-Temperature Synthesis of BiFeO₃ via PVA Sol–Gel Route, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3637–3641. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03945.x>.
- [98] S. Wohlrab, M. Weiss, H. Du, S. Kaskel, Synthesis of MNbO₃ Nanoparticles (M = Li, Na, K), *Chem. Mater.* 18 (2006) 4227–4230. <https://doi.org/10.1021/cm060367o>.
- [99] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 53 (2007) 117–166. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001>.
- [100] J. Lombardi, F. Pearsall, W. Li, S. O’Brien, Synthesis and dielectric properties of nanocrystalline oxide perovskites, [KNbO₃]_{1-x}[BaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_{3-δ}]_x, derived from potassium niobate KNbO₃ by gel collection, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 7989–7998. <https://doi.org/10.1039/C6TC02327D>.
- [101] Y. Nakayama, P.J. Pauzauskie, A. Radenovic, R.M. Onorato, R.J. Saykally, J. Liphardt, P. Yang, Tunable nanowire nonlinear optical probe, *Nature* 447 (2007) 1098–1101. <https://doi.org/10.1038/nature05921>.
- [102] Y. Wang, Z. Chen, Z. Ye, J.Y. Huang, Synthesis and second harmonic generation response of KNbO₃ nanoneedles, *J. Cryst. Growth* 341 (2012) 42–45. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.12.066>.
- [103] A. Magrez, E. Vasco, J.W. Seo, C. Dieker, N. Setter, L. Forró, Growth of Single-Crystalline KNbO₃ Nanostructures, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 58–61. <https://doi.org/10.1021/jp053800a>.
- [104] G. Wang, S.M. Selbach, Y. Yu, X. Zhang, T. Grande, M.-A. Einarsrud, Hydrothermal synthesis and characterization of KNbO₃ nanorods, *CrystEngComm* 11 (2009) 1958. <https://doi.org/10.1039/b907561p>.
- [105] F. Dutto, C. Raillon, K. Schenk, A. Radenovic, Nonlinear Optical Response in Single Alkaline Niobate Nanowires, *Nano Lett.* 11 (2011) 2517–2521. <https://doi.org/10.1021/nl201085b>.
- [106] D. Caruntu, T. Rostamzadeh, T. Costanzo, S. Saleemizadeh Parizi, G. Caruntu, Solvothermal synthesis and controlled self-assembly of monodisperse titanium-based perovskite colloidal nanocrystals, *Nanoscale* 7 (2015) 12955–12969. <https://doi.org/10.1039/C5NR00737B>.

- [107] M.J. Polking, A.P. Alivisatos, R. Ramesh, Synthesis, physics, and applications of ferroelectric nanomaterials, *MRS Commun.* 5 (2015) 27–44. <https://doi.org/10.1557/mrc.2015.8>.
- [108] S. Adireddy, C. Lin, B. Cao, W. Zhou, G. Caruntu, Solution-Based Growth of Monodisperse Cube-Like BaTiO₃ Colloidal Nanocrystals, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1946–1948. <https://doi.org/10.1021/cm9038768>.
- [109] L. Hu, C. Wang, S. Lee, R.E. Winans, L.D. Marks, K.R. Poeppelmeier, SrTiO₃ Nanocuboids from a Lamellar Microemulsion, *Chem. Mater.* 25 (2013) 378–384. <https://doi.org/10.1021/cm303303x>.
- [110] M.I. Yanovskaya, E.P. Turevskaya, A.P. Leonov, S.A. Ivanov, N.V. Kolganova, S.Yu. Stefanovich, N.Ya. Turova, Yu.N. Venevtsev, Formation of LiNbO₃ powders and thin films by hydrolysis of metal alkoxides, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 395–399. <https://doi.org/10.1007/BF01174661>.
- [111] H. Kominami, M. Inoue, T. Inui, Formation of niobium double oxides by the glycothermal method, *Catal. Today.* 16 (1993) 309–317. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80070-H](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80070-H).
- [112] M. Liu, D. Xue, Amine-Assisted Route To Fabricate LiNbO₃ Particles with a Tunable Shape, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 6346–6351. <https://doi.org/10.1021/jp800803s>.
- [113] M. Liu, D. Xue, K. Li, Soft-chemistry synthesis of LiNbO₃ crystallites, *J. Alloys Compd.* 449 (2008) 28–31. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.03.104>.
- [114] M. Nyman, T.M. Anderson, P.P. Provencio, Comparison of Aqueous and Non-aqueous Soft-Chemical Syntheses of Lithium Niobate and Lithium Tantalate Powders, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 1036–1040. <https://doi.org/10.1021/cg800849y>.
- [115] A.R. Tao, S. Habas, P. Yang, Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals, *Small.* 4 (2008) 310–325. <https://doi.org/10.1002/smll.200701295>.
- [116] M. Haruta, B. Delmon, Preparation of homodisperse solids, *J. Chim. Phys.* 83 (1986) 859–868. <https://doi.org/10.1051/jcp/1986830859>.
- [117] T. Sugimoto, Preparation of monodispersed colloidal particles, *Adv. Colloid Interface Sci.* 28 (1987) 65–108. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(87\)80009-X](https://doi.org/10.1016/0001-8686(87)80009-X).
- [118] T. Sugimoto, *Monodispersed Particles*, Elsevier, 2019.
- [119] A.E. Nielsen, *Kinetics of precipitation*, Pergamon Press; [distributed in the Western Hemisphere by Macmillan, New York], 1964.
- [120] J.W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, 2010.
- [121] E. Santacesaria, M. Tonello, G. Storti, R.C. Pace, S. Carrà, Kinetics of titanium dioxide precipitation by thermal hydrolysis, *J. Colloid Interface Sci.* 111 (1986) 44–53. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90005-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90005-6).
- [122] A. Bleier, R.M. Cannon, Nucleation and Growth of Uniform m-ZrO₂, *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 73 (1986). <https://doi.org/10.1557/PROC-73-71>.
- [123] H. Reiss, The Growth of Uniform Colloidal Dispersions, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 482–487. <https://doi.org/10.1063/1.1748251>.
- [124] X. Peng, J. Wickham, A.P. Alivisatos, Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: “Focusing” of Size Distributions, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 5343–5344. <https://doi.org/10.1021/ja9805425>.
- [125] C. Noguera, B. Fritz, A. Clément, A. Baronnet, Nucleation, growth and ageing scenarios in closed systems I: A unified mathematical framework for precipitation, condensation and crystallization, *J. Cryst. Growth.* 297 (2006) 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.08.049>.
- [126] R.S. Berry, S.A. Rice, J. Ross, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 2000.

- [127] D.V. Talapin, A.L. Rogach, M. Haase, H. Weller, Evolution of an Ensemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 12278–12285. <https://doi.org/10.1021/jp012229m>.
- [128] J. Park, J. Joo, S.G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4630–4660. <https://doi.org/10.1002/anie.200603148>.
- [129] R.C. Garvie, Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 218–224. <https://doi.org/10.1021/j100491a016>.
- [130] H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO_2 , *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 3481–3487. <https://doi.org/10.1021/jp000499j>.
- [131] H. Furedi-Milhofer, Spontaneous precipitation from electrolytic solutions, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 2041–2055. <https://doi.org/10.1351/pac198153112041>.
- [132] R.L. Penn, J.F. Banfield, Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63 (1999) 1549–1557. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00037-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00037-X).
- [133] D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin, J.-P. Jolivet, Evolution of Nanostructured Manganese (Oxyhydr)oxides in Water through MnO_4^- Reduction, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 2168–2173. <https://doi.org/10.1021/cg901394v>.
- [134] J.-P. Jolivet, De la solution à l'oxyde - 2e ED: Chimie aqueuse des cations métalliques - synthèse de nanostructures chimie aqueuse des cations métalliques synthèse de nanostructures, EDP Sciences, 2016.
- [135] S. Fouilloux, O. Taché, O. Spalla, A. Thill, Nucleation of Silica Nanoparticles Measured in Situ during Controlled Supersaturation Increase. Restructuring toward a Monodisperse Nonspherical Shape, *Langmuir.* 27 (2011) 12304–12311. <https://doi.org/10.1021/la2013842>.
- [136] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P. Gaur, Metal alkoxides, Academic Press, 1978.
- [137] F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, C. Sanchez, C. Cartier, M. Verdaguer, XANES and EXAFS study of titanium alkoxides, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3166–3172. <https://doi.org/10.1021/ic00291a024>.
- [138] D.C. Bradley, A Structural Theory for Metal Alkoxide Polymers, *Nature.* 182 (1958) 1211–1214. <https://doi.org/10.1038/1821211b0>.
- [139] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid State Chem.* 18 (1988) 259–341. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2).
- [140] M. Henry, Application du concept d'électronegativité aux processus d'hydrolyse et de condensation en chimie minérale, Thèse de doctorat, Paris 6, 1988. <http://www.theses.fr/1988PA066293> (accessed June 13, 2020).
- [141] R.T. Sanderson, An Interpretation of Bond Lengths and a Classification of Bonds, *Science.* 114 (1951) 670–672.
- [142] K.M. Fromm, E.D. Gueneau, Structures of alkali and alkaline earth metal clusters with oxygen donor ligands, *Polyhedron.* 23 (2004) 1479–1504. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.04.014>.
- [143] Uriel. Olsher, R.M. Izatt, J.S. Bradshaw, N.Kent. Dalley, Coordination chemistry of lithium ion: a crystal and molecular structure review, *Chem. Rev.* 91 (1991) 137–164. <https://doi.org/10.1021/cr00002a003>.
- [144] D.C. Bradley, B.N. Chakravarti, W. Wardlaw, 460. Normal alkoxides of quinquevalent niobium, *J. Chem. Soc. Resumed.* (1956) 2381. <https://doi.org/10.1039/jr9560002381>.
- [145] D.C. Bradley, C.E. Holloway, Nuclear magnetic resonance studies on niobium and tantalum penta-alkoxides, *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* (1968) 219. <https://doi.org/10.1039/j19680000219>.

- [146] J.E. McMurry, *Fundamentals of Organic Chemistry*, Cengage Learning, 2010.
- [147] M. Mäntymäki, M. Ritala, M. Leskelä, Double metal alkoxides of lithium: Synthesis, structure and applications in materials chemistry, *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 854–877. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.11.015>.
- [148] D.J. Eichorst, K.E. Howard, D.A. Payne, S.R. Wilson, Crystal structure of lithium niobium ethoxide (LiNb(OCH₂CH₃)₆): a precursor for lithium niobate ceramics, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1458–1459. <https://doi.org/10.1021/ic00333a003>.
- [149] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*, (n.d.) 210.
- [150] R. Guinebretière, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins: Instrumentation et étude de la microstructure*, Hermes Science Publications, 2006.
- [151] M. KARLÍK, B. JOUFFREY, Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) Microscope, échantillons et diffraction, *Tech. Ing. Essais Métallographiques Métaux Alliages*. base documentaire: TIB343DUO. (2008). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/essais-metallographiques-des-metaux-et-alliages-42343210/etude-des-metaux-par-microscopie-electronique-en-transmission-met-m4134/>.
- [152] M. KARLÍK, B. JOUFFREY, Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) Formation des images, *Tech. Ing. Essais Métallographiques Métaux Alliages*. base documentaire: TIB343DUO. (2008). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/essais-metallographiques-des-metaux-et-alliages-42343210/etude-des-metaux-par-microscopie-electronique-en-transmission-met-m4135/>.
- [153] M. Mainard, D. Jacob, Comprendre. La mesure de taille de nanoparticules par diffusion dynamique de la lumière, *Photoniques*. (2016) 40–44. <https://doi.org/10.1051/photon/20168340>.
- [154] M. Niederberger, G. Garnweitner, Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles, *Chem. – Eur. J.* 12 (2006) 7282–7302. <https://doi.org/10.1002/chem.200600313>.
- [155] L. Pauling, THE PRINCIPLES DETERMINING THE STRUCTURE OF COMPLEX IONIC CRYSTALS, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 1010–1026. <https://doi.org/10.1021/ja01379a006>.
- [156] A.J. Fanelli, J.V. Burlew, Preparation of Fine Alumina Powder in Alcohol, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) C-174–C-175. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04828.x>.
- [157] A. Vioux, Nonhydrolytic Sol–Gel Routes to Oxides, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2292–2299. <https://doi.org/10.1021/cm970322a>.
- [158] R.C. Mehrotra, M.M. Agrawal, P.N. Kapoor, Alkali-metal hexa-alkoxides of niobium and of tantalum, *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* (1968) 2673. <https://doi.org/10.1039/j19680002673>.
- [159] R.J.P. Corriu, D. Leclercq, Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol–Gel Processes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 1420–1436. <https://doi.org/10.1002/anie.199614201>.
- [160] D.C. Bradley, B.N. Chakravarti, A.K. Chatterjee, W. Wardlaw, A. Whitley, 19. Niobium and tantalum mixed alkoxides, *J. Chem. Soc. Resumed.* (1958) 99. <https://doi.org/10.1039/jr9580000099>.
- [161] V.G. Kessler, Molecular structure design and synthetic approaches to the heterometallic alkoxide complexes (soft chemistry approach to inorganic materials by the eyes of a crystallographer), *Chem. Commun.* (2003) 1213–1222. <https://doi.org/10.1039/b209168m>.

- [162] N.Ya. Turova, V.G. Kessler, S.I. Kucheiko, Molybdenum and tungsten (VI) bimetallic alkoxides. Decomposition accompanied by dialkylether elimination, *Polyhedron*. 10 (1991) 2617–2628. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)81337-6](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)81337-6).
- [163] V.G. Kessler, MoO(OiPr)₄ decomposition pathways on ageing: spontaneous and nearly quantitative transformation into Mo₆Olo(O'Pr)₂, (n.d.) 4.
- [164] M. Inoue, H. Kominami, T. Inui, Reaction of aluminium alkoxides with various glycols and the layer structure of their products, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1991) 3331. <https://doi.org/10.1039/dt9910003331>.
- [165] M. Inoue, H. Kominami, T. Inui, Novel synthetic method for the catalytic use of thermally stable zirconia: thermal decomposition of zirconium alkoxides in organic media, *Appl. Catal. Gen.* 97 (1993) L25–L30. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)80075-2](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)80075-2).
- [166] M. Inoue, Glycothermal synthesis of metal oxides, *J. Phys. Condens. Matter*. 16 (2004) S1291–S1303. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/14/042>.
- [167] J.-S. Lee, S.-C. Choi, Solvent effect on synthesis of indium tin oxide nano-powders by a solvothermal process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 3307–3314. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.08.022>.
- [168] J. Li, Z. Chen, R.-J. Wang, D.M. Proserpio, Low temperature route towards new materials: solvothermal synthesis of metal chalcogenides in ethylenediamine, *Coord. Chem. Rev.* 190–192 (1999) 707–735. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00107-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00107-1).
- [169] C. Feldmann, H.-O. Jungk, Polyol-Mediated Preparation of Nanoscale Oxide Particles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 359–362. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010119\)40:2<359::AID-ANIE359>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010119)40:2<359::AID-ANIE359>3.0.CO;2-B).
- [170] M. Rajamathi, R. Seshadri, Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal / solvothermal reactions, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* (2002) 9.
- [171] M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez, J. Livage, Chemical modification of metal alkoxides by solvents: A way to control sol-gel chemistry, *J. Non-Cryst. Solids*. 121 (1990) 31–34. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90099-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90099-8).
- [172] G.A. Seisenbaeva, L. Kloo, P. Werndrup, V.G. Kessler, Electrochemical Synthesis, X-ray Single Crystal, IR Spectroscopic, and Quantum Chemical Investigation of Molybdenum and Tungsten Hexamethoxides, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3815–3818. <https://doi.org/10.1021/ic0013173>.
- [173] I.D. Varma, R.C. Mehrotra, 598. Reactions of ortho-esters of titanium. Part IV. Alcoholysis reactions of alkyl orthotitanates, *J. Chem. Soc. Resumed.* (1960) 2966–2969. <https://doi.org/10.1039/JR9600002966>.
- [174] S. Sallard, Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels, (n.d.) 176.
- [175] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, Chemical modification of alkoxide precursors, *J. Non-Cryst. Solids*. 100 (1988) 65–76. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90007-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90007-5).
- [176] J. Livage, M. Henry, J.P. Jolivet, C. Sanchez, Chemical Synthesis of Fine Powders, *MRS Bull.* 15 (1990) 18–25. <https://doi.org/10.1557/S0883769400060693>.
- [177] E.A. Barringer, H.K. Bowen, High-purity, monodisperse TiO₂ powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. 1. Synthesis and physical properties, *Langmuir*. 1 (1985) 414–420. <https://doi.org/10.1021/la00064a005>.
- [178] B. Fegley, P. White, H.K. Bowen, Preparation of Zirconia-Alumina Powders by Zirconium Alkoxide Hydrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) C-60–C-62. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15286.x>.
- [179] T. Ogihara, N. Mizutani, Y. Mitarai, Formation of monodispersed Ta₂O₅ powders, (n.d.) 4.
- [180] X.M. Chen, Crystallization characteristics of LiNbO₃ derived from sol-gel, (n.d.) 4.

- [181] B. Knabe, D. Schütze, T. Jungk, M. Svete, W. Assenmacher, W. Mader, K. Buse, Synthesis and characterization of Fe-doped LiNbO₃ nanocrystals from a triple-alkoxide method, *Phys. Status Solidi A*. 208 (2011) 857–862. <https://doi.org/10.1002/pssa.201026546>.
- [182] J.D.H. Donnay, D. Harker, A new law of crystal morphology extending the Law of Bravais, *Am. Mineral.* 22 (1937) 446–467.
- [183] S. Regny, J. Riporto, Y. Mugnier, R. Le Dantec, S. Kodjikian, S. Pairis, I. Gautier-Luneau, G. Dantelle, Microwave Synthesis and Up-Conversion Properties of SHG-Active α -(La, Er)(IO₃)₃ Nanocrystals, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 1647–1656. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03208>.
- [184] M. Quintanilla, L.M. Liz-Marzán, Guiding Rules for Selecting a Nanothermometer, *Nano Today*. 19 (2018) 126–145. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.02.012>.

Etude des mécanismes de formation des nanocristaux de LiNbO_3 en conditions solvothermales à partir de précurseurs alcoxydes

Résumé

Communément appelé le « silicium de la photonique », le niobate de lithium (LiNbO_3) sous forme nanométrique fait l'objet de ce travail. De tels nanocristaux, dits harmoniques en raison de leur structure cristalline non centrosymétrique et de leurs excellentes propriétés optiques non linéaires, peuvent être utilisés comme agents de contraste en imagerie biomédicale multiphotonique pour un meilleur diagnostic et un relargage ciblé d'agents thérapeutiques.

La synthèse de nanocristaux de LiNbO_3 en conditions solvothermales à partir de précurseurs alcoxydes est décrite avec une attention toute particulière à la compréhension fine des mécanismes réactionnels. À terme, cette compréhension a pour but de mieux contrôler les polydispersités de taille et de forme des nanocristaux en modifiant à souhait les vitesses de nucléation et de croissance.

Pour les synthèses non aqueuses, l'eau n'étant ni ajoutée ni générée dans le milieu réactionnel, il est démontré que la décomposition thermique du précurseur éthoxyde mixte choisi gouverne la cinétique de génération des monomères et conduit, dans ce cas, à la formation de nanoplaquettes. Un ajout contrôlé de glycols, comme le butane-1,4-diol ou le pentane-1,5-diol, permet par contre de préparer des nanocristaux de forme quasi-sphérique avec une faible distribution de taille et de forme en raison d'une meilleure stabilité des carbocations, favorisant ainsi une étape de nucléation plus courte et intense.

Pour la voie hydrolytique, la variation du taux d'hydrolyse h conduit soit à des gels polymériques ($h < 1$) soit à des précipités ($h > 1$) dont le traitement solvothermal produit respectivement des nanocristaux de faible et de forte polydispersité. Par rapport à l'état de l'art international et aux pérovskites bien connues de structure cristalline (pseudo)-cubique, il semble que le système réticulaire propre à LiNbO_3 est à relier à la forte anisotropie de forme des nanocristaux synthétisés.

Mots-clés : nanoparticules/nanocristaux, optique non linéaire, sol-gel, LiNbO_3 , solvothermale, alcoxydes

Abstract

Commonly called the "silicon of photonics", lithium niobate (LiNbO_3) at the nanoscale is the subject of this work. These so-called harmonic nanocrystals, due to their non-centrosymmetric crystal structure and excellent non-linear optical properties, can be used as contrast agents in multiphoton biomedical imaging for better diagnosis and targeted release of therapeutic agents.

The synthesis of LiNbO_3 nanocrystals under solvothermal conditions from alkoxide precursors is described in this work with a special focus on the fine understanding of reaction mechanisms. Ultimately, this understanding aims to better control the size and shape polydispersity of nanocrystals by modifying nucleation and growth rates as desired.

For non-aqueous syntheses, since water is neither added nor generated in the reaction medium, it is shown that thermal decomposition of the chosen mixed ethoxide precursor governs the generation kinetics of the monomers and leads in this case to the formation of nanoplatelets. However, a controlled addition of glycols, such as 1,4-butanediol or 1,5-pentanediol, makes it possible to prepare spherical-like nanocrystals with a small size and shape distribution due to a better carbocation stability, thus favoring a shorter and more intense nucleation step.

For the hydrolytic route, the variation of the hydrolysis rate h leads either to polymeric gels ($h < 1$) or to precipitates ($h > 1$) whose solvothermal treatment leads respectively to nanocrystals of low and high polydispersity. Compared to the international state of the art and to well-known perovskites with (pseudo)-cubic crystal structure, it seems that the specific reticular system of LiNbO_3 is to be related to the strong shape anisotropy of synthesized nanocrystals.

Keywords : nanoparticles/nanocrystals, non-linear optics, sol-gel, LiNbO_3 , solvothermal, alkoxides