



HAL
open science

Nanocristaux de LiNbO_3 purs et dopés à partir d'alcoxydes : mécanismes réactionnels, de nucléation et de cristallisation par voie sol-gel aqueuse en conditions solvothermales

Florian Riporto

► **To cite this version:**

Florian Riporto. Nanocristaux de LiNbO_3 purs et dopés à partir d'alcoxydes : mécanismes réactionnels, de nucléation et de cristallisation par voie sol-gel aqueuse en conditions solvothermales. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Savoie Mont Blanc, 2022. Français. NNT : 2022CHAMA018 . tel-04078292

HAL Id: tel-04078292

<https://theses.hal.science/tel-04078292>

Submitted on 22 Apr 2023

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

Florian RIPORTO

Thèse dirigée par **Yannick MUGNIER**

Codirigée par **Sandrine BEAUQUIS**

Préparée au sein du **Laboratoire SYMME : Systèmes et
Matériaux pour la Mécatronique dans l'Ecole Doctorale SIE**

**Nanocristaux de LiNbO_3 purs et dopés à partir
d'alcoxydes : mécanismes réactionnels, de
nucléation et de cristallisation par voie sol-gel
aqueuse en conditions solvothermales.**

Thèse soutenue publiquement le « **02 juin 2022** », devant le jury
composé de :

Mme Corinne CHANEAC

Professeure

LCMPC, Univ. Sorbonne

Rapporteur

Mme Géraldine DANTELLE

Directrice de recherche

Institut Néel, Univ. Grenoble

Rapporteur

Mr Clarence CHARNAY

Maître de conférences

ICGM, Univ. Montpellier

Examineur

Mr Ronan LE DANTEC

Professeur

SYMME, Univ. Savoie

Président du jury

Mr Yannick MUGNIER

Maître de conférences HDR

SYMME, Univ. Savoie

Directeur de thèse

Mme Sandrine BEAUQUIS

Maîtresse de conférences

SYMME, Univ. Savoie

Co-directrice de thèse

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale 1

I- Le niobate de lithium (LiNbO₃), matériau multifonctionnel 5

1.1 Introduction..... 5

1.2 Propriétés physiques principales de LiNbO₃ pour l'imagerie..... 6

1.2.1 Diagramme de phase 6

1.2.2 Structure cristallographique..... 7

1.2.3 Intérêts des nanocristaux de LN pour l'imagerie multiphotonique 8

1.2.3.1 Introduction à l'optique non linéaire..... 8

1.2.3.2 Propriétés principales des nanoparticules harmoniques 10

1.2.3.2.1 Stabilité chimique et biocompatibilité..... 10

1.2.3.2.2 Photostabilité et flexibilité en longueur d'onde 11

1.2.3.2.3 Amélioration du contraste optique par co-localisation 11

1.2.3.2.4 Brillance des nanoparticules harmoniques..... 12

1.2.3.3 Introduction à la fluorescence par up-conversion (UC-L) et choix des ions de terres rares 14

1.3 État de l'art des méthodes de synthèse de nanoparticules de LiNbO₃..... 18

1.3.1 Préambule 18

1.3.2 Méthode par co-précipitation 19

1.3.3 Méthodes « Sol-Gel » 19

1.3.3.1 Méthode par gel de citrate et méthode Pechini 20

1.3.3.2 Méthode Polymère 21

1.3.3.3 Méthode sol-gel traditionnelle 22

1.3.3.3.1 Cristallisation par calcination 22

1.3.3.3.2 Cristallisation en voie solvothermale 23

II- Synthèse de nanoparticules par la méthode sol-gel et état de l'art des mécanismes de nucléation, croissance et cristallisation ... 31

2.1 La technique sol-gel..... 31

2.1.1 Introduction 31

2.1.2	Principe du procédé sol-gel en voie métallo-organique	32
2.1.2.1	Les différents types d'hydrolyse/condensation.....	32
2.1.2.2	Le précurseur d'alcoxyde.....	34
2.1.2.3	Le taux d'hydrolyse.....	34
2.1.2.4	Les groupements alkyles.....	36
2.1.2.5	Le solvant.....	36
2.1.2.6	Les agents complexants.....	37
2.1.2.7	La complexité moléculaire.....	37
2.2	Mécanismes de nucléation/croissance et cristallisation de nanoparticules en solution. 38	
2.2.1	Théorie classique de la nucléation	38
2.2.2	Modèle de nucléation/croissance de LaMer-Dinegar et les différents mécanismes de vieillissement associés.....	41
2.2.2.1	Mécanisme de vieillissement par dissolution-cristallisation (Mûrissement d'Ostwald)	43
2.2.2.2	Mécanismes de vieillissement par coalescence avec attachement orienté.....	44
2.2.2.3	Modèle de LaMer-Dinegar et de ses différents modes de vieillissement appliqués aux particules de différents oxydes métalliques.	45
2.2.2.4	Limitations du modèle de nucléation-croissance de LaMer-Dinegar	49
2.2.3	Formation d'oxoclusters en solution et mécanismes de nucléation et cristallisation non classiques.....	50
III- Mécanismes moléculaires mettant en jeu les précurseurs d'alcoxydes de lithium et de niobium en voie hydrolytique..... 55		
3.1	Pourquoi une utilisation séparée d'alcoxydes de lithium et de niobium	55
3.2	Formation de l'alcoxyde bimétallique $\text{LiNb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$ et de ses dérivés.....	57
3.2.1	L'éthoxyde de lithium niobium $\text{LiNb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$	57
3.2.2	L'alcoxyde $\text{LiNb}(\text{OR})_6$ via un procédé d'échange inter-alcool.	60
3.3	Formation d'oxoclusters et gélification du milieu réactionnel	62
3.3.1	Mise en évidence d'oxoclusters de lithium niobium.....	62
3.3.2	Caractérisation des gels colloïdaux.....	65
IV- Mécanismes de cristallisation et de croissance des nanocristaux de LiNbO_3 par un procédé sol-gel aqueux en conditions solvothermales..... 69		
4.1	Protocole standard de synthèse.....	69
4.1.1	Influence du taux de co-solvant	71

4.2	Effets de différents alcools et glycols sur les morphologies	72
4.2.1	Alcools primaires et secondaires.....	72
4.2.2	Glycols	75
4.2.3	Analyse FTIR qualitative du surnageant	77
4.3	Etudes expérimentales résolues en temps et en température.....	79
4.3.1	Formation d'une phase intermédiaire métastable	79
4.3.2	Cristallisation de LiNbO ₃ induite par agrégation de nucléi métastables	82
4.3.3	Influence de la nature et de la longueur des chaînes alkyles sur la taille des particules	86
4.3.3.1	Cas des alcools primaires et secondaires	86
4.3.3.2	Cas des diols.....	87
4.3.3.3	À propos de l'anisotropie	90
4.3.3.4	Cas spécifique de l'éthylène glycol.	91
4.3.3.5	Conclusion	92
4.4	Influence du taux d'hydrolyse sur la taille et la morphologie des nanocristaux.....	93

V- Dopage de la matrice LiNbO₃ par des ions terres rares et propriétés optiques des nanocristaux

5.1	Dopage simple par des ions terres rares.....	101
5.1.1	Protocole expérimental.....	101
5.1.2	Modèle de défauts et électroneutralité.....	102
5.1.3	Dopage par des ions Er ³⁺ en présence de 1.4-butanediol	103
5.1.4	Dopage par des ions Er ³⁺ sans 1.4-butanediol	107
5.1.5	Dopage par des ions Nd ³⁺	111
5.1.6	Structures cœur-coque LN@LN et ErLN@LN	115
5.2	Co-dopage par des ions Er³⁺/Yb³⁺	119

VI- Étude de la versatilité du protocole sol-gel aqueux pour la synthèse de nanoparticules de LiTaO₃.

6.1	Le tantale, un élément pour les agents de contraste en tomographie	127
6.1.1	Introduction	127
6.1.2	Structure et mécanisme de formation moléculaire de l'alcoxyde bimétallique LiTa(OCH ₂ CH ₃) ₆	129
6.1.3	Protocole expérimental adapté à la synthèse de nanoparticules de LiTaO ₃	131
6.1.4	Effet du taux d'hydrolyse et des co-solvants sur la formation de LT	132
6.1.4.1	Le taux d'hydrolyse.....	132

6.1.4.2	L'isopropanol	135
6.1.5	Conclusion	137
Conclusion Générale		139
Annexes		145
7.1	Diffraction des Rayons X (<i>X-Ray Diffraction</i> : XRD).....	145
7.1.1	Principe	145
7.1.2	Appareillage	145
7.1.3	Détermination des tailles de cristallites par affinement Le Bail.....	146
7.1.4	Diffusion des rayons X aux petits angles (<i>Small Angle X-rays Scattering</i> : SAXS).....	148
7.2	Microscopie électronique en transmission (<i>Transmission Electron Microscopy</i> : TEM) .	149
7.2.1	Principe	149
7.2.2	Appareillage	151
7.3	Diffusion dynamique de la lumière (<i>Dynamic Light Scattering</i> : DLS).....	151
7.3.1	Principe	151
7.3.2	Appareillage	152
7.4	Technique de la diffusion Hyper-Rayleigh pour la caractérisation optique non-linéaire des nanocristaux en suspension (<i>Hyper-Rayleigh Scattering</i> : HRS)	153
7.4.1	Principe	153
7.4.2	Appareillage	153
7.5	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> : FT-IR)	154
Liste des publications		155
Bibliographie.....		157

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse fut une expérience enrichissante et un travail de longue haleine que j'ai pu accomplir grâce au soutien apporté par mes proches, mes amis, ma famille et mes collègues. Je tiens à les remercier pour tous les conseils qu'ils m'ont prodigué.

Ainsi, je tiens en premier lieu à remercier Yannick Mugnier et Sandrine Beauquis pour leur accueil chaleureux au sein du laboratoire SYMME et au sein de l'équipe nanomatériaux pour la santé. De longues années se sont écoulées depuis mon premier stage de master jusqu'à la fin de mon doctorat. Vous avez toujours cru en moi, en mes capacités et mes « intuitions » en recherche et vous m'avez aiguillé pour que je ne me perde pas sur ce chemin semé d'embûches. Yannick, tu as su tempéré mon impatience, ma frustration sur mes travaux de recherche et tu m'as souvent rappelé, à sa juste valeur, que la « *science sans conscience n'est que ruine de l'âme* ». Tu possèdes des qualités humaines formidables et tu as su me remonter le moral dans les moments difficiles. Sandrine, tu m'as laissé l'opportunité de découvrir le monde de l'enseignement en m'accueillant dans ton unité d'enseignement et tu n'as jamais douté de mes capacités à promouvoir un savoir scientifique aux étudiants de l'IUT. Tu es une personne généreuse et pleine de bonté et je regrette de ne pas avoir eu l'occasion de passer plus de temps en ta compagnie. A tous les deux, je vous remercie infiniment et vous allez vraiment me manquer.

Je tiens à te remercier, Mathias Urbain, pour m'avoir appris les principes fondamentaux de la recherche scientifique, la rigueur technique et théorique à assimiler lorsque l'on travaille en laboratoire. Comprendre les mécanismes de formation des nanocristaux de LN a été pour nous deux un travail éprouvant mais nous y sommes finalement arrivés. Merci à toi également Kévin, pour toute l'aide que tu m'as apportée sur l'optique non linéaire et toutes les caractérisations que tu as faites pour moi. En tout cas, sache que la physique c'est vraiment super et je te remercie de me l'avoir fait comprendre mais on sait tous les deux que la chimie c'est mieux... Merci également à tous mes collègues doctorants du SYMME avec qui j'ai passé des moments formidables même si je n'en ai pas assez profité. Mathias Cesbron, tu es un homme vraiment formidable. Je te connais depuis mes tous premiers stages et ton départ du SYMME m'a terriblement marqué. J'espère qu'on aura très prochainement l'occasion de se revoir.

J'ai également une pensée pour vous tous, Nicolas, Oisin, Camille, Paul, Lou et Lara, mes stagiaires. Vous avez su redoubler d'efforts pour m'aider dans mon travail de thèse et vous avez fourni un travail exemplaire et de qualité. Vos qualités humaines et sociales m'ont été précieuses et j'ai passé d'agréables moments en vos compagnies. Vous allez tous me manquer.

Je tiens également à remercier les membres du jury de thèse, Corinne Chanéac, Géraldine Dantelle, Clarence Charnay et Ronan le Dantec. Vos avis sur mon manuscrit de thèse et ma soutenance m'ont permis de prendre encore plus de recul sur mes travaux. Les discussions ont été fortes intéressantes et je ne doute pas que de futures collaborations puissent naître entre nos différents groupes de recherche. Clarence, ça été un véritable plaisir de vous voir à ma soutenance depuis mon passage à l'université de Montpellier et je vous remercie particulièrement d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse. Ronan, tu en as vu des « Riperto » passés dans ce laboratoire mais je suis dans le regret de t'annoncer qu'il n'y en aura malheureusement pas un troisième. Je sais que tu nous aimes bien mais toutes les bonnes choses ont une fin.

Je tiens à remercier mes amis de Montpellier, Ségolène et Lucas. Vous n'avez pas hésité à m'intégrer dans votre groupe lorsque l'on était encore étudiants et même aujourd'hui nous avons gardé contact. Vous êtes vraiment géniaux, ne changez pas pour rien au monde. Il faut que l'on arrive à se voir tous les trois prochainement, ça fait trop longtemps depuis notre dernière rencontre.

Mes amis de Saint-Etienne, Lucas et Renaud, ça fait un moment aussi qu'on ne s'est pas parlé. Je regrette certaines actions par le passé mais je tiens à vous remercier pour l'aide que vous m'avez apporté il y a de ça déjà quelques années. Vous êtes des gars bien...

Bon, à vous deux maintenant, Geoffray et Mehdine. Ça fait bien trop longtemps que je vous connais. Je me demande même si vous ne me connaissez pas mieux que je ne me connais. Je vous aime bien, sachez-le et profitez du fait que je l'écrive ici, ce n'est pas souvent que je vais vous le dire. Vous êtes mes plus vieux amis et les plus importants, alors je compte sur vous pour lire ma thèse. Je sais que vous m'adorez alors faites-moi plaisir. Ne vous inquiétez pas, je vous l'envoie très bientôt...Au fait Geoffray, quoi que l'on se dise... « *It's a Gundam !* »

Jéjé, je pense que sans toi, ces remerciements n'auraient jamais existé. Tu m'as permis de découvrir le SYMME et tu m'as présenté à Yannick. Tu es un grand frère au grand cœur et une personne pleine de bonté. Je vais quand même m'arrêter là, je n'aime pas trop les discours mielleux fraternels mais sache que je n'en pense pas moins. Je tiens bien évidemment à remercier ma famille en général, qui m'a soutenu tout au long de cette épreuve difficile.

Léa, tu es une femme formidable et généreuse. Cela fait maintenant trois ans que tu partages mon quotidien en supportant mes états d'âmes. Tu es une personne sur qui je compte énormément et sur qui je peux compter. Tu as toujours été là que ce soit pour les bons moments ou les plus difficiles. Maintenant, je l'ai bien compris, c'est retour en Normandie pour la suite de ma carrière professionnelle (on l'espère !). Sylvain et Delphine, vous êtes des « beaux-parents » formidables et je suis honoré de vous compter parmi ma famille désormais. Par contre Sylvain, on y va tout doux sur la *bibine* même si tu es un joyeux fêtard.

Maman, ce dernier paragraphe est pour toi. Tu as été exemplaire sur mon éducation scolaire depuis la primaire jusqu'à mon doctorat et je tiens à te le rappeler. Je t'ai souvent reproché d'être bien trop dure avec moi et mes résultats scolaires mais sache que je ne serais jamais arrivé à un tel niveau d'études sans ta détermination. Je sais très bien à quoi tu as renoncé professionnellement pour me guider là où j'en suis désormais même si tu ne l'avoueras jamais. Tu es une personne très importante à mes yeux même si je ne te le dis pas assez souvent alors je tiens à le faire au moins une fois ici. Je t'aime Maman, reste comme tu es, ne change pas...

INTRODUCTION GENERALE

Le niobate de lithium (LiNbO_3) est un matériau multifonctionnel au sens de ses diverses propriétés intrinsèques (optiques, acoustiques, mécaniques et diélectriques). Son intérêt dans le développement des communications optiques est majeur [1–4] et il est utilisé comme élément de base pour la fabrication de nombreux capteurs et filtres radiofréquences. Découvert en 1928, son comportement ferroélectrique mis en évidence par Matthias et Remeika [5] en 1949 lui conféra un intérêt scientifique grandissant quant à l'optimisation de ses différentes propriétés physiques. En particulier, sa réponse photoréfractive peut être modulée de plus d'un ordre de grandeur en changeant la concentration et la nature des défauts extrinsèques [2,4]. De plus, la modification de la composition chimique initiale du cristal (de congruente à stœchiométrique) a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et de modélisation [6]. Enfin, les protocoles de synthèse du matériau ont sans cesse évolué depuis l'approche développée par Czochralski pour les cristaux massifs jusqu'au développement de nanomatériaux en voie liquide [7–9].

À cette échelle, les travaux de recherche menés au laboratoire sont essentiellement orientés vers le domaine de la nanomédecine. De nouvelles nanostructures sont élaborées à des fins de recherche appliquée pour améliorer par exemple, le contraste optique en imagerie biomédicale et le suivi en temps réel de l'évolution de cellules cancéreuses spécifiquement marquées. La théranostique est aussi un enjeu pour le relargage ciblé, et à la demande, d'agents thérapeutiques. Des nanoparticules multifonctionnelles, en termes de compositions chimiques de volume et de surface, sont ainsi synthétisées dans le but d'améliorer notre compréhension du vivant et des interactions inter et intracellulaires qui peuvent exister dans un environnement biologique particulier [10,11]. Ces défis nécessitent toutefois d'améliorer les outils de diagnostic et les agents de contraste à disposition. Parmi les progrès récents, on peut mentionner la démonstration d'une résolution optique inférieure à 20nm obtenue à partir de molécules organiques fluorescentes (prix Nobel de chimie en 2014 [12]). Cependant, l'imagerie biomédicale à partir de sondes fluorescentes est soumise à des limitations comme le photoblanchiment. De plus, la fluorescence classique est qualifiée d'interaction optique résonnante (l'interaction lumière-matière s'effectue entre états électroniques quantifiés) ce qui limite les gammes spectrales et en particulier l'utilisation des fenêtres de transparence des tissus dans le proche infrarouge. De nouveaux types de marqueurs optiques sont ainsi développés tels que les nanocristaux pour la *up-conversion* et les *quantum dots*. Ces derniers possèdent une forte brillance optique mais leur cytotoxicité peut être un frein à l'imagerie in vivo [13]. En ce qui concerne la *up-conversion*, l'intérêt de ces nanocristaux est de pouvoir être excités dans la première fenêtre de transparence biologique (650-950nm) [14,15]

Dans ce travail soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) (projet *RACINE*¹) et par le projet collaboratif Interreg *OncoNanoScreen*² (Plateforme *in vitro* de criblage de nanothérapie ciblant le cancer du poumon), une autre famille d'agents de contraste est étudiée. En raison de la structure non centrosymétrique de certains oxydes métalliques, des signaux optiques non linéaires (ONL) peuvent être générés par ces nanocristaux aussi appelés nanoparticules harmoniques. Les premières recherches sur ce type de nanostructures datent de 2007-2008 environ [16–20]. Dans ce cas, l'interaction optique est dite non résonnante ce qui permet de décaler à souhait dans l'infrarouge les longueurs d'ondes d'excitation pour profiter des différentes fenêtres de transparence des tissus biologiques et d'améliorer ainsi la profondeur d'imagerie [21–24]. De plus, il n'y a pas de phénomène de photoblanchiment rendant ces nanocristaux photostables pour une imagerie à long terme [19,25]. On peut aussi mentionner que l'émission de nombreux signaux harmoniques a déjà été démontrée expérimentalement comme la SHG (*Second Harmonic Generation*), la THG (*Third Harmonic Generation*) ainsi que pour les ordres 4 et 5 [16,19,23]. En ce qui concerne les matériaux, la génération d'harmoniques a été observée pour BaTiO₃ [17,18,26], KNbO₃ [27,28] et Fe(IO₃)₃ [20]. Certains possèdent de fortes propriétés ONL tels que BiFeO₃ [29–31] et à l'exception de ZnO qui démontre une faible biocompatibilité, les autres oxydes bimétalliques comme LiNbO₃ sont caractérisés par leur faible cytotoxicité en milieu cellulaire [32,33]. Dans ce sens, le niobate de lithium peut être considéré comme un excellent candidat pour son utilisation en imagerie biomédicale [34,35].

Dans ce contexte, la compréhension fine des mécanismes réactionnels et de cristallisation qui régissent la nucléation et la croissance de ces nanoparticules est essentielle dans le but de mieux contrôler leur morphologie finale. L'évolution des signaux harmoniques générés par des nanocristaux individuels dépend effectivement de leur taille. Par ailleurs, pour les cristaux massifs de LiNbO₃, si le dopage par des ions terres rares est bien documenté [36–38] pour les propriétés de fluorescence par *up-conversion*, il existe à notre connaissance peu d'études à l'échelle nanométrique alors que la possibilité d'utiliser les signaux harmoniques et de luminescence (par exemple pour de la nanothermométrie) permettrait d'accroître la multifonctionnalité optique de nanocristaux à base de LiNbO₃ et de les combiner à la délivrance ciblée d'agent thérapeutique [39,40]. Depuis quelques années, les études consacrées à la synthèse de nanocristaux de LiNbO₃ sont de plus en plus nombreuses [41–47] mais la compréhension des mécanismes réactionnels reste peu détaillée. Ainsi, ce travail de thèse sera spécifiquement consacré à la compréhension fine de ces mécanismes après hydrolyse d'un mélange d'alcoxydes commerciaux de niobium et de lithium. L'identification des intermédiaires réactionnels et du mécanisme de cristallisation par voie solvothermale sera détaillée ainsi que la possibilité de doper les nanocristaux par des ions de terres rares. L'extrapolation de ces résultats pour la synthèse de nanoparticules de LiTaO₃ sera également discutée en raison du numéro atomique élevé du tantale qui pourrait aussi conférer aux nanocristaux une possibilité de contraste par absorption des rayons X [48,49].

¹ RACINE : Projet ANR, <https://anr.fr/Projet-ANR-17-CE24-0029>

² OncoNanoScreen : Projet Interreg Franco-Suisse, <https://www.interreg-francesuisse.eu/wp-content/uploads/sites/3/2018/12/OncoNanoScreen.jpg>

Les principales propriétés physiques du LiNbO_3 , en particulier les propriétés optiques non linéaires et de luminescence par *up-conversion*, seront brièvement abordées au cours du chapitre 1. Un état de l'art des méthodes de synthèse des nanoparticules de LiNbO_3 sera aussi présenté. La co-précipitation, les méthodes de type « petites molécules » et Pechini ainsi que l'approche sol-gel traditionnelle seront discutées en termes de polydispersité de taille et de forme, et d'état d'agrégation après cristallisation à haute température. Le chapitre 2 portera sur les différents facteurs cinétiques intrinsèques au procédé sol-gel à partir d'alcoxydes métalliques ainsi que sur les modèles de nucléation/croissance et de vieillissements associés à la synthèse de nanoparticules en solution. La théorie classique de la nucléation sera ainsi abordée pour introduire ensuite le modèle de Lamer-Dinegar. Au regard de plusieurs travaux récents et des différentes espèces intermédiaires métastables identifiées lors de synthèses d'oxydes nanométriques à partir d'alcoxydes, certaines limites des modèles classiques de nucléation/croissance seront aussi soulignées. Au chapitre 3, une étude des mélanges et hydrolyse des précurseurs sera présentée pour mettre en évidence les différentes étapes du chemin réactionnel conduisant à l'alcoxyde bimétallique $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$, à la formation d'oxoclusters puis de gels colloïdaux après condensation des oxoalcoxydes. Les traitements en conditions solvothermales de ces gels obtenus en présence de divers co-solvants hydroxylés (alcools simples et glycols) et de taux d'hydrolyse variables seront discutés au chapitre suivant. Ces paramètres ont un effet important sur les tailles et morphologies des nanocristaux synthétisés. L'identification d'une espèce intermédiaire cristallisée et les nombreuses caractérisations en temps et températures ont permis de démontrer un mécanisme de cristallisation induit par l'agrégation de ces entités. Le protocole de synthèse des nanocristaux purs a ensuite été adapté (chapitre 5) pour un dopage aux ions terres rares (Er, Yb et Nd). Les mesures des signaux optiques non-linéaires et d'*up-conversion* seront présentées ainsi que les résultats préliminaires consacrés à la formation de structures de type cœur-coque et de co-dopage par l'ion sensibilisateur Yb dans un but d'augmenter les propriétés de fluorescence. Au chapitre 6, la synthèse de nanocristaux de tantalate de lithium (LiTaO_3) sera abordée afin de démontrer la versatilité du protocole expérimental développé au cours de ces travaux. Comme pour LiNbO_3 , des variations significatives des morphologies ont été observées en fonction du co-solvant et du taux hydrolyse. Les conclusions et perspectives de ces travaux sont discutées dans la toute dernière partie de ce manuscrit.

I- LE NIOBATE DE LITHIUM (LiNbO_3), MATERIAU MULTIFONCTIONNEL

1.1 INTRODUCTION

Le **niobate de lithium** (LiNbO_3 ou LN), anciennement appelé columbate de lithium (LiCbO_3) est un composé chimique à base de niobium, de lithium et d'oxygène et de composition type ABO_3 . Il a été découvert pour la première fois par le physicien américano-norvégien Zachariassen en 1928 [50]. Cependant, il aura fallu attendre 1949 avant que les propriétés ferroélectriques du cristal soient étudiées par Matthias et Remeika [5]. Par la suite, de grands groupes industriels tels que les laboratoires Bell [51] se sont intéressés aux multiples propriétés diélectriques du niobate de lithium pour développer notamment, de nos jours, des filtres radiofréquences de type SAW (dispositif à ondes élastiques de surface) utilisés dans le domaine des télécommunications [1–4]. Les premières études sur la croissance monocristalline du LN ont démarré avec les travaux de Fedulov [52] et Ballman [53] lorsqu'ils ont synthétisé le matériau par la technique de Czochralski, du nom du chimiste polonais. Par la suite, il faudra attendre les années 80-90 pour voir se développer considérablement les travaux sur le LN pour des applications en optique intégrée [54–56] et pour la modulation électro-optique [57–60]. De manière intéressante, de nombreuses propriétés, en particulier photoréfractives, peuvent varier de plus d'un ordre de grandeur lorsque la quantité de défauts extrinsèques atteint 2-3%mol [2,4]. De même, les variations de composition des cristaux non dopés, c'est-à-dire de la composition congruente à stœchiométrique ont fait l'objet de nombreuses études. Du point de vue de la synthèse du matériau, l'optimisation des conditions de croissance n'a pas cessé d'évoluer et de nouvelles approches en voie liquide ont été proposées avec l'utilisation de précurseurs moléculaires [61,62]. Si la technique de Czochralski reste en effet idéale pour la fabrication de LN massif de haute cristallinité, celle-ci n'est pas adaptée pour le développement de couches minces [63–65], de fibres optiques [66] ou de nanocristaux [7–9].

Très récemment, la préparation d'oxydes métalliques nanométriques a aussi un intérêt dans le domaine de la santé. L'utilisation de nanoparticules multifonctionnelles, au sens de leurs propriétés intrinsèques comme la génération d'harmoniques [16,29,32,67], et extrinsèques comme la photoluminescence par up-conversion, est en plein essor pour le relargage ciblé d'agents thérapeutiques [68,69], l'amélioration du contraste optique en imagerie biomédicale [19,23] et le diagnostic de cellules cancéreuses [19,32,33,70]. Ces nanoparticules multifonctionnelles sont qualifiées également de « nanoparticules harmoniques » et en ce qui concerne le LN, les études de biocompatibilité et de cytotoxicité sont tout à fait encourageantes [32,34,35]. Dans ce contexte, l'enjeu majeur de nos travaux réside sur le contrôle de la taille et de la forme de ces nanoparticules harmoniques. Les mécanismes de nucléation et de croissance des NPs de LiNbO_3 sont peu discutés dans la littérature scientifique récente [42–45,47], bien que le nombre de travaux augmente rapidement.

À travers ce chapitre, et spécifiquement dans cette première partie, les principales propriétés physico-chimiques du niobate de lithium seront explicitées ainsi que le potentiel d'application de ce matériau pour l'imagerie optique biomédicale. Dans un second temps, les voies de synthèse en solution seront détaillées avec en particulier la bibliographie récente sur les nanocristaux de LN.

1.2 PROPRIETES PHYSIQUES PRINCIPALES DE LiNbO_3 POUR L'IMAGERIE

1.2.1 Diagramme de phase

L'étude du diagramme de phase du LiNbO_3 nous renseigne sur le domaine d'existence de l'oxyde et des différentes phases qui peuvent coexister en fonction de la quantité molaire de Nb_2O_5 et de Li_2O . On peut noter que le domaine d'existence du LN est compris entre 50% et 51.55% molaire en Nb_2O_5 .

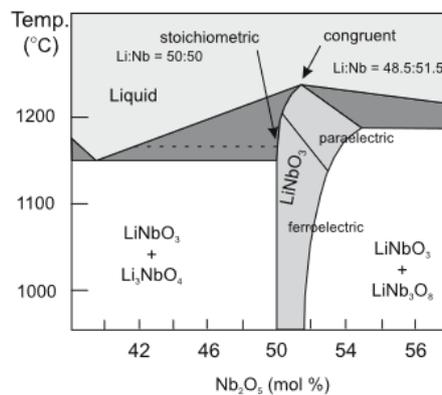


Figure A1 : Diagramme de phase de LiNbO_3 [4]

Par ailleurs, il existe deux types de structures cristallines pour ce matériau. La phase ferroélectrique (multifonctionnelle) qui est stable à température ambiante et la phase paraélectrique. La température de Curie pour le LN congruente (Li=48.5%, Nb=51.5%) est de $T=1145^\circ\text{C}$ et comme mentionnée précédemment, la température de transition de phase dépend aussi de la stœchiométrie [71].

Solid composition (molar % lithium oxide)	Transition temperature (Celsius)	Conditions
45.7	1054 ± 25	Nb saturated solid
46.0	1064 ± 20	
47.0	1098 ± 15	
48.0	1131 ± 10	
48.4	1145 ± 10	Congruent melting composition
49.0	1165 ± 10	
50.0	1198 ± 5	Li saturated solid
50.2	1205 ± 5	

Figure A2 : Tableau récapitulatif des températures de transition de phase du monocristal de LN pour un cristal riche niobium ou un cristal riche lithium [71]

1.2.2 Structure cristallographique

La phase ferroélectrique du LN appartient au système cristallin trigonal alors que sa structure peut être décrite par une maille primitive du système réticulaire rhomboédrique. Pour sa représentation cristallographique, on utilise habituellement une maille conventionnelle hexagonale dont le groupe d'espace correspondant est $R3c$ (n°167) selon la notation d'Hermann-Mauguin.

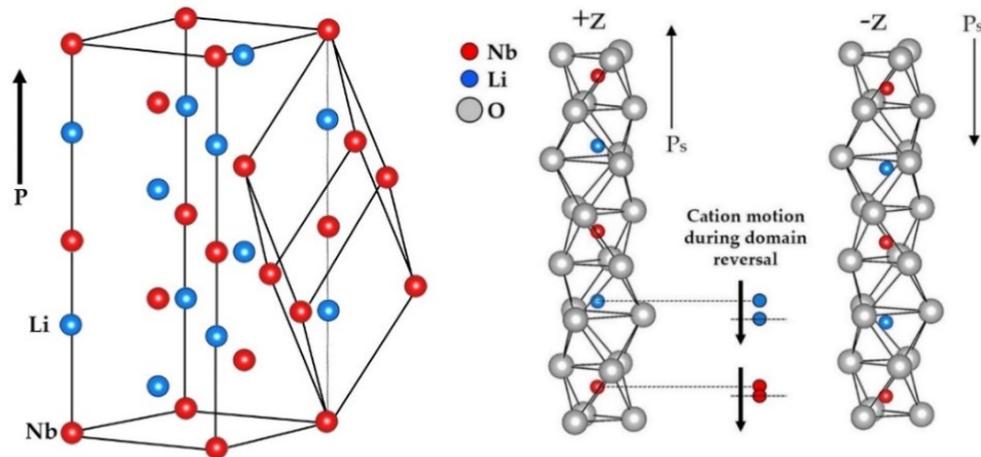


Figure A3 : (gauche) Représentation de la maille primitive rhomboédrique et de la maille conventionnelle hexagonale de LiNbO_3 . Par souci de clarté, les atomes d'oxygène sont omis. (droite) Représentation du déplacement des cations métalliques au sein de la structure dans le cas d'une polarisation positive selon +Z et négative selon -Z [72]

De plus, les paramètres de mailles sont dépendants de la composition molaire, de la position et de l'arrangement des atomes dans la maille. De nombreux travaux ont ainsi été menés pour relier l'évolution de la structure cristalline avec les propriétés physicochimiques en fonction de la composition [4,6,72–74]. Kitamura *et al.* ont par exemple travaillé sur l'élaboration de modèles de défauts intrinsèques en lithium et en niobium pour comprendre l'arrangement des atomes dans la maille. Ils ont pu constater que le taux d'occupation des sites octaédriques du niobium reste indépendant de la proportion molaire en lithium tandis que certains atomes de niobium se placent en anti-site (site lithium) ce qui conduit à la présence de lacunes sur le site lithium. Les différents modèles de défauts sont particulièrement bien discutés dans les travaux de Blümel [75] et de Federova [76].

En ce qui concerne la polarisation spontanée et l'absence de centrosymétrie, les atomes de lithium et de niobium sont en site octaédrique car entourés de six atomes d'oxygène. Un tiers des sites est occupé par Li, un tiers par Nb alors que le dernier tiers est vacant. L'arrangement de ces octaèdres le long de la direction $[001]$ est illustré en Figure A3 ainsi que la position excentrée des Li et Nb dans ces mêmes octaèdres. L'absence de centre d'inversion et le retournement de la polarisation spontanée lors de l'application d'un champ électrique extérieur s'explique par le déplacement des atomes de Li et Nb au sein des octaèdres.

1.2.3 Intérêts des nanocristaux de LN pour l'imagerie multiphotonique

1.2.3.1 Introduction à l'optique non linéaire

Aux fréquences optiques, la polarisation induite dans un matériau peut évoluer différemment en fonction de l'intensité du champ électrique incident. Dans le cas des champs faibles, il existe une relation de proportionnalité entre l'amplitude du champ électrique et celle des moments dipolaires induits. Ceci provient du fait que les électrons oscillent à la même fréquence que le champ optique incident et dans un puits de potentiel symétrique. Dans le cas de forts champs, la réponse en polarisation n'est plus linéaire et la polarisation macroscopique induite doit être développée en puissance du champ électrique incident $E(t)$:

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi E(t) + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t) + \dots \quad (I-1)$$

Les tenseurs $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ représentent les susceptibilités non linéaires d'ordre 2 et 3, respectivement. La polarisation non linéaire à l'ordre 2 évolue au carré du champ électrique incident alors que la polarisation non linéaire à l'ordre 3 varie au cube. Cela se traduit par l'apparition de composantes dites anharmoniques quand on décompose dans l'espace des fréquences les oscillations des moments dipolaires induits. Cette décomposition dépend cependant de la structure cristalline du matériau et de ses propriétés de symétrie. Ainsi, pour des matériaux centrosymétriques, les propriétés physiques restent invariantes par symétrie d'inversion et la polarisation non linéaire aux ordres $(2n)$ n'intervient pas. A l'ordre 2 par exemple, la polarisation s'écrit en effet :

$$\overrightarrow{P^{(2)}} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} \overrightarrow{E} \cdot \overrightarrow{E} \quad (I-2)$$

Comme les propriétés physiques restent invariantes après symétrie d'inversion, il est nécessaire que $\overrightarrow{P^{(2)}}$ soit égal à $-\overrightarrow{P^{(2)}}$ pour un champ \overrightarrow{E} donné. De ce fait, la seule solution possible est $\chi^{(2)} = 0$. Il n'y a donc pas de génération de second harmonique dans les matériaux centrosymétriques alors que pour les structures sans symétrie d'inversion, la génération de tous les harmoniques est autorisée (figure A4).

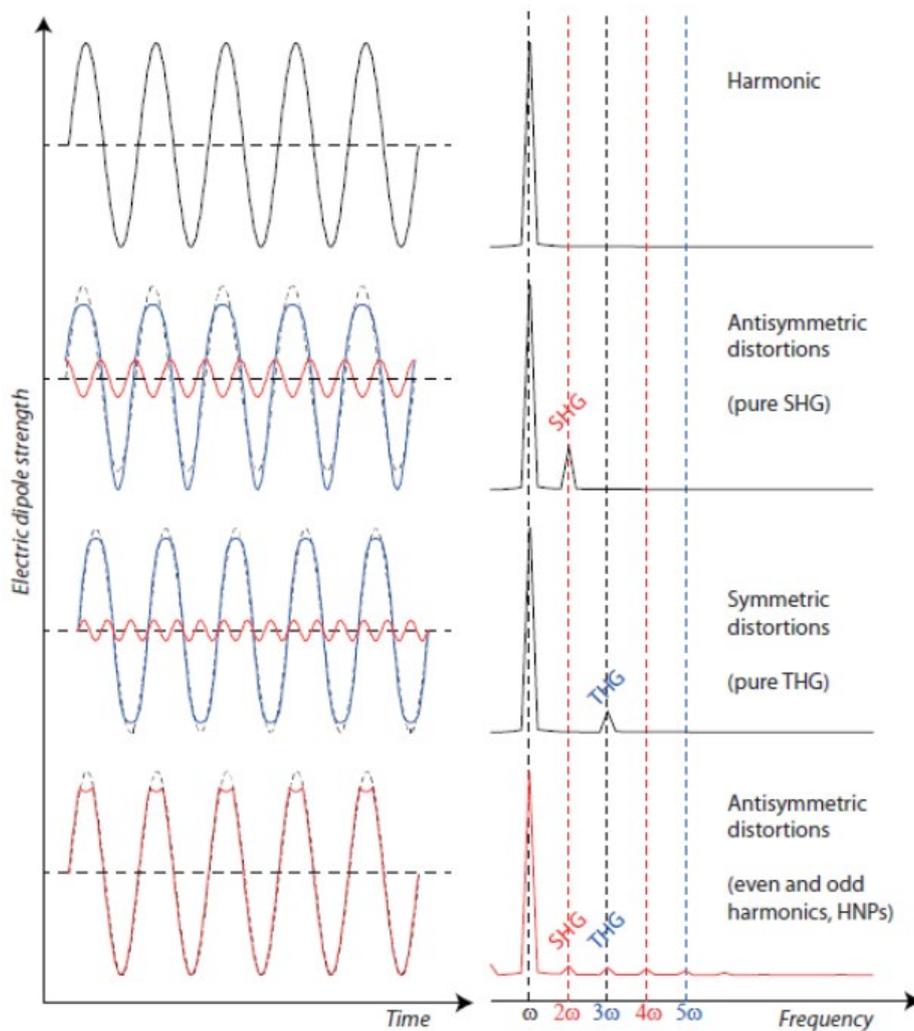


Figure A4 : (première ligne) Réponse d'un dipôle électrique dans le cas d'une polarisation linéaire. Les oscillations du dipôle sont harmoniques, seul un signal de fréquence fondamentale ω est visible après transformée de Fourier (droite). (deuxième ligne) Les distorsions du signal bleu sont antisymétriques dû au fait que ce signal est composé de la sommation d'une oscillation symétrique de fréquence ω (pointillée en noir) et d'une oscillation de fréquence 2ω (en rouge). (troisième ligne) Les distorsions du signal bleu sont symétriques dû au fait que ce signal est composé de la sommation d'une oscillation symétrique de fréquence ω (pointillée en noir) et d'une oscillation de fréquence 3ω (en rouge). (quatrième ligne) Les distorsions du signal rouge sont antisymétriques lorsque le signal généré est composé d'une multitude d'harmoniques, ce qui est le cas pour des nanoparticules harmoniques [77].

Dans les processus optiques non linéaires (ONL), la génération de seconde et de troisième harmonique est la plus étudiée en pratique car l'intensité des signaux décroît rapidement avec l'ordre n . De plus, contrairement aux phénomènes de fluorescence, les interactions mettent en jeu des niveaux électroniques virtuels de sorte que la génération de seconde harmonique (SHG, *Second Harmonic Generation*) pour la polarisation non linéaire d'ordre 2 se décrit par la conversion de deux photons de fréquence ω en un seul photon de fréquence 2ω . Dans le cas

de la génération de la troisième harmonique (THG, *Third Harmonic Generation*), trois photons incidents de fréquence ω sont convertis en un seul photon de fréquence 3ω .

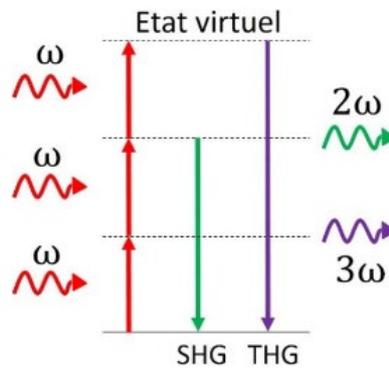


Figure A5 : Représentation schématique du processus de génération de seconde et de troisième harmonique [78].

1.2.3.2 Propriétés principales des nanoparticules harmoniques

1.2.3.2.1 Stabilité chimique et biocompatibilité

L'utilisation de nanoparticules d'oxydes métalliques pour l'imagerie biomédicale, dans le cadre d'expériences *in-vivo* ou *in-vitro*, nécessite de bien caractériser les effets de cytotoxicité de ces particules sur le devenir des cellules marquées spécifiquement. La stabilité chimique des particules au sein d'un milieu physiologique est aussi à considérer. Parmi les différentes nanoparticules harmoniques, on peut citer l'exemple de BaTiO_3 qui a récemment montré des résultats prometteurs sur le suivi du développement de cellules souches [79] hématopoïétiques (cellules souches primaires fabriquées par la moelle osseuse nécessaires pour la formation de globules rouges, de globules blancs et de plaquettes). Les cellules hématopoïétiques marquées par des nanoparticules de BaTiO_3 ont pu se développer de la même manière, avec la même différenciation, que les cellules non marquées permettant ainsi d'assurer un suivi *in-vitro* de l'évolution cellulaire [79]. Le « tracking » de cellule souche est donc possible avec ce type de nanomatériaux. Dans le cas du ZnO , l'utilisation de cet oxyde pour le marquage de cellules cancéreuses et le suivi par somme de fréquence a aussi été envisagée [80]. Néanmoins, des études récentes ont montré que l'oxyde de zinc avait un effet trop important de cytotoxicité sur les cellules après dissolution des nanoparticules et formation d'espèces réactives de l'oxygène, rendant ce matériau moins attrayant [81,82]. Pour BiFeO_3 (BFO), la cytotoxicité du matériau sur des cellules cancéreuses de poumon a été déterminée sur une période d'exposition de 72h [33]. Les particules, après greffage de polyéthylène glycol (PEG) ont montré une cytotoxicité plus faible sur 72h que les particules nues. Un effet de la concentration en solution de ces nanocristaux a été également démontré. Dans un intervalle de 1-10 $\mu\text{g/mL}$ de BFO, il existe bien une corrélation entre la concentration en nanoparticules et l'évolution du nombre de cellules vivantes détectées. Dans le cas des particules de LiNbO_3 , des études ont montré leur biocompatibilité en milieu cellulaire pour le suivi du développement de cellules souches et cancéreuses [32,34,35]. De la même manière, Wang *et al.* ont réussi à synthétiser des particules cubiques de LN de 50-80nm et à les utiliser comme agent de suivi des cellules macrophages de souris [34].

1.2.3.2.2 Photostabilité et flexibilité en longueur d'onde

L'un des atouts majeurs de l'utilisation de nanoparticules harmoniques pour l'imagerie biomédicale réside dans leur photostabilité au cours du temps par rapport aux phénomènes de fluorescence classique. Ces derniers sont dits résonnants car les interactions lumière-matière se produisent entre niveaux électroniques réels. Ainsi, la fluorescence des colorants organiques décroît rapidement sous excitation continue en raison du phénomène de blanchiment [83,84]. Parmi les autres marqueurs optiques classiques, les *Quantum Dots* peuvent souffrir de clignotement [84,85]. Dans le cas des nanoparticules harmoniques, les signaux ONL sont considérés comme non résonnants dans le domaine de transparence du matériau [21,32]. Il y a par exemple aucune diminution du signal de SHG pendant plusieurs heures [25,32] ce qui permet une imagerie à bien plus long terme. D'autre part, la longueur d'onde d'excitation peut être modulée de manière continue et cette flexibilité en longueur d'onde permet de mieux s'adapter aux trois fenêtres de transparence biologique (NIR I = 650-950 nm, NIR II = 1000-1350 nm et NIR III = 1600-1870 nm). Comme illustré en figure A6, les tissus sont moins absorbants et moins diffusants dans le proche infrarouge ce qui permet d'augmenter la profondeur d'imagerie tout en diminuant l'énergie des photons incidents [21,22].

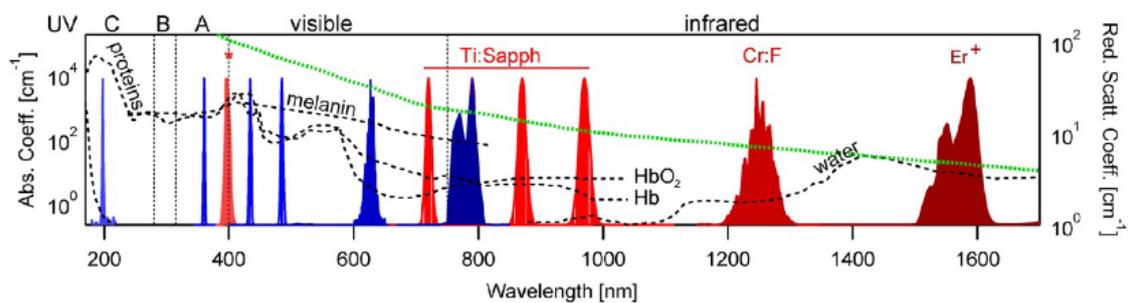


Figure A6 : Flexibilité en longueur d'onde d'excitation. Les signaux en rouge représentent les longueurs d'onde d'excitation de différents lasers et en bleu les réponses en SHG. Les pointillés noirs correspondent à l'évolution des coefficients d'absorption de plusieurs constituants des tissus biologiques et les pointillés verts correspondent aux propriétés de diffusion de la peau humaine [21].

1.2.3.2.3 Amélioration du contraste optique par co-localisation

Les matériaux cristallins non centrosymétriques ne sont pas les seules entités capables de produire des signaux harmoniques. Des signaux endogènes, générés par les tissus biologiques eux-mêmes, peuvent contribuer diminuant ainsi le contraste optique pour un suivi efficace de cellules spécifiquement marquées. On peut prendre l'exemple de la SHG émise par le collagène (protéine responsable de la résistance mécanique à l'étirement des tissus biologiques) et la THG par les couches lipidiques des membranes cellulaires. Les nanoparticules harmoniques diffusent par contre de manière très efficace (Figure A7) les signaux d'ordre 2 et 3 (mais aussi aux ordres supérieurs [16]) de sorte qu'une imagerie par co-localisation permet de s'affranchir efficacement des signaux endogènes [23].

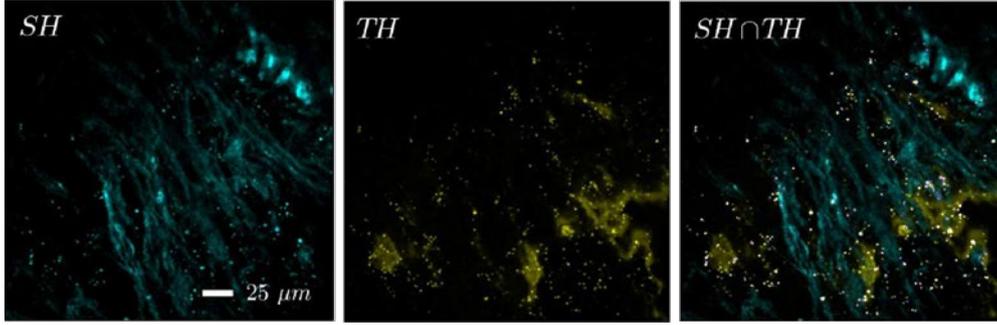


Figure A7 : (gauche) Réponse SHG et (Centre) THG de tissu tumoral sous-cutané de la poitrine. (droite) L'image par co-localisation de SHG et THG améliore le contraste optique, les points blancs correspondant à des nanoparticules de BiFeO_3 [23].

1.2.3.2.4 Brilliance des nanoparticules harmoniques

En raison de la petite taille ($< 100\text{nm}$) des nanoparticules harmoniques par rapport à la longueur d'onde d'excitation, une diffusion cohérente des signaux ONL par chaque maille cristalline est mesurée, c'est à dire que l'intensité $I_{2\omega}$ du signal SHG est proportionnelle au volume au carré V_{nc}^2 d'un nanocrystal. Au laboratoire, la quantification des signaux de SHG s'effectue à partir du banc optique original de la diffusion Hyper-Rayleigh. Cette technique permet une mesure des signaux incohérents émis à 2ω par un ensemble de molécules en solution ou de nanocristaux en suspension [86].

$$I_{2\omega} = G(N_S F_S \langle \beta_S^2 \rangle + N_{nc} T_{nc} \langle \beta_{nc}^2 \rangle) I_\omega^2 \quad (I-3)$$

G représente une constante expérimentale, N_{nc} correspond au nombre de nanocristaux par unité de volume et $\langle \beta_{nc}^2 \rangle$ décrit le carré de l'hyperpolarisabilité d'un nanocrystal moyennée sur toutes les orientations possibles. Les facteurs ayant un indice S font référence au solvant dont la réponse est en général négligeable devant celle des nanocristaux. F_S et T_{nc} sont des facteurs de champs permettant de définir le champ local moléculaire et le champ optique macroscopique dans le volume d'un nanocrystal [77,87], respectivement. En pratique, l'hyperpolarisabilité effective d'un nanocrystal $\langle \beta_{nc} \rangle$ est déterminé par comparaison à celle d'une molécule de référence comme la paranitroaniline (pNA) [86,88]. Lorsqu'on normalise l'hyperpolarisabilité dite effective $\langle \beta_{nc} \rangle$ d'un nanocrystal par son volume V_{nc} ,

$$\langle \beta_{nc} \rangle = \langle d \rangle V_{nc} \quad (I-4)$$

on peut remonter au coefficient non linéaire moyen $\langle d \rangle$ qui est une grandeur intrinsèque au matériau. De plus, comme

$$I_{2\omega} \propto \langle \beta_{nc}^2 \rangle I_\omega^2 \quad (I-5)$$

on peut déduire des équations (I-4) et (I-5) que :

$$I_{2\omega} \propto \langle d \rangle^2 V_{nc}^2 I_\omega^2 \quad (I-6)$$

Cette dépendance de l'intensité du signal à 2ω au volume au carré des nanoparticules a déjà été montrée expérimentalement sur d'autres types de particules de type Quantum Dots [89–91]. Par ailleurs, pour une mesure d'ensemble sur une suspension colloïdale en nanocristaux de concentration massique C_m et dont la masse volumique est ρ_{nc} , le nombre de particules par unité de volume peut s'écrire :

$$N_{nc} = \frac{C_m}{V_{nc} \times \rho_{nc}} \quad (I-7)$$

On peut alors réécrire l'équation (I-3) en prenant en compte les relations (I-6) et (I-7) par :

$$I_{2\omega} = G(N_S F_S \langle \beta_S^2 \rangle) + \frac{C_m T_{nc} V_{nc} \langle d \rangle^2 I_\omega^2}{\rho_{nc}} \quad (I-8)$$

Ainsi, si l'on considère une particule unique, le signal $I_{2\omega}$ est proportionnel à V_{nc}^2 tandis que si l'on considère une suspension colloïdale de nanocristaux, le signal $I_{2\omega}$ est alors proportionnel à V_{nc} pour une concentration massique de nanocristaux donnée.

Au laboratoire, une étude comparative sur différents oxydes métalliques bien connus pour leurs propriétés ONL en tant que matériaux massifs a été menée il y a quelques années. À partir de suspensions colloïdales et pour une excitation à 1064 nm, les coefficients non linéaires moyens $\langle d \rangle$ ont été trouvés en bon accord avec la littérature [92]. Une réduction des polydispersités de taille et de forme des nanocristaux ont permis récemment de préciser ces résultats sur une large gamme d'excitation [88].

	Mean DLS size D_m [nm]	$\langle \beta_{nc} \rangle [10^{-24} \text{ esu}]$	$\langle d_{mono} \rangle$ [pm/V]	$\langle d_{poly} \rangle$ [pm/V]	$\langle d_{bulk} \rangle^*$ [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 mm) and ZnO (6 mm)

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

Figure A8 : Tableau récapitulatif des coefficients non linéaires moyens dans le cas de suspensions colloïdales de particules supposées monodisperses ($\langle d_{mono} \rangle$) et polydisperses ($\langle d_{poly} \rangle$) par comparaison aux valeurs de la littérature sur des cristaux massifs ($\langle d_{bulk} \rangle$) [92].

On peut donc retenir que sur l'ensemble des oxydes métalliques présentés dans ce tableau, le niobate de lithium est celui qui possède l'un des coefficients non linéaires moyens le plus élevé. Ce résultat reste à relativiser par rapport à BiFeO₃ qui possède une réponse supérieure à 100 pm/V pour une excitation à 1064nm [30]. Cela s'explique par le caractère résonnant du BFO qui est partiellement transparent dans le domaine du visible. Des mesures spectroscopiques récentes ont aussi permis de mieux quantifier cet effet de résonance propre au BFO [88,93].

Par ailleurs, on peut noter que les coefficients non linéaires moyens des différents matériaux présentés en Figure A8 sont tous du même ordre de grandeur. La dépendance au volume au carré des signaux de SHG est donc à considérer pour des mesures en microscopie sur des nanocristaux individuels. En effet, en divisant par deux la taille des nanocristaux, le signal $I_{2\omega}$ est alors diminué d'un facteur $64=2^6$ si on considère des particules parfaitement sphériques. Enfin, il nous semble pertinent d'augmenter encore la multifonctionnalité des signaux optiques dans un contexte d'imagerie biomédicale. Pour rappel, en superposant spatialement et temporellement deux impulsions laser de longueur d'onde différente, 10 signaux ONL ont pu être détectés sur plusieurs nanocristaux individuels d'oxydes métalliques [16]. Dans notre cas, le dopage du LN par des ions lanthanides est bien connu pour les cristaux massifs pour donner lieu à des phénomènes de fluorescence et d'up-conversion. Des nanoparticules bimodales, au sens de la SHG et de l'up-conversion, à base d'iodates de lanthane ont d'ailleurs été produites récemment [94,95]. Des nanocristaux de KTP (KTiOPO_4) ont aussi été enrobés d'une couche de LaPO_4 dopé à l'euprimum Eu^{3+} pour avoir cette bi-modalité optique. Ces structures cœur-coque ont de potentielles applications pour le suivi dynamique de système biologique [96]. Ainsi, contrairement aux signaux ONL dont la réponse en microscopie est dépendante de l'orientation spatiale des nanocristaux individuels par rapport au champ optique incident [20,97], le contraste optique par fluorescence est insensible à l'orientation spatiale tout en permettant des mesures locales de température [98]. Dans la prochaine partie, les processus d'up-conversion seront brièvement discutés.

1.2.3.3 Introduction à la fluorescence par up-conversion (UC-L) et choix des ions de terres rares

La fluorescence par up-conversion (UC-L pour *Up-Conversion Luminescence*) est un processus mettant en jeu deux photons de faible énergie absorbés par un ion terre rare pour être convertis en un seul photon d'énergie plus importante. Plusieurs mécanismes par UC-L existent et ils sont au nombre de quatre [68,99] :

- Le premier est basé sur une absorption dans un état excité (ESA pour *Excited State Absorption*). Ce mécanisme est le plus simple qui puisse exister pour l'up-conversion. Il consiste en l'absorption d'un photon incident par un ion à l'état fondamental E_0 . Un deuxième photon de même énergie est alors absorbé de sorte que l'ion passe de l'état E_1 à E_2 . Une désexcitation radiative de plus haute énergie se produit ensuite. Les lanthanides qui sont utilisés pour ce processus doivent avoir des écarts en énergie entre les deux états excités pratiquement identiques [100]. Ceci permet de faciliter l'absorption de plusieurs photons ce qui est le cas des ions Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} et Nd^{3+} (Figure A9).
- Le deuxième mécanisme est l'up-conversion par transfert d'énergie (ETU pour *Energy Transfer Upconversion*). Contrairement au premier procédé, celui-ci nécessite la présence de deux ions terres rares. L'ion 1 est décrit comme un sensibilisateur (*sensitizer*) ou ion donneur. L'ion passe dans un état excité et passent de l'état fondamental E_0 à E_1 . L'ion 1 transfère ensuite son énergie à un deuxième élément (ion 2) désigné par ion accepteur. Ceci permet à l'ion accepteur de passer au niveau d'énergie intermédiaire E_1 . Un deuxième photon est alors absorbé par l'ion donneur

qui transfère de nouveau son énergie à l'ion accepteur pour peupler le niveau E_2 . Une désexcitation radiative se produit ensuite de l'état E_2 à E_0 . L'efficacité du mécanisme dépend de la concentration en ions terres rares insérés dans la matrice hôte et de la proximité des ions accepteurs et donneurs.

- Le troisième mécanisme possible est la sensibilisation coopérative par up-conversion (CSU pour *Cooperative Sensitization Upconversion*). Ce processus nécessite la présence de trois ions qui peuvent être de même nature. Les ions 1 et 3 sont généralement décrits comme des ions donneurs tandis que l'ion 2 est considéré comme accepteur. Les ions donneurs sont excités de l'état fondamental E_0 à l'état E_1 par absorption d'un photon. L'énergie des deux ions est alors transférée en intégralité à l'ion accepteur pour peupler son état virtuel E_2 . Un mécanisme de désexcitation radiatif se produit ensuite. La probabilité de ce processus est assez faible par rapport à l'ESA et l'ETU car les transferts d'énergie des deux ions donneurs appariés sont peu probables et qu'ils impliquent des échanges d'énergie dans un état virtuel.
- Le quatrième mécanisme est appelé avalanche de photons (PA pour *Photon Avalanche*). Celui-ci ne peut se produire que pour des puissances d'excitation laser élevées. Ce procédé est basé sur un transfert d'énergie par relaxation croisée entre des ions proches les uns des autres dans la matrice hôte. La première absorption à l'état fondamental de l'ion 2 est non résonnante permettant de peupler directement son niveau d'énergie intermédiaire E_1 . L'ion 2, par processus ESA, va ensuite peupler son niveau émetteur E_2 . Une relaxation croisée décrit par E_2 (ion 2) + GS (ion 1) \rightarrow E_1 (ion 2) + E_1 (ion 1) commence ensuite, de sorte qu'après un dernier transfert d'énergie entre ion 1 et ion 2, une boucle complète se termine par deux ions 2 à l'état E_1 . Après plusieurs cycles, un grand nombre d'ions 2 sont à l'état E_1 permettant une émission par avalanche après un dernier processus ESA.

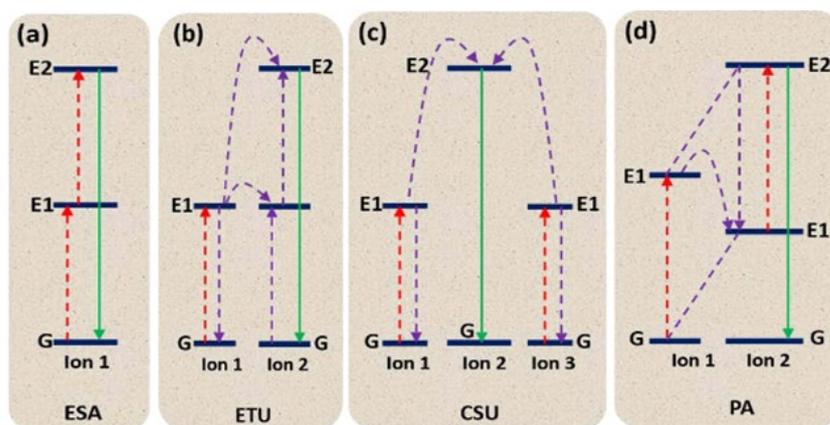


Figure A9 : Mécanismes d'up-conversion par ESA (a), ETU (b), CSU (c) et PA (d). Les lignes pointillées rouges représentent l'excitation, les lignes vertes les émissions de photon par UC-L tandis que les lignes pointillées violettes représentent les transferts d'énergie possibles [99].

Par ailleurs, il faut tenir compte des mécanismes de relaxations croisées correspondant à des transferts d'énergie entre deux ions mais ne conduisant à aucune transition radiative. Dans le cas d'un dopage simple, ils n'interviennent que si la concentration en ions dopants est forte. La relaxation croisée est généralement décrite comme le « mécanisme d'extinction de la concentration » (*quenching concentration effect*) [69]. De manière générale, l'efficacité du processus d'up-conversion dépend de plusieurs paramètres tels que la concentration en ions terres rares dans la matrice hôte, la distance entre les sites émetteurs et les mécanismes d'extinction de surface (*surface quenching*). Le contrôle de ces différents paramètres permet de moduler l'intensité du signal d'up-conversion émis par les nanoparticules [69].

Les terres rares sont une famille de composé comprenant l'entièreté des lanthanides allant du lanthane ($Z=57$) jusqu'au lutécium ($Z=71$) et deux autres éléments de valence III qui sont l'yttrium ($Z=39$) et le scandium ($Z=21$). La principale caractéristique de ce groupe d'éléments réside dans leurs propriétés optiques. Les lanthanides possèdent une configuration électronique en $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n 5d^1$ qui évolue en fonction de n , le nombre d'électrons présents sur l'orbitale 4f.

Les lanthanides sont généralement trivalents sous leur forme ionique en raison de la perte des électrons des couches 6s et 5p et de configuration électronique type $[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6$ (n variant toujours entre 1 et 14). La particularité de ces ions terres rares est la durée de vie très longue des états excités (de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} s pour les transitions 4f-4f partiellement interdites) par rapport à ceux mis en jeu lors de la fluorescence à un photon (10^{-10} et 10^{-7} s) [99,101]. De plus, le remplissage des couches $5s^2$ et $5p^6$ permet de protéger les électrons des orbitales 4f des interactions électrons-phonons.

De manière générale, la plupart des ions terres rares peuvent émettre de la fluorescence par up-conversion, car ils possèdent tous plusieurs états électroniques excités sur l'orbitale 4f (à quelques exceptions près comme Ce^{3+} , Yb^{3+} , La^{3+} et Lu^{3+}). Néanmoins, l'efficacité de cette fluorescence dépend de la différence d'énergie qui existe entre les différents états électroniques. Les ions possédant de nombreux états électroniques seront plus efficaces pour l'absorption successive des photons et les transferts d'énergie. L'ion Er^{3+} est un excellent candidat à l'up-conversion car la différence d'énergie qui existe entre ses états $^4I_{11/2}$ et $^4I_{15/2}$ (10350cm^{-1}) et ses états $^4F_{7/2}$ et $^4I_{11/2}$ (10370cm^{-1}) est infime.

L'efficacité du processus d'up-conversion ne dépend pas uniquement de la nature de l'ion utilisé dans la matrice hôte. Dans le cas d'un dopage simple, l'efficacité du processus dépend également de la section efficace d'absorption de l'ion et de la concentration en ions dopants utilisés [69].

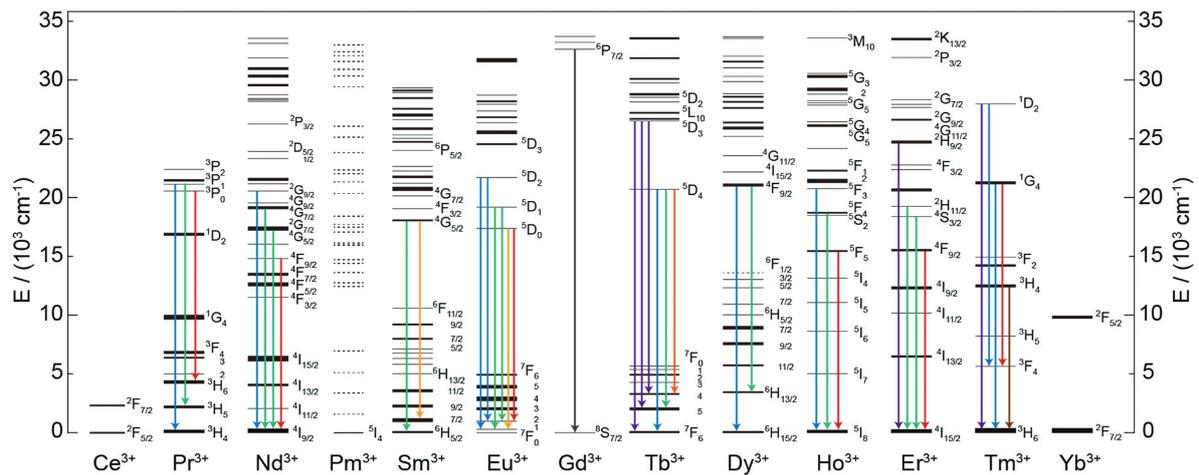


Figure A10 : Diagramme des transitions énergétiques radiatives possibles dans plusieurs ions terres rares trivalents [102].

Ces deux paramètres peuvent avoir un effet plus ou moins néfaste sur le signal de fluorescence en raison des phénomènes de « quenching » qui peuvent se produire. La concentration en dopant inséré dans la matrice hôte doit être contrôlée, car une insertion trop importante peut aussi favoriser des effets de relaxation croisée.

Pour améliorer les processus d'up-conversion, on peut co-doper la matrice. Si l'on prend le cas précédent de l' Er^{3+} , celui-ci absorbe dans le proche infrarouge pour réémettre dans le visible. En utilisant un deuxième ion qui absorbe aussi dans le proche infrarouge, tel que l'ytterbium Yb^{3+} , on peut sensiblement améliorer le processus d'up-conversion au sein de la matrice via les mécanismes ETU entre l'ion accepteur (Er^{3+}) et l'ion donneur (Yb^{3+}). La seule transition énergétique qui existe pour l'ytterbium, entre les états $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$, est favorable pour le transfert d'énergie car l'état $^2\text{F}_{5/2}$ est proche de l'état électronique $^4\text{I}_{11/2}$ de l'erbium. De plus, la section efficace d'absorption de l'ytterbium ($1.2 \times 10^{-20} \text{cm}^2$) est bien plus importante que la plupart des lanthanides utilisés comme ion accepteur (erbium : $1.7 \times 10^{-21} \text{cm}^2$) [103]. La concentration en ion donneur (jusqu'à 20% molaire) est toujours plus élevée qu'en ion accepteur (quelques pourcents molaires) ceci dans le but de réduire les phénomènes de relaxation croisée.

En ce qui concerne la matrice hôte, plusieurs familles de matériaux ont été utilisées sous forme massive, de guides d'ondes ou de nanoparticules dans le but de produire de la fluorescence par up-conversion. Les matrices à base de phosphate, de silice ou même de fluorure sont les exemples types de composés pouvant être utilisés [104], mais la plupart de ces matrices inorganiques sont centrosymétriques et ne permettent pas l'émission de signaux ONL. Toutefois, dans les structures types « fluorures », les phonons de faibles énergies ne favorisent pas les désexcitations non radiatives augmentant ainsi les durées de vie des états excités. Ce type de matrice est ainsi favorable aux processus ESA et ETU d'où l'importance du choix de celle-ci. En ce qui concerne le niobate de lithium, un très grand nombre d'ions terres rares ont été utilisés pour générer des signaux dans l'infrarouge, et plus particulièrement pour les longueurs d'onde des télécommunications [105].

RE –Ln	Excitation pumping Ln ³⁺ (nm)	Material system Ln ³⁺ :HOST	Luminescence Ln ³⁺ (nm)	References
⁵⁷ La				
⁵⁸ Ce 4f ¹	X, 200–400	Ce:BaCl ₂ , Ce:(F,Cl, Zr-glass), Ce:YGdF ₃ , Ce:Gd ₂ SiO ₃ , Ce:CaYAlO, Ce: Rb ₃ Lu(PO ₄) ₂ , Ce:YAP, Ce:[Rb/Cs] Lu(PO ₄) ₂ C ~ 0.5 – 1 at.%	250–500 (max. between 350 and 450)	[13–18]
⁵⁹ Pr 4f ²	350–600	Pr:LiNbO ₃ C ~ 0.04 at.%	500–710, 885, 1050 τ ~ 0.033 ms	[7]
⁶⁰ Nd 4f ³	800–825	<u>Nd:LiNbO₃</u> – opt. damage! <u>(Nd,MgO):LiNbO₃</u> C ~ 0.22 at.%	In Nd:LiNbO ₃ lum. is observed at T > 150 °C only. Otherwise: 900–1400 (max 1000–1100). τ ~ 0.1 ms	[19–23]
⁶¹ Pm				
⁶² Sm 4f ⁵	Ar ⁺ ion laser (450–515)	Sm:CaF ₂ , Sm:(Ca,Li,B-glass), Sm:(Na,Ca,Si-glass)	550–710	[24,25,8]
⁶³ Eu 4f ⁶	390–470	<u>Eu:LiNbO₃(Eu,MgO):LiNbO₃</u> Eu:YNbO ₄ , Eu:YAG, Eu: (Ca,Li,B-glass), Eu: (Na,Ca,Si-glass) C ~ .5 at.%	570–705 τ ~ 0.013 ms	[26–32,25]
⁶⁴ Gd				
⁶⁵ Tb 4f ⁸	200–470	<u>Tb:LiNbO₃</u> , Tb:SiO ₂ , Tb:MOS, Tb: (oranic ligand) C ~ 0.2–0.7 at.%	In Tb:LiNbO ₃ weak lum. and at T < 150 K only. Otherwise: 480–630 (max 540). τ ~ 3 ms	[33–35]
⁶⁶ Dy 4f ⁹	<200, 300–500, 750–1700	<u>Dy:LiNbO₃</u> , Dy:β-Ga ₂ O ₃ , Dy:YSGG, Dy:K[Y/Gd](WO ₄) ₂ C ~ 1–2 at.%	In Dy:LiNbO ₃ weak lum., near IR. τ ~ 0.086 ms. Otherwise: 460–500 (τ ~ 1 ms), 560–590, 650–700. Theoretically also expected in 900– 9000 nm	[36,37,5,6]
⁶⁷ Ho 4f ¹⁰	450–550; 850–900; 1100–1400	Ho:Si, Ho:Ho ₂ O ₃ , Ho: BaTiO ₃ , (Ho,Yb):Y ₂ O ₃ , (Ho,Yb):GGG, (Ho,Tm): YLF C ~ 0.1–4 at.%	530–580, 630–680, 740–770, 1205. Lum. around 1200 nm – at T < 100 K only	[38–43]
⁶⁸ Er 4f ¹¹	450–520, 980, 1484	<u>Er:LiNbO₃(Er,Yb):LiNbO₃</u> , <u>(Er,Tm):</u> <u>LiNbO₃</u> , <u>(Er,MgO):LiNbO₃</u> C ~ 0.1–0.6 at.%	In Er:LiNbO ₃ lum. quench. by proton exchange! Otherwise – lum. in the range 1530–1610. τ ~ 2.4 ms	[44–53,20,54–57]
⁶⁹ Tm 4f ¹²	GaAlAs-lasers: 650–900 nm	<u>Tm:LiNbO₃</u> , <u>(Tm,Er): LiNbO₃</u> , <u>(Tm,MgO): LiNbO₃</u> , (Tm,Yb): (fluoride glasses), (Tm,Er):SiO ₂	450–650, 780–800, 1220, 1450, 1650, 1850	[58–61,56,62–65]
⁷⁰ Yb 4f ¹³	900–1000	<u>Yb:LiNbO₃</u> – opt. damage! <u>(Yb,Er):LiNbO₃</u>	In Yb:LiNbO ₃ weak lumin. Otherwise: 1000–1100 (Yb emits at 1000 nm, Er-1550 nm). τ ~ 0.6 ms	[66,67,12,54,55,68,69]
⁷¹ Lu				

In most cases the host is LiNbO₃, but other hosts are also included. The data about waveguiding systems prevail quantitatively over the data about bulk systems.

Figure A11 : Tableau récapitulatif des différents ions terres rares utilisés en tant que dopants de LiNbO₃ (éléments soulignés) de 1990 à 2005 [105].

1.3 ÉTAT DE L'ART DES METHODES DE SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE LiNbO₃

1.3.1 Préambule

En ce qui concerne les cristaux massifs et les couches minces, plusieurs méthodes de préparation à haute température et de dépôt sous vide ont été développées. Parmi celles-ci, les techniques de croissance cristalline telles que les méthodes de Czochralski et de Bridgman sont très limitées, voire inadéquates à l'échelle nanométrique, bien que des nanocristaux de KTiOPO₄ (KTP) ont pu être collectés comme sous-produits après centrifugation de la poudre restante dans les bains de croissance [25]. Par ailleurs, les réactions entre précurseurs solides souffrent également de plusieurs inconvénients en plus du degré d'agrégation relativement élevé des produits finaux. L'étape de calcination doit en effet se faire à haute température ce qui conduit à des poudres présentant une très grande distribution de taille, des impuretés provenant des précurseurs n'ayant pas réagi et des phases secondaires dues au traitement prolongé à température élevée. Le contrôle des tailles et formes ainsi qu'un ajustement précis de la stœchiométrie locale est particulièrement difficile à réaliser, même pour les compositions bimétalliques les plus simples, en raison de la diffusion très lente des espèces ioniques entre les précurseurs solides [106]. Parmi les autres alternatives, l'apport du broyage a été appliqué avec succès à plusieurs pérovskites après mélange des précurseurs d'oxydes nécessaires, ce qui a permis d'obtenir des distributions de taille plus faibles après recuit, mais toujours avec un degré d'agrégation élevé et sans aucun contrôle des morphologies finales [107,108].

Pour toutes ces raisons, les voies chimiques par voies humides sont bien mieux adaptées à la préparation de nanocristaux de morphologie contrôlée. Un mélange de précurseurs homogènes et stœchiométriques à l'échelle atomique/moléculaire contenant deux cations ou plus est en effet plus facilement préparée en solution par mélange intime des précurseurs métalliques. Ce piégeage du "caractère aléatoire de l'état liquide" permet ainsi la synthèse de nombreux oxydes inorganiques quaternaires et même quinaires [109]. L'étape de cristallisation est toutefois à considérer avec précaution dans le but de réduire les polydispersités finales de taille et de forme comme illustré ci-dessous pour la bibliographie récente traitant de la préparation de nanocristaux de LN.

1.3.2 Méthode par co-précipitation

La co-précipitation en solution aqueuse consiste à utiliser des sels métalliques ou des oxydes métalliques dissous en milieu acide avant de précipiter un solide souvent hydraté, amorphe ou cristallisé, en ajoutant une base. Navale *et al.* ont ainsi utilisé en proportions stœchiométriques du nitrate de lithium LiNO_3 et un oxyde de niobium Nb_2O_5 [110] préalablement dissous dans HF. Après ajout de carbonate d'ammonium et d'hydroxyde d'ammonium pour remonter le pH à 10, le précipité obtenu est séché pendant 12h à 100°C avant un traitement thermique à 700°C pour initier la cristallisation. Cette méthode a également été reprise par Prakash *et al.* [111]. La taille des cristallites ainsi obtenue a été déterminée à 140nm par l'équation de Scherrer. L'état d'agrégation visible sur la figure A12 ainsi que l'absence de tout contrôle de taille et forme sont inadéquats dans le but de préparer des suspensions colloïdales.

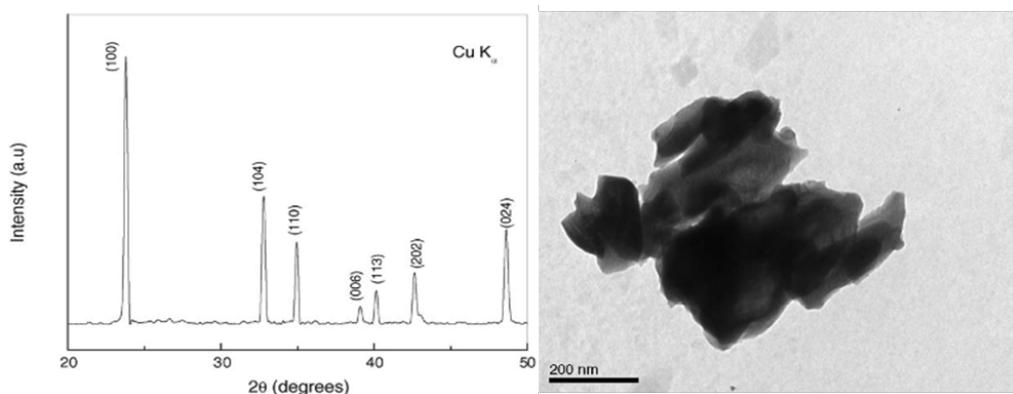


Figure A12 : Profil de diffraction des rayons X et imagerie TEM correspondante de nanoparticules de LN obtenues par co-précipitation [110].

1.3.3 Méthodes « Sol-Gel »

L'approche sol-gel consiste à préparer un « sol » à partir de précurseurs moléculaires puis un « gel » après des réactions chimiques successives conduisant à la formation d'un réseau inorganique 3D. A l'origine, le terme sol-gel était réservé aux phénomènes d'hydrolyse-condensation obtenus à partir d'alcoxydes métalliques. Dans une revue récente [109], une classification plus étendue a été rappelée par Schnepf *et al.* en argumentant que la préparation d'un précurseur stœchiométrique à l'échelle moléculaire, sous forme de sol, est une condition nécessaire à la préparation d'oxydes inorganiques. L'utilisation « de petites

molécules » comme les citrates avec ou sans agent de polyestérification comme l'éthylène glycol (méthode Pechini) et/ou de polymères afin de stabiliser différents cations métalliques sont autant de méthodes pour préparer un gel, ou une résine, pouvant conduire après traitement thermique à la composition souhaitée.

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 ⁹	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) ^{9,10}	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 A13 : Tableau récapitulatif des cinq types de gels utilisés pour la préparation d'oxydes métalliques micro- et nanométriques [109].

1.3.3.1 Méthode par gel de citrate et méthode Pechini

Les deux méthodes sont basées sur l'utilisation d'acides carboxyliques (généralement l'acide citrique) comme agent chélatant pour former des complexes métalliques alors que l'ajout de molécules riches en fonctions $-\text{OH}$, comme des glycols, est propre à la méthode de Pechini [112] (lignes 3 et 4 de la figure A13 respectivement). Par augmentation progressive de la température, les solutions ainsi préparées conduisent à l'évaporation du solvant et à la formation d'un gel ou d'une résine par polyestérification. Un traitement thermique à haute température est alors nécessaire pour induire la cristallisation de la phase souhaitée.

De nombreuses études sont basées sur ces deux méthodes [113–115] à partir de précurseurs tels que le carbonate de lithium (Li_2CO_3), le niobate d'ammonium oxalate hydraté ($\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ou des oxydes de Nb préalablement dissous dans HF. Dans ce cas, une optimisation fine des quantités d'acide citrique et d'éthylène glycol a dû être trouvée pour éviter les phases d'impuretés et produire des nanocristaux de LiNbO_3 de taille < 100 nm après calcination à 700°C [113]. De la même manière en partant de Nb_2O_5 dissous dans HF, l'approche « petites molécules » avec l'acide citrique nécessite une température de cristallisation de 700°C [114,115] avec l'apparition d'intermédiaires réactionnels comme le carbonate de lithium et Nb_2O_5 pour des températures de calcination trop faibles. Cette méthode a été reprise par Liu *et al.* en mélangeant un oxyde de niobium hydraté ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), LiOH et de l'acide citrique. Le mélange est ensuite évaporé pendant 4-5h à 100°C . Après calcination à $500\text{-}600^\circ\text{C}$, la taille moyenne des cristallites est de 15 nm [116]. De

manière intéressante, avec $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, la méthode Pechini permet un contrôle de la taille des cristallites entre 20nm et 250nm lorsque la température de cristallisation varie de 500°C à 800°C. Cela correspond à une coalescence progressive des particules primaires comme indiqué sur les images SEM de la figure A14 [117].

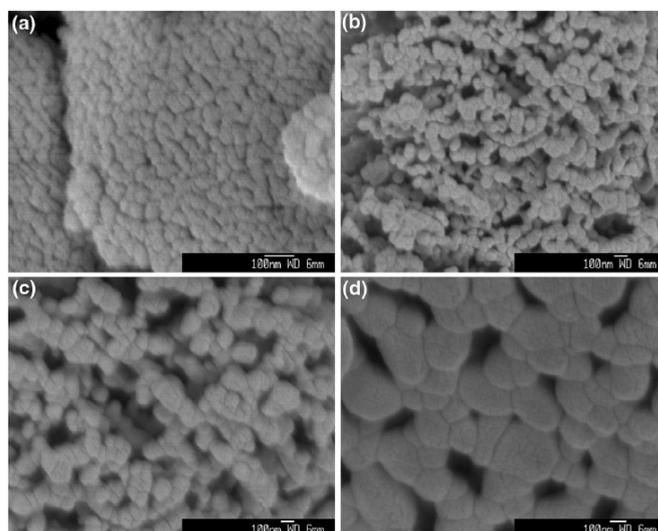


Figure A14 : Images SEM de nanoparticules de LN obtenues par calcination à 500°C (a), 600°C (b), 700°C (c) et 800°C (d) à l'air pendant 2h [117]

Comme pour la co-précipitation, les températures de calcination restent élevées et ces deux approches favorisent un fort degré d'agrégation.

1.3.3.2 Méthode Polymère

Dans le cas de la méthode « polymère » (ligne 5 de la figure A13), les ions métalliques sont directement stabilisés après ajout d'un polymère pour former des liaisons de coordination. De nombreux bio-polymères comme le dextrane, le chitosane et la cellulose ainsi que des polymères synthétiques tels que l'alcool polyvinylique (PVA) sont habituellement utilisés.

Pour le LN, à notre connaissance, une seule étude a été menée à partir de LiNO_3 , de niobate d'ammonium oxalate hydraté et d'un mélange de PVA et de sucrose avec un rapport molaire 1:10. Le mélange est chauffé à 90°C pendant 1h pour dissoudre toutes les espèces et pendant 30 min à 220°C. La poudre amorphe ainsi obtenue est calcinée à 530°C ce qui conduit à des tailles de cristallite estimées à 36nm et des nanocristaux fortement agrégés [118].

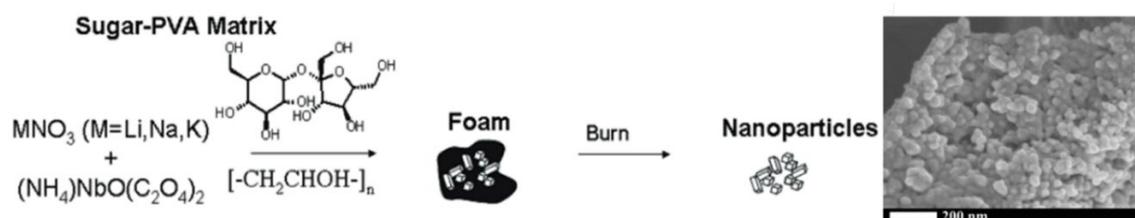


Figure A15 : (gauche) Processus envisagé pour la formation de LN par la méthode polymère et d'un mélange PVA-Sucrose. (droite) Image SEM correspondant aux nanoparticules obtenues après calcination à 530°C [118].

1.3.3.3 Méthode sol-gel traditionnelle

La méthode sol-gel a été largement employée pour des oxydes métalliques simples avant d'être adaptée pour la fabrication de nanoparticules d'oxydes bimétalliques. Cette partie se consacrera spécifiquement à la synthèse de LiNbO_3 par la méthode sol-gel à partir de précurseurs d'alcoxydes et/ou d'oxydes métalliques. De manière succincte, on peut rappeler que le sol-gel peut être décrit comme un procédé suivant plusieurs étapes moléculaires successives :

- le « sol » est fabriqué par l'hydrolyse des espèces en solutions et d'une partielle condensation des espèces hydrolysées. Lorsque suffisamment d'espèces moléculaires ont été hydrolysées, une polycondensation se produit au sein du milieu réactionnel pour former des liaisons métal-oxygène M-O-M entre les espèces (ligne 2 de la figure A13).
- un phénomène de vieillissement se produit, appelé « synérèse », où la condensation devient de plus en plus importante au sein du gel, résultant à l'expulsion du solvant.
- le séchage reste une étape importante du procédé sol-gel. Dans des conditions de séchage bien particulières, des gels peuvent devenir des « xérogels » si la porosité du milieu est diminuée et des « aérogels » peuvent être obtenus par séchage en voie supercritique. Sinon, des poudres de nanoparticules peuvent tout simplement être obtenues par séchage classique à l'air.
- une étape de calcination est envisagée en fin de réaction pour éliminer les derniers groupements hydroxyles (M-OH) de surface et promouvoir la cristallisation. Dans le cas du LN, cette étape de calcination a été utilisée [119] mais d'autres approches telles que la cristallisation par voie solvothermale seront détaillées ultérieurement.

1.3.3.3.1 Cristallisation par calcination

L'un des premiers papiers proposant une méthode de synthèse de nanoparticules de LiNbO_3 par la voie sol-gel provient de Yanovskaya *et al.* [119]. Ils ont utilisé un mélange stœchiométrique d'éthoxyde de niobium $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ et d'éthoxyde de lithium LiOEt . Le mélange de ces deux précurseurs a permis l'obtention d'un précurseur mixte de lithium niobium éthoxyde, $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$. Une hydrolyse a été effectuée avec une solution aqueuse d'ammoniaque à 20°C et le gel a été séché vers 150°C pour obtenir une poudre amorphe de LiNbO_3 . Cette poudre a ensuite été calcinée entre 350°C et 600°C ce qui conduit à des cristallites de 10-20nm. La taille augmente ensuite pour des températures de calcination plus importantes.

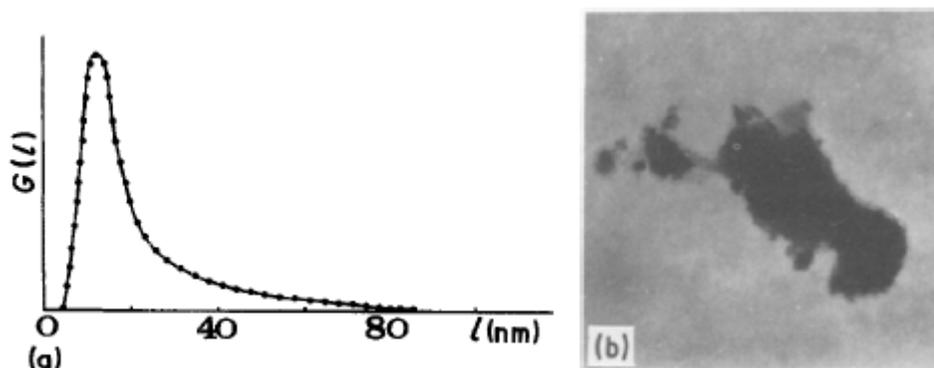


Figure A16 (gauche) Distribution en taille des cristallites synthétisées. (droite) Image TEM de nanoparticules de LN effectuée avec un grossissement $\times 100.000$ [119]

1.3.3.3.2 Cristallisation en voie solvothermale

Si la cristallisation par calcination en voie sèche favorise une forte agrégation des poudres, l'approche solvothermale (ou hydrothermale quand le solvant utilisé est l'eau) se fait non seulement en milieu liquide mais à des températures de quelques centaines de degrés °C et à des pressions de quelques centaines de bars. Ces conditions favorisent la cristallisation de nombreux composés à des températures bien inférieures à celles utilisées dans des recuits classiques [120,121]. Pour les conditions dites douces, n'impliquant pas l'état supercritique, la température peut atteindre 250°C dans les autoclaves classiques en acier inoxydable contenant un seau en téflon et 350°C pour un récipient en quartz [122]. Ces conditions augmentent la solubilité et la réactivité des précurseurs, modifie les propriétés du solvant (constante diélectrique) favorisant non seulement la cristallisation mais aussi la formation de nouveaux matériaux et de petites particules qui se dispersent plus facilement en solution pour préparer des suspensions colloïdales [123–126].

Pour le LN, les travaux précurseurs de Nierderberger *et al.* datent de 2004 à partir d'éthoxyde de niobium et de lithium métallique dans l'alcool benzylique pour un traitement solvothermal de 4 jours à 220°C [41]. Les tailles de particules sont estimées à 20-60nm mais de manière intéressante, on peut remarquer sur le profil de diffraction X (figure A17) que la réflexion (110) vers 33° est plus intense que dans les diffractogrammes de référence et de largeur à mi-hauteur moins importante que les autres suggérant une morphologie plaquettaire qui sera aussi discutée dans ce travail.

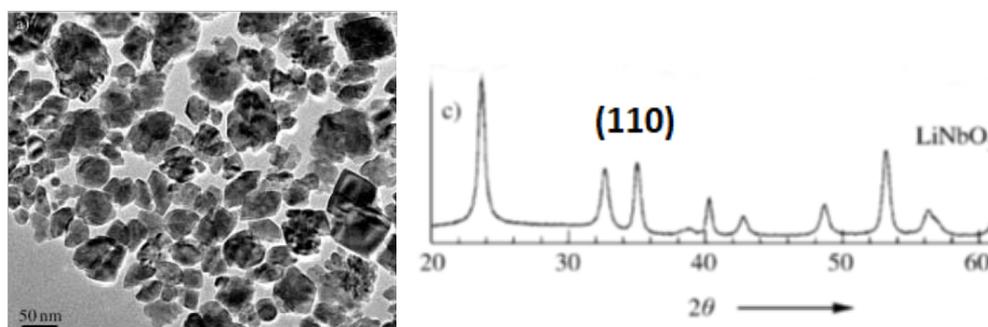


Figure A17 : (gauche) Image TEM et (droite) profil de diffraction X de nanoparticules de LN synthétisées par voie sol-gel en conditions solvothermales [41].

Le choix d'un solvant approprié (avec ou sans co-solvant) et d'un éventuel agent chélatant peut avoir un effet considérable sur la taille et la morphologie des nanocristaux en modifiant la vitesse de nucléation, les chemins de cristallisation et les mécanismes de croissance. Ainsi, comme initialement suggéré par Livage *et al.* [127] pour les oxydes métalliques simples, la stratégie de l'échange de ligands a été appliquée depuis par de nombreux groupes dans le but d'ajuster les tailles et formes mais aussi pour mieux comprendre les mécanismes de formation.

A titre d'exemple, l'utilisation de LiOH , d'acide niobique et de différents ligands aminés (éthylène diamine, n-butylamine, triéthylamine ou éthanolamine) à 220°C pendant 4 jours en conditions hydrothermales conduit à différentes morphologies [128]. Un intermédiaire cristallisé hydraté se forme après un jour de traitement pour donner, par un phénomène de dissolution-croissance, des nanotiges de 800nm et des particules sphériques de 500nm en présence de 5mL et de 15 mL d'éthylènediamine, respectivement. Avec le n-butylamine, des sphères creuses de $1.5\ \mu\text{m}$ sont partiellement obtenues alors que le triéthylamine conduit aussi à une morphologie sphérique mais dont la phase n'est pas identifiée :

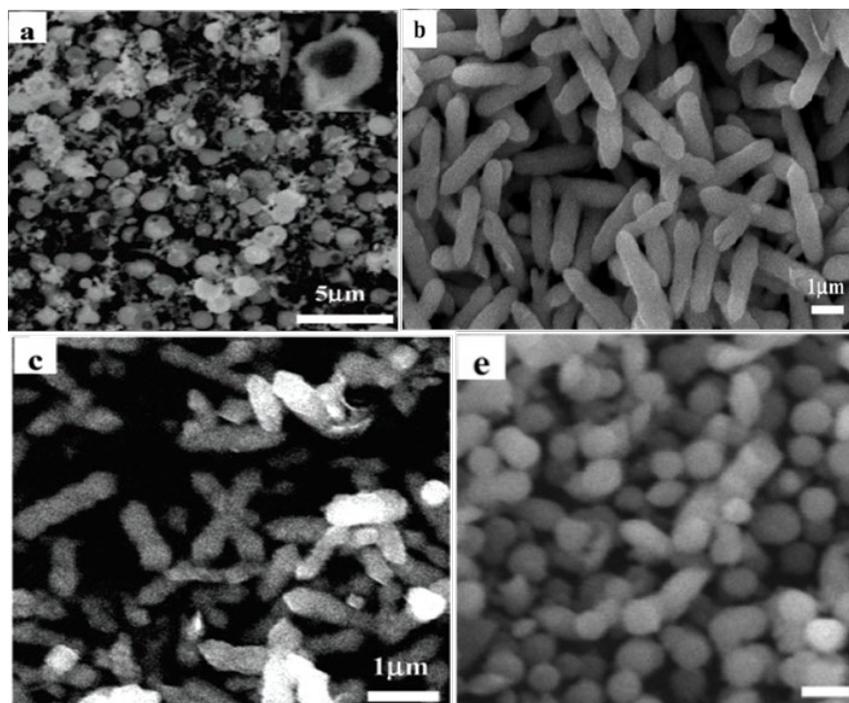


Figure A18 : Image SEM de particules de LN synthétisées avec du n-butylamine (a), de l'éthylènediamine à 5mL (b), de l'éthanolamine (c) et de l'éthylènediamine à 15mL (e) [128].

De la même manière, l'ajout d'un glycol tel que le 1.4-butanediol en tant que co-solvant a été proposée par Mohanty *et al.* [42] en s'inspirant des travaux originaux de Hirano *et al.* pour la préparation de couches minces [129,130] selon la méthode de décomposition thermique d'alcoxydes en présence de glycols [131]. Au précurseur mixte commercial de lithium niobium éthoxyde dilué dans son alcool parent, des volumes variables de $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ (3,5 mL ou 4,5 mL) conduisent respectivement à la formation de nanocristaux de morphologie soit cubique soit sphérique de 50 nm environ au bout de 3 jours (figure A19) [42]. Comme discuté par la suite, cette approche a été reprise au laboratoire et discutée dans un article récent

démontrant que la pureté des précurseurs commerciaux et leur très grande sensibilité à l'humidité rendaient les synthèses peu reproductibles [46]. Dans le cadre de ce travail, une hydrolyse contrôlée sera détaillée par la suite avec de nombreux co-solvants afin i) d'améliorer la reproductibilité du protocole, ii) réduire les temps de synthèse et iii) modifier dans une plus large gamme les morphologies et compositions des nanocristaux préparés.

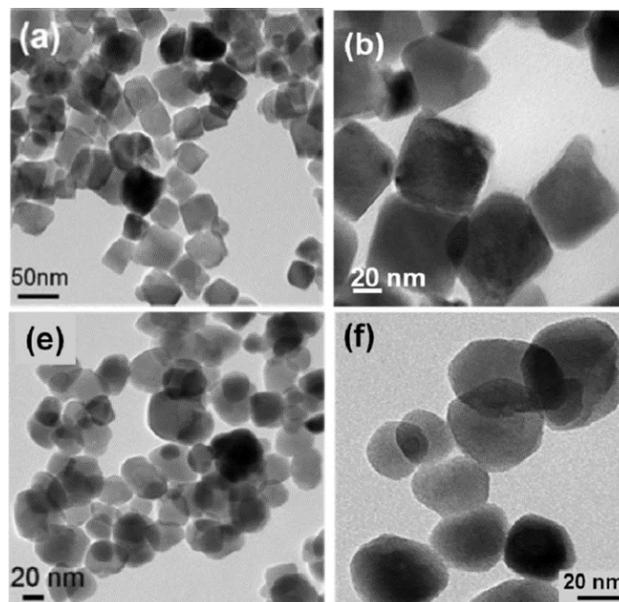


Figure A19 : Imagerie TEM de nanoparticules de LN cubiques (a,b) et sphériques (e,f) synthétisées à partir de 3.5mL et 4.5mL de $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ respectivement [42].

Plus récemment, une autre étude utilisant la triéthylamine comme surfactant a été menée par Ali *et al.* à partir d'éthoxyde de niobium et d'hydroxyde de lithium hydraté ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) dilué dans l'alcool benzylique [43]. Pour ce faible taux d'hydrolyse, la variation du temps de traitement solvothérmal à 220°C démontre que le temps de réaction optimal est de 36h pour la préparation de nanocristaux de LiNbO_3 monocristallins et uniformes de taille moyenne ~ 30 nm selon les images TEM et l'élargissement de plusieurs réflexions (hkl). L'attachement orienté et le mûrissement d'Ostwald sont proposés pour expliquer l'étape initiale de croissance puisque des intermédiaires réactionnels de moins de 10 nm, faiblement cristallisés, sont observés à des temps de réaction courts ($< 30\text{h}$). Après 96h, la taille des particules (et la polydispersité de taille) a fortement augmenté mais pour une taille de cristallite constante par diffraction des rayons X suggérant l'agrégation des nanocristaux primaires de LN passivés par la triéthylamine et la formation d'agrégats polycristallins (Figure A20). Il est aussi intéressant de noter que la structure acentrique du LiNbO_3 est conservée comme le démontre des mesures en SHG sur des nanocristaux monodisperses de taille moyenne à 7 nm [44]. Ici, une voie sol-gel non aqueuse avec de l'éthoxyde de niobium et l'acétylacétonate de lithium dissous dans l'alcool benzylique conduit, selon les auteurs, à la formation d'hydroxydes. Le ligand bidentate "acac" coordonné aux ions Li^+ contrôlerait en effet la vitesse de solvolysse bien que l'identification des sous-produits dans le milieu réactionnel ne soit pas fournie après le traitement solvothérmal de quatre jours à 220°C . Les mécanismes réactionnels et de croissance nécessiteraient davantage de mesures résolues dans l'espace et le temps puisque des intermédiaires cristallisés inférieurs à 5 nm sont observés en accord avec leur étude

précédente [43] et, plus important encore, avec la phase hydratée de 6,5 Å déjà détectée par Nyman *et al.* lorsque des ions de Lindqvist $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ sont utilisés comme précurseurs de départ [132].

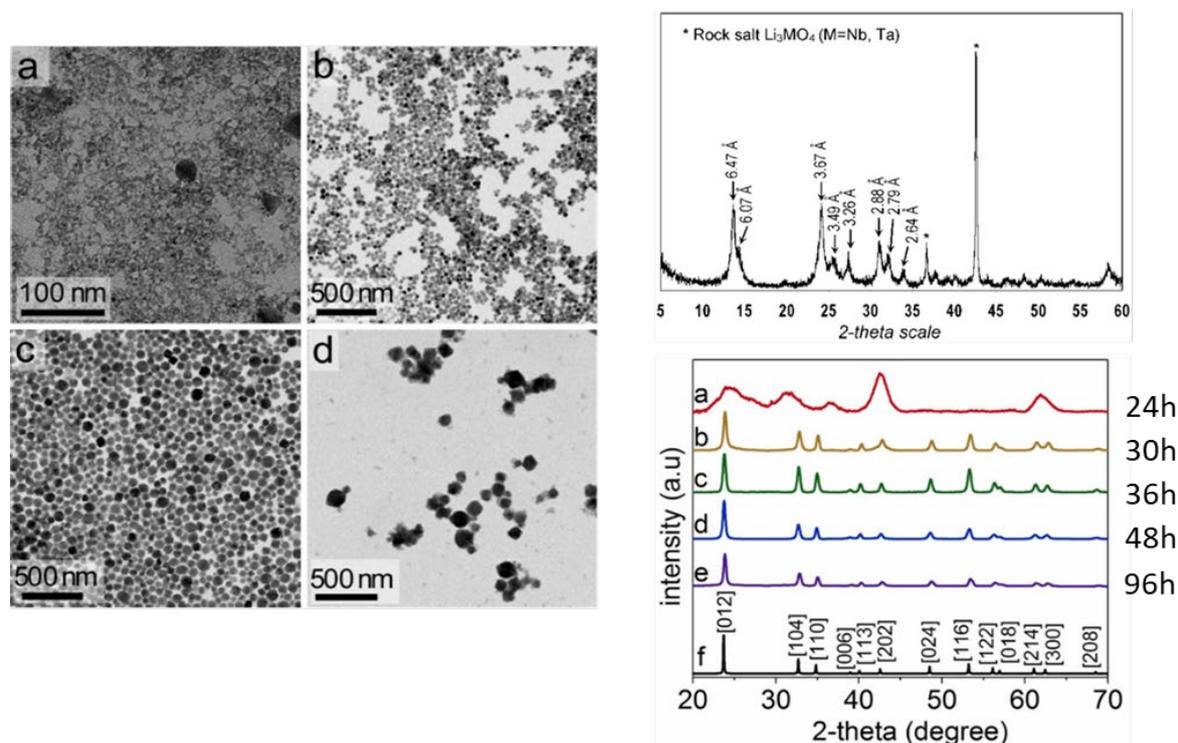


Figure A20 : Images TEM de particules de LN obtenu après un temps de synthèse de 30h (a), 36h (b), 48h (c) et 96h (d) [43]. Le profil de diffraction obtenu au bout de 24h de synthèse (rouge) semble correspondre à la phase hydratée préalablement déterminée par Nyman *et al.* [132] (en haute à droite).

Dans une étude plus récente, un large panel de précurseurs à base de lithium a aussi été utilisé par Ali *et al.* avec toujours la triéthylamine comme surfactant et l'alcool benzylique comme solvant [45]. Les différentes sources de lithium utilisées sont des halides, des hydroxydes, des nitrates, des sulfates, des acétates, des acétylacétonates, des carbonates et finalement des éthoxydes pour un temps de synthèse de 96h à 220°C. Les tailles des cristallites formées sont toutes à 25 nm environ quel que soit le précurseur en Li utilisé mais l'imagerie (figure A21) peut révéler des tailles de particules bien plus importantes correspondant à des agrégats polycristallins comme c'est le cas avec LiOH , H_2O , $\text{Li}(\text{OOC}_2\text{H}_3)$ et Li_2CO_3 . Comme indiqué précédemment, une étude systématique de l'influence de la composition du milieu réactionnel a aussi été menée au laboratoire par Mathias Urbain pour une voie sol-gel non aqueuse en conditions solvothermales [46,47]. La taille moyenne des nanocristaux de LN obtenus après 3 jours à 235°C est variable entre 30 et ~80 nm en fonction du glycol utilisé comme co-solvant mais d'anisotropie de forme très variable en fonction de la longueur de la chaîne carbonée des différents glycols.

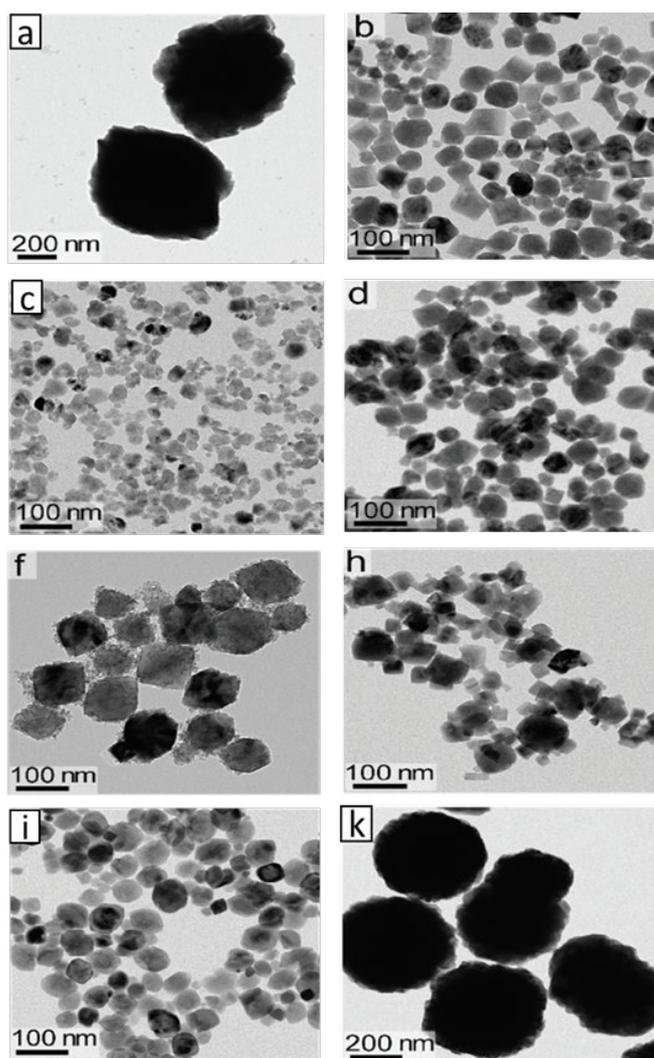


Figure A21 : Images TEM de nanoparticules de LiNbO_3 avec comme sources de précurseurs Li_2CO_3 (a), LiCl (b), $\text{Li}(\text{acac})$ (c), LiBr (d), $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (f), LiNO_3 (h), $\text{Li}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ (i) et $\text{Li}(\text{OOC}_2\text{H}_3)$ (k) [45].

Le mécanisme réactionnel proposé permettant d'expliquer de telles morphologies comprend plusieurs étapes. Un échange de ligands entre l'éthoxyde de lithium niobium mixte initial dilué dans son alcool parent et le glycol, la dissociation thermique du précurseur modifié conduisant à la formation d'une double liaison $\text{Nb}=\text{O}$ [133], la formation de carbocations chargés positivement dont la stabilité influence directement le taux de formation des monomères de charge nulle correspondant à $\text{Li}^{+-}[\text{NbO}(\text{OR}')_4]$ et la précipitation de nanocristaux plus petits avec des glycols à chaîne longue. La croissance des nanocristaux suppose une attaque nucléophile des monomères (contenant une double liaison $\text{Nb}=\text{O}$) des nanocristaux primaires stabilisés par les groupements glycoxy, ce qui donne lieu à des particules d'anisotropie variable et à la libération d'éthers (figure A22, gauche). De manière intéressante, une telle morphologie aplatie le long de l'axe c polaire n'a pas été observée pour les matériaux présentant des structures cristallines cubiques ou pseudo-cubiques de type $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ [134] mais est également évidente pour les particules micrométriques produites par la méthode « glycothermale » quand le 1,4-butanediol pur est le solvant [131,132]. La structure

crystalline fortement anisotrope spécifique au LN (de type non-pérovskite) comprenant un arrangement défavorable d'octaèdres d'oxygène partageant des faces le long de la direction polaire et l'établissement d'un ordre ferroélectrique (modifiant ainsi l'énergie d'interaction entre les ligands organiques et la surface des nanocristaux selon les différentes directions [hkl]) pourrait ralentir l'addition de nouveaux monomères sur les plans (00-1) chargés négativement conduisant à une vitesse de croissance plus lente le long de la direction [001] [46]. La taille moyenne S_{012} définie le long de la direction [012] et le rapport anisotropique défini par S_{110}/S_{006} obtenus à partir des affinements de tailles selon [006] et [110] diminuent en effet significativement avec la longueur de chaîne du glycol utilisé comme co-solvant (Figure A22, droite).

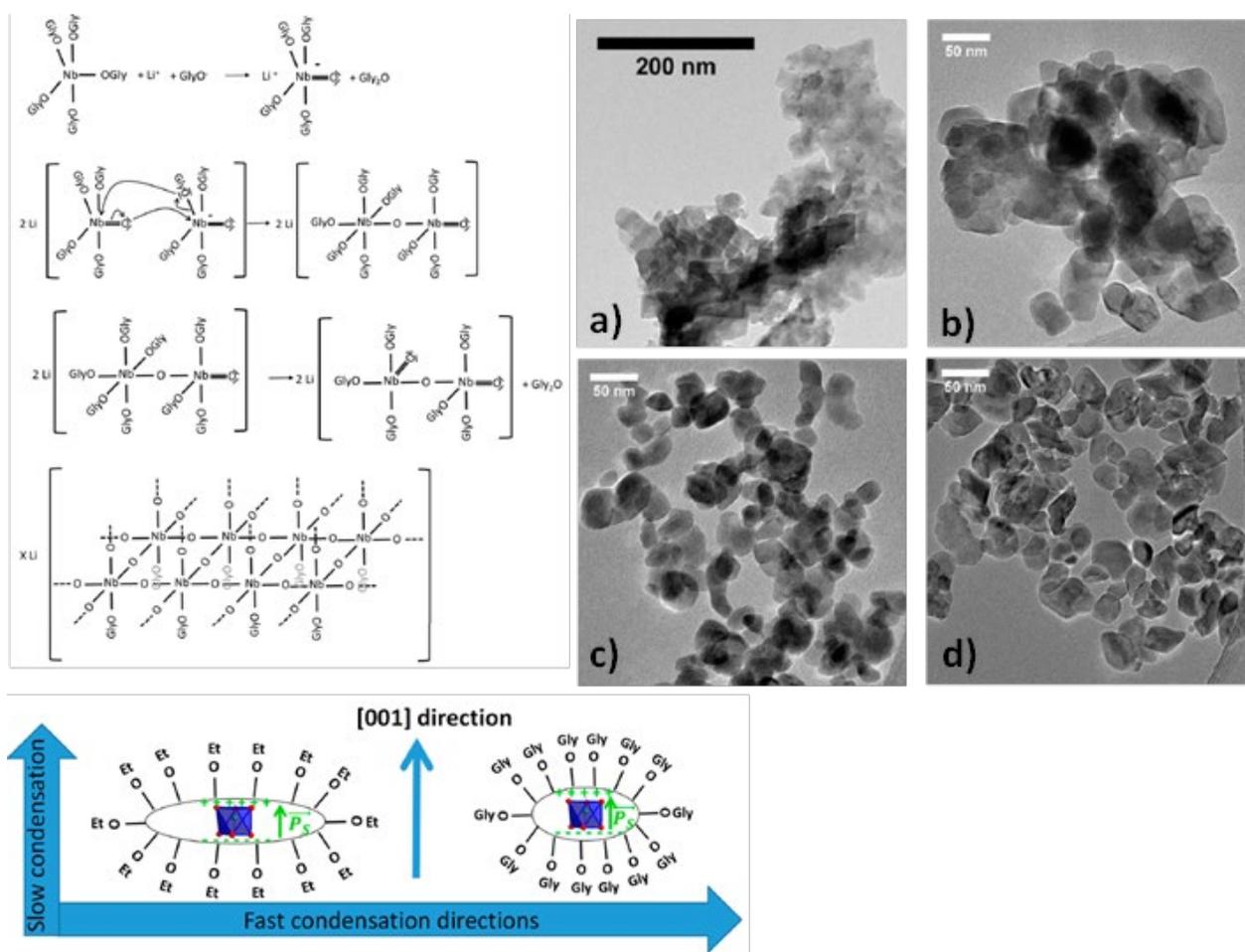


Figure A22 : (gauche) Chemin réactionnel conduisant à la formation des nanocristaux de LiNbO_3 en conditions solvothermales non-aqueuses. GlyO et EtO sont des groupements glycoxy et éthoxy correspondant à $-\text{OC}_4\text{H}_8\text{OH}$ et $-\text{OC}_2\text{H}_5$, respectivement. Dans la partie inférieure, les octaèdres d'oxygène (en bleu) entourant Nb^{5+} sont illustrés ainsi que la polarisation spontanée P_s (flèche verte) pointant vers la direction [001]. (droite) Images TEM montrant la diminution de la taille moyenne des nanocristaux de LN obtenus avec de l'éthanol pur (a) et après ajout de 1,3-propanediol (b), 1,4-butanediol (c) et 1,5-pentanediol (d). Les rapports anisotropiques correspondants définis comme S_{110}/S_{006} sont 8,3, 2,9, 2,6 et 2,6, respectivement.

II- SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES PAR LA MÉTHODE SOL-GEL ET ÉTAT DE L'ART DES MÉCANISMES DE NUCLEATION, CROISSANCE ET CRISTALLISATION

2.1 LA TECHNIQUE SOL-GEL

2.1.1 Introduction

Les premières synthèses sol-gel ont été réalisées en 1845 par le chimiste français Jacques-Joseph Ebelmen [135,136]. En 1939, la firme allemande Schott Glaswerke brevète ce procédé pour l'élaboration de revêtements antireflets pour des rétroviseurs [137]. Lors de la première conférence internationale « Glass and Ceramics from gels » à Padoue en Italie en 1981, la communauté scientifique reconnaît le procédé sol-gel comme un procédé moderne à très fort potentiel scientifique.

Le terme « sol-gel », est un diminutif pour solution-gélification. La solution, ou sol, est une phase liquide comportant au niveau moléculaire des espèces réactives. Historiquement, deux voies sol-gel pouvaient être définies selon le type de réactifs impliqués [138] :

- La **voie inorganique** ou **colloïdale** où les espèces qui réagissent sont des sels métalliques (tels que les chlorures, nitrates, carbonates ...)
- La **voie métallo-organique** ou **polymérique** où les espèces qui réagissent sont des alcoxydes métalliques dispersés dans des solutions organiques.

Comme discuté au chapitre 1, l'approche sol-gel a été depuis étendue suite aux travaux précurseurs de M. Kakihana [139] qui ont été repris ensuite dans une revue récente de Danks *et al.* [109]. On compte ainsi 5 types de gel, les voies de synthèses mettant en jeu des sels métalliques peuvent en effet être associées avec « des petites molécules », des polymères ou des agents de polyestérification comme les glycols (méthode Pechini).

La voie traditionnelle, à base d'alcoxydes métalliques, sera discutée et détaillée du point de vue des paramètres physico-chimiques qui interviennent dans la cinétique du procédé sol-gel. Les réactifs (alcoxydes métalliques $M(OR)_x$) et un solvant organique (le plus souvent un alcool) sont mélangés avec de l'eau pour entamer le processus réactionnel. L'eau peut également être utilisée comme solvant de réaction. De manière très simplifiée, le procédé sol-gel comprend deux étapes :

- l'hydrolyse au cours de laquelle la molécule d'eau vient rompre une liaison covalente entre l'oxygène lié au centre métallique M de l'alcoxyde et l'alkyle R ($R = CH_3, C_2H_5, \dots$). Lors de cette étape, l'espèce $(RO)_{x-1}M-OH$ et l'alcool ROH sont formés (figure B1).
- la condensation au cours de laquelle l'espèce $(RO)_{x-1}M-OH$ réagit avec une molécule d'alcoxyde M $(RO)_x$ (figure B1).

La condensation permet la formation d'un réseau moléculaire composé d'un enchaînement de liaisons de type métal-oxane $(RO)_{x-1}M-O-M(RO)_{x-1}$. Le liquide se transforme ainsi en un réseau solide tridimensionnel entraînant la gélification du milieu réactionnel [140].

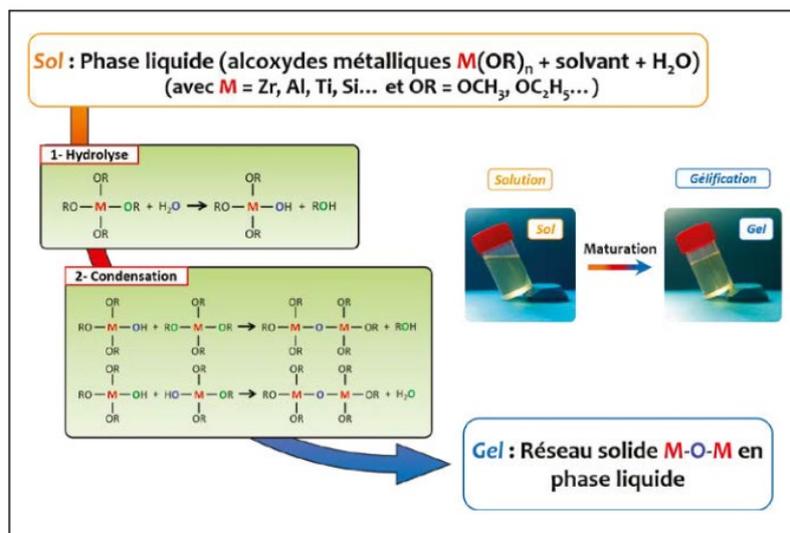


Figure B1 : La méthode sol-gel [137].

2.1.2 Principe du procédé sol-gel en voie métallo-organique

2.1.2.1 Les différents types d'hydrolyse/condensation

Dans la pratique, le procédé sol-gel énoncé précédemment dépend de nombreux paramètres expérimentaux comme discuté par la suite. Il s'appuie sur deux réactions successives qui sont l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse s'effectue en présence de molécules d'eau selon la réaction suivante :

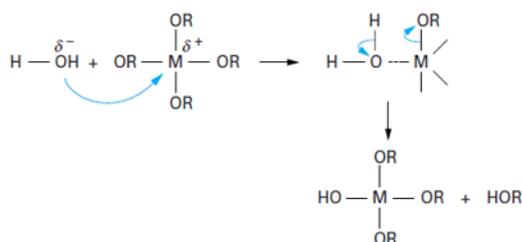


Figure B2 : Mécanisme d'hydrolyse en voie sol-gel [140].

En raison de la différence d'électronégativité entre le centre métallique M et les oxygènes de l'alcoxyde, une charge partielle δ^+ est portée par M . La molécule est donc sensible à une attaque nucléophile par l'oxygène de l'eau. Si $\delta < 0$, l'atome sera considéré comme un site nucléophile. Si $\delta > 0$, l'atome sera considéré comme un site électrophile pour une réaction chimique.

Ainsi, dans le cas de l'hydrolyse, une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire S_N2 se produit (figure B2). Par rapport au mécanisme de type S_N1 , cette dernière est

effectivement majoritaire pour les précurseurs alcoxydes en raison du caractère électroattracteur des groupements alcoxy. La réaction se déroule en une seule étape, aucun intermédiaire réactionnel n'est formé, c'est donc une réaction concertée [141]. Lors du réarrangement moléculaire, le centre métallique reste lié au groupement OH et rejette en solution un groupement RO^- et un proton H^+ qui réagissent pour former un alcool ROH.

La molécule formée $(RO)_{x-1}M-OH$ peut réagir soit avec une molécule d'alcoxyde $(RO)_xM$, soit avec une autre molécule $(RO)_{x-1}M-OH$. Cette réaction de condensation peut se dérouler de différentes manières :

- la réaction d'alcoxolation : l'oxygène du groupement OH à caractère nucléophile réagit avec le centre métallique électrophile de l'alcoxyde. La réaction se déroule selon un processus S_N2 et conduit à la formation d'une espèce possédant une liaison métal-oxane et à la libération d'une molécule d'alcool.

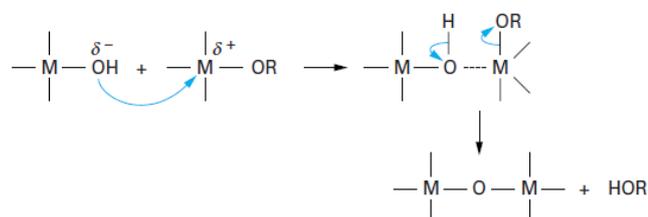


Figure B3 : Mécanisme d'alcoxolation en voie sol-gel [140].

- la réaction d'oxolation : l'oxygène à caractère nucléophile du groupement OH réagit avec le centre métallique électrophile d'une autre molécule $(RO)_{x-1}M-OH$. La réaction se déroule selon un processus S_N2 et conduit à la formation d'une espèce possédant une liaison métal-oxane et à la libération d'une molécule d'eau.

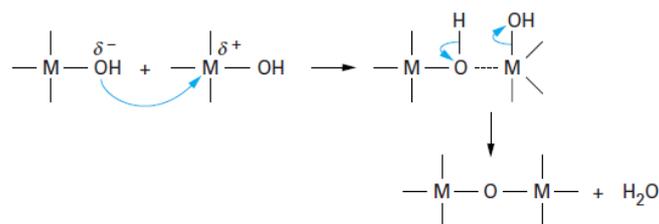


Figure B4 : Mécanisme d'oxolation en voie sol-gel [140].

- la réaction d'olation : dans ce cas particulier, une molécule d'eau est présente sur l'atome métallique. Un pont hydroxo M-OH-M se forme entre les deux espèces qui réagissent et une molécule d'eau est libérée en solution :

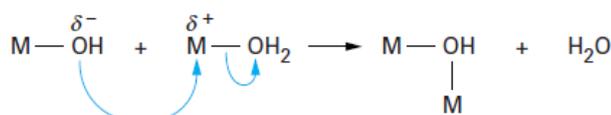


Figure B5 : Mécanisme d'olation en voie sol-gel [140]

2.1.2.2 Le précurseur d'alcoxyde

Le précurseur utilisé dans la voie métallo-organique du sol-gel est un alcoxyde métallique. Le caractère plus ou moins électrophile du métal et le nombre de coordination N influent sur la cinétique de réaction. En comparant les différents précurseurs du point de vue de la charge partielle portée par l'atome central [142], celui possédant une charge partielle δ^+ la plus élevée et un nombre maximal de coordination possible N sera l'entité moléculaire qui réagira le plus rapidement au cours d'une attaque nucléophile par une molécule d'eau.

Alcoxyde	$Zr(OEt)_4$	$Ti(OEt)_4$	$Nb(OEt)_5$	$Ta(OEt)_5$	$VO(OEt)_3$	$W(OEt)_6$	$Si(OEt)_4$
$\delta (M)$	+ 0.65	+0.63	+0.53	+0.49	+0.46	+0.43	+0.32
N	7	6	6	6	6	6	4

Tableau S1 : Tableau récapitulatif des charges partielles de quelques alcoxydes [140,143]. δ étant la charge partielle portée par le centre métallique M et N le nombre maximal de coordination possible.

Dans le cas des alcoxydes à base de silicium, il est nécessaire de catalyser la réaction en modifiant le pH, la réactivité de ces alcoxydes étant trop faible. Ainsi, une espèce intermédiaire plus électrophile est par exemple formée dans le cas d'une catalyse acide :

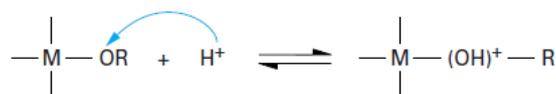


Figure B6 : Catalyse acide d'un alcoxyde de silicium, M étant le silicium [140].

Dans le cas des autres alcoxydes métalliques, la catalyse n'est pas nécessaire car le centre métallique est un métal de transition et possède un ou plusieurs sites de coordination vacants. C'est cette caractéristique propre aux éléments des blocs d et f qui confère un caractère fortement électrophile à ces alcoxydes. Ils auront tendance à attirer vers eux des molécules nucléophiles. De ce fait, dans la plupart des cas, pour éviter une réaction d'hydrolyse-condensation spontanée et incontrôlée, il est nécessaire d'inhiber la réaction. On peut la ralentir en utilisant des agents complexants tels que des acides forts, des carboxylates et de l'acétylacétone [143].

2.1.2.3 Le taux d'hydrolyse

En général, pour les alcoxydes métalliques, le réactif utilisé lors des synthèses est l'eau. On parle ainsi de sol-gel aqueux car l'eau est ajoutée de manière intentionnelle dans le milieu réactionnel (le sol-gel hydrolytique étant une voie de synthèse où l'eau est générée in-situ en solution). Le nombre de groupements alcoxydes qui s'hydrolysent en fonction du nombre de molécules d'eau inséré est défini par le taux d'hydrolyse h :

$$h = \frac{[H_2O]}{[O - R]} \quad (II-1)$$

Il existe deux conventions pour définir ce taux d'hydrolyse. Il peut être exprimé en fonction du nombre de groupements alcoxydes que possède le centre métallique ou en fonction de la concentration en précurseur. Dans ce manuscrit, il sera toujours exprimé en fonction du nombre de groupements alcoxydes que possède le précurseur de départ.

Il est difficile de généraliser le rôle de l'eau sur le devenir du « sol » pour l'ensemble des alcoxydes métalliques. Cependant, l'exemple de l'isopropoxyde de titane dont l'étude a été menée par le groupe de Livage [142] a été choisi pour illustrer les différentes tendances :

- si $h < 0.25$, la formation d'un réseau d'oxyde densifié est quasi nulle. La quantité d'eau ajoutée est faible et limite les réactions de condensation entre les espèces en solution.
- si $0.25 < h < (n/4)$, n étant le nombre de groupements alcoxy entourant le titane, de nombreuses espèces hydratées et intermédiaires ont été identifiées en fonction du taux d'hydrolyse. Un tableau récapitulatif est présenté ci-dessous permettant d'observer l'évolution des distributions de la charge partielle dans la molécule de précurseur.

Précurseurs	h	$\delta(OPr^i)$	$\delta(OH)$	$\delta(Pr^iOH)$	$\delta(H_2O)$	$\delta(Ti)$
$Ti(OPr^i)_4$	0	-0,15	-	-	-	-
$Ti(OPr^i)_4(H_2O)$	0,25	-0,08	-0,38	+0,01	-0,28	+0,62
$Ti(OPr^i)_3OH$	0,25	-0,08	-0,38	+0,02	-0,28	+0,62
$Ti(OPr^i)_3(OH)(H_2O)$	0,5	-0,00	-0,36	+0,10	-0,26	+0,64
$Ti(OPr^i)_2(H_2O)$	0,5	+0,04	-0,36	+0,15	-0,25	+0,64
$Ti(OPr^i)_2(H_2O)$	0,75	+0,13	-0,34	+0,25	-0,22	+0,65
$Ti(OPr^i)(OH)_3$	0,75	+0,28	-0,32	+0,41	-0,18	+0,67
$Ti(OPr^i)(OH)_3(H_2O)$	1	+0,38	-0,30	+0,52	-0,16	+0,68
$Ti(OH)_4$	1	-	-0,19	-	+0,01	+0,76

Tableau S2 : Influence du taux d'hydrolyse sur la distribution de charges autour du monomère d'isopropoxyde de titane [142].

L'hydrolyse des groupements isopropoxyde OPr^i reste favorisée jusqu'à $h=0,5$, car la charge partielle sur ces groupements est négative. Cependant, lorsque leur charge devient positive ($h>0,5$), il est difficile de favoriser la réaction de substitution sur le titane, car ces groupements sont devenus eux-mêmes des sites électrophiles. En raison de cette nouvelle distribution de charges autour des isopropoxydes, la cinétique d'hydrolyse est ralentie, parfois incomplète pour des taux h élevés.

- si $h > (n/4)$, la formation d'un gel de particules ou d'un précipité peut se produire. La quantité d'eau ajoutée est plus élevée que le nombre de groupements alcoxydes potentiellement hydrolysable. La réaction d'olation est prépondérante par rapport aux réactions d'oxolation et d'alcoxolation et favorise la précipitation des précurseurs ou la formation de gels colloïdaux.

2.1.2.4 Les groupements alkyles

Les chaînes alkyles ont un impact essentiel sur la cinétique des réactions sol-gel. Elles influencent les réactions d'hydrolyse et de condensation de plusieurs manières. On peut classer l'effet de ces chaînes en deux catégories :

- les effets inductifs : ils sont dus à la différence d'électronégativité entre deux atomes dans une molécule. Ils génèrent des charges partielles δ et induisent une polarisation de la liaison. En fonction de l'électronégativité de l'atome, celui-ci aura tendance à donner ou attirer les électrons. On notera +I un effet inductif donneur tandis que l'on notera -I un effet attracteur. Jusqu'à quatre carbones [144], il a été montré qu'avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle, la force des effets inductifs +I des groupements alkyles augmentait [145]. En plus de la longueur de cette chaîne, les effets inductifs dépendent également de la complexité de la chaîne carbonée. Les comportements liés aux effets inductifs entre une chaîne primaire, secondaire ou tertiaire ne sont pas les mêmes. Les effets inductifs +I seront plus forts selon l'ordre suivant : tertiaire > secondaire > primaire [145].
- Les effets stériques : ils sont basés sur le fait que les chaînes alkyles au sein d'une molécule occupent un espace défini. Le fort encombrement de ces chaînes influe sur la réactivité du centre métallique et la cinétique d'hydrolyse [142].

2.1.2.5 Le solvant

En règle générale, le solvant utilisé pour une synthèse sol-gel avec des alcoxydes métalliques est le solvant parent. En prenant l'exemple d'un éthoxyde de niobium, l'éthanol est donc ce solvant bien qu'il soit tout à fait possible de travailler avec d'autres alcools. Dans ce cas-là, les alcoxydes auront tendance à réagir avec le nouvel alcool [142] via une réaction dite « d'échange inter-alcool » :



De nombreux facteurs (longueur des chaînes alkyles, effets inductifs, gêne stérique) permettent de moduler l'impact de cet échange sur la réactivité des alcoxydes. Comme énoncé précédemment, les groupements alkyles jouent un rôle essentiel dans ce mécanisme d'échange. Ainsi, l'encombrement stérique autour des centres métalliques modifie la cinétique de réaction d'échange inter-alcool, comme elle modifie aussi les cinétiques d'hydrolyse-condensation. De plus, lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente, la

charge partielle de l'atome central M diminue réduisant ainsi la cinétique de substitution nucléophile avec une molécule d'eau.

2.1.2.6 Les agents complexants

D'autres composés organiques peuvent être ajoutés pour ralentir les cinétiques d'hydrolyse-condensation. Des produits comme l'acétylacétone et les acides carboxyliques peuvent servir d'agents complexants qui viennent engendrer un échange de ligands avec les alkyles autour du métal. Ces nouveaux ligands ont tendance à former des complexes bidentés autour du centre métallique et ainsi modifier la réactivité des molécules d'eau sur l'alcoxyde. Comme énoncé au chapitre 1, des travaux récents ont été menés par Ali *et al.* avec l'acétylacétone [44] comme agent complexant des ions Li^+ afin de contrôler la cinétique de solvolysse conduisant à LiOH et à la formation des nanoparticules de LiNbO_3 . Néanmoins, les produits de décomposition tels que la présence d'esters ou d'éthers n'ont pas été identifiés ce qui ne permet pas d'identifier complètement le mécanisme réactionnel et de cristallisation.

2.1.2.7 La complexité moléculaire

Le dernier paramètre pouvant jouer un rôle sur les cinétiques de réaction inhérentes au procédé sol-gel concerne la complexité moléculaire des alcoxydes métalliques. Elle est directement liée à la nature du centre métallique et de la chaîne alkyle du précurseur. Un site de coordination vacant est disponible sur certains métaux de transition et la coordination complète de ces métaux est rarement satisfaite lorsqu'ils sont sous forme de monomères. Par conséquent, la plupart de ces alcoxydes réagissent pour former des oligomères de complexité moléculaire variable en acceptant un doublet non liant d'un oxygène appartenant à un deuxième alcoxyde. La réaction d'addition qui se produit entre plusieurs alcoxydes de même nature s'effectue entre leur groupement OR et leur centre métallique M formant ainsi des « ponts oxo-alcoxy » :

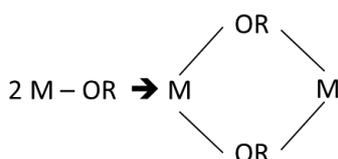


Figure B7 : Structure schématisée d'un dimère formé à partir de deux monomères d'alcoxyde métallique [142]. La complexité moléculaire de cet alcoxyde est de 2.

Bradley est l'un des premiers à avoir étudié la complexité moléculaire des alcoxydes à l'aide de mesures par ébullioscopie [133,146,147]. Celle-ci augmente avec le rayon covalent du métal pour une longueur de chaîne alkyle donnée :

Composé	Ti(OEt) ₄	Zr(OEt) ₄	Hf(OEt) ₄	Th(OEt) ₄
Rayons covalents	1.32	1.45	1.44	1.55
Complexité moléculaire	2.9	3.6	3.6	6.0

Tableau S3 : Exemple de précurseurs d'alcoxyde métallique en fonction de leur rayon covalent et de leur complexité moléculaire.

Le type de chaîne alkyle influence également la complexité moléculaire. Des alcoxydes possédant des chaînes secondaires ou tertiaires formeront des oligomères de nature différente par rapport aux alcoxydes à chaînes simples en raison des effets stériques déjà discutés [142]. De plus, il faut prendre en considération les effets du solvant. En travaillant avec des solvants non polaires, des structures oligomériques peuvent être formées grâce à des liaisons pontantes entre les molécules d'alcoxydes [142]. Dans le cas des solvants polaires, tels que les alcools, un effet de solvatation favorise la dissociation des oligomères en solution et des molécules d'alcools peuvent se lier aux alcoxydes [142].

Au final, les différents paramètres mentionnés précédemment influencent fortement les cinétiques d'hydrolyse et de condensation conduisant à la formation d'un gel. Une règle de base a ainsi été proposée par Livage *et al.* permettant une classification de la nature du produit formé en fonction des taux d'hydrolyse et de condensation.

Taux d'hydrolyse	Taux de condensation	Résultat
Lent	Lent	Colloïdes/sols
Rapide	Lent	Gels de polymère
Rapide	Rapide	Gel colloïdal ou précipité gélatineux
Lent	Rapide	Précipitation contrôlée

Tableau S4 : Type de produit formé en fonction des cinétiques d'hydrolyse et de condensation [142].

2.2 MECANISMES DE NUCLEATION/CROISSANCE ET CRISTALLISATION DE NANOPARTICULES EN SOLUTION.

2.2.1 Théorie classique de la nucléation

La théorie classique de la nucléation (CNT) préalablement établie pour décrire les interactions liquide-vapeur (formation d'une goutte liquide dans une phase gazeuse) a ensuite été adaptée pour décrire le processus de formation de germes au sein d'une solution supersaturée. Ce phénomène thermodynamique est basé sur l'enthalpie libre d'un système développé par Gibbs pour décrire la formation d'entités solides sphériques en solution. Il a été montré que :

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S \quad (\text{II-3})$$

$$\text{avec } \Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v \quad \text{et} \quad \Delta G_S = 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{II-4})$$

ΔG représente l'enthalpie libre de la particule en formation avec des contributions volumique (ΔG_V) et surfacique (ΔG_S) [148]. ΔG_V est exprimée en fonction de l'enthalpie libre par unité de volume (Δg_v) tandis que ΔG_S est définie par rapport à la tension de surface liquide-solide γ .

La formation de germes en solution décroît la valeur de ΔG_V qui devient négative, car ces entités sont des systèmes solides plus stables que les phases liquides. Néanmoins, la formation d'un solide en solution induit la création d'une interface solide/liquide entre la particule et le milieu environnant, ce qui suppose une valeur de γ et donc de ΔG_S non nulle. Le paramètre ΔG_S reste dominant dans le cas de petits germes car les effets de surface sont plus importants dans des objets nanométriques que les effets de volume. L'existence d'une compétition entre ces effets va conditionner l'existence de la particule ou sa dissolution. On note ainsi qu'il existe un rayon critique r_c qui dépend directement de l'enthalpie libre du système. En effet, lorsque le paramètre ΔG_S est dominant et augmente, l'enthalpie libre totale ΔG évolue jusqu'à une limite à partir de laquelle le paramètre ΔG_V devient majoritaire. Ce dernier paramètre va tendre à faire diminuer l'énergie totale du système et ainsi favoriser la formation et la croissance des particules en solution. La formation de germes stables est possible lorsque la taille critique du cluster r_c sera dépassée et que ΔG sera négatif.

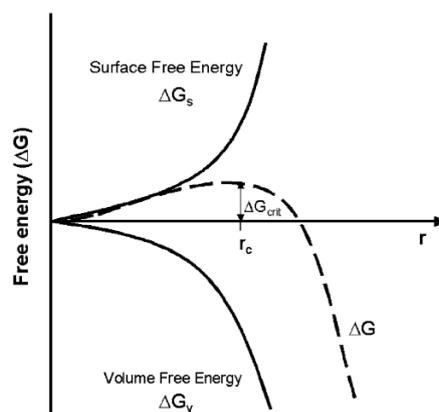


Figure B8 : Représentation schématique de l'évolution des paramètres ΔG_S , ΔG_V et ΔG en fonction de la taille du cluster r [148].

La détermination du rayon critique peut être effectuée grâce à la résolution de l'équation suivante :

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 4\pi r_c^2 \Delta g_v + 8\pi r_c \gamma = 0 \quad (II-5)$$

ce qui donne :

$$r_c = \frac{2\gamma}{|\Delta g_v|} \quad (II-6)$$

Par ailleurs, la variation d'enthalpie libre par unité de volume Δg_v peut être exprimée comme :

$$\Delta g_v = -\frac{k_B T \ln(S)}{v} \quad (II-7)$$

S représente la supersaturation de la solution et v son volume molaire. k_B est la constante de Boltzmann et T la température du système. Finalement, l'expression du rayon critique r_c est donnée par :

$$r_c = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln(S)} \quad (\text{II-8})$$

Les paramètres influençant le rayon critique r_c sont la tension superficielle liquide-solide, la supersaturation de la solution (le nombre d'entités réactives présentes en solution), le volume molaire et la température du milieu réactionnel.

Un taux de nucléation N par unité de temps et de volume peut être défini pour quantifier le nombre de germes se formant en solution. Celui-ci, selon le formalisme de Gibbs, suit une loi cinétique d'Arrhenius :

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{k_B T}\right) \quad (\text{II-9})$$

A représente un facteur pré-exponentiel, de valeur $10^{30} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ [148]. L'expression de l'énergie libre critique ΔG_{crit} s'exprime par :

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta g_v)^2} \quad (\text{II-10})$$

Ainsi, en reprenant l'expression (II-9), on trouve :

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (\text{II-11})$$

Tout comme le rayon critique r_c , le taux de nucléation dépend des mêmes paramètres. Un contrôle de la température du milieu, de la concentration en espèces réactives et une connaissance de la tension superficielle du cluster dans le solvant utilisé sont nécessaires pour contrôler la nucléation d'espèces en solution.

Cependant, la théorie classique de la nucléation comporte quelques limitations, parmi lesquelles :

- le taux de nucléation est indépendant du temps, il est donc calculé dans le cas d'un modèle cinétique stationnaire. Les fluctuations de la concentration en soluté ne sont pas prises en compte.
- la croissance du germe s'effectue monomère par monomère et toutes les interactions/collisions entre germes sont négligées (aucun phénomène d'agrégation et de coalescence).
- l'arrangement moléculaire dans le nucléi est considéré comme identique à l'arrangement moléculaire dans un cristal massif.

Par la suite, un autre modèle a été développé afin de mieux expliquer les phénomènes de nucléation/croissance pouvant conduire à la formation de colloïdes composés de nanoparticules monodisperses.

2.2.2 Modèle de nucléation/croissance de LaMer-Dinegar et les différents mécanismes de vieillissement associés.

Le modèle de nucléation/croissance proposé par Viktor LaMer et Robert Dinegar date de 1950 [149]. Ils ont conceptualisé le fait de séparer les étapes de nucléation et de croissance des nucléi pour mieux les contrôler. Ils ont montré qu'en décomposant du thiosulfate de sodium, des « sols » de sulfure en solution pouvaient interagir à l'état moléculaire en plusieurs étapes. Ce modèle a ensuite été repris pour expliquer les mécanismes de nucléation/croissance d'oxydes de silice et de nombreux oxydes métalliques.

Dans ce modèle, une dépendance en temps est prise en compte et la notion de rayon critique est abandonnée. La sursaturation en monomère est considérée comme un paramètre influant. Il est nécessaire d'atteindre cette limite de sursaturation pour former des nucléi. Ce modèle peut être décrit selon trois étapes successives :

- la première (I) consiste en l'augmentation de la concentration en monomères en solution. Lorsque la concentration critique $C_{\text{nucléation}}$ est atteinte, les monomères vont se regrouper pour former des germes.
- l'étape (II) consiste en un équilibre entre la formation et la redissolution des clusters au cours du temps. Tant que le seuil de nucléation est dépassé, des germes sont toujours formés en solution.
- lorsque l'on passe en dessous de ce seuil, les germes ne peuvent plus se former car la concentration en monomères est trop faible. Les monomères restants servent désormais à la croissance des germes selon un mécanisme (III) dit « d'addition successive des monomères » conduisant à la formation de petites particules dites primaires. En raison d'une énergie de surface importante liée à leur taille, un vieillissement par mûrissement d'Ostwald (dissolution des entités les plus petites et recristallisation au profit des plus grosses) peut se produire ainsi que des phénomènes de coalescence.

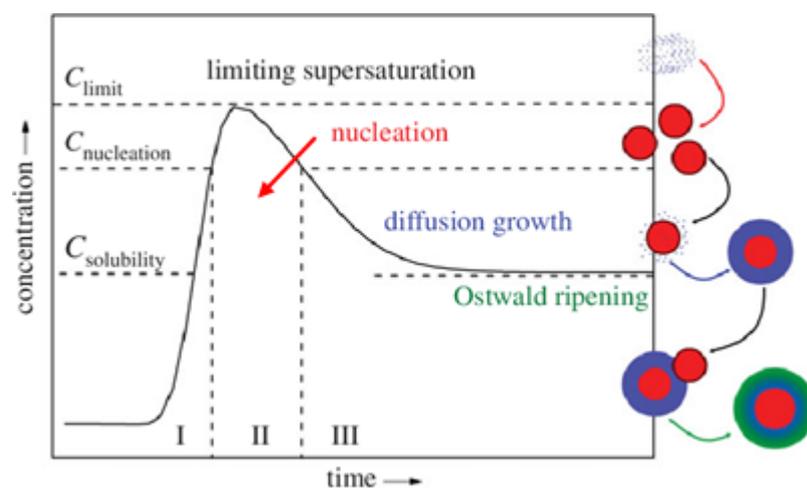


Figure B9 : Représentation des différentes étapes des mécanismes de nucléation/croissance décrits par le modèle de LaMer-Dinegar [150].

Le mécanisme par « addition successive de monomères » n'est pas le seul mécanisme de croissance décrit par LaMer-Dinegar. En effet, un processus basé sur l'agrégation des germes peut intervenir pour former directement les particules primaires, dans le cas où la cinétique de diffusion des monomères en surface des nucléi est l'étape limitante du processus de croissance des particules.

En séparant distinctement les étapes de nucléation et de croissance (figure B10), il est possible de mieux contrôler la taille finale des particules. La durée de ces étapes est un facteur clé pour obtenir des particules monodisperses mais de tailles différentes.

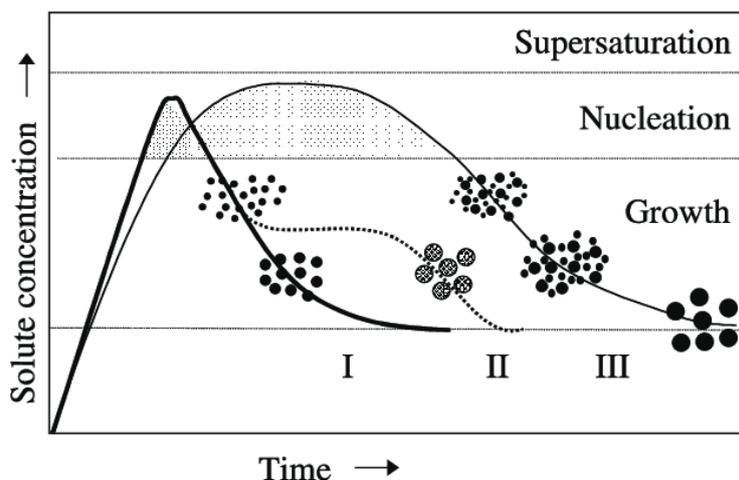


Figure B10 : Représentation schématique du contrôle de la taille de nanoparticules monodisperses selon le modèle de LaMer-Dinegar [151].

En fonction de la concentration en soluté, trois voies de contrôle peuvent être envisagées :

- la première (I) consiste à générer un « burst » de nucléation où la génération des monomères en solution est forte. Ainsi, la concentration nécessaire à la phase de nucléation est atteinte rapidement. De nombreux petits germes de taille identique sont générés ce qui abaisse rapidement la concentration en monomère initiale. La cinétique de nucléation est donc élevée. Les monomères servent principalement à la formation des germes et non pas à leur croissance. Les phénomènes de croissance sont donc quasi inexistantes, surtout en présence d'agents chélatants.
- dans la deuxième voie (II), la génération des germes est aussi rapide que pour la première. Cependant, le mécanisme de croissance n'est pas celui par addition de monomère, mais celui par agrégation de germes. Les germes s'agrègent les uns aux autres entraînant la formation de particules de grandes tailles peu nombreuses. La cinétique de croissance est légèrement plus longue que dans le cas (I).
- la dernière voie possible (III) consiste à allonger la phase de nucléation par ajout contrôlé de précurseurs en solution. La cinétique de croissance est alors faible jusqu'à ce que l'ajout de monomères cesse et que le système repasse en dessous du seuil de nucléation. De très nombreux germes de différentes tailles sont présents, mais un équilibre entre la croissance par addition de monomère et un vieillissement par mûrissement d'Ostwald s'établit permettant de générer peu de particules mais de tailles importantes.

2.2.2.1 Mécanisme de vieillissement par dissolution-cristallisation (Mûrissement d'Ostwald)

Un vieillissement des particules primaires peut se produire par mûrissement d'Ostwald (dissolution-cristallisation) dans le cas du modèle de LaMer-Dinegar. Pour réduire l'énergie de surface, un échange de matière entre deux particules intervient selon deux mécanismes prenant en compte l'évolution du potentiel chimique. Pour une espèce i en surface d'une particule de rayon de courbure r , il s'exprime par :

$$\mu_i^r = \mu_i^\infty + \frac{2\gamma V_{m,i}}{r} \quad (II-13)$$

μ_i^∞ est le potentiel chimique de l'espèce i pour un rayon de courbure plan qui tend vers l'infini, γ est la tension superficielle à l'interface solide/liquide et $V_{m,i}$ le volume molaire de l'espèce i . Comme le potentiel chimique de l'espèce i en surface est inversement proportionnel au rayon de courbure, il sera plus élevé pour une particule petite ce qui se traduit par un déplacement de matière vers les plus grosses pour diminuer l'enthalpie du système (figure B11, gauche).

Dans le cas où les particules ne comportent pas de charges électrostatiques en surface, ni d'encombrement stérique dû à des espèces adsorbées, l'agrégation de particules de tailles similaires est possible. Un autre échange de matière peut alors se produire (figure B11, droite). Le potentiel chimique d'une espèce au point convexe ($r > 0$) étant plus élevé que le potentiel chimique au point concave ($r < 0$), un échange de matière se produit du point convexe vers le point concave conduisant de nouveau à une augmentation de taille.

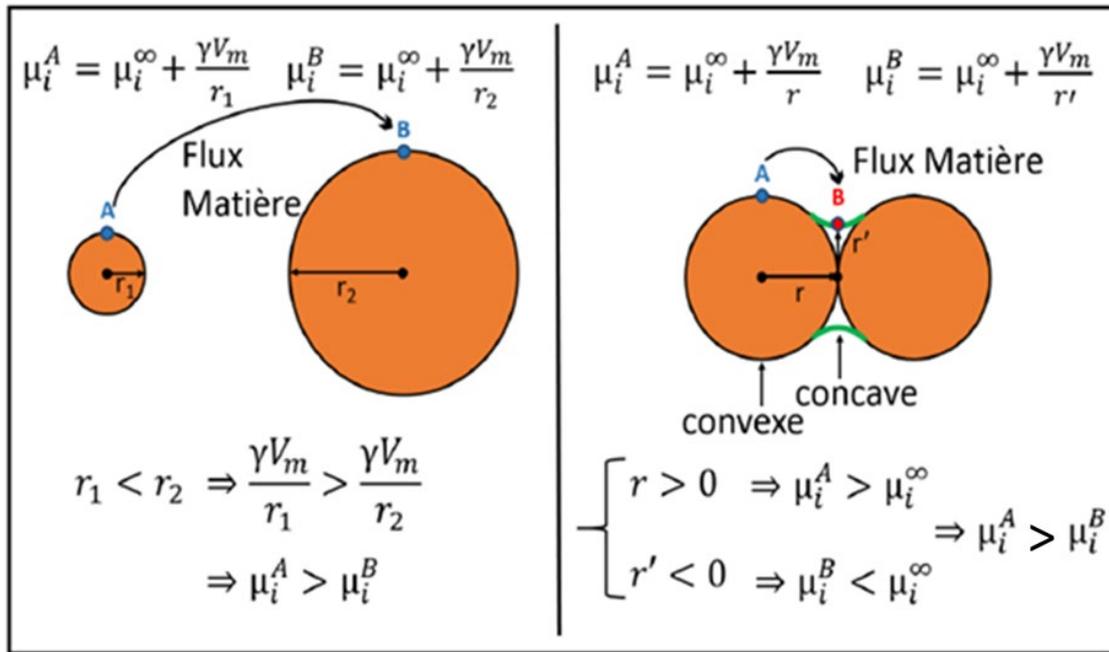


Figure B11 : Représentation schématique des réarrangements de matière possibles se produisant par mûrissement d'Ostwald en raison de la différence de potentiel chimique entre particules primaires [47].

Parmi les autres phénomènes de vieillissement on peut aussi mentionner les changements de morphologie au cours du temps initialement démontrés dans le groupe de Peng [152]. Dans ce cas, un flux de matière intra-particulaire permet d'expliquer l'évolution de la morphologie

au cours du temps. La tension de surface des différentes facettes $\{hkl\}$ et la présence de ligands de surface ont un rôle particulier.

2.2.2.2 Mécanismes de vieillissement par coalescence avec attachement orienté

Le mécanisme de vieillissement par attachement orienté peut aussi engendrer la formation de particules de tailles plus importantes et de géométries variables. La morphologie possédant la plus faible énergie de surface est la sphère parfaite, car le rapport surface/volume est le plus petit. Néanmoins, en fonction de la symétrie cristalline du matériau, de la vitesse de croissance de certains plans cristallins, des interactions attractives entre nanocristaux et de l'existence de tensions superficielles propres aux différentes facettes cristallographiques, des particules fortement anisotropes peuvent se former [153–156]. Ce mécanisme de coalescence est basé sur la collision de nanocristaux primaires ayant des orientations cristallines aléatoires (figure B12). Après réorientation, l'existence de ces agrégats ne peut être viable que si leur énergie de surface est plus faible que celle des nanoparticules libres en solution.

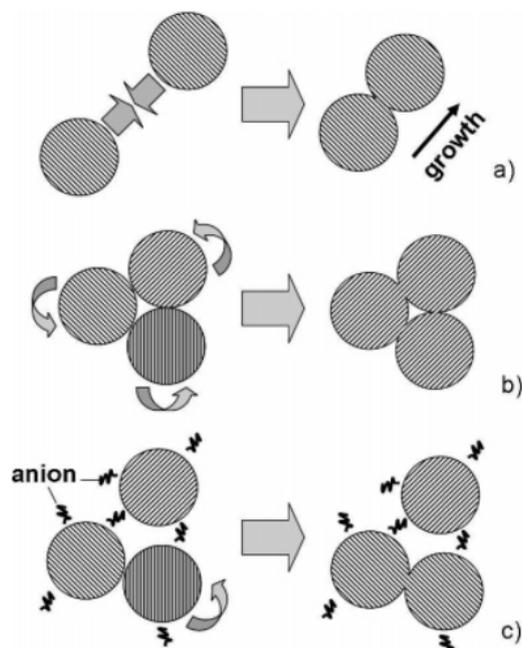


Figure B12 : Représentation schématique d'un vieillissement par attachement orienté dans le cas d'un système dilué ou peu de particules sont présentes (a). Une simple collision suffit à démarrer le processus de vieillissement. (b) Lorsque la concentration est plus importante, l'agglomération est suivie de réorientation conduisant à la coalescence et à un attachement orienté. (c) Pour des particules stabilisées par des ligands, la présence de ces agents chélatants réduit la croissance des nanocristaux. Elle engendre la diminution des mouvements browniens ainsi que le nombre de collisions interparticulaires. Ainsi, ce nombre de collisions sera le facteur déterminant dans le vieillissement de particules par attachement orienté [157].

Divers exemples de particules anisotropes sont exposés dans la partie suivante tandis que l'évolution de la morphologie des particules de LiNbO_3 sera détaillée dans le chapitre 4. Il est à noter que dans une revue récente [156], les différents mécanismes de la littérature

aujourd'hui acceptés sont repris en figure B13. Dans ce schéma, les flèches indiquent la direction du mouvement des monomères, des clusters ou des interfaces, et les lignes indiquent les orientations cristallographiques des nanocristaux. L'ovale élargi en noir montre les processus à l'échelle moléculaire. Les mécanismes mis en évidence sont la maturation d'Ostwald (OR), l'attachement moléculaire (MA), l'attachement de clusters (CA), l'addition amorphe (A), l'attachement orienté (OA), l'attachement non ou semi-orienté (NOA) et la recristallisation (RC). Les différentes phases sont représentées par une couleur bleue uniforme pour un cristal amorphe, des lignes ondulées pour un cristal mal ordonné et des lignes pleines pour un cristal bien ordonné.

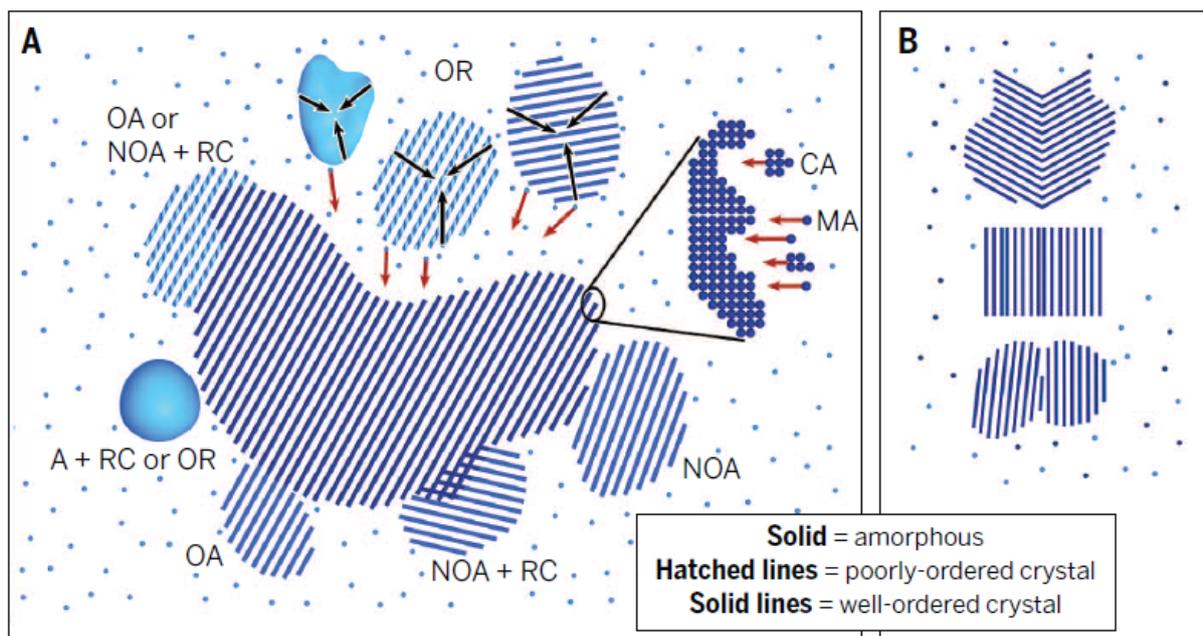


Figure B13 : (A) Présentation de plusieurs mécanismes de croissance pouvant se produire simultanément en fonction des valeurs des paramètres tels que la sursaturation, des facteurs locaux de courbure à l'interface, et de stabilité de la phase par rapport à la taille des particules. (B) Des macles, des défauts d'empilement et des dislocations peuvent se produire suite à l'attachement de plusieurs particules cristallines.

2.2.2.3 Modèle de LaMer-Dinegar et de ses différents modes de vieillissement appliqués aux particules de différents oxydes métalliques.

Dans la littérature, la compréhension fine des mécanismes de nucléation et de croissance ne cesse d'évoluer grâce à l'amélioration des techniques expérimentales permettant de plus en plus des mesures *in-situ* et en temps réels afin d'identifier les différents intermédiaires réactionnels (complexes, monomères, clusters moléculaires, oxo-clusters, germes) et les cinétiques de réactions des précurseurs. A notre connaissance, ces travaux prometteurs concernent à ce jour essentiellement les *quantum dots* [158–161] et très peu les oxydes bimétalliques. Le modèle simple de LaMer-Dinegar permet toutefois d'expliquer les variations de taille pour plusieurs nanoparticules d'oxydes métalliques.

Par exemple, l'ajout de différents agents réducteurs (acide ascorbique et maltodextrine) et leurs conditions d'utilisations (modification du ration précurseur/agent réducteur) permet de moduler la cinétique de nucléation, ainsi que la taille finale des cristallites de Cu_2O qui est comprise entre 74nm et 89nm [162]. De même, pour des oxydes de fer de type Fe_3O_4 , changer les concentrations en précurseurs et en agents complexants permet d'ajuster la taille des cristallites entre 6 et 24nm [163]. L'approche consistant à ajouter des monomères dans une solution contenant au préalable des germes d'oxyde d'hafnium, permet, grâce à une nucléation hétérogène de faire grossir la taille des germes primaires qu'ils soient de structure tétragonale ou monoclinique. [164].

En ce qui concerne l'attachement orienté, après la synthèse de nanoparticules primaires cubiques de MnO de 50nm, la formation de « multipods » s'explique par une différence d'énergie des facettes cristallines [165]. Les faces $\{020\}$, $\{110\}$ et $\{200\}$, les plus énergétiques, disparaissent au cours du temps comme illustré en Figure B14. Pour TiO_2 [166], une simple réaction hydrothermale sans ajout d'additif favorise l'obtention d'une chaîne linéaire de particules (figure B15) qui coalescent selon la direction cristallographique [112].

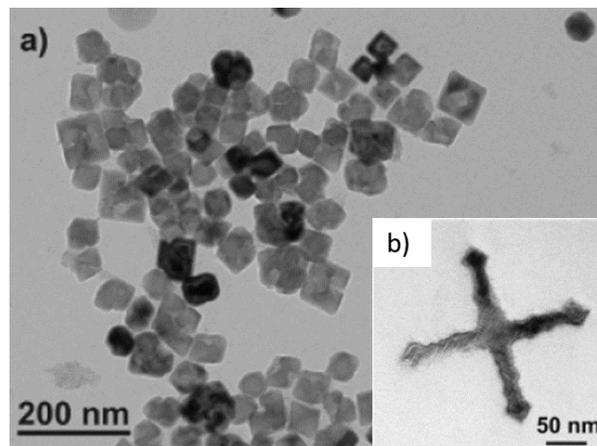


Figure B14 : (a) Images TEM de nanoparticules de MnO synthétisées à 320°C pendant 30min et (b) après 50min [165].

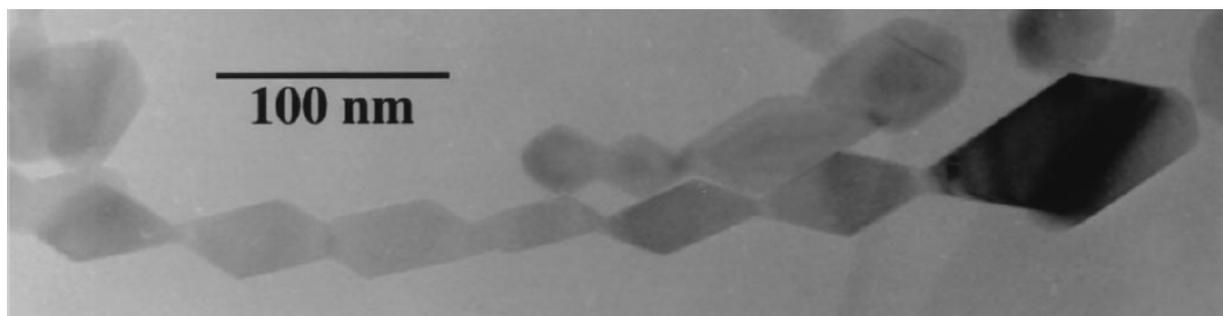


Figure B15 : Image TEM de nanoparticules de TiO_2 coalesçant selon la direction cristallographique [112] [166].

L'attachement orienté peut être fortement influencé par la présence de ligands en surface. Ainsi, il a été montré que l'acide acétique empêche tout attachement spécifique des particules de SnO_2 [157] (Figure B12-c).

Le vieillissement des particules par attachement orienté est un processus répandu comme le mûrissement d'Ostwald et ces deux mécanismes sont généralement dissociés. Néanmoins, en fonction des conditions expérimentales, il est possible, comme pour les synthèses hydrothermales d'oxyde de cérium CeO_2 d'observer les deux phénomènes [167]. Si la qualité de l'attachement orienté des particules primaires dépend directement du pH et de la présence de polyvinylpyrrolidone (PVP) en solution, le vieillissement par mûrissement d'Ostwald intervient systématiquement pour expliquer la morphologie des particules finales.

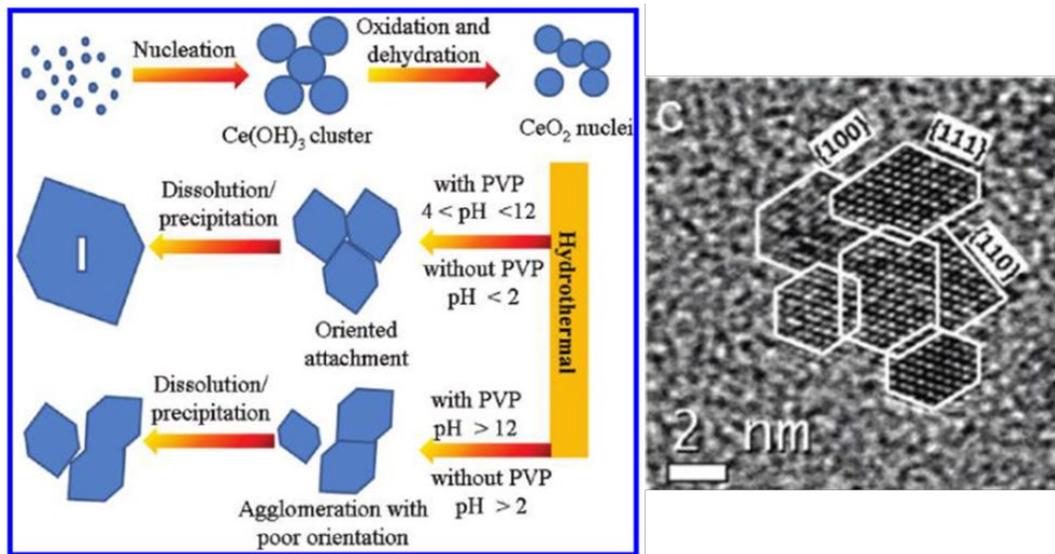


Figure B16 : (gauche) Représentation schématique du processus de croissance des nanoparticules de CeO_2 par voie hydrothermale. (droite) Image TEM des orientations possibles pour six germes d'oxyde de cérium [167].

Cette interdépendance est également observée dans le cas du ZnO où des nanotiges ont été synthétisées à partir de germes primaires sphériques [168]. La croissance des nanoparticules quasi sphériques en nanotiges est assistée par un processus d'attachement orienté tandis qu'un mécanisme de dissolution/cristallisation intraparticulaire permet de redistribuer la matière au sein des nanotiges pour diminuer la rugosité de surface.

Il est à noter que la morphologie finale des nanoparticules peut aussi être très différente d'une simple augmentation de taille en fonction du temps de synthèse. Des sphères creuses de BaTiO_3 ont en effet été obtenues à partir d'un précurseur hydroxylé de baryum Ba(OH)_2 et de particules de TiO_2 [169] ou de Ti(OH)_4 [170]. Le principe de croissance repose tout d'abord sur l'agrégation et la coalescence des germes amorphes pour former des nanoparticules de BaTiO_3 . Par la suite, un transfert de matière se produit via un mécanisme d'attachement orienté où les nanocristaux vont préférentiellement s'attacher à la surface de cette sphère pour réduire l'énergie d'interface. Une structure creuse se crée et génère un différentiel d'énergie entre la surface interne et externe de la sphère en raison d'un rayon de courbure différent. Un processus de dissolution/cristallisation intraparticulaire se produit pour réduire ce différentiel ainsi que l'épaisseur de cette sphère creuse. La morphologie finale du nanocristal tend finalement vers un anneau.



Figure B17 : Représentation schématique du processus de mûrissement d'Ostwald pour la formation de sphères creuses de $BaTiO_3$ à partir de précurseurs hydroxylés de $Ba(OH)_2$ et de $Ti(OH)_4$ [170].

En ce qui concerne $LiNbO_3$, les travaux récents de Gates *et al.* ont déjà été mentionnés en partie à la fin du chapitre 1 [43,45]. Dans le mécanisme réactionnel proposé ci-dessous [43], le mûrissement d'Ostwald est proposé pour rendre compte de l'augmentation de taille au cours du temps. Le vieillissement des particules est stoppé par un contrôle de la durée de synthèse. Ainsi, à 36h, les particules sont monocristallines avec des tailles DRX correspondant à celles estimées en imagerie TEM, à savoir 30 nm environ. Pour des temps de traitement supérieurs à 48h, la présence de nanocristaux de taille inférieure s'explique par un phénomène de dissolution mais l'augmentation de la polydispersité (tailles TEM supérieures aux tailles des cristallites estimées par DRX) indique aussi un phénomène d'agrégation sans orientation.

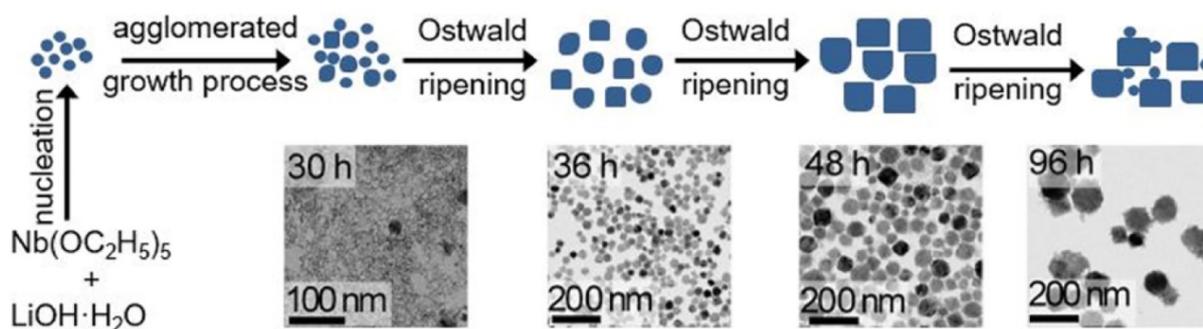


Figure B18 : Processus du mûrissement d'Ostwald et d'agrégation sans orientation en fonction du temps de synthèse dans le cas de nanoparticules de $LiNbO_3$ [43].

De manière intéressante, la triéthylamine est dans cette étude ajoutée comme surfactant dans le but de limiter l'agglomération des nanoparticules et de mieux contrôler les morphologies finales. Le choix d'un agent chélatant a en fait un rôle prépondérant sur les morphologies finales et les mécanismes de cristallisation. Dans une étude précédente [171], des superstructures fortement anisotropes ont été obtenues par une décomposition non-hydrolytique à $360^\circ C$ d'un précurseur mixte d'isopropoxide de lithium niobium ($(LiNb(OPr^i)_6)$). Des germes cristallisés de $LiNbO_3$ inférieurs à 10 nm sont d'abord observés. Leur stabilisation

et leur facettisation sont expliquées par l'adsorption en surface de triphénylphosphine qui pourraient aussi modifier les vitesses de croissance selon les différentes directions $[hkl]$. Ici, et contrairement à ce qui précède, l'absence de coalescence et la stabilisation de germes inférieurs à 10 nm indique que les interactions entre les germes et les ligands de surface sont importantes. La présence d'une polarisation spontanée selon $[006]$ est au final responsable d'une agrégation orientée selon l'axe polaire, mais sans coalescence, conduisant à la formation de superstructures avec des morphologies complexes de type gerbes.

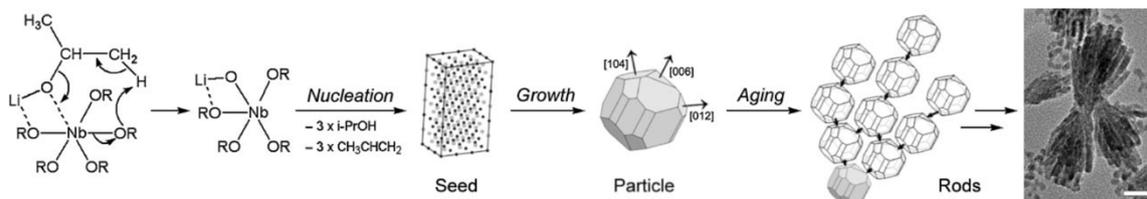


Figure B19 : Mécanismes de croissance conduisant à la formation de superstructures anisotropes en forme de gerbes par agrégation orientée selon $[001]$ de nanocristaux primaires passivés [171].

Finalement, même si le modèle de Lamer de nucléation-croissance et de vieillissement des germes en solution reste une base solide pour de nombreux composés, il comporte toutefois des limitations qui sont abordées par la suite.

2.2.2.4 Limitations du modèle de nucléation-croissance de LaMer-Dinegar

Le contrôle des étapes d'hydrolyse et de condensation, dans le cas des alcoxydes de silicium, a historiquement été transposé aux alcoxydes de métaux de transition [172–174]. Cependant, la présence de certains intermédiaires réactionnels observés pour plusieurs alcoxydes métalliques ne peut s'expliquer par de simples réactions d'hydrolyse et de condensation [160,175–178]. Rappelons tout d'abord qu'en raison de leur forte électrophilie et leur possible insaturation de coordination, certains alcoxydes métalliques ont une forte tendance à l'oligomérisation. Par ailleurs, en présence d'eau, de très nombreuses espèces moléculaires appelées « oxoclusters » ou « oxoalcoxydes », ont été observées, un peu comme si les étapes d'hydrolyse et la condensation étaient simultanées à des faibles taux d'hydrolyse du milieu réactionnel. Ces intermédiaires moléculaires comprennent un cœur inorganique et des ligands organiques « en surface ». A ce jour, de nombreux oxoclusters ont été caractérisés et leur rôle dans les mécanismes de nucléation/croissance a été illustré sur plusieurs oxydes [176,177]. L'existence même de ces oxoalcoxydes en solution est donc en contradiction avec celle de monomères qui, selon le modèle LaMer-Dinegar, s'accumule à la surface des germes primaires au cours de la croissance. En effet, la nucléation associée à une sursaturation est contradictoire avec la formation très rapide de clusters de taille variable en fonction du taux d'hydrolyse. Ces derniers peuvent s'agglomérer entre eux en germes amorphes de taille plus importante, donnant lieu à un mécanisme de nucléation non classique, bien avant la période d'induction dans le cas d'une approche sol-gel [178–182].

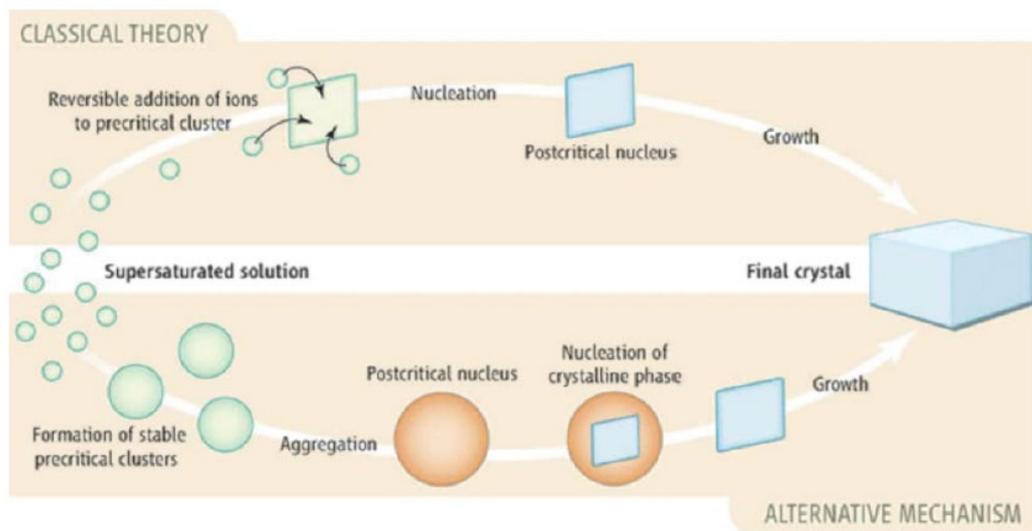


Figure B20 : (Haut) Représentation schématique du processus de nucléation classique. La nucléation du carbonate de calcium s'effectue par addition d'ions sur le cluster. (Bas) La nucléation de la phase amorphe de carbonate de calcium se produit par un mécanisme d'aggrégation de clusters métastables en solution. La phase cristallise ensuite pour générer le cristal final [183].

2.2.3 Formation d'oxoclusters en solution et mécanismes de nucléation et cristallisation non classiques

Plusieurs études récentes ont montré que les précurseurs moléculaires avaient tendance à former des oxoclusters et nanoclusters métastables [160,180,184–186] pour des synthèses en solution de différents oxydes métalliques comme pour Fe_2O_3 ou des alliages de TiO_2 . D'un point de vue thermodynamique, l'existence d'oxoclusters se traduit sur l'enthalpie libre ΔG par un minimum local où une espèce intermédiaire métastable peut exister en raison d'une énergie interfaciale suffisamment faible. Ces intermédiaires réactionnels ont alors tendance à s'agglomérer pour former un germe selon une nucléation dite non classique.

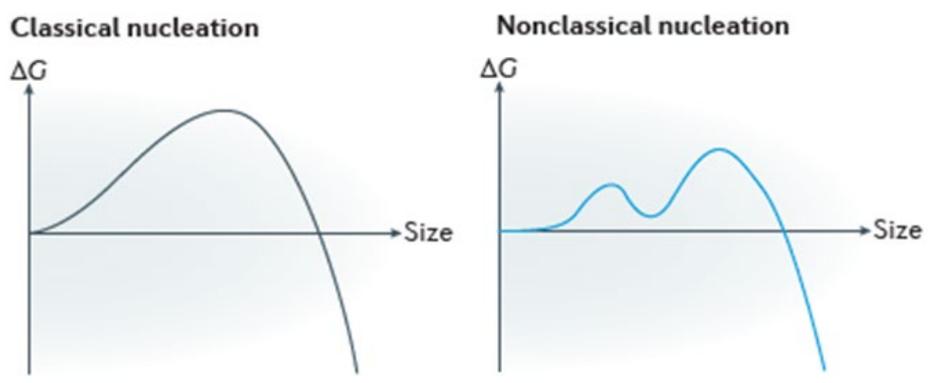


Figure B21 : Représentation schématique de l'enthalpie libre ΔG d'un nucléi dans le cas de la nucléation classique (gauche) et d'une nucléation non classique (droite) [187].

L'émergence de ces nanoclusters en tant que « *building-units* » pour la formation de nanocristaux a aussi permis de mettre en évidence des mécanismes de cristallisation dits non classiques, c'est-à-dire que la formation du nanocristal ne s'effectue pas par l'addition d'ions ou d'atomes individuels [156,188,189]. Si l'agrégation de nanoclusters métastables conduit à des germes amorphes ou cristallisés, le phénomène d'agrégation de germes ou de particules primaires peut aussi expliquer la morphologie finale des nanocristaux. Pour certaines nanoparticules métalliques [190–192], l'imagerie TEM à haute résolution a ainsi démontré un assemblage d'oxoclusters résultant en nanoparticules cristallisées puis en leur attachement orienté, comme évoqué précédemment.

Il est à noter que dans certains cas, il y a une simple agrégation de nanoparticules cristallisées conduisant à des défauts de structure ou des dislocations au niveau des zones de contact. La formation d'une particule monocristalline n'est pas pour autant interdite puisque des réarrangements structuraux peuvent s'effectuer au cours du temps comme illustré ci-dessous.

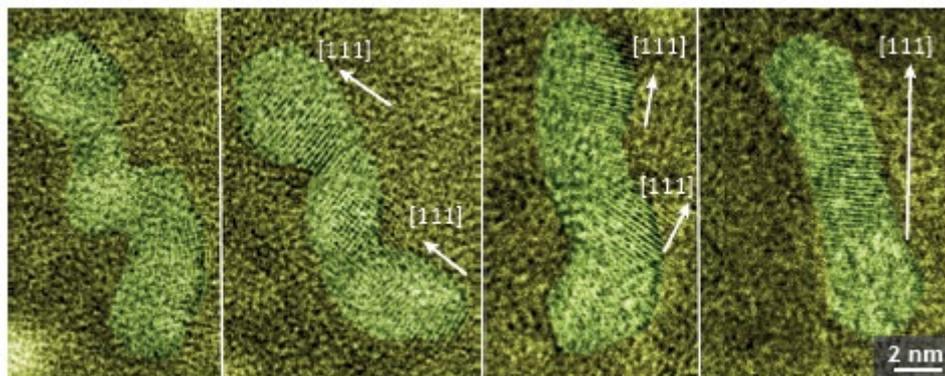


Figure B22 : Images TEM de nanoparticules de Pt_3Fe qui se réorganisent au niveau cristallographique pour former un nanocristal possédant un unique domaine cristallin [187].

D'une manière générale, la réorganisation spontanée et l'assemblage de particules primaires à l'échelle nanométrique dépendent de nombreux paramètres comme les forces d'interaction entre particules, les interactions particule-solvant, la présence de ligands organiques et les interactions entre les moments dipolaires [187,193]. Parmi les mécanismes pas encore discutés, les interactions hydrophobiques causées par la présence de ligands organiques de surface dans un milieu polaire ont un rôle prépondérant sur les phénomènes d'agrégation [194]. Après agrégation de ces particules primaires qui sont amorphes en raison d'une forte interaction avec les ligands de surface, des réarrangements du film organique de surface conduisent à un phénomène de cristallisation dit par agrégation. Une diminution de la courbure du film organique est ici responsable de ces transformations illustrées en figure B23 [195]. En fonction de la quantité résiduelle de ligands organiques, on peut aussi noter que d'autres phénomènes d'auto-organisation existent conduisant à la formation de mésocristaux par exemple [188,195–197].

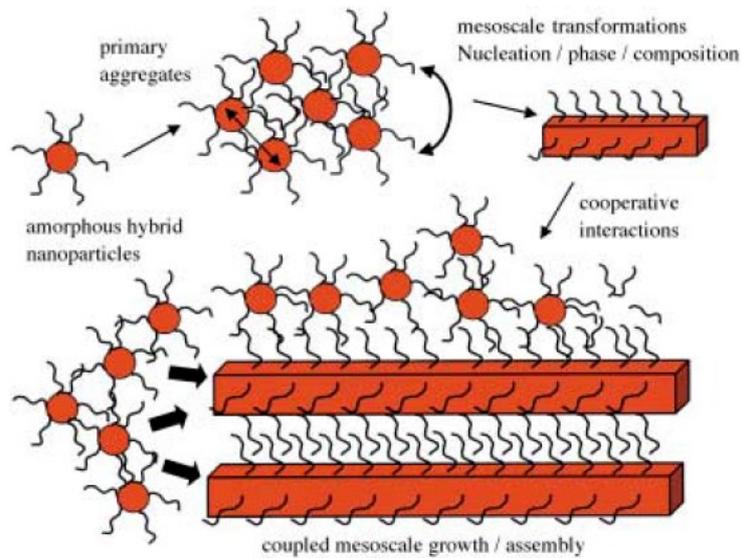


Figure B23 : Représentation schématique d'un processus de cristallisation par agrégation de nanoparticules primaires amorphes par des interactions coopératives entre les surfactants [195].

Dans ce travail, et comme discuté au chapitre 4, des phénomènes de nucléation et de cristallisation non classiques ont aussi été mis en évidence dans les synthèses de nanocristaux de LiNbO_3 pour des faibles taux d'hydrolyse du milieu initial et après traitement solvothermal des gels formés à température ambiante.

III- MECANISMES MOLECULAIRES METTANT EN JEU LES PRECURSEURS D'ALCOXYDES DE LITHIUM ET DE NIOBIUM EN VOIE HYDROLYTIQUE

3.1 POURQUOI UNE UTILISATION SEPEREE D'ALCOXYDES DE LITHIUM ET DE NIOBIUM

Contrairement aux travaux précédents [46,47], l'utilisation de précurseurs dits séparés a été envisagée ici en raison de leur coûts plus abordables et surtout de leur pureté comparativement aux précurseurs mixtes commerciaux. Une méthode industrielle pour fabriquer l'éthoxyde de lithium est décrite dans le brevet déposé par Cao Yanjun [198]. Du lithium métallique est simplement mélangé à l'éthanol pour la formation d'éthoxyde de lithium :



La synthèse via ce procédé nécessite une solution d'éthanol parfaitement anhydre afin d'éviter au maximum la formation d'hydroxyde de lithium. Pour ce faire, une distillation azéotropique est appliquée (un azéotrope correspond à un mélange de liquides qui possède une température d'ébullition fixe pour une composition donnée). Pour un mélange eau/éthanol, les conditions classiques de distillation conduisent à une teneur minimale en eau de 4%. Pour dépasser cette limite, des composés aromatiques tels que le toluène sont habituellement ajoutés comme agent de séparation afin de former un nouvel azéotrope [199]. On obtient ainsi une solution éthanolique la plus anhydre possible grâce à des distillations successives du mélange ternaire initial. L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait qu'une seconde séparation azéotropique est nécessaire afin de séparer l'éthanol du toluène ce qui peut conduire à des quantités variables de toluène dans les précurseurs commerciaux. Une étude FT-IR menée précédemment sur les précurseurs mixtes [47], a en effet montré que certains lots contenaient des quantités plus ou moins variables de toluène qui conduisaient à la formation de LN en présence de phases d'impuretés (figure C1).

Contrairement aux précurseurs mixtes, les spectres FT-IR de l'éthoxyde de lithium solide dissout dans l'éthanol et de l'éthoxyde de niobium non dilué ne contiennent pas de trace de toluène (figure C2). Toute l'étude des mécanismes de formation des entités moléculaires conduisant à la synthèse de nanoparticules de LN se basera par la suite sur un mélange de ces deux alcoxydes en solution.

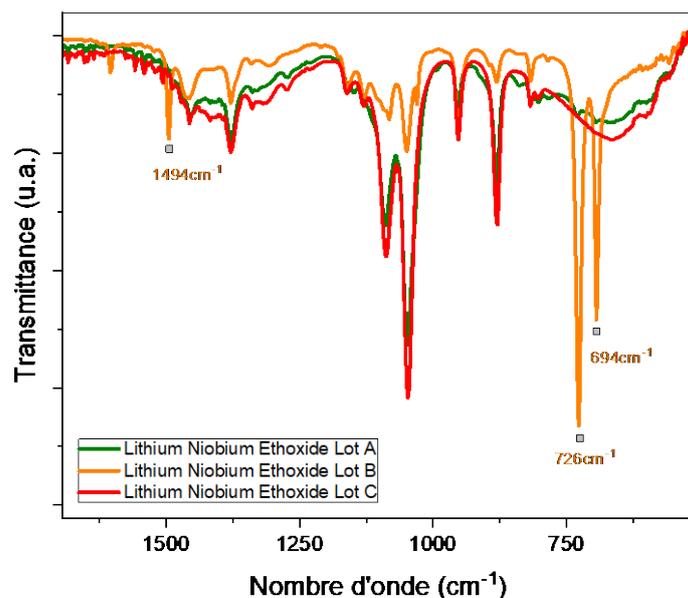


Figure C1 : Spectre FT-IR de trois lots de précurseurs mixtes achetés chez Alfa-Aesar. On note pour le lot B une présence majoritaire de toluène empêchant par la suite la synthèse de LN (les pics principaux du toluène sont annotés par des carrés).

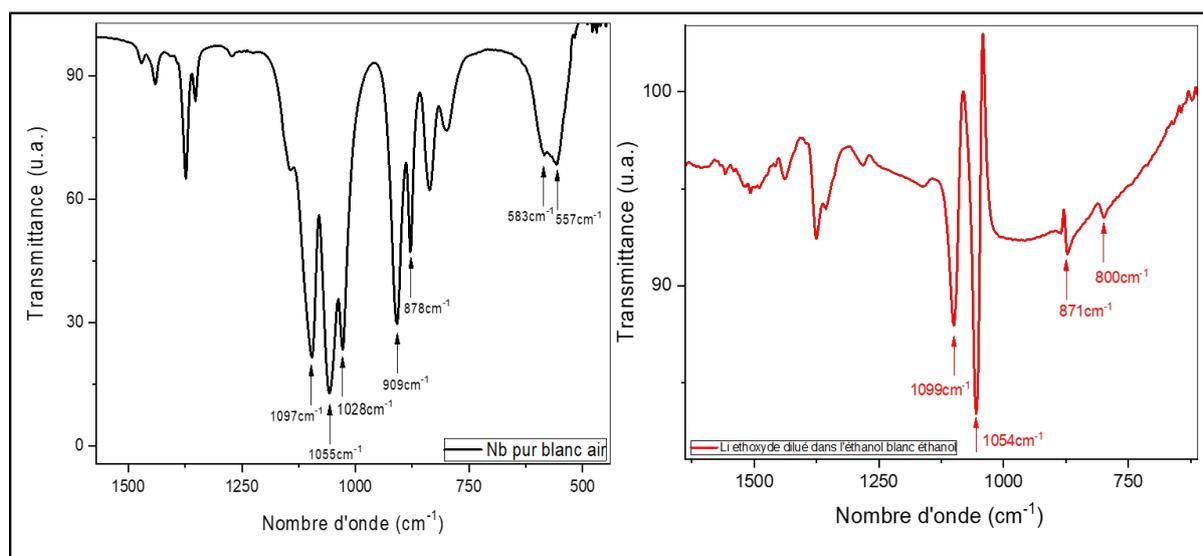


Figure C2 : Spectres FT-IR de l'éthoxyde de niobium pur (gauche) et de lithium dilué dans l'éthanol (droite, blanc réalisé à l'éthanol).

On peut noter aussi que l'éthoxyde de niobium est préparé par une réaction de métathèse du pentachlorure de niobium :



Par ailleurs, des mesures en ébullioscopie [200] et FT-IR [201] ont démontré que sa structure moléculaire est dimérique avant toute dilution. D'après la figure C2 (gauche), le double pic détecté à 560-580 cm^{-1} est caractéristique des liaisons Nb-O (type élongation et déformation angulaire). La structure dimérique du composé se manifeste par les bandes de vibration à 880

cm^{-1} et 910 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations de la liaison C-O des groupements alkyles pontants et terminaux, respectivement [63]. De la même manière, la présence de plusieurs bandes de vibration autour de $1110\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique d'une complexité moléculaire dimérique comme démontré initialement pour un alcoxyde de titane [202]. Pour l'éthoxyde de tantale, cette analyse a aussi été reprise par Phulé *et al.* [203] pour expliquer l'état dimérique du composé. Par ailleurs, des mesures RMN des ^{13}C ont aussi permis de démontrer la nature dimérique de $\text{Nb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{10}$ avec un rapport 4 pour les intensités entre les chaînes terminales et les groupements pontants [204].

Cette tendance à la formation de composés oligomériques pour certains alcoxydes métalliques est liée à la forte différence d'électronégativité de plusieurs métaux de transition par rapport à l'oxygène et au nombre maximal de coordination des centres métalliques [142]. Cette possibilité de former des liaisons supplémentaires et la forte électrophilie du niobium sont les principales causes de réorganisations moléculaires permettant de former des structures avec des chaînes alkyles pontantes [175] comme illustré en figure C3 dans le cas de l'éthoxyde de niobium.

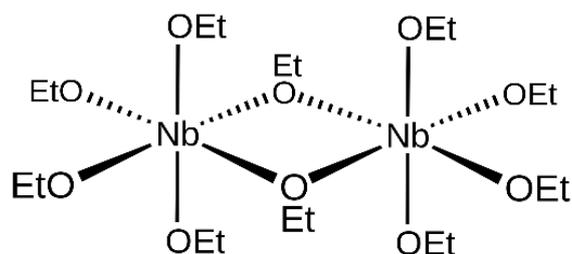


Figure C3 : Structure dimérique de l'éthoxyde de niobium $\text{Nb}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_{10}$.

En ce qui concerne l'éthoxyde de lithium, il est pur sous forme solide. Il possède une seule chaîne alkyle du fait de la configuration électronique de Li ($[\text{He}]2s^1$). Étant donné que son électronégativité est faible selon l'échelle de Pauling ($\chi = 0.98$) et qu'il ne possède pas de site vacant pour une extension de valence, il n'a pas cette tendance à l'oligomérisation et reste monomérique. Cela se traduit par une unique bande de vibration présente à 1054cm^{-1} (vibration asymétrique de C-C-O (figure C2)) qui est doublée dans le cas de l'éthoxyde de niobium dimérique (1055cm^{-1} et 1028cm^{-1}). Comme pour l'éthanol, le pic à environ 1099cm^{-1} correspond également à une vibration de C-C-O.

3.2 FORMATION DE L'ALCOXYDE BIMETALLIQUE $\text{LiNb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$ ET DE SES DERIVES

3.2.1 L'éthoxyde de lithium niobium $\text{LiNb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$

Pour comprendre les mécanismes qui régissent la formation de LiNbO_3 , il est nécessaire au préalable de s'intéresser à l'alcoxyde bimétallique $\text{LiNb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$ après mélange des précurseurs initiaux dans une solution d'éthanol. Une étude en spectroscopie FT-IR a été menée sur l'éthoxyde de lithium et de niobium en plusieurs étapes successives.

En ce qui concerne l'éthoxyde de lithium solide, on remarque (figure C4, droite) que les vibrations de la liaison Li-O à 560 cm^{-1} et 590 cm^{-1} disparaissent après dissolution dans l'éthanol. Pour ce spectre, il faut noter que le blanc a été enregistré à partir d'une solution

d'éthanol pure de sorte que les 3 pics restant à 871 cm^{-1} , 1054 cm^{-1} et 1099 cm^{-1} (qui sont d'ailleurs très proches des bandes caractéristiques de l'éthanol dans cette gamme spectrale) correspondent à l'ion éthanolate ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$). Cette dissociation du précurseur dans un solvant polaire comme l'éthanol s'explique par le caractère ionique du composé en raison de la grande différence d'électronégativité entre Li et O ($\Delta\chi = 2.53$) [205].

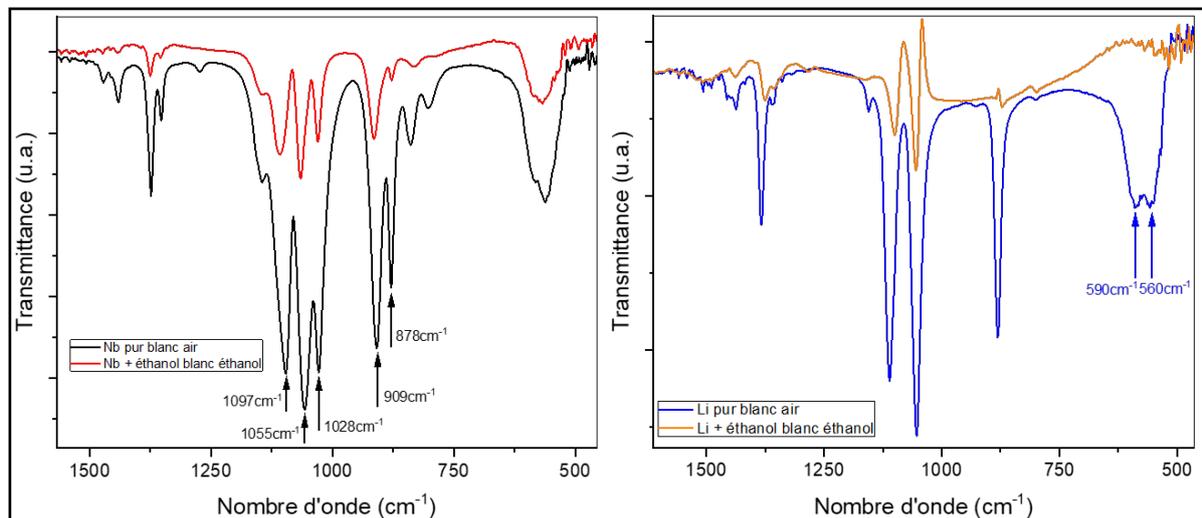


Figure C4 : (gauche) Spectre FT-IR de l'éthoxyde de niobium pur et après dilution dans l'éthanol. (droite) Spectres FT-IR de l'éthoxyde de lithium sous forme solide et après dissolution dans l'éthanol à 0.133 M. Après dissolution, le blanc est effectué à partir d'éthanol.

Pour l'éthoxyde de niobium, les travaux de Bradley [200] montrent que la complexité moléculaire passe de 2 à 1.52 après dilution dans l'éthanol ce qui signifie qu'il y a autant de monomères $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ que de dimères $\text{Nb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{10}$.

Dans cette étude FTIR (figure C4, gauche), la concentration molaire en niobium a été fixée à 0,133 M dans un volume de 3,75 mL d'éthanol ce qui correspond à nos conditions expérimentales typiques pour la préparation des nanocristaux de LN. On observe comme attendu après dilution dans l'éthanol une modification des intensités relatives des pics à 878 cm^{-1} et 909 cm^{-1} qui témoigne d'une diminution de la complexité moléculaire et des espèces dimériques au profit des monomères. Le pic à environ 880 cm^{-1} est en effet attribué aux liaisons pontantes [63].

Dans la gamme spectrale $1100\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$, on s'attend aussi à une modification des intensités relatives des pics situés à 1097 cm^{-1} , 1055 cm^{-1} et 1028 cm^{-1} . Selon Phulé [203], le pic à 1053 cm^{-1} détecté sur l'éthoxyde de tantale non dilué est dû à une liaison pontante en contradiction avec les travaux de Holloway, repris par Barraclough *et al.* portant sur l'hydrolyse partielle des alcoxydes métalliques [206]. Dans notre étude, on remarque seulement une faible diminution de l'intensité relative de la bande de vibration à 1028 cm^{-1} comparativement aux deux bandes situées à 1097 cm^{-1} et 1055 cm^{-1} . Ce changement d'intensité relative est nettement moins significatif que pour le pic à 878 cm^{-1} ce qui peut s'expliquer par le fait que l'éthanol a également deux vibrations caractéristiques très proches à 1090 cm^{-1} et 1050 cm^{-1}

correspondant aux vibrations d'élongation C-C-O (symétriques et antisymétriques). Ainsi, pour l'éthoxyde de niobium dilué dans l'éthanol, le blanc ayant été réalisé avec de l'éthanol absolu, il apparaît que les changements d'intensité relative sont dans cette région moins visibles pour démontrer une plus faible contribution des liaisons pontantes à 1028 cm^{-1} .

Par la suite, nous avons cherché à comprendre l'évolution des spectres FTIR des deux précurseurs de Li et Nb après leur mélange initial dans l'éthanol. Cette approche avait déjà été étudiée dans les années 80 pour former des alcoxydes bimétalliques comme précurseurs à la synthèse de céramiques de LiNbO_3 et LiTaO_3 . Selon Puyoo-Castaings, Hirano et Bradley [63,207,208], lorsque LiOEt est ajouté à l'éthoxyde de niobium ou de tantale, il se forme un précurseur mixte comme illustré ci-dessous après une extension de valence de l'atome de niobium ou de tantale. Suite à la formation d'une sixième de liaison de coordination, les atomes de Nb ou Ta sont en site octaédrique et entourés de six groupements.

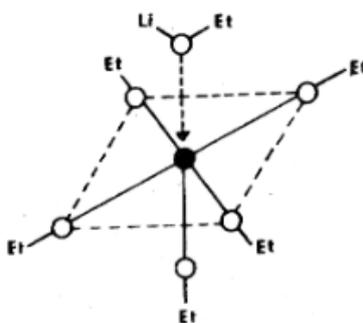


Figure C5 : Représentation schématique de la molécule de $\text{LiX}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$ avec $X = \text{Ta}$ ou Nb (point noir sur l'image) [207]

L'existence de ces alcoxydes bimétalliques (sous forme solide après évaporation des solvants) ainsi que de plusieurs autres pour différentes chaînes alkyles avait été à l'origine démontrée par Mehrotra *et al.* [209]. Pour $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$, la structure cristalline a par la suite été déterminée par Eichorst *et al.* [210]. La maille orthorhombique (groupe d'espace Pbca) dont les paramètres sont $a=17,704\text{ \AA}$, $b=19,736\text{ \AA}$ et $c=21,267\text{ \AA}$ contient 16 unités formulaires et fait apparaître un enchaînement d'octaèdres de niobium et de tétraèdres de lithium. En ce qui concerne les mesures RMN du ^7Li , les mesures sur LiOEt et un mélange $\text{LiOEt} / \text{Nb}(\text{OEt})_5$ suggèrent également la formation de l'alcoxyde bimétallique dont le spectre en solution est équivalent à celui mesuré après re-dissolution du cristal organique correspondant ($\text{LiNb}(\text{OEt})_6$) dans l'éthanol [204].

Sans accès facile à de la spectroscopie RMN, la formation de l'alcoxyde bimétallique de Li et Nb a été étudiée dans ce travail par des mesures infrarouges. Comme attendu, après mélange des réactifs, l'intensité des pics à environ 880 cm^{-1} et 1030 cm^{-1} diminue fortement par rapport à l'éthoxyde de niobium dilué dans l'éthanol car ce dernier contient encore des dimères.

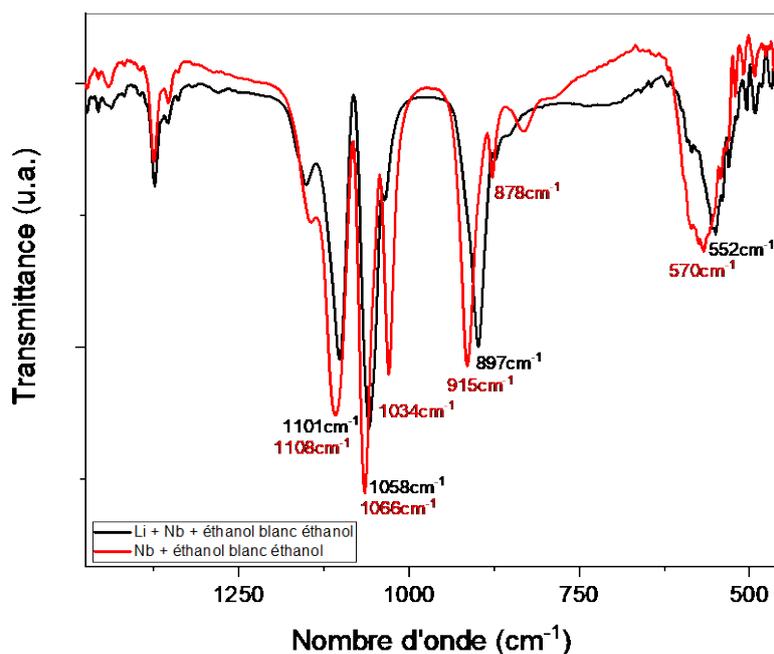


Figure C6 : Spectre FT-IR d'un mélange d'une poudre d'éthoxyde de lithium et d'une solution d'éthoxyde de niobium dans l'éthanol pour une concentration en Nb et Li fixée à $C=0.133$ M (noir). Comparaison au spectre de l'éthoxyde de niobium dilué dans l'éthanol (rouge) avec un blanc effectué à l'éthanol.

On remarque aussi que la formation de l'alcoxyde bimétallique se traduit par un décalage de tous les pics caractéristiques vers des nombres d'ondes plus faibles. Qualitativement, ce décalage est cohérent avec une augmentation de la masse réduite μ portée par l'atome central (et les oxygènes) et la loi de Hooke qui s'exprime pour une entité AB diatomique par :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ avec } \mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{III-3})$$

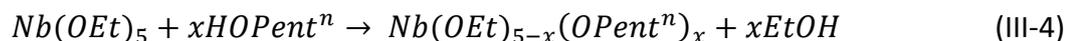
ν exprime ici la fréquence d'oscillation en s^{-1} , k la constante de raideur N/m alors que m_A et m_B sont les masses des atomes A et B de la liaison.

3.2.2 L'alcoxyde LiNb(OR)_6 via un procédé d'échange inter-alcool.

Comme démontré initialement par Livage *et al.* [127,211], la taille et la forme de plusieurs nanoparticules d'oxydes métalliques simples dépendent des précurseurs d'alcoxydes utilisés et de leur réactivité en présence d'eau. La modification de la structure moléculaire d'un précurseur étant un paramètre déterminant, l'utilisation d'un co-solvant a aussi été envisagée ici pour engendrer des réactions inter-alcools et modifier ainsi la longueur des chaînes alkyles autour des centres métalliques.

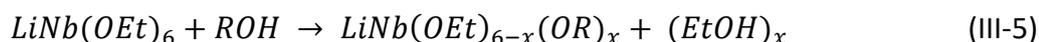
En ce qui concerne le protocole de synthèse, l'ajout d'un co-solvant s'effectue une fois l'alcoxyde bimétallique formé. Pour un volume total fixé à 6.75mL, 2.25mL de co-solvant correspondant à des alcools simples (ou des glycols) de longueur de chaîne variable sont ajoutés au 4.5 mL des précurseurs initiaux dilués dans l'éthanol. Ce protocole est largement inspiré des travaux de Mohanty *et al.* [42] bien que ces derniers aient utilisé des précurseurs

mixtes commerciaux. Dans le cas de l'alcoxyde de niobium, la réaction d'échange avec le pentanol [201], par exemple, s'écrit :



Les différents alcools et glycols étudiés ayant des spectres IR qui diffèrent peu en général, nous avons essayé de démontrer cet échange de ligand dans un cas bien particulier, à savoir un solvant pur et non pas un mélange solvant-co-solvant. Les alcoxydes de niobium et de lithium ont ainsi été mélangés avec du butanol (ou de l'heptanol) mais sans éthanol. Les blancs des mesures FTIR ont alors été effectués avec le butanol (ou l'heptanol).

Les réactions d'échange inter-alcools peuvent s'écrire par :



avec R le groupe butoxy $\text{O} - \text{C}_4\text{H}_9$ ou heptoxy $\text{O} - \text{C}_7\text{H}_{15}$.

De cette manière, on s'attend à la formation d'éthanol comme illustré en figure C8.

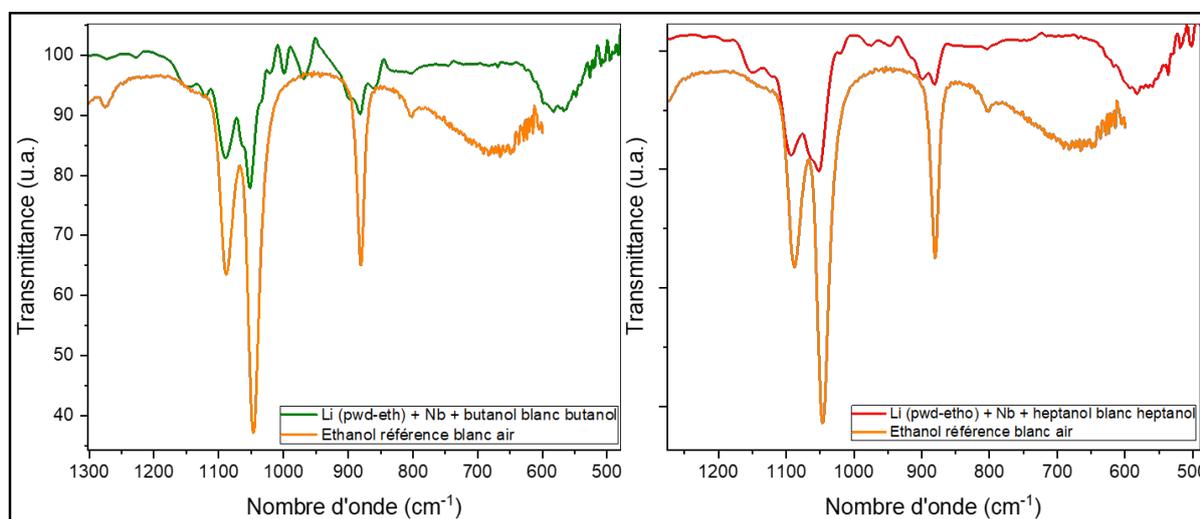


Figure C8 : Spectres FT-IR de l'éthoxyde de niobium et de lithium en solution avec le butanol (gauche) et l'heptanol (droite) pour des blancs réalisés avec le solvant et comparaison au spectre de référence de l'éthanol pur.

Cette étude qualitative en FT-IR permet de montrer les échanges inter-alcools mais il est difficile de quantifier précisément le nombre de ligands échangés. Les vibrations des solvants hydroxylés sont en effet proches les unes des autres et la mise en place d'un blanc avec un mélange solvant-co-solvant n'a pas été pertinente. Dans la littérature, il est intéressant de noter que de très nombreux alcoxydes mixtes à base de Li ont déjà été référencés [212]. On verra aussi par la suite que la longueur des chaînes alkyles a un effet important sur la morphologie finale des nanocristaux de LN.

3.3 FORMATION D'OXOCLUSTERS ET GELIFICATION DU MILIEU REACTIONNEL

Il a été vu en au chapitre 2 que de nombreux paramètres pouvaient modifier les cinétiques d'hydrolyse et de condensation tels que la complexité moléculaire du précurseur de départ, la longueur des chaînes alkyles et bien évidemment l'électrophilie du centre métallique [143]. Pour les oxydes métalliques simples, des intermédiaires réactionnels tels que $Ti(OR)_3(OH)$ ou $Zr(OR)_3(OH)$ sont formés après ajout d'eau pour ensuite condenser via des réactions d'oxolation ou d'olation [142]. En fonction des précurseurs utilisés et du taux d'hydrolyse, il a aussi été mentionné que le modèle de LaMer [149] est peu approprié pour décrire les mécanismes de croissance et que de nombreux oxoclusters ont été mis en évidence. Leur agglomération est responsable des phénomènes de nucléation et de croissance dans les études dédiées à la préparation de nanoparticules d'oxydes métalliques simples [178,180,181,184].

Ces oxo-alcoxydes (ou oxoclusters) se forment immédiatement après l'ajout d'eau par une réaction d'hydrolyse et de condensation simultanée en raison de la très forte basicité des alcoxydes par rapport à l'eau [175]. La structure adoptée par ces clusters dépend d'ailleurs fortement de la quantité d'eau ajoutée comme cela a déjà été montré pour des alcoxydes monométalliques de titane et de zirconium [178,184]. La gélification du milieu réactionnel ne provient finalement pas de la polymérisation par hydroxylation ou par l'oxolation d'espèces moléculaires en solution mais plutôt de la condensation des oxoclusters entre eux conduisant ensuite à la formation d'un gel colloïdal [175]. La nature des oxoclusters formés dépend aussi du solvant utilisé et des concentrations initiales en précurseurs [185].

3.3.1 Mise en évidence d'oxoclusters de lithium niobium

Pour nos conditions standards de préparation des nanoparticules de $LiNbO_3$, le taux d'hydrolyse est habituellement fixé à $h=1,5$. Les périodes d'induction sont alors très variables puisqu'elles sont estimées à quelques minutes pour les alcools simples et à plusieurs heures pour les glycols. A titre d'exemple, la photo en figure C9 illustre la gélification du milieu réactionnel pour des alcools simples utilisés comme co-solvant avec des longueurs de chaîne comprises entre 1 et 7 atomes de carbone. L'augmentation rapide de viscosité rend alors difficile les mesures DLS pour un suivi en temps réel des éventuels changements de taille [178], raison pour laquelle le taux d'hydrolyse a été volontairement diminué à $h=1$ pour quelques tests ce qui permet d'augmenter ainsi le temps d'induction à plus de 20 minutes lorsque l'éthanol est le solvant. Dans ces conditions, les mesures DLS effectuées avant toute variation de viscosité témoignent qualitativement d'une évolution des distributions de taille en volume.

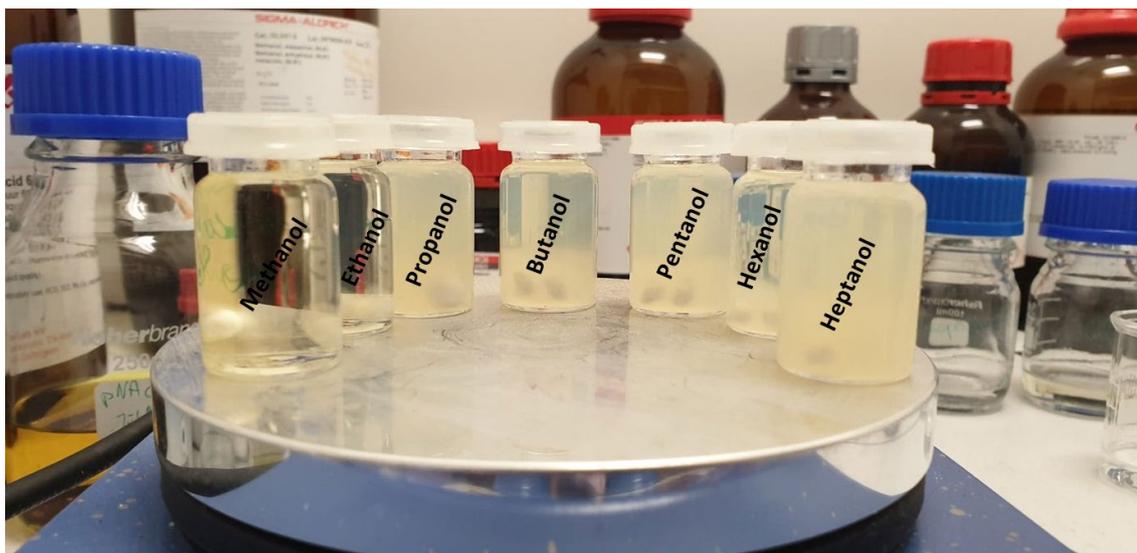


Figure C9 : Gélification du milieu réactionnel à $t = 5$ min après ajout d'eau ($h=1,5$) pour des solutions contenant des co-solvants dont la longueur de la chaîne varie de un à sept carbones.

Avant ajout d'eau, on observe (figure C10) un pic à environ 1,4 nm pour une solution ne contenant que l'alcoxyde bimétallique. Il est à noter que ce diamètre hydrodynamique est en assez bon accord avec la représentation schématique de $\text{LiNb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$ (figure C6) puisque la distance des liaisons Nb-O est typiquement de 2 Å alors que la longueur d'un groupement éthoxy est de 3,3 Å environ, soit une longueur totale³ de 10,6 Å pour deux groupements éthoxy et deux liaisons Nb-O. Ce diamètre à environ 1 nm est aussi en bon accord avec le volume d'un groupement $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ calculé à partir de la structure cristallographique et de la maille orthorhombique correspondante comprenant 16 unités formulaires [210].

Après hydrolyse, les tailles en volume sont typiquement centrées à 2,5-3,5 nm traduisant ainsi la formation supposée d'oxoclusters. Leur composition en termes de nombre d'atomes métalliques, de chaînes carbonées et de groupements hydroxyles n'a pas fait l'objet d'études complémentaires. Des résultats très similaires ont aussi été obtenus en modifiant différents paramètres de la réaction sol-gel. Pour une solution d'éthoxyde de lithium niobium hydrolysée à $h=1.5$ mais dont la concentration a été abaissée d'un facteur 5 et 10, on augmente ainsi les temps d'induction. On confirme alors une taille d'oxocluster à 2.5-3.5 nm (figure C11). De plus, d'autres alcools simples tels que le butanol et l'heptanol ont été utilisés comme unique solvant lors de l'hydrolyse (à $h=1$ et de concentration $C=0.133\text{M}$) afin de fixer la viscosité du milieu qui est plus difficile à évaluer pour un mélange de solvants. Les mesures DLS sont de nouveau centrées à 2.5-3.5 nm.

³ Donnée calculée en utilisant la base de donnée des longueurs de liaison fournie par NIST

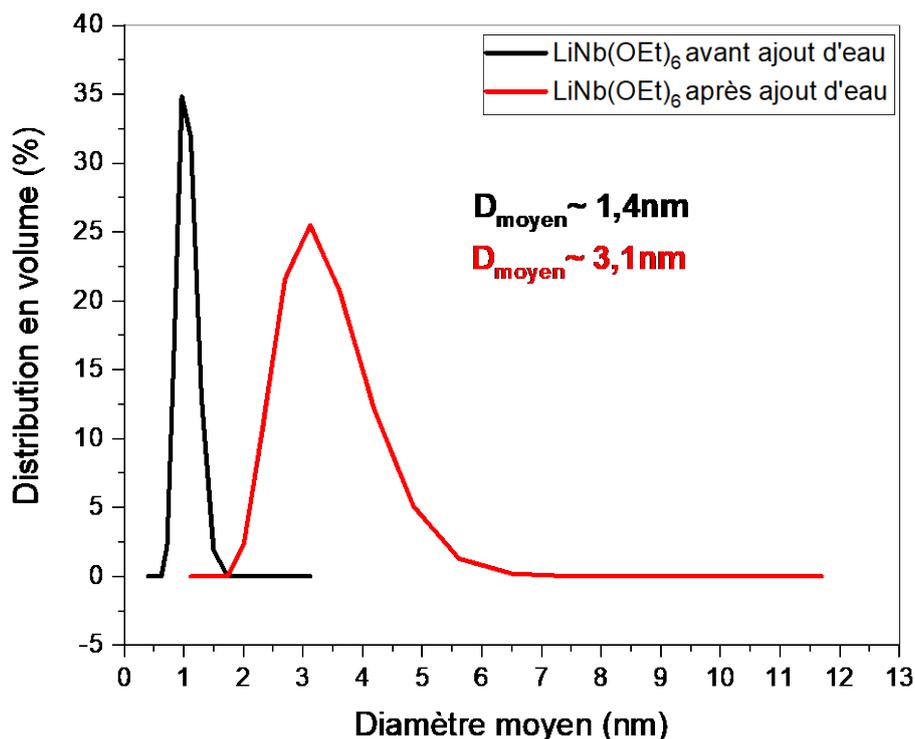


Figure C10 : Distributions de taille en volume des mesures DLS effectuées sur une solution de lithium niobium éthoxyde avant et après hydrolyse ($h=1$). La mesure est faite juste après l'ajout d'eau et bien avant la gélification du milieu réactionnel.

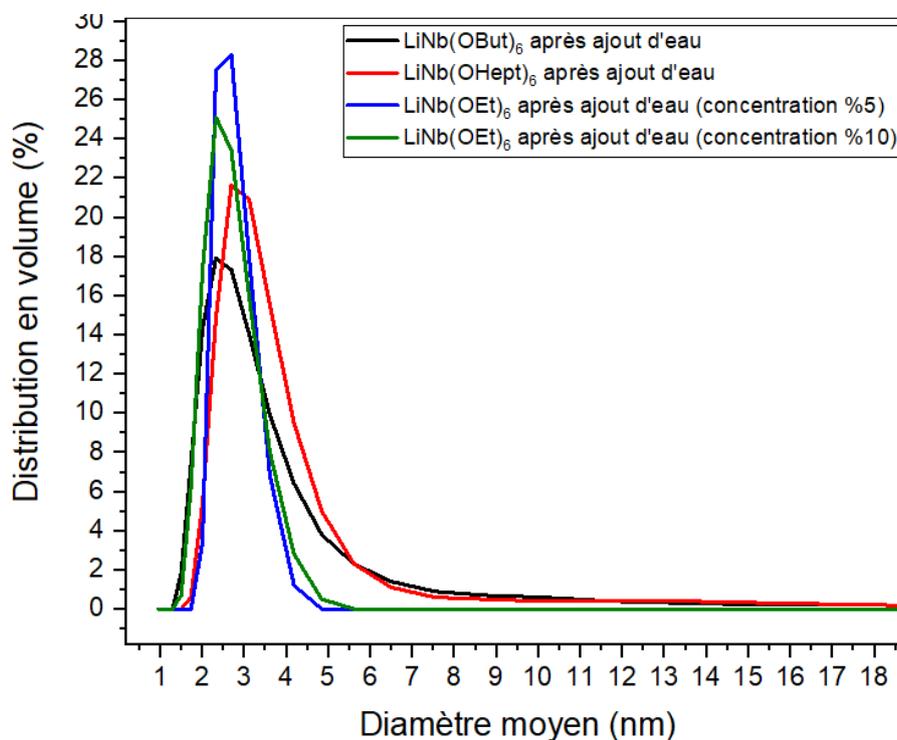


Figure C11 : Distributions de taille en volume des mesures DLS effectuées pour une solution de lithium niobium éthoxyde pour des concentrations en précurseurs divisées par 5 et 10 puis pour des solutions de lithium niobium butoxyde et heptoxyde. Le taux d'hydrolyse sur l'ensemble de ces échantillons a été fixé à $h=1,5$.

Dans la littérature, la formation d'oxoclusters après ajout d'eau avait déjà été suggérée par Eichorst *et al.* par spectroscopie RMN du ^7Li bien que le terme « d'oxocluster » ne soit pas spécifiquement utilisé dans les années 90 [204]. Après hydrolyse, il est aussi indiqué que l'environnement du lithium change très rapidement mais qu'il est ensuite stable bien que la gélification du milieu s'effectue plus tardivement. Dans la bibliographie plus récente, on peut rappeler que de nombreux oxoclusters ont aussi été observés en fonction des taux d'hydrolyse et de la concentration en précurseurs à partir d'alcoxydes de Ti, Zr et Ti/V [176–178,181,184].

3.3.2 Caractérisation des gels colloïdaux

Si les mesures DLS ont permis de montrer la formation supposée d'oxoclusters, les distributions de tailles centrées autour de 3 nm ne permettent pas d'affirmer une éventuelle influence des échanges de ligands en fonction du co-solvant utilisé. Seules des mesures en spectroscopie RMN ou de diffraction des rayons X après cristallisation permettent une identification précise de ces oxoclusters [213]. Nous avons observé par contre des variations significatives des temps d'induction en fonction du co-solvant utilisé. Pour les alcools simples, les temps de gélification de quelques minutes diminuent lorsque la chaîne alkyle du co-solvant augmente. Les mesures SAXS présentées par la suite montrent systématiquement la présence de nucléi (par la suite, les termes germes et nucléi seront utilisés sans distinction) de diamètre 5-6 nm c'est-à-dire de taille supérieure aux oxoclusters. Comme énoncé au chapitre 2, les oxoclusters peuvent s'agréger et condenser par l'intermédiaire des groupes hydroxyles de surface [178]. Dans notre cas, les interactions hydrophobiques des groupements alcoxy des oxoclusters avec le solvant sont plus importantes pour les chaînes longues ce qui favorise l'agglomération puis la condensation des oxoclusters et, finalement, la formation d'un gel. Pour les glycols, les cinétiques de gélification sont fortement réduites (plusieurs heures) par comparaison avec leurs homologues monohydroxylés, ce qui s'explique par la présence d'un groupement -OH en bout de chaîne et des interactions hydrophobiques dans ce cas plus faibles avec le mélange de solvants polaires. De telles interactions hydrophobiques avec le solvant sont déjà discutées dans la revue de *Cölfen et al.* de 2003 comme responsables pour plusieurs systèmes des cinétiques d'agglomération et d'assemblage de nucléi amorphes stabilisés par des ligands organiques [195].

Après condensation des oxoclusters en nucléi et l'apparition rapide d'un gel homogène diffusant et peu transparent dans le milieu réactionnel (figure C9), des mesures SAXS ont été effectuées à 24 h et 168 h de l'hydrolyse initiale pour des échantillons préparés avec l'éthanol comme unique solvant.

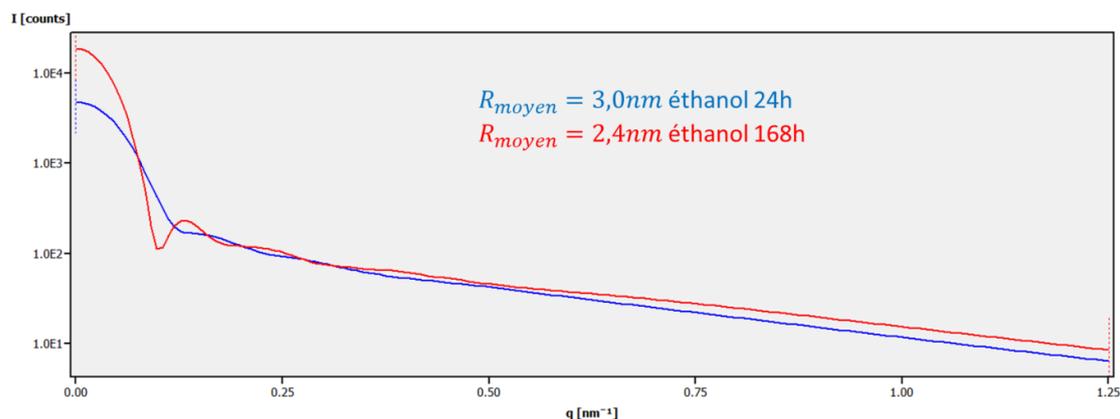


Figure C12 : Spectres SAXS de nucléi formés au sein d'un gel homogène après hydrolyse à $h=1.5$ d'une solution de lithium niobium dans l'éthanol de concentration 0.133 M. L'acquisition des données est effectuée à 24h et 168h après gélification. Les rayons moyens sont déterminés à travers une analyse fine des courbes de diffusion permettant grâce à une FFT inverse de remonter à une distribution en volume des nucléi.

On remarque que les deux spectres indiquent un diamètre de 5-6 nm mais que la mesure est mieux résolue sur le gel vieilli en raison du phénomène de synérèse (expulsion du solvant). Pour confirmer ces données, un échantillon a également été séché sous vide. En diffraction des rayons X, la poudre correspondante n'est pas cristallisée.

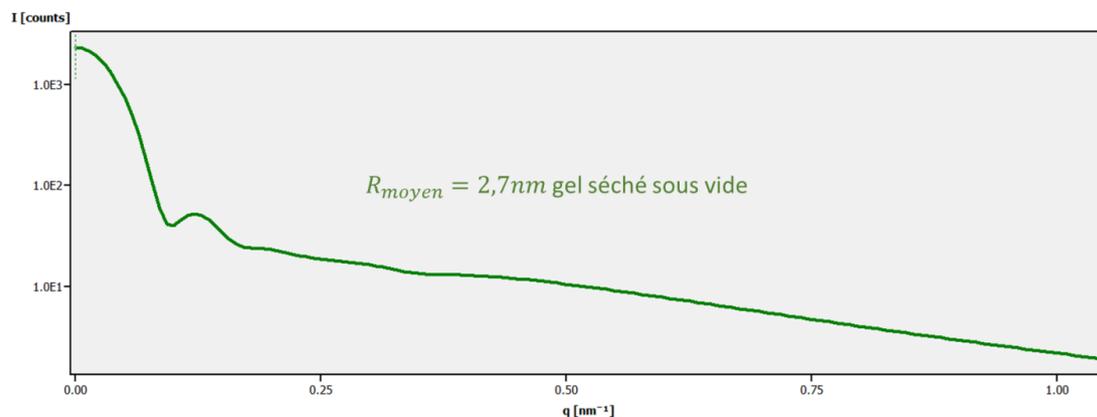


Figure C13 : Spectre SAXS de nucléi formés au sein d'un gel homogène après hydrolyse à $h=1.5$ d'une solution de lithium niobium dans l'éthanol de concentration 0.136 M. L'acquisition des données est effectuée sur une poudre amorphe après séchage du gel sous vide.

Ces mesures confirment la présence de nucléi solides de diamètre à environ 6 nm et un chemin réactionnel composé d'une seule étape rapide d'hydrolyse-condensation des alcoxydes métalliques en oxoalcoxydes et, par la suite, de leur agrégation en nucléi amorphes. Les mesures SAXS effectuées après 24 h pour des gels préparés à $h=0.4$ et $h=2.5$ montrent des résultats très similaires. On verra au chapitre suivant par des mesures en diffraction des rayons X et en imagerie TEM que le traitement solvothormal permet de cristalliser ces intermédiaires réactionnels qui conduisent ensuite à la formation des nanocristaux primaires de LiNbO_3 . De manière intéressante, il a aussi été confirmé que la formation de ces nucléi se produit en

présence de plusieurs co-solvants comme avec le butanol et l'heptanol pour un h fixé à 1,5. Les acquisitions effectuées à 168h ont été préférées à celles de 24h car la fonction de distribution en volume du rayon des nucléi est mieux résolue. La période de synérèse étant plus importante à 168h, la concentration en nucléi dans le gel devient plus importante.

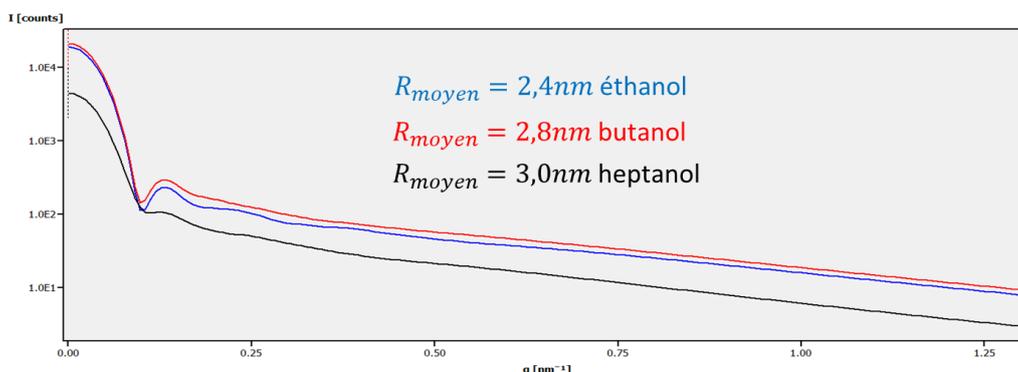


Figure C14 : Spectre SAXS de nucléi formés au sein d'un gel homogène à partir d'une solution contenant des oxoalcoxydes dilués dans l'éthanol, le butanol et l'heptanol pour une concentration à 0.133 M et un taux d'hydrolyse fixé à $h=1.5$. L'acquisition des données est effectuée 168 h après gélification.

On remarque à nouveau que des nucléi solides de diamètre 5-6 nm environ se forment au sein de la solution.

Pour résumer cette partie du travail centrée sur les mécanismes moléculaires mis en jeu après mélange et hydrolyse des précurseurs d'alcoxydes de lithium et de niobium, le schéma réactionnel est illustré ci-dessous en ce qui concerne la préparation de gels colloïdaux qui seront ensuite traités en conditions solvothermales.

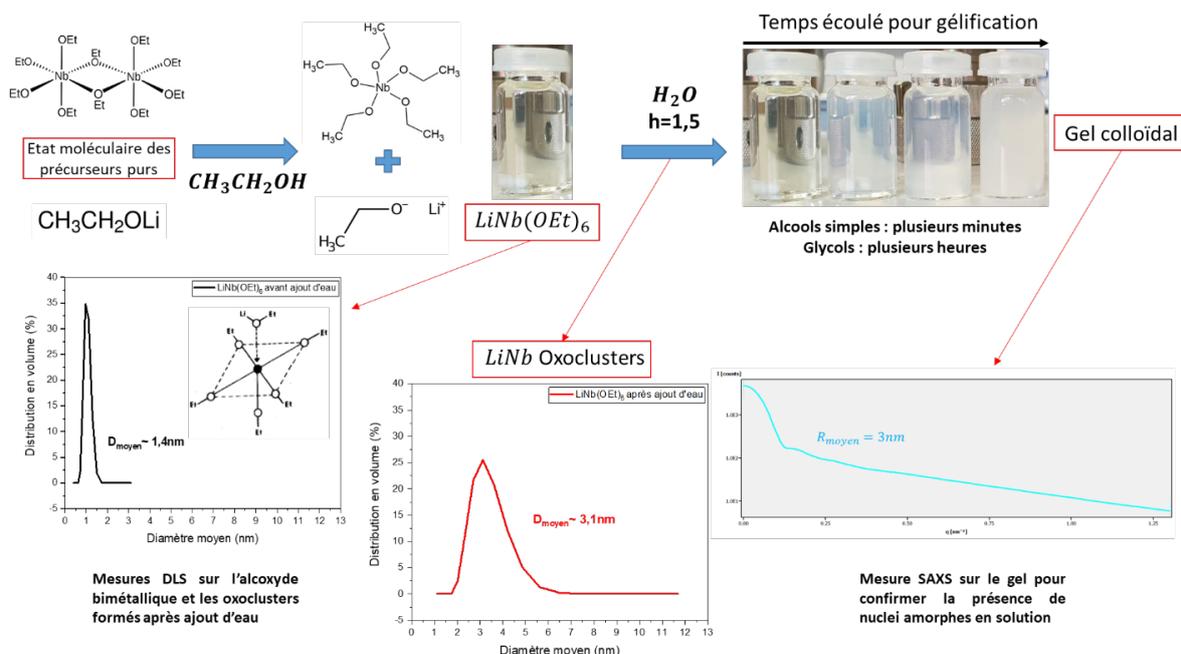


Figure C16 : Récapitulatif des mécanismes réactionnels après mélange et hydrolyse des alcoxydes de niobium et lithium.

IV- MECANISMES DE CRISTALLISATION ET DE CROISSANCE DES NANOCRISTAUX DE LiNbO_3 PAR UN PROCÉDE SOL-GEL AQUEUX EN CONDITIONS SOLVOTHERMALES

4.1 PROTOCOLE STANDARD DE SYNTHÈSE

La synthèse de nanoparticules de niobate de lithium est basée sur le mélange d'alcoxydes métalliques simples. Pour une synthèse classique, 154 μL d'éthoxyde de niobium sont dilués dans 3,75mL d'éthanol absolu. 600 μL d'éthoxyde de lithium dans son alcool parent et de concentration molaire $C = 1\text{M}$ sont ensuite ajoutés pour un volume total de 4,5mL. Aucune différence n'a été observée si un éthoxyde de lithium solide est dissous dans l'éthanol. Cet ordre d'ajout des réactifs est important car il permet une meilleure homogénéisation des précurseurs. Ce mélange, effectué en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon, permet d'obtenir une solution d'un double éthoxyde de lithium niobium $\text{LiNb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$ de concentration 0,133M. La conservation des précurseurs en boîte à gants est absolument essentielle. En effet, une hydrolyse partielle avait été observée dans nos travaux précédents conduisant après plusieurs mois de stockage sous air à des nanocristaux de LN polydispersés pour un procédé non aqueux [46,47]. L'homogénéisation est ensuite effectuée en dehors de la boîte à gants, à température ambiante, sous agitation magnétique pendant environ 5 minutes permettant d'obtenir une solution jaune et transparente. L'hydrolyse du milieu réactionnel conduisant à un gel colloïdal est déclenchée par l'ajout, au goutte à goutte, de 100 μL d'eau diluée dans 900 μL d'éthanol. Le volume total est d'environ 5,50mL. La quantité d'eau ajoutée correspond à un taux d'hydrolyse fixé à $h = 1.5$, taux défini ici comme le rapport des concentrations molaires en eau et en groupements alkyles. Après ajout d'eau à $t = 0\text{h}$, on remarque figure D1 que le milieu réactionnel s'opacifie puis que la gélification s'accompagne d'un phénomène de synérèse avec expulsion du solvant et densification du milieu pour $t > 24\text{h}$.

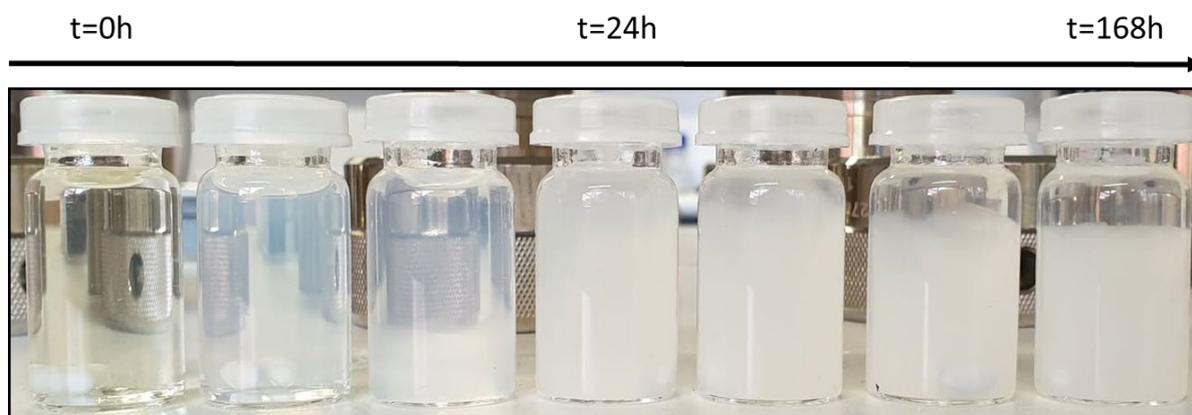


Figure D1 : Photo illustrant l'évolution du milieu réactionnel jusqu'à $t = 168\text{h}$ après ajout d'eau à $t = 0$ et sans co-solvant ajouté.

En raison de la très grande réactivité des réactifs vis-à-vis de l'eau, ce protocole est largement inspiré des travaux précurseurs d'Hirano *et al.* qui préconisait la dilution de l'eau dans l'éthanol pour conserver un milieu réactionnel homogène [63]. Nous avons aussi observé que l'ajout d'eau non diluée conduisait à un phénomène de séparation de phase. Cette réaction de précipitation est par ailleurs incomplète car 30% de la quantité initiale de lithium se trouve dans le surnageant d'après l'étude de Yanovska *et al.* [119]. Cela a conduit les auteurs à sécher le milieu réactionnel à 150°C pour finalement obtenir une poudre de composition moyenne $\text{LiNbO}_{2.9}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0.2}, 1.1\text{H}_2\text{O}$. L'élimination complète de l'eau et des résidus organiques requiert alors une température de recuit supérieure à 600°C ce qui conduit à des poudres fortement agrégées avec des tailles de cristallites supérieures à 300nm.

Comme discuté au chapitre 1, l'utilisation de conditions solvothermales mais aussi d'un milieu réactionnel homogène semble mieux appropriée à la préparation de dispersions colloïdales de nanocristaux de LN mais aussi d'autres nanomatériaux. Après hydrolyse (figure D1), le mélange final des précurseurs a donc été maintenu sous agitation magnétique pendant 24h avant d'être inséré dans le seau téflon des autoclaves de Parr Instrument.



Figure D2 : (gauche) Image d'un autoclave démonté utilisé pour les synthèses solvothermales. L'autoclave de Parr Instrument, modèle 4749, a un volume de 23mL (droite) Exemple de monolithe typiquement obtenu en fin de traitement.

A l'issue du traitement solvothermale, le monolithe obtenu est séparé du solvant résiduel puis broyé et re-dispersé dans l'éthanol absolu. Après trois étapes de lavage et centrifugation, la poudre est séchée dans une étuve à 100°C pendant 2h. Ce protocole de synthèse classique a été modifié par l'ajout d'un co-solvant afin de comprendre les mécanismes réactionnels, de cristallisation et de croissance qui gouvernent la morphologie finale des nanocristaux. Comme indiqué au chapitre 3, le volume du co-solvant a été systématiquement fixé à 2,25mL (soit 50% en volume de la solution initiale avant l'ajout d'eau dilué dans l'éthanol) pour un volume total de 7,75mL. Le nombre de moles en précurseurs est alors de $6,0 \cdot 10^{-4}$ mole soit une masse théorique de LN de 90mg environ par synthèse.

En ce qui concerne les temps de traitement thermique et par rapport à la bibliographie récente [42,43,46] qui stipule des durées de synthèse supérieures à trois jours, l'hydrolyse effectuée ici permet de considérablement les réduire. Par diffraction des rayons X, nous avons effectivement observé peu de différences entre un traitement solvothermal de 24h et de 72h.

Par la suite, le temps de traitement a été systématiquement fixé à 24h pour une température de 235°C (car aucune phase d'impureté ou de fond amorphe n'est détecté après 24h) à l'exception des mesures faites au cours du temps dans le but d'identifier les intermédiaires réactionnels. Après affinement des spectres par la méthode de Le Bail (Annexe figure G3), un tableau de tailles pour plusieurs réflexions (hkl) est proposé ci-dessous avec une image TEM pour un échantillon standard synthétisé avec uniquement de l'éthanol comme solvant.

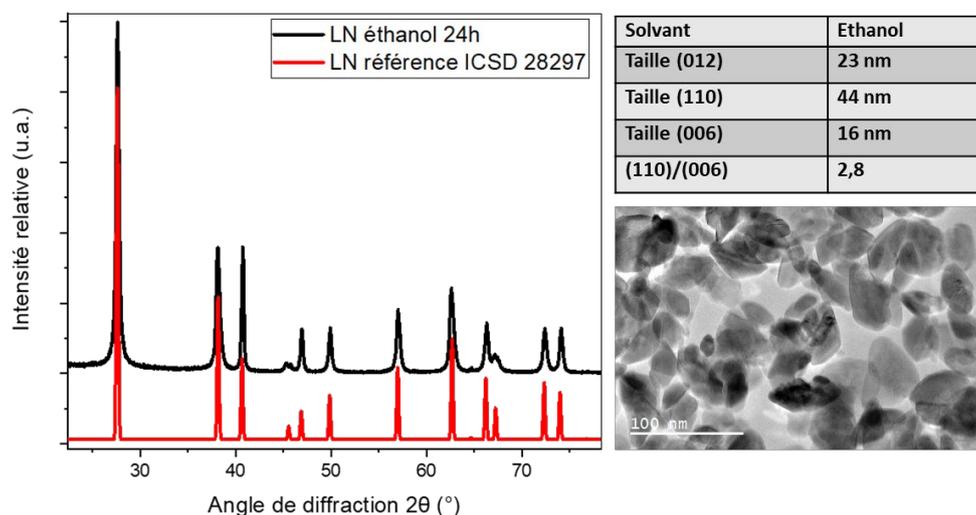


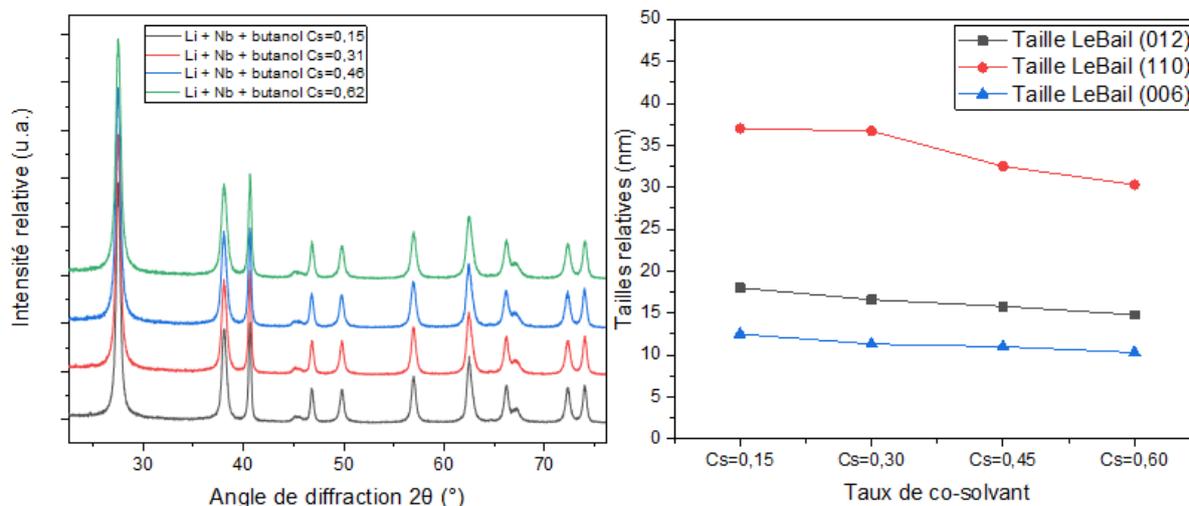
Figure D3 : Diagramme DRX et image TEM de nanocristaux de LN pour une réaction solvothermale à 235°C pendant 24h. Les tailles ont été déterminées par un affinement de type Le Bail. La réflexion (012) a été choisie comme taille moyenne tandis que les plans (110) et (006) représentent respectivement la largeur et l'épaisseur des nanoparticules.

Les cristallites possèdent une taille moyenne estimée à 23 nm pour la réflexion (012) et un rapport d'anisotropie de 2,8 (rapport des tailles maximales et minimales estimées selon (110) et (006)). Cette morphologie plaquettaire et l'influence des co-solvants seront discutées par la suite.

4.1.1 Influence du taux de co-solvant

Dans le chapitre 3, il a été montré que la longueur et la nature de la chaîne alkyle du co-solvant contrôlaient la période d'induction. L'impact des ligands organiques sur le processus solvothermal et en particulier sur les morphologies finales des nanoparticules est aussi un paramètre important à élucider dans un but de comprendre les mécanismes de cristallisation. Les études menées avec l'ajout d'un co-solvant dans le milieu réactionnel ont été effectuées avec un volume constant à 2,25mL. Néanmoins, en travaillant à volume constant, la concentration finale des co-solvants dans le milieu réactionnel varie en fonction de leur masse molaire. Il est à noter que pour tous les co-solvants testés, le nombre de mole ajouté est bien supérieur à la quantité de précurseurs. D'après la littérature, la pression autogène varie très fortement en fonction du taux de remplissage [123] ce qui pourrait avoir un effet sur la cristallinité ou les morphologies des nanoparticules synthétisées. Pour nos conditions expérimentales, nous avons vérifié que la pression (ou le taux de remplissage) a très peu d'influence pour plusieurs échantillons préparés à partir de différents mélanges éthanol-

butanol. Le taux de co-solvant C_s défini comme le rapport des quantités de matière en co-solvant et éthanol a été ajusté entre 0,15 et 0,62 (figure D4).



Taux de co-solvant C_s	$C_s = 0,15$ $V_{Cs} = 1,13\text{mL}$ $V_{tot} = 6,63\text{ml}$	$C_s = 0,3$ $V_{Cs} = 2,25\text{mL}$ $V_{tot} = 7,75\text{ml}$	$C_s = 0,45$ $V_{Cs} = 3,38\text{mL}$ $V_{tot} = 8,88\text{ml}$	$C_s = 0,60$ $V_{Cs} = 4,51\text{mL}$ $V_{tot} = 10,01\text{ml}$
Taille (012)	18nm	17nm	16nm	15nm
Taille (110)	37nm	37nm	33nm	30nm
Taille (006)	13nm	11nm	11nm	10nm
(110)/(006)	2,8	3,4	3,0	3,0

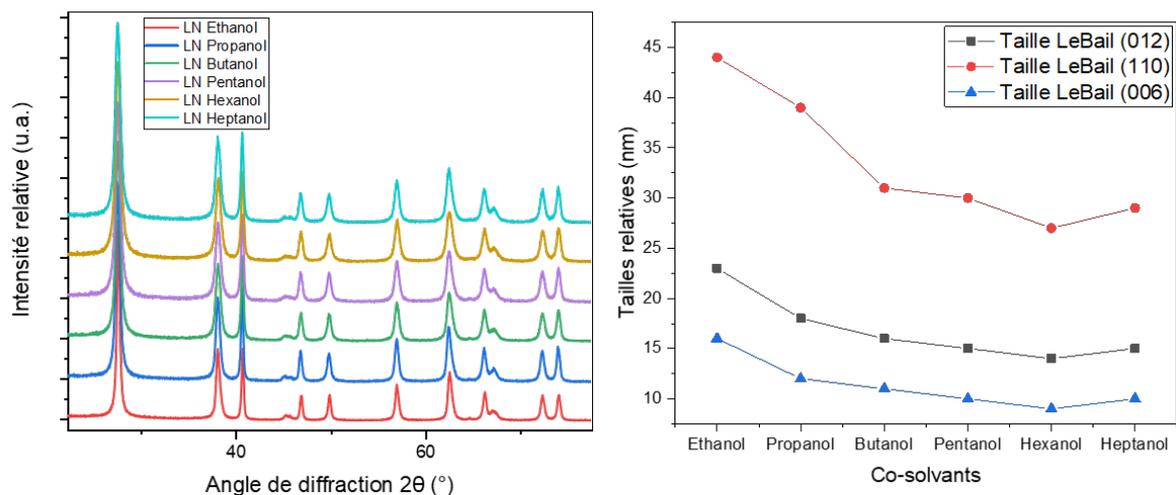
Figure D4 : Profils de diffraction et évolution graphique des tailles pour les réflexions (hkl) principales des cristallites de LN synthétisés pour un taux de co-solvant C_s compris entre 0,15 et 0,62. Le taux est défini comme étant le rapport des concentrations molaires en co-solvant et éthanol alors que V correspond au volume de co-solvant ajouté.

Les variations de tailles et du rapport d'anisotropie sont peu significatives lorsque le volume initial du mélange réactionnel varie de 1,13 à 4,51mL démontrant un faible effet des changements de pression autogène et de l'excès de co-solvant ajouté. Le volume de co-solvant, initialement fixé à 2,25mL pour garder une pression autogène la plus constante possible, sera donc conservé par la suite pour tous les co-solvants testés.

4.2 EFFETS DE DIFFERENTS ALCOOLS ET GLYCOLS SUR LES MORPHOLOGIES

4.2.1 Alcools primaires et secondaires

La première étude concerne les alcools simples primaires pour des co-solvants choisis en partant du propanol jusqu'à l'heptanol. Les profils de diffraction (figure D5) démontrent la bonne cristallinité des nanoparticules et l'absence de phase secondaire après 24h de traitement thermique à 235°C. En analysant l'évolution des morphologies en fonction de la longueur de la chaîne du co-solvant, on constate que la taille des cristallites diminue et que le rapport d'anisotropie évolue peu.



Co-solvant	Ethanol	Propanol	Butanol	Pentanol	Hexanol	Heptanol
Taille (012)	23 nm	18 nm	16 nm	15 nm	14 nm	15 nm
Taille (110)	44 nm	39 nm	31 nm	30 nm	27 nm	29 nm
Taille (006)	16 nm	12 nm	11 nm	10 nm	9 nm	10 nm
(110)/(006)	2,8	3,3	2,8	3,0	3,0	2,9

Figure D5 : Profils de diffraction de poudres synthétisées à partir de plusieurs alcools primaires avec en encart un zoom sur la réflexion (012). Evolution graphique des tailles de cristallites pour les réflexions (012), (110) et (006).

Cette diminution des tailles moyennes de cristallites estimées par affinement de Le Bail des diffractogrammes se confirme aussi par TEM comme illustré sur la figure D6, montrant la comparaison des images obtenues avec l'éthanol comme unique solvant et lorsque le butanol et l'heptanol sont ajoutés. Les histogrammes calculés respectivement sur les échantillons avec de l'éthanol, du butanol et de l'heptanol permettent de confirmer les tendances de taille de la figure D5. L'échantillonnage a été fixé à 100 particules pour chaque histogramme et le calcul des diamètres des nanocristaux a été déterminé grâce à l'aire de chaque particule rapportée au diamètre moyen d'un disque.

Pour les alcools secondaires, les co-solvants ont été choisis du 2-propanol jusqu'au 2-heptanol, à l'exception du 2-hexanol qui n'était pas disponible commercialement chez notre fournisseur habituel. Les profils de diffraction (figure D7, flèche rouge) démontrent la présence d'une phase secondaire très minoritaire correspondant à la phase préalablement observée par *Nyman et al.* [132] qui a déjà été discutée au chapitre 1 (figure A20) et qui sera à nouveau abordée par la suite.

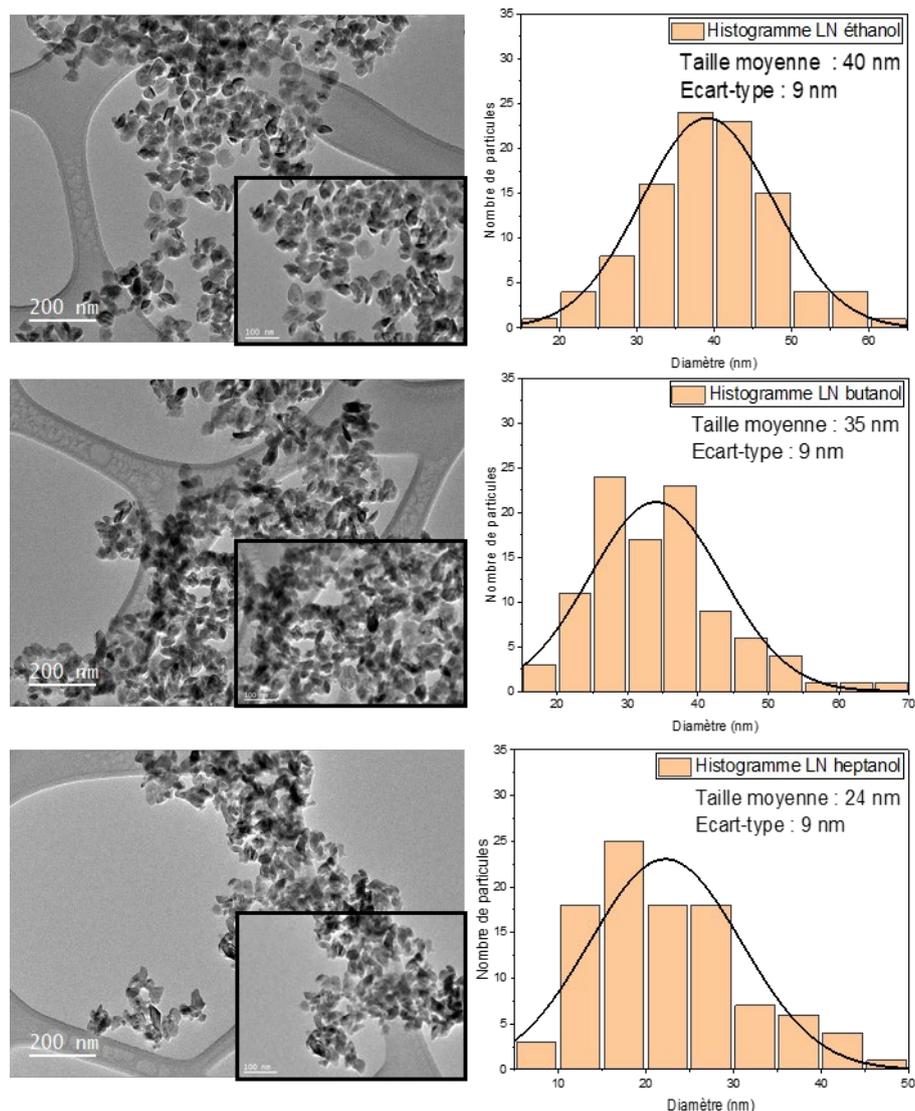


Figure D6 : Images TEM de nanocristaux de LN synthétisés à partir d'une solution contenant de l'éthanol (première ligne), du butanol (deuxième ligne) et de l'heptanol (troisième ligne) comme co-solvant avec en encart des images à plus haute résolution. Les histogrammes ont été déterminés à partir d'un échantillonnage de 100 particules. Le diamètre des nanocristaux a été déterminé à partir de l'aire d'un disque de formule $A = 4\pi r^2$.

La cinétique de cristallisation semble un peu plus lente avec les alcools secondaires mais les tailles et les morphologies des nanocristaux sont relativement proches de celles obtenues avec les alcools primaires. Pour l'ensemble des alcools simples étudiés (primaires et secondaires), les tailles moyennes des cristallites obtenues à partir de la réflexion (012) sont très proches dans une gamme comprise entre 14 et 23 nm.

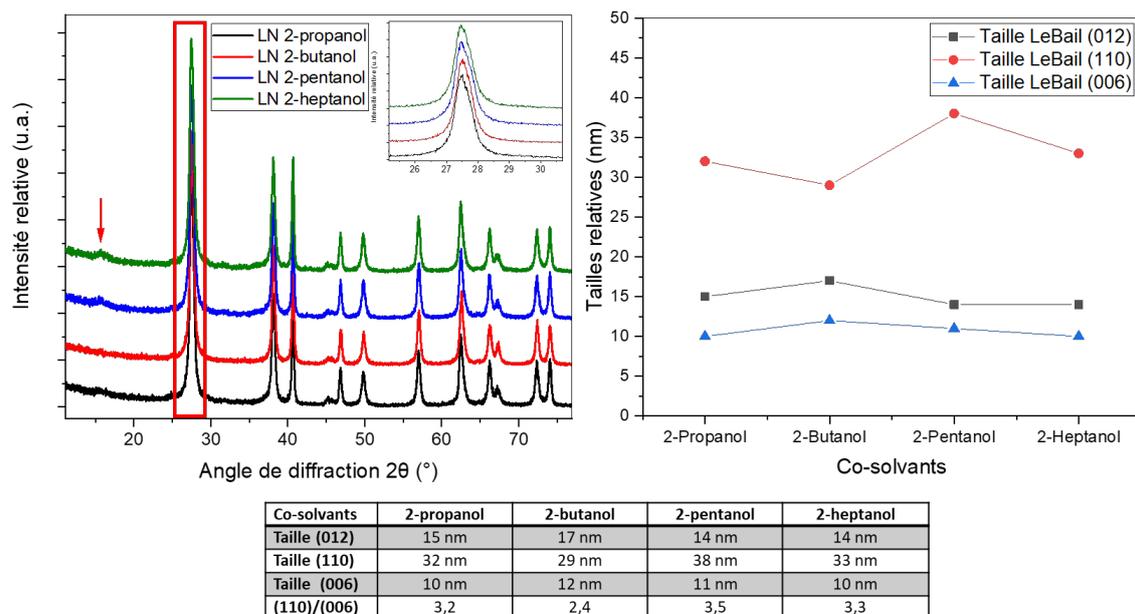


Figure D7 : Profils de diffraction de poudres synthétisées à partir de plusieurs alcools secondaires avec en encart un zoom sur la réflexion (012). Evolution graphique des tailles de cristallites pour les réflexions (012), (110) et (006).

4.2.2 Glycols

Après l'étude sur l'évolution des morphologies des nanoparticules en fonction de la longueur et de la ramification de la chaîne carbonée du co-solvant, une autre classe d'alcools a été utilisée avec le même protocole expérimental que précédemment. Les glycols et plus particulièrement les diols, sont des composés possédant deux groupes hydroxyles. Les échantillons ont été préparés pour différents co-solvants allant du 1.3-propanediol au 1.7-heptanediol et pour lesquels les temps de gélification discutés au chapitre 3 sont beaucoup plus importants. Le cas du 1.6-hexanediol n'a pas été étudié car celui-ci n'est pas liquide à température ambiante quant à l'éthylène glycol, il sera présenté en fin de chapitre.

Les analyses par DRX nous indiquent des disparités plus importantes au niveau de la pureté des échantillons et des morphologies des nanocristaux. Ainsi, pour le 1.3-propanediol, la phase secondaire de structure inconnue observée par Nyman *et al.* [132] (figure A20) est très présente alors que les pics de diffraction correspondant au LN sont très fins indiquant une taille de cristallites très importante (la largeur expérimentale des réflexions étant peu différente de la résolution instrumentale, les affinements de type Le Bail n'ont pas été effectués). Pour les autres diols, on constate figure D8 que les tailles des cristallites sont plus grandes comparativement aux alcools primaires et que l'anisotropie diminue, surtout dans le cas du 1.4-butanediol. Les résultats obtenus avec le 1.7-heptanediol sont très proches de ceux des alcools primaires. Ces différents comportements seront discutés par la suite en termes de mécanismes de cristallisation et de croissance. On peut aussi noter que les images TEM (figure D9) sont en bon accord avec les résultats obtenus par affinement de Le Bail.

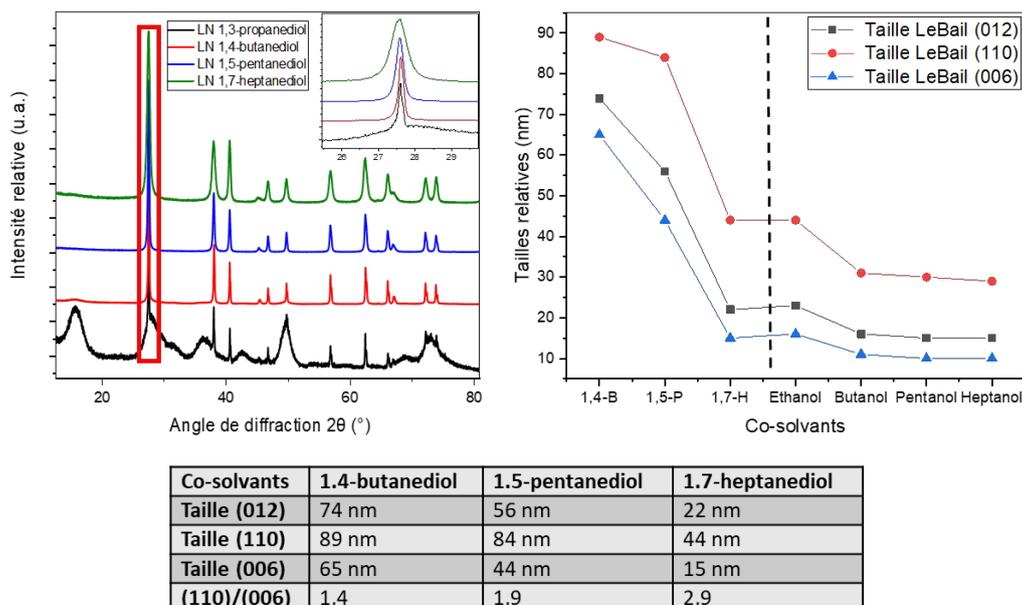


Figure D8 : Diagrammes DRX de poudres synthétisées à partir de plusieurs glycols avec en encart un zoom sur la réflexion (012). Evolution graphique des tailles de cristallites pour les réflexions (012), (110) et (006) et comparaison à celles obtenues pour les alcools primaires à droite de la ligne en pointillé.

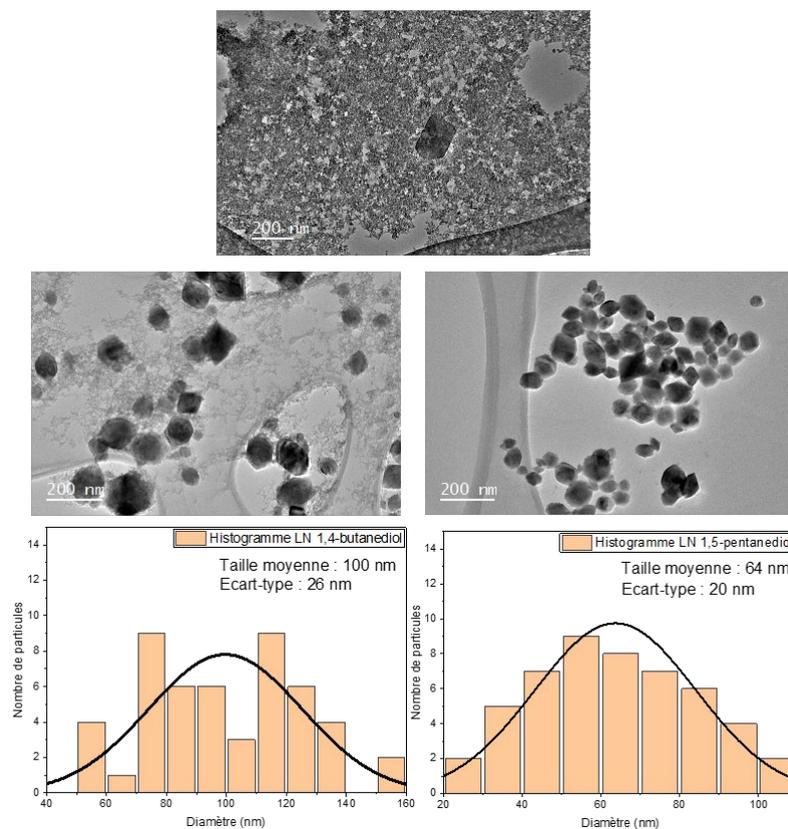
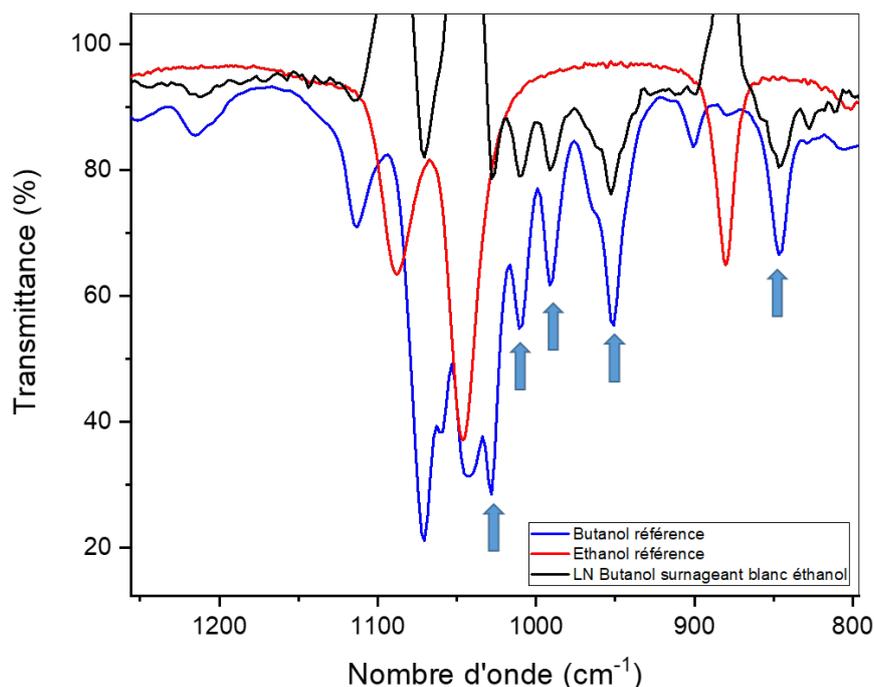


Figure D9 : Images TEM de nanocristaux de LN synthétisés à partir d'une solution contenant du 1,3-propanediol (haut), du 1,4-butenediol (gauche) et du 1,5-pentenediol (droite) comme co-solvant. Les histogrammes ont été déterminés avec un échantillonnage de 50 particules pour les échantillons préparés avec du 1,4-butenediol et du 1,5-pentenediol.

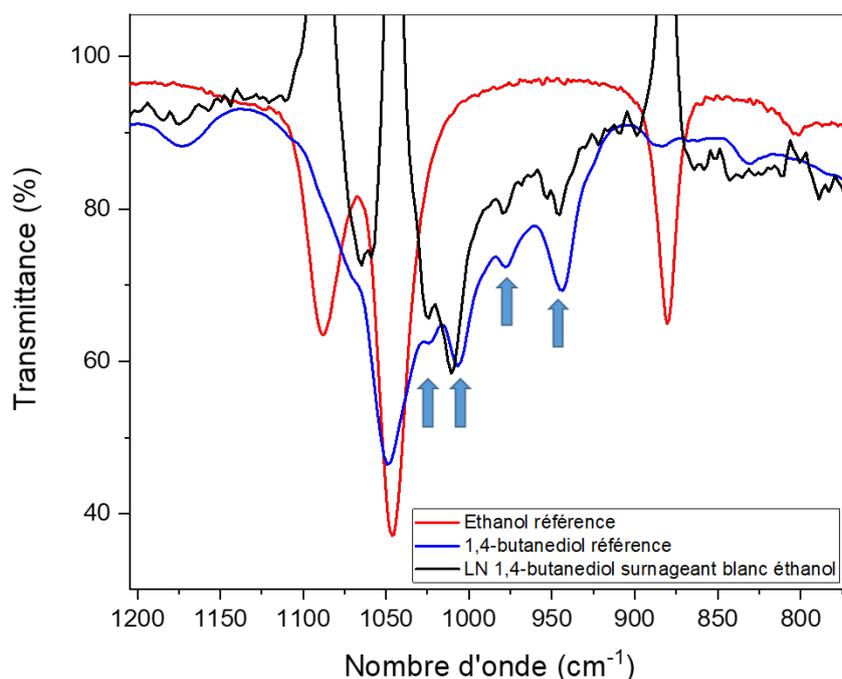
4.2.3 Analyse FTIR qualitative du surnageant

La détermination d'un mécanisme réactionnel a été illustré au chapitre 3 par une étude infrarouge qualitative qui a permis de démontrer un échange de ligands entre les précurseurs d'éthoxyde et les co-solvants utilisés. Parmi les intermédiaires réactionnels identifiés, des oxoclusters puis un gel colloïdal de nanoparticules amorphes de 5 nm environ ont été démontrés. Dans les deux cas, le cœur inorganique est stabilisé par des chaînes organiques laissant supposé que des groupements de type alcoolate apparaissent progressivement dans le milieu réactionnel au cours de la condensation. Dans la littérature, les chemins réactionnels, en particulier dans le cas du sol-gel non-aqueux, sont bien résumés dans la revue de Markus Niederberger *et al.* [214]. En fonction des précurseurs et des solvants utilisés, des éthers et des esters sont par exemple produits et typiquement identifiés par des techniques de type chromatographie. Ainsi, pour l'approche glycothermale avec le 1,4-butanediol comme solvant, la formation de l'éther cyclique appelé tétrahydrofurane (après condensation intramoléculaire du groupement butoxy) a d'abord été démontrée par Inoue *et al.* [215].

La mise en évidence des sous-produits de réaction, permettant d'obtenir des informations sur le mécanisme de cristallisation et d'expliquer éventuellement les différences de taille et de morphologie observées après le traitement solvothermal à 235°C, a ici été étudiée grâce à des analyses FTIR du surnageant contenu dans le seau téflon après séparation du monolithe formé. Comme discuté ci-dessus, les co-solvants sont en excès par rapport aux précurseurs ce qui rend difficile les interprétations des mesures FTIR lorsque le blanc est réalisé à partir d'un mélange d'alcools (éthanol-butanol, par exemple). Afin de caractériser les sous-produits formés, deux synthèses particulières ont été effectuées avec du butanol (ou du 1,4-butanediol) ajouté en proportion stœchiométrique par rapport au nombre de ligands éthoxy des précurseurs. Bien que la quantification des échanges inter-alcools soit difficile sans mesure RMN (*cf* chapitre 3) nous avons malgré tout supposé une réaction totale à température ambiante avec les groupements éthoxy de sorte que les co-solvants ne sont plus présents dans le milieu réactionnel lors du traitement solvothermal. On remarque alors (figures D10 et D11) que les bandes de vibration spécifiques du butanol (ou du 1,4-butanediol, flèches bleues) sont détectées dans le surnageant lorsque les blancs sont réalisés avec de l'éthanol. Cela indique que les ligands de surface autour des différents intermédiaires réactionnels solides sont progressivement libérés en solution sous forme d'alcoolates pour réagir avec les groupements H^+ de l'eau ajoutée. Les groupements alcoxy de surface sont alors remplacés par des groupes hydroxyles en accord avec les valeurs de potentiel zêta des suspensions de nanocristaux de LN mesurées à typiquement -35 mV. Cela se confirme aussi par les mesures FTIR réalisées sur les poudres sèches qui montrent la présence en surface de groupes hydroxyles et de groupements organiques résiduels (figure D12). Contrairement aux synthèses de LN sans ajout d'eau [46], la production d'éther n'est donc pas envisagée dans notre procédé sol-gel aqueux.



Figures D10 : Spectroscopie FTIR d'un surnageant issu d'une synthèse contenant du butanol en tant que co-solvant. La proportion de co-solvant ajouté est égale au nombre de chaînes alkyles entourant les éthyoxides de niobium et de lithium. Le blanc est effectué sur l'éthanol.



Figures D11 : Spectroscopie FTIR d'un surnageant provenant d'une synthèse contenant du 1.4-butanediol en tant que co-solvant. La proportion de co-solvant ajouté est égale au nombre de chaînes alkyles entourant les éthyoxides de niobium et de lithium. Le blanc est effectué sur l'éthanol. Les spectres de références mesurés avec l'éthanol et le 1.4-butanediol sont utilisées pour comparaison.

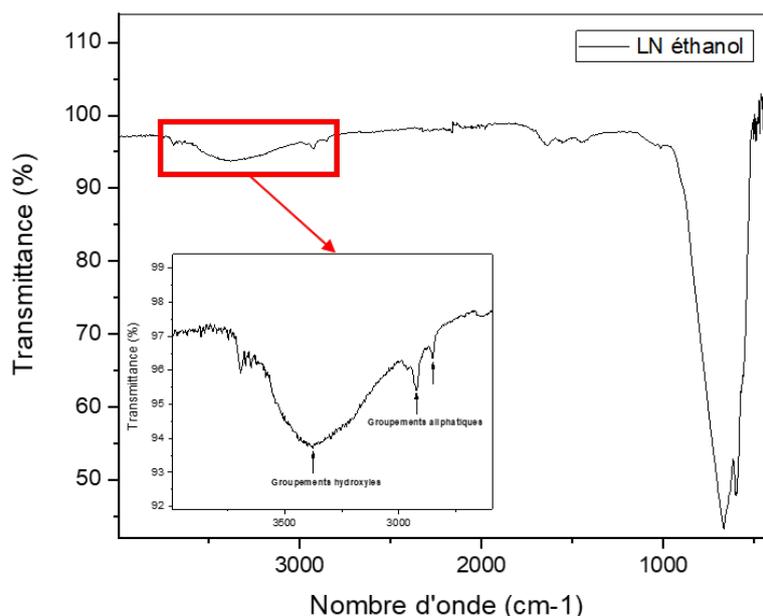


Figure D12 : Spectroscopie FTIR d'une poudre de LN synthétisée avec de l'éthanol. Des groupements hydroxyles et alkyles de surfaces sont détectés. Le blanc est effectué sur l'air.

Des études plus poussées doivent être menées avec ces différents alcools pour comprendre le rôle des ligands organiques sur les processus de cristallisation/croissance des nanocristaux. Ainsi, un protocole expérimental adapté en temps et température a été développé par la suite car les mesures à 235°C pendant 24h ne nous permettent pas d'avoir des informations précises sur les mécanismes mis en jeu.

4.3 ETUDES EXPERIMENTALES RESOLUES EN TEMPS ET EN TEMPERATURE

4.3.1 Formation d'une phase intermédiaire métastable

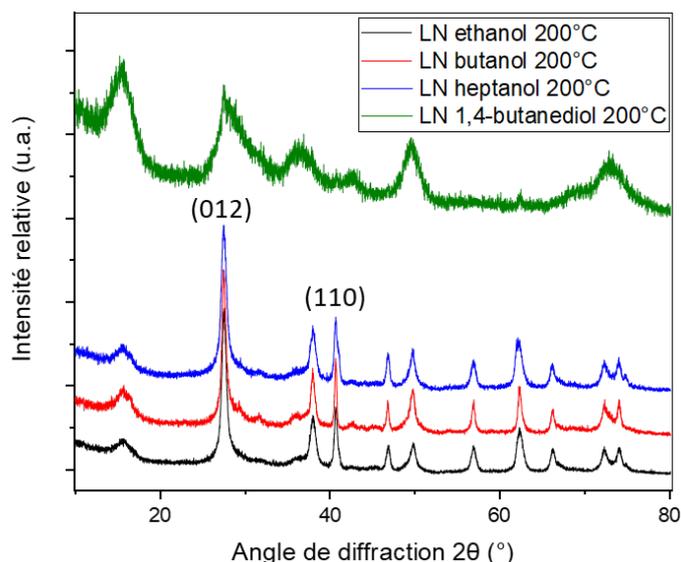
Les mesures SAXS présentées au chapitre 3 montrent que les gels colloïdaux préparés par hydrolyse d'un mélange de précurseurs et de solvants contiennent des nucléi amorphes. Après traitement thermique et pour toutes les synthèses présentées par la suite avec les différents co-solvants (alcools simples ou glycols), nous avons observé l'apparition d'une phase cristallisée en tant qu'intermédiaire réactionnel. Cette phase secondaire a déjà été observée dans la littérature en 2009 par Nyman *et al.* lors de la synthèse de LiNbO_3 et de LiTaO_3 [132]. Le traitement hydrothermal à 220°C avait été effectué à partir de sels d'hexaniobate de lithium ($\text{Li}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}], 22\text{H}_2\text{O}$) qui se dissolvent en solution aqueuse pour donner des ions de Lindqvist de type $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ (Figure A20). La proportion de lithium et de niobium n'étant pas stœchiométrique, un mélange de phases est alors obtenu comprenant Li_3NbO_4 et une phase dont la structure cristalline n'est à ce jour pas identifiée. Cette phase certainement hydratée d'après les mesures en ATD/TG [132] se caractérise par un premier pic de diffraction qui correspond à une distance interréticulaire de 6,5 Å.

En recherchant dans les bases de données de type COD et ICSD, et en considérant les éléments Li, Nb et O avec ou sans H, nous n'avons pas réussi à trouver une structure pouvant correspondre aux profils de diffraction présentés ci-après. Par ailleurs, des recuits à l'air entre

200°C et 500°C ont été effectués puisque la largeur des pics du diffractogramme de la figure D13 correspond à des tailles apparentes de cristallites de l'ordre de 5 nm. Ceci rend difficile l'identification d'une maille cristalline avec les fonctions de type Treor et DicoVol de la suite logicielle FullProf. Après recuit, si la largeur des pics a diminué, un mélange de phases est obtenu comprenant au moins LiNbO_3 , Li_3NbO_4 et cette phase inconnue. La détermination d'une structure cristalline n'a pas abouti non plus en raison du grand nombre de mailles possibles, de la composition chimique encore incertaine de cette phase et de la présence d'éléments légers comme Li et H qui sont peu visibles en diffraction des rayons X.

Par ailleurs, dans la littérature récente, il est intéressant de noter que de nombreux intermédiaires réactionnels faiblement hydratés de type polyoxoniobates « $\text{X}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ » ($\text{X}=\text{Na}$ ou K) ont été observés lors de synthèses hydrothermales de particules de KNbO_3 ou NaNbO_3 . Plusieurs diagrammes DRX de ces phases [216–218] possèdent des similitudes avec la phase observée par Nyman *et al.* [132] sans pour autant que les structures cristallines soient à ce jour toutes identifiées [216]. Une espèce à base de lithium de type $\text{Li}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a aussi été proposée [219] par échange d'ions à partir d'une phase identifiée de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mais le profil de diffraction ne correspond pas exactement à notre phase inconnue. Une composition de type $\text{Li}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 1$) ou de type polyoxoniobate faiblement hydratée est une piste envisagée puisque des faibles variations de la teneur en eau peuvent effectivement modifier la structure cristalline et le diagramme DRX correspondant.

Pour les mesures résolues en température après 24h de traitement solvothermal à 50°C, 100°C et 150°C, il faut d'abord noter que la cristallisation de la phase hydratée de 6.5 Å (et de LN) ne s'effectue pas. Par contre, lorsque la température atteint 200°C (figure D13), on voit clairement un mélange des 2 phases bien que dans le cas du 1.4-butanediol, la phase hydratée est très majoritaire puisque les pics caractéristiques du LN sont difficiles à distinguer.



Figures D13 : Profils de diffraction de poudres produites à 200°C sans co-solvant et en présence de butanol, d'heptanol et de 1.4 butanediol.

Compte tenu des variations de morphologies des nanocristaux de LN évoquées précédemment, il devient de plus en plus évident de se poser la question du rôle de cette

phase hydratée lors des processus de cristallisation et de croissance. Cette phase, décrite comme secondaire par Nyman *et al.*, apparaît ici comme une phase « intermédiaire » métastable. Sur les images TEM présentées en figure D14 pour des synthèses effectuées à 150°C , les nucléi formés sur les images (a), (c) et (e) ne sont pas cristallisés et avec une taille estimée à environ 5 nm de diamètre qui correspond aux nucléi amorphes présents à température ambiante dans le gel colloïdal. Des agglomérats de ces nucléi amorphes sont indiqués sur ces figures par des cercles rouges. Pour les synthèses à 200°C (images (b), (d) et (f)), ces cercles rouges permettent de mettre en évidence la présence de nanocristaux de LN entourés par des nucléi cristallisés de la phase intermédiaire.

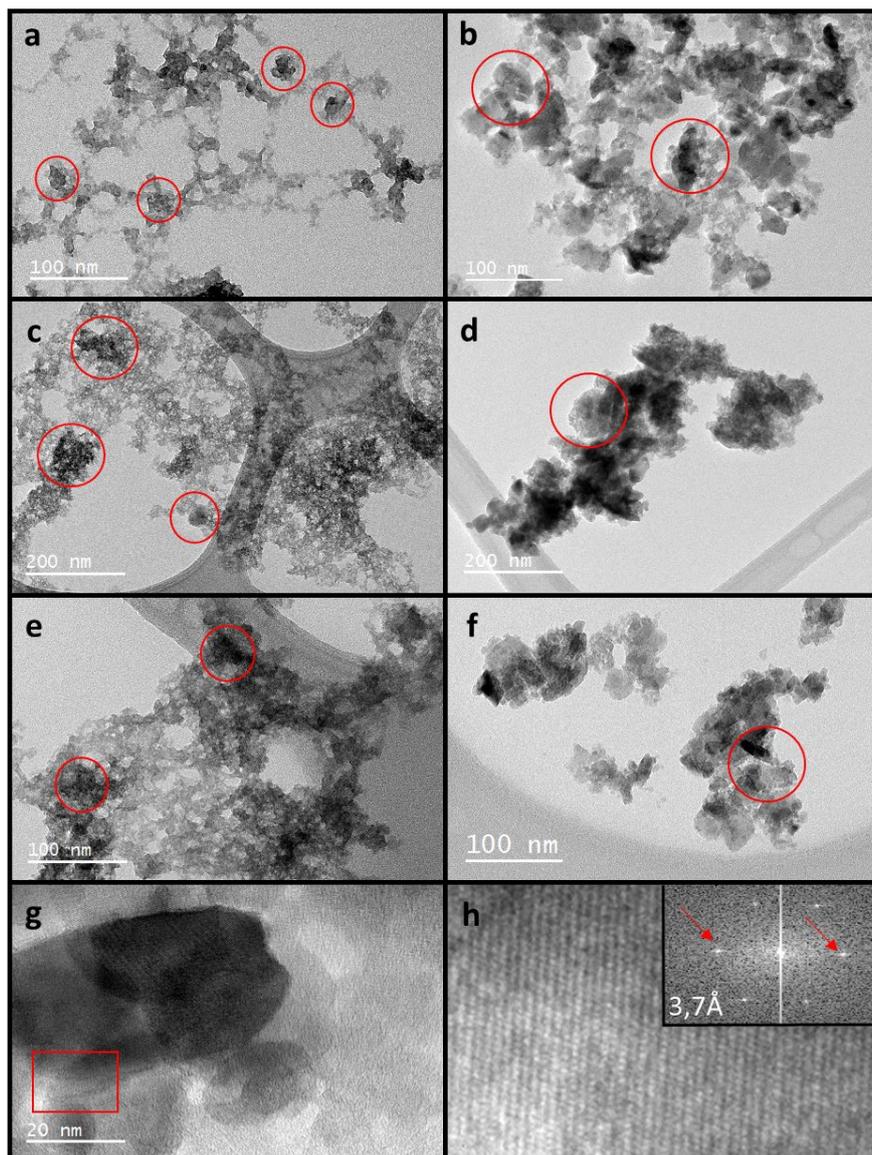


Figure D14 : Images TEM de nanoparticules synthétisées à 150°C (gauche) et 200°C (droite) avec de l'éthanol (a,b), du butanol (c,d) et de l'heptanol (e,f). Les entités nanométriques détectées à 150°C ont une taille estimée à 5nm en diamètre. L'imagerie à haute résolution effectuée par exemple sur l'échantillon de butanol à 200°C (h) correspond au rectangle rouge sur l'image (g). Le traitement FFT effectuée sur l'image (h), mis en encart, correspond à la distance interréticulaire des plans (012) de LN à 3.7Å .

4.3.2 Cristallisation de LiNbO_3 induite par agrégation de nucléi métastables

L'hypothèse que les nucléi détectés à l'imagerie TEM, pour les synthèses effectuées à 200°C , correspondent à une phase intermédiaire métastable qui se transforme ensuite en nanocristaux de niobate de lithium ne nous renseigne pas sur les mécanismes, la cinétique de transformation et surtout sur les variations de morphologie observées. Il a donc été envisagé de modifier le protocole expérimental pour travailler cette fois-ci sur le temps de synthèse. La température étant fixée à 235°C , les caractérisations ont été menées pour des temps de synthèse de 3h, 6h, 9h et 12h. Comme attendu (figure D15), des différences significatives sont observées quand l'éthanol est l'unique solvant ou lorsque le 1.4 butanediol est ajouté comme co-solvant.

On remarque dans les deux cas la présence de la phase intermédiaire à partir de 3h et que celle-ci disparaît progressivement au profit de LN en fonction du temps de synthèse. La différence principale est la proportion de LN à 3h et 6h qui est beaucoup plus faible dans le cas du 1.4-butanediol comparativement à l'éthanol. Pour ces deux temps de synthèse, la présence de la phase intermédiaire, dont certains pics se superposent à ceux de LN ainsi que d'une ligne de base mal définie, n'a pas permis de réaliser des affinements de Le Bail avec précision. De plus, la structure de la phase intermédiaire n'étant pas connue, les proportions massiques des deux phases n'ont pas pu être déterminées par des affinements structuraux complets. Pour autant, les réflexions (012), (110) et (006) (ainsi que les autres) montrent à 9h et 12h un élargissement qui diminue avec le temps de synthèse. Les tailles de cristallites estimées selon ces directions sont respectivement de 18 nm, 35 nm et 12 nm à 9h et de 22 nm, 44 nm et 15 nm à 12h montrant une croissance progressive dans le cas de l'éthanol pour un rapport d'anisotropie constant à environ 3. Dans le cas du 1.4 butanediol pour lequel les pics sont visiblement plus fins, les tailles estimées sont respectivement de 68 nm, 76 nm et 62 nm à 9h et de 74 nm, 89 nm et 65 nm à 12h. Le rapport d'anisotropie est dans ce cas plus faible à environ 1,3.

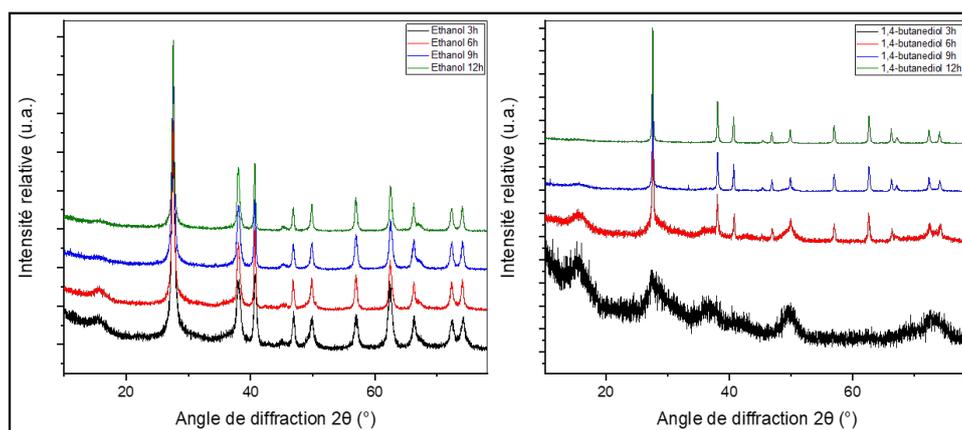


Figure D15 : Profils de diffraction de poudres synthétisées entre 3h et 12h avec de l'éthanol comme unique solvant (gauche) et du 1.4-butanediol ajouté en tant que co-solvant (droite).

En ce qui concerne l'imagerie TEM correspondante (figure D16), nous avons choisi de nous focaliser en priorité sur le cas du 1.4 butanediol puisque les profils de diffraction montrent des différences notables en fonction du temps de synthèse. Ainsi, pour un temps de synthèse de

3h, les particules de la phase intermédiaire sont très majoritaires alors que le nombre de nanocristaux de LN de taille supérieure à 50 nm (en accord avec les affinements) augmente progressivement avec le temps de synthèse. De manière intéressante, on remarquera aussi que tous les nanocristaux de LN ont des tailles relativement importantes par rapport aux cas de l'éthanol.

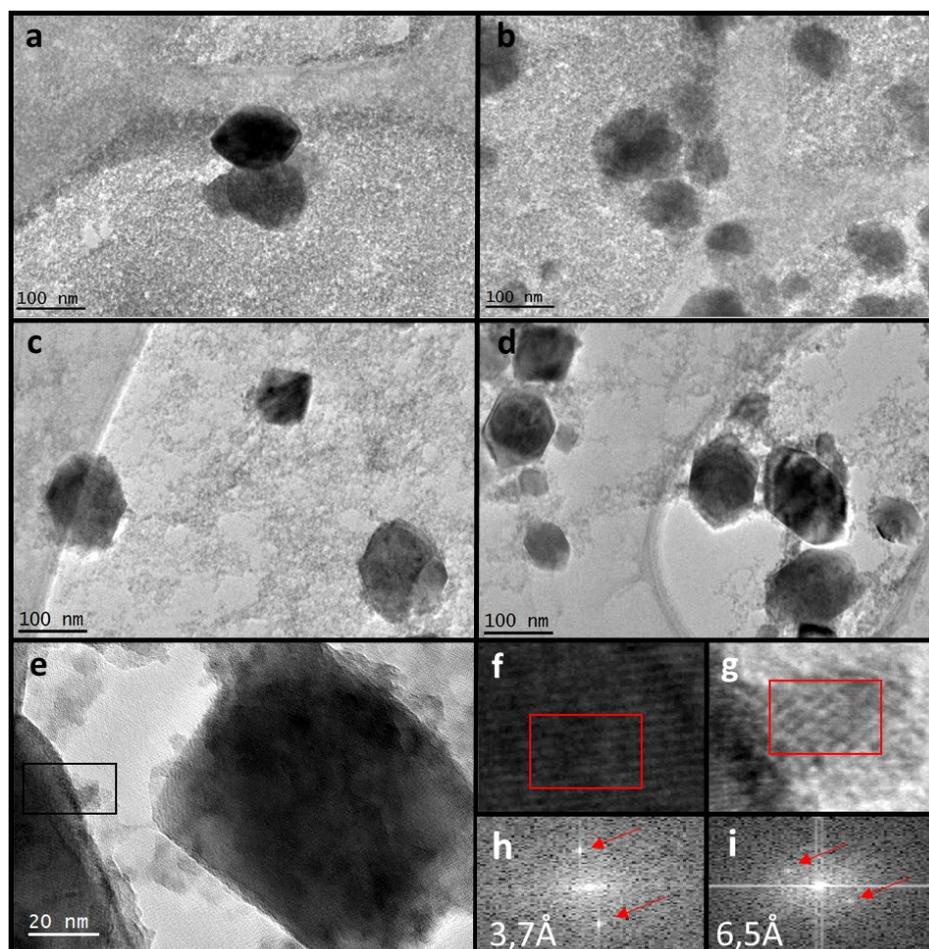


Figure D16 : Images TEM de nanoparticules de LN synthétisées à 3h (a), 6h (b), 9h (c) et 12h (d,e) avec du 1.4-butanediol. On remarque la présence de la phase hydratée ainsi que d'un nombre croissant de nanocristaux de LN de taille supérieure à 50 nm. La haute résolution des images (f,g) correspond au rectangle noir de l'image (e). Le traitement FFT des zones marquées par des rectangles rouges des images (f,g) indique une distance interréticulaire de 3,7Å et de 6,5Å correspondant à la phase LN (h) et la phase intermédiaire hydratée (i), respectivement.

Pour un temps de synthèse fixé à 12h, la comparaison des images TEM des échantillons préparés avec le 1.4-butanediol (figure D16 et figure D17, images a-b) et l'éthanol (figure D17, images c-d) est aussi en bon accord avec les tailles estimées à partir des affinements des profils de diffraction de la figure D15. Les nanocristaux synthétisés avec des alcools primaires sont sensiblement plus petits qu'avec des diols. D'autre part, l'imagerie TEM à haute résolution a permis de démontrer que la croissance des nanocristaux n'est pas terminée pour un temps de synthèse de 12h. Ainsi, sur les images (e), (f) et (g) des figures D16 et D17, la présence de la

phase intermédiaire cristallisée avec des tailles de particules de 5nm environ et de celle de LN apparaît clairement. Ces images typiques à haute résolution ont été obtenues avec différents co-solvants. Leur traitement FFT indique alors une distance de 3,76Å et de 6,5Å (images (h) et (i)) en bon accord avec les distances interréticulaires des plans (012) du LN et de la phase hydratée, respectivement. Les nucléi métastables cristallisés se trouvent majoritairement à la surface des nanocristaux primaires de LN. Ces nucléi de la phase intermédiaire étant absents lorsque le temps de synthèse est de 24h, les nucléi non consommés après 6h, 9h ou 12h semblent donc réagir en surface des nanocristaux primaires de LN par un phénomène d'attachement non-orienté ou semi-orienté après recristallisation [156] (voir figure B13). Les mesures DRX ainsi que l'imagerie TEM montrent en effet un mécanisme de cristallisation/croissance en deux étapes qui comprend donc une nucléation primaire conduisant à des nanocristaux de LN de taille variable (en fonction du co-solvant utilisé) puis un phénomène de réaction (et de recristallisation) à leur surface des nucléi restants de la phase intermédiaire.

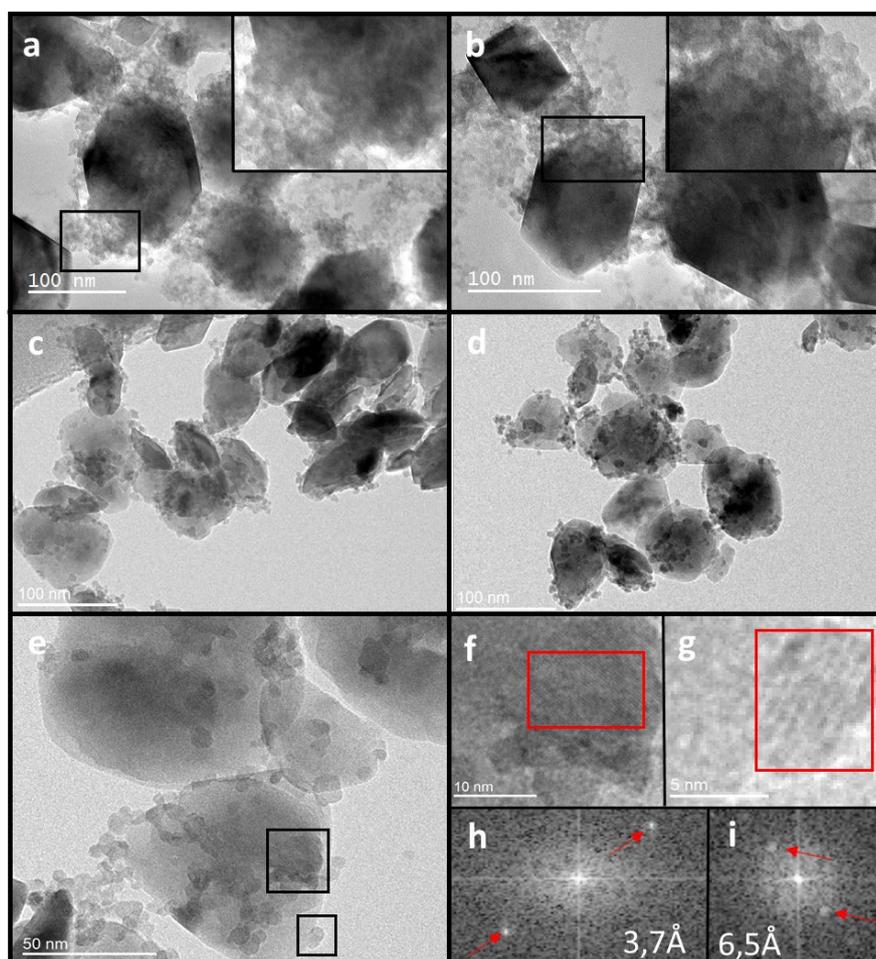


Figure D17 : Images TEM de nanoparticules de LN produites avec du 1.4-butanediol (a,b) et de l'éthanol (c,d,e) pour un temps de synthèse fixé à 12h. À haute résolution, les images (f-g) correspondent approximativement aux rectangles noirs de l'image (e). Le traitement FFT des zones représentées par des rectangles rouges où la résolution atomique est obtenue indiquent des distances interréticulaires correspondant aux plans (012) de LN (h) et à la phase intermédiaire hydratée (i).

Les mécanismes de nucléation/croissance dits non classiques ont été décrits en fin de chapitre 2. Parmi les paramètres responsables de ces phénomènes, la présence de ligands organiques en surface a un rôle prépondérant sur les phénomènes d'agrégation et par la suite de cristallisation. Pour rappel, au chapitre 3 page 65, les interactions hydrophobiques des groupements alcoxy des oxoclusters avec le solvant ont aussi été considérées pour expliquer les temps de gélification très courts observés avec les alcools simples comparativement au cas des glycols. Enfin, pour les mesures résolues en temps présentées ci-dessus, la cristallisation primaire conduit à des nanocristaux de taille variable selon le co-solvant utilisé alors qu'à l'issue du traitement thermique de 24h, un monolithe de poudres sèches est obtenu après expulsion du solvant (figure D2). L'agglomération progressive des différents intermédiaires réactionnels (oxoclusters à température ambiante et nucléi de la phase hydratée au cours du traitement autoclave) étant ici responsable de la formation des nanocristaux primaires de LN, nous avons souhaité élucider le rôle de la longueur de la chaîne alkyle et du nombre de groupements hydroxyles du co-solvant sur les morphologies finales.

Les mécanismes de cristallisation induite par agrégation, correspondant à des transformations à l'échelle mésoscopique (c'est-à-dire inférieure au μm), ont initialement été décrits par Cölfen et Mann [195] qui ont souligné le rôle prépondérant des interactions entre les ligands de surface et les cœurs inorganiques, qu'ils soient amorphes ou cristallisés. Contrairement à la nucléation classique qui implique des grandeurs thermodynamiques, une succession d'états métastables apparaît au cours du temps. Lorsque des intermédiaires réactionnels sont stabilisés par des ligands organiques, leurs interactions hydrophobiques avec le solvant favorisent l'agrégation de ces particules primaires. Ici, sous l'effet de la température lors du traitement solvothermal, l'agrégation initiale a été observée en imagerie TEM pour des échantillons préparés à partir de butanol et de 1.4-butanediol après un temps de synthèse de 6h.

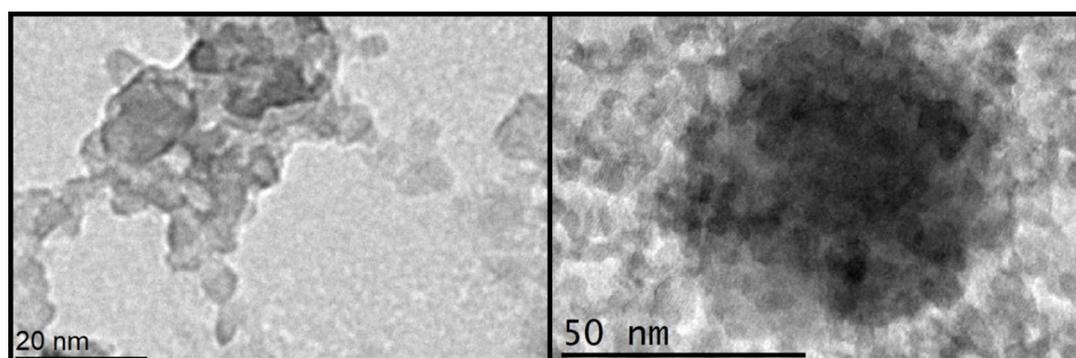


Figure D18 : Images TEM typiques montrant des agrégats de la phase intermédiaire pour des échantillons synthétisés à partir de butanol (gauche) et de 1.4-butanediol (droite). On peut constater que l'agrégation est plus importante pour le diol que pour l'alcool simple au bout de 6h de synthèse.

Si dans ces agrégats, les réarrangements du film organique en surface conduisent au phénomène de cristallisation par agrégation (figure B23), nous avons par la suite cherché à comprendre pourquoi ces réarrangements et l'élimination progressive des groupements alcoxy $-\text{OR}$ sont finalement responsables des changements de morphologie et de taille en

fonction du co-solvant utilisé. Pour rappel, après 6h de traitement à 235°C , les nanocristaux primaires de LN sont de tailles bien plus importantes quand le 1.4 butanediol est ajouté comme co-solvant (figure D15). Les mesures en température ont aussi démontré que les nanocristaux primaires de LN sont plus facilement formés avec les alcools simples qu'en présence de 1.4 butanediol (figure D13).

4.3.3 Influence de la nature et de la longueur des chaînes alkyles sur la taille des particules

4.3.3.1 Cas des alcools primaires et secondaires

Dans le cas des alcools simples, la phase intermédiaire amorphe présente dans le gel colloïdal préparé à température ambiante cristallise lors du traitement solvothermal. De fortes interactions hydrophobiques existent avec le mélange de solvants polaires en raison des chaînes carbonées de surface. Cela favorise les processus d'agrégation et de synérèse conduisant, en fin de synthèse, à la formation d'un monolithe dans le milieu réactionnel. L'imagerie TEM (figures D14 et D18) et les mesures résolues en temps et température montrent que ces agrégats de petites tailles (<25nm pour les alcools simples, >50nm pour les diols) se réorganisent en nanocristaux primaires de LN. Les différences observées pour deux alcools comprenant le même nombre de carbone (le butanol et le 1.4 butanediol, par exemple) démontrent que ce sont les forces d'interactions (et non la longueur de la chaîne carbonée) qui existent entre le cœur inorganique et les ligands de surface qui inhibent, ou non, la cristallisation par agrégation. Ainsi, dans le cas des alcools simples, ces interactions sont plus faibles que pour les diols. L'énergie de la liaison Nb-O diminue en effet en raison des effets inductifs électro-donneurs +I des atomes de carbone, ce qui augmente la charge négative de l'atome d'oxygène et réduit ainsi les interactions cœur-ligand entre l'oxygène et le niobium.

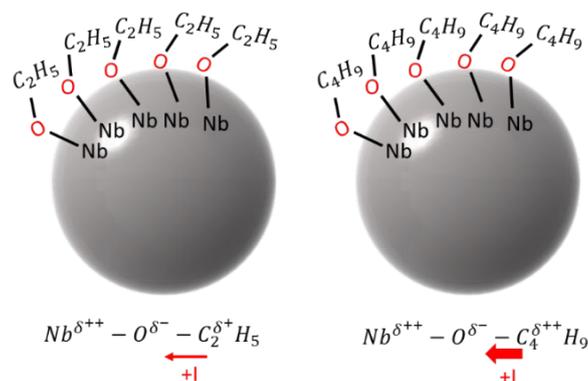


Figure D19 : Représentation schématique d'un nucléi cristallisé métastable stabilisé par des ligands organiques linéaires à deux (gauche) ou quatre (droite) carbones. Les effets inductifs +I produits sur l'atome d'oxygène par les atomes de carbone sont représentés par des flèches rouges d'amplitude variable selon leur intensité.

La cristallisation par agrégation est alors facilitée en raison des réarrangements de la couche organique qui se traduit par la libération de groupements alcoolates RO^- dans le milieu réactionnel. La coalescence des nucléi de la phase intermédiaire partiellement hydratée conduit alors à la formation des nanocristaux primaires de LN. Les molécules d'eau libérées,

ou celles présentes dans le milieu réactionnel, réagissent avec les groupements alcoolates pour former l'alcool R-OH correspondant au co-solvant initial alors que les groupes hydroxyles OH forment une liaison avec les atomes de niobium en surface des nanocristaux primaires. Par ailleurs, le rôle des effets inductifs dans les interactions cœur-ligand et le processus de cristallisation est en accord avec les variations de tailles de la figure D5. Pour des chaînes plus longues que le butanol, les tailles moyennes des cristallites varient peu. Les effets inductifs générés sont en effet négligeables dans une chaîne linéaire après les quatre premiers atomes de carbone d'un groupement alkyle [144] comme nous avons pu l'observer à l'aide des affinements de Le Bail pour des alcools primaires et secondaires (figures D5 et D7).

En ce qui concerne l'étape de croissance, les images TEM des figures D16 et D17 suggèrent que la cristallisation induite par agrégation conduit à la formation de nanocristaux primaires dont la taille évolue ensuite relativement peu même si l'ensemble des nucléi de la phase intermédiaire ne sont pas tous consommés. Une estimation par la méthode de Scherrer des tailles selon la direction (012) pour les synthèses résolues en temps montre en effet une faible croissance des nanocristaux primaires entre 6h et 24h dans le cas où l'éthanol est l'unique solvant ou en présence d'un co-solvant.

h=1.5	Ethanol 6h	Ethanol 9h	Ethanol 12h	Ethanol 24h
Taille (012)	18 nm	18 nm	22 nm	23 nm
h=1.5	Butanol 6h	Butanol 9h	Butanol 12h	Butanol 24h
Taille (012)	12 nm	13 nm	15 nm	16 nm
h=1.5	Heptanol 6h	Heptanol 9h	Heptanol 12h	Heptanol 24h
Taille (012)	10 nm	13 nm	14 nm	15 nm

Tableau Y1 : Tableau récapitulatif des tailles moyennes estimées selon (012) pour des synthèses effectuées avec des alcools primaires dans un intervalle de temps compris entre 6h et 24h.

4.3.3.2 Cas des diols

Contrairement aux alcools simples, les diols possèdent une chaîne carbonée avec deux fonctions hydroxyles. Les nucléi amorphes métastables stabilisés par les groupements glycoxy ont donc un groupement OH terminal. Pour les chaînes courtes, inférieures à quatre atomes de carbone, les effets inductifs +I sont plus faibles car le groupement OH terminal a un comportement électro attracteur -I. De plus, les interactions hydrophobiques avec le milieu réactionnel sont plus faibles ce qui limite l'agrégation, comme mentionné au chapitre 3 et le phénomène de synérèse.

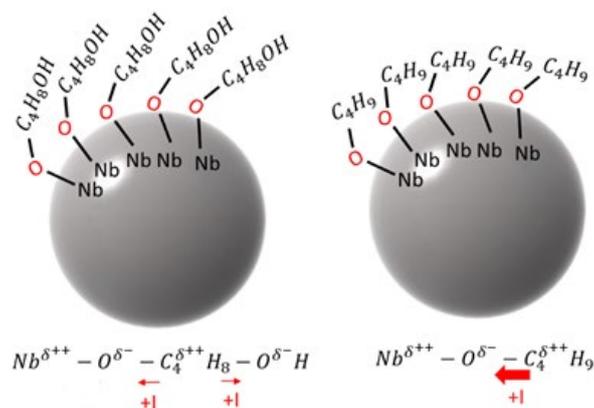


Figure D20 : Représentation schématique d'un nucléi cristallisé métastable stabilisé par des ligands organiques linéaires à quatre carbones correspondant au cas du 1,4 butanediol (gauche) et du butanol (droite). Les effets inductifs +I produits sur l'atome d'oxygène par les atomes de carbone sont représentés par des flèches rouges d'amplitude variable selon leur intensité. Ils sont plus faibles en présence d'un groupement -OH terminal (gauche).

En qui concerne le processus de cristallisation et par rapport aux alcools simples, celui-ci intervient à plus haute température comme illustré en figure D13 ou plus tardivement quand la température est fixée à 235°C (figure D15). En raison d'interactions plus fortes entre le cœur inorganique et les ligands de surface, les réarrangements au sein du film organique de surface et la libération d'alcoolates sont inhibés. Cela se traduit par la formation d'agrégats plus gros (figures D16 et D18) avant que le phénomène de cristallisation ne se produise.

Le rôle des forces d'interactions entre les cœurs inorganiques et les ligands de surface est en très bon accord avec nos observations expérimentales. La cristallisation est ainsi frustrée dans le cas du 1,3-propanediol (figure D8) ce qui se traduit, après 24h à 235°C, par la présence de cristaux de LN de taille très importante (>150-200nm) et une forte proportion de la phase intermédiaire (figure D21).

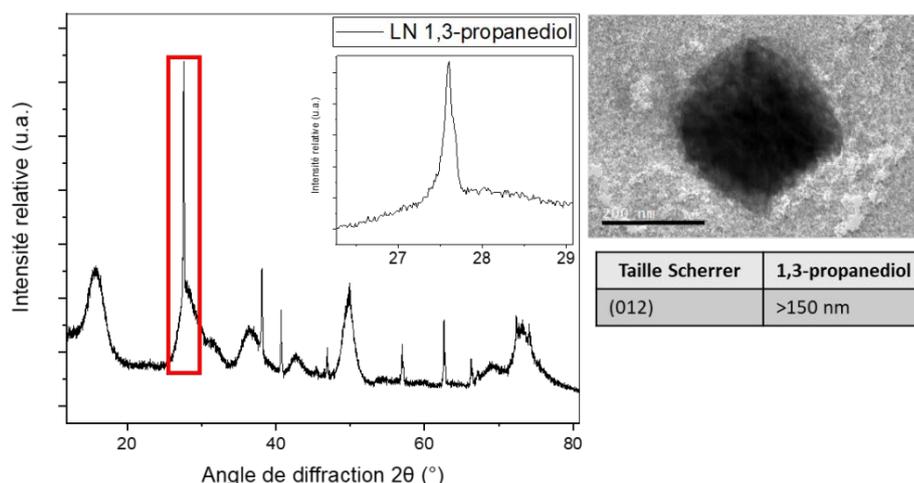


Figure D21 : Profil de diffraction d'une poudre de LN synthétisée à partir de 1,3-propanediol. L'équation de Scherrer a été uniquement utilisée pour estimer qualitativement une taille moyenne de cristallite en raison du dédoublement de la réflexion (012). La barre d'échelle de l'image TEM est de 200nm.

De même, pour les mesures résolues en temps, les effets inductifs sont plus importants avec le 1,5-pentanediol que pour le 1,4-butanediol ce qui favorise dans le premier cas la cinétique de cristallisation par agrégation et la formation de nanocristaux primaires un peu plus petits (figure D22). Après 24h, la taille finale des nanocristaux de LN est alors sensiblement plus petite (figures D8 et D23) avec le co-solvant à cinq carbones. Enfin, il existe une limite à partir de laquelle les effets inductifs ne sont plus significatifs pour influencer les interactions cœur-ligands. Pour le 1,7-heptanediol, l'effet électroattracteur $-I$ de la fonction $-OH$ terminale est négligeable de sorte que les tailles et morphologies finales des nanocristaux de LN sont très semblables à celles obtenues avec des alcools simples comportant plus de quatre carbones comme indiqué en figure D8 pour le butanol, le pentanol et l'heptanol.

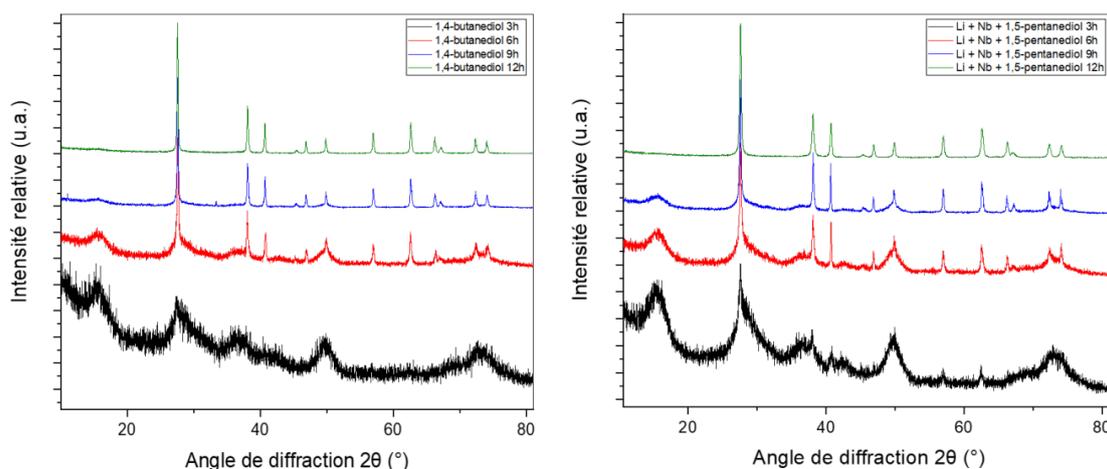


Figure D22 : Profils de diffraction de poudres synthétisées entre 3h et 12h avec du 1,4-butanediol (gauche) et du 1,5-pentanediol (droite).

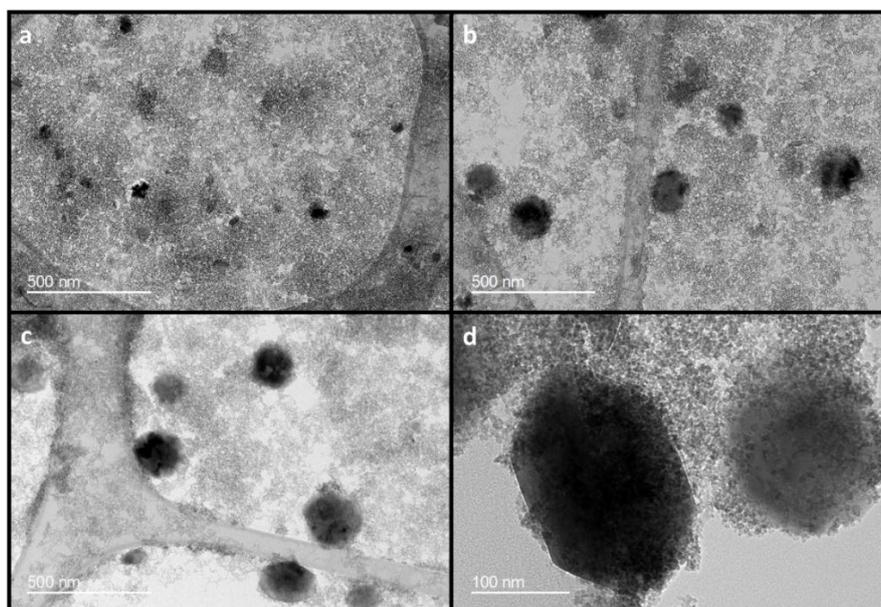


Figure D23 : Imageries TEM de nanocristaux de LN formés à partir d'une solution contenant du 1,5-pentanediol pour des temps de synthèse fixés à 6h (a), 9h (b) et 12h (c). On peut noter la taille importante des nanocristaux primaires de LN et la forte présence de la phase intermédiaire à 12h (d).

4.3.3.3 À propos de l'anisotropie

La facétisation des cristaux pour les phénomènes de nucléation/croissance dits classiques, c'est-à-dire par ajout successif de monomères sur les plans cristallins, a fait l'objet de différents modèles. Selon l'approche initiale de Bravais-Friedel-Donnay-Harker [220–222], la morphologie finale est à relier aux distances interréticulaires entre plans atomiques avec une vitesse de croissance plus lente pour les indices de Miller (h,k,l) les plus faibles [223]. Les facettes {hkl} correspondantes sont alors exposées. Dans le cas du niobate de lithium, cette approche a été appliquée récemment par le groupe de Gates [44] et comme attendu, une morphologie de type cubique est modélisée avec le logiciel Mercury⁴ puisque les trois plans (012), (1-12) et (-102) ont la plus grande distance interréticulaire à 3,76 Å et que les angles entre les directions correspondantes sont proches de 90°. Malgré tout, on peut se poser la question de la pertinence de ces calculs pour leurs synthèses solvothermales à partir de précurseurs d'éthoxyde de niobium et d'acétylacétonate de lithium dilués dans l'alcool benzylique. Les mesures au cours du temps démontrent également la présence de la même phase intermédiaire que celle discutée précédemment laissant supposer l'existence de mécanismes de nucléation/croissance non classiques. La morphologie des nanocristaux obtenus de taille 7 nm environ ne montre pas d'ailleurs une facétisation particulière ce qui n'est pas le cas des nanoparticules de LN préparées par une approche de type sels fondus à partir de KNbO_3 et de LiNO_3 [34] à une température de 500°C. La taille des nanoparticules pseudo-cubiques ainsi préparées varie alors entre 50 nm et 100 nm.

Dans la littérature récente, la formation de nanoparticules de morphologie contrôlée a fait l'objet de nombreuses études, en particulier dans le cas des métaux et de l'or. Il se trouve que plusieurs paramètres expérimentaux sont à considérer tels que le taux de dépôt des atomes métalliques, la présence d'espèces adsorbées tels que les ligands organiques et les anions sur certains plans (hkl), et les énergies de surface des facettes de faibles indices, à savoir {001}, {110} et {111} [224–226]. En général, dans le cas des oxydes et ici du LiNbO_3 , une connaissance aussi fine de l'influence de ces différents paramètres n'est pas aussi avancée et les plans (hkl) avec les plus faibles tensions de surface ne sont pas déterminés. Par ailleurs, la présence des groupements alcoxy –OR de surface conduit à une cristallisation non classique par agrégation d'intermédiaires réactionnels et à une faible facétisation des nanocristaux comme illustré sur les différentes images TEM présentées ci-dessus. Comme pour les synthèses non-aqueuses de LN [46] (les mécanismes de croissance supposant l'ajout de monomères $\text{LiNbO}(\text{OR}_4)$ sont présentés au chapitre 1), la principale caractéristique des nanocristaux produits ici est leur relative forte anisotropie de forme (rapport des tailles (110)/(006)) qui est de l'ordre de 3 pour les alcools simples et inférieur à 1,5 pour le 1.4-butanediol (figure D15).

Bien que les affinements n'aient pas été menés pour les temps de synthèse inférieurs à 9h, la superposition des différents diffractogrammes montre que l'anisotropie est présente dès l'apparition des nanocristaux primaires de LN c'est-à-dire lors de l'étape de cristallisation par agrégation. D'après Cölfen et Mann [195], la formation de morphologies anisotropes (pour plusieurs oxydes de structure cristalline centrosymétrique) sous forme d'aiguilles ou de plaquettes s'explique par l'ajout d'entités partiellement cristallisées ou amorphes selon une

⁴ Logiciel Mercury : <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-core/components/mercury/>

ou deux directions préférentielles permettant de diminuer ainsi la courbure du film organique des ligands de surface (figure B23). Dans le cas du LN, il est à noter que la cristallisation s'accompagne aussi de l'apparition d'un ordre ferroélectrique et d'une polarisation permanente selon l'axe +c. On peut donc penser que l'énergie d'interaction des ligands alcoxy est différente sur les plans (001) et (00-1) et aussi selon les autres directions [hkl]. Pour expliquer la différence d'anisotropie mesurée entre les alcools simples et les glycols qui sont plus fortement attachés comme discuté auparavant à propos de la taille des agrégats lors de la cristallisation, nous pensons que la température joue un rôle prépondérant. Pour les alcools simples, les mesures résolues en température indiquent une température de cristallisation inférieure à 200°C (figure D13) et le rapport d'anisotropie tend vers 3 indiquant que la cristallisation induite par agrégation est préférentielle selon [100] et [010] en accord avec une taille de cristallites importante selon [110]. Pour les diols, et plus particulièrement pour le 1,4-butanediol et le 1,5-pentanediol, les interactions cœur-ligands sont plus fortes à 200°C de sorte que la cristallisation se fait à plus haute température. Il est probable que l'énergie thermique plus importante favorise alors la formation des alcoolates ^{-}OR nécessaires au phénomène de condensation et de cristallisation, diminuant ainsi la différence des vitesses de croissance, ou d'agrégation, parallèlement et perpendiculairement à l'axe polaire.

4.3.3.4 Cas spécifique de l'éthylène glycol.

Les résultats expérimentaux obtenus avec les glycols ont été présentés au paragraphe 4.2.2 et par la suite, la taille plus importante des nanocristaux primaires et finaux de LN a été reliée à des interactions plus importantes entre les groupements glycoxy et les atomes de niobium de surface. Comme illustré en figure D24, les synthèses menées avec l'éthylène glycol conduisent à des résultats très différents de ceux obtenus avec le 1,3-propanediol (figure D8). On aurait pu s'attendre à une proportion de phase intermédiaire encore plus importante et des cristaux de LN de taille bien supérieure à la centaine de nm. L'éthylène glycol correspond en effet au groupement glycoxy qui génère le moins d'effets inductifs. Le profil de diffraction de l'échantillon ainsi préparé et l'imagerie TEM sont présentés en figure D24. Contrairement à la formation de nanocristaux individuels et peu agglomérés jusque-là observée, l'imagerie révèle la présence d'agrégats de taille supérieure à 500 nm alors que les tailles apparentes estimées par affinement de Le Bail sont de l'ordre de 20 nm pour un rapport d'anisotropie à 2 environ. Le cliché de diffraction montre également l'absence d'orientation collective des différents nanocristaux et que ces agrégats ne sont donc pas des mésocristaux qui, dans la littérature, sont aussi décrits par des phénomènes de nucléation/cristallisation non classiques grâce à la présence d'intermédiaires réactionnels cristallisés et stabilisés par des ligands organiques [188,197,227,228].

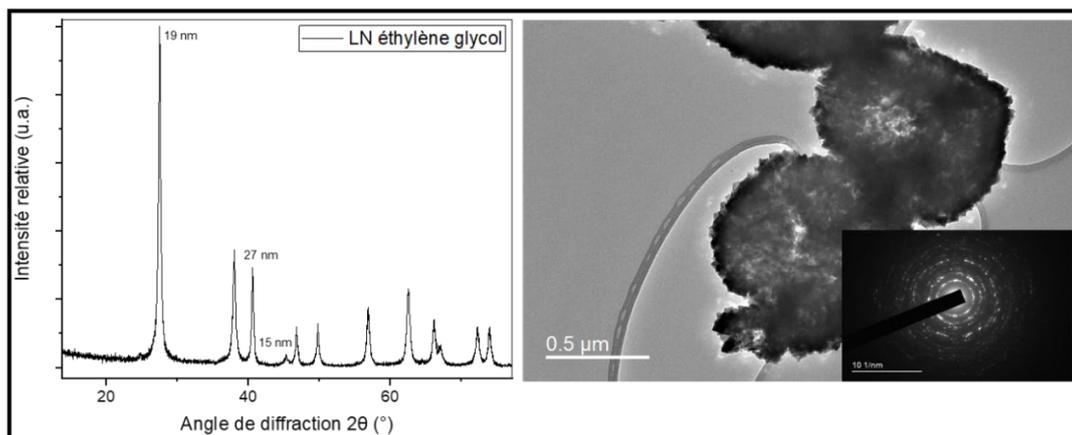


Figure D24 : Profil de diffraction DRX et tailles apparentes de cristallites pour les plans (012), (110) et (006) d'un échantillon de LN préparé en présence d'éthylène glycol (gauche) à 235°C pendant 24h. L'imagerie TEM et le cliché de diffraction montrent que les agrégats formés de taille supérieure à 500 nm sont constitués d'un assemblage de nanocristaux LN de taille moyenne de 19 nm (droite).

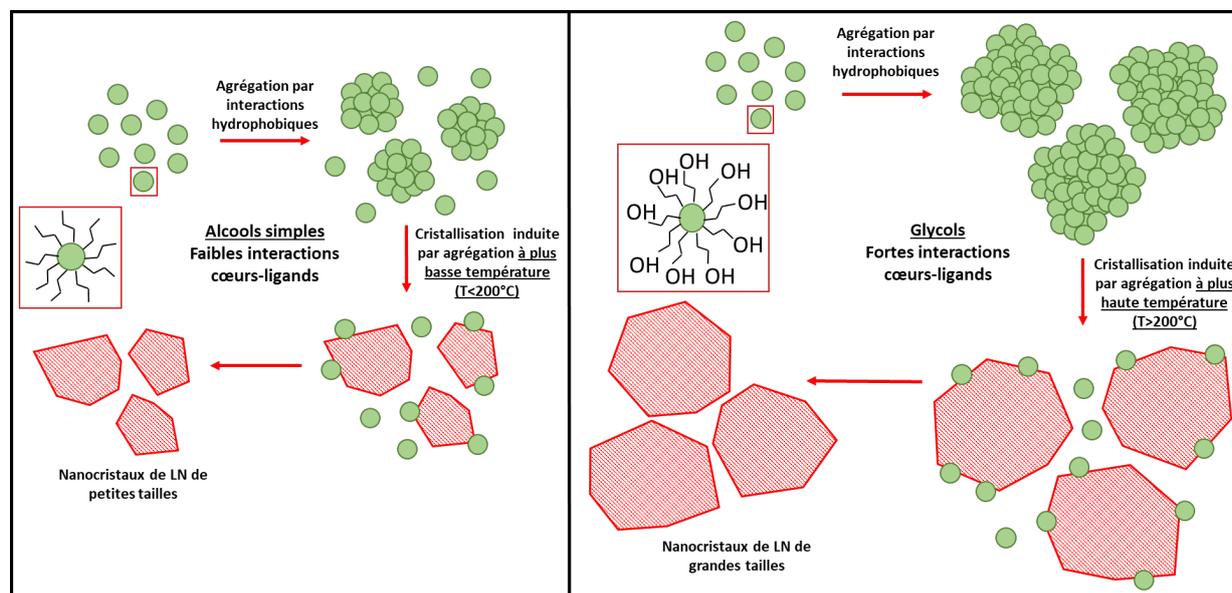
Par ailleurs les mesures FTIR de cet échantillon montre une présence bien plus importante de ligands organiques en surface des nanocristaux. Les mesures en TEM corroborent ces résultats par une preuve de principe où le faisceau d'électron est dévié lors de l'acquisition des données en raison de la forte présence d'éléments organiques en surface de cet échantillon.

La formation d'une telle structure hybride composée d'un agrégat de nanocristaux inorganiques stabilisés par des ligands organiques pourrait s'expliquer par les interactions hydrophobiques des ligands résiduels avec le milieu réactionnel ce qui conduirait au phénomène d'agrégation. Cela dit, la plus forte interaction de ces ligands avec les Nb de surface auraient dû inhiber davantage le phénomène de cristallisation et la libération de glycolates suggérée précédemment. D'autres mesures résolues en temps et en température seraient donc nécessaires pour une meilleure interprétation de ces résultats. Une possible explication serait le rôle de la constante diélectrique plus importante de l'éthylène glycol (à 40 environ) qui est supérieure à celle de tous les autres co-solvants utilisés [229]. Le 1,4-butanediol et le 1,5-pentanediol ont ainsi, à température ambiante, une permittivité relative inférieure à 31. L'augmentation de la constante diélectrique effective du milieu pourrait peut-être favoriser la formation partielle d'ions alcoolates $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}^-$ permettant la cristallisation alors que les groupements glycoxy restants et fortement liés aux Nb de surface seraient responsables du phénomène d'agrégation.

4.3.3.5 Conclusion

Si les résultats obtenus avec l'éthylène glycol ne sont que partiellement compris, il a été montré par ailleurs dans cette partie que la nature du co-solvant jouait un rôle essentiel sur les mécanismes de nucléation/cristallisation et de croissance des nanocristaux. L'effet inductif des ligands de surface gouvernant les interactions avec le cœur inorganique et la libération d'ions alcoolates sont finalement responsables des tailles et morphologies des nanoparticules synthétisées. La forte interaction des groupements glycoxy comprenant plus de trois atomes de carbone inhibe la cristallisation à 200°C et favorise l'état d'agrégation des nucléi

métastables. Pour les alcools simples, la cristallisation se fait en dessous de 200°C au sein d'agrégats plus petits conduisant à des nanocristaux petits mais avec une anisotropie de forme plus prononcée. Un résumé graphique est proposé en figure D25.

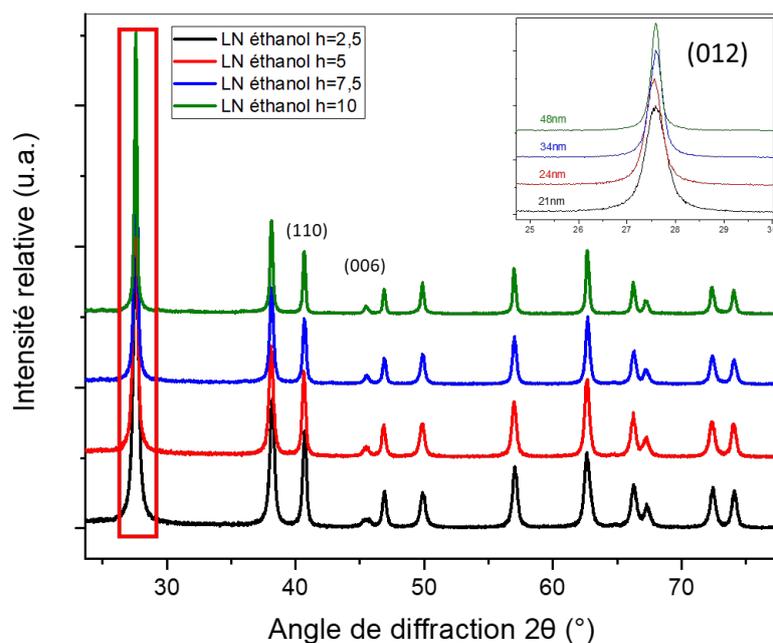


Figures D25 : Représentation schématique du mécanisme de cristallisation-croissance des nanocristaux de LiNbO_3 à partir d'alcools simples (gauche) et de glycols (droite). Les sphères vertes représentent les nucléi métastables cristallisés et les polyèdres hachurés en rouge les nanocristaux de LN.

Le dernier paramètre étudié par la suite est l'influence de la quantité d'eau ajoutée car le taux d'hydrolyse était jusqu'alors fixé à $h = 1,5$.

4.4 INFLUENCE DU TAUX D'HYDROLYSE SUR LA TAILLE ET LA MORPHOLOGIE DES NANOCRISTAUX

De nombreuses études récentes [178,184,230] ont démontré l'importance de l'eau pour le contrôle de taille des oxoclusters, le devenir des nucléi amorphes et la formation de différents nanocristaux monométalliques préparés à partir d'alcoxydes. Le protocole standard de fabrication des nanoparticules de LN a donc été modifié en ajustant la quantité d'eau insérée dans le milieu réactionnel. Des échantillons, avec de l'éthanol comme unique solvant, ont été produits avec différents taux d'hydrolyse dans une gamme comprise entre $h=2.5$ et $h=10$. A température ambiante, on a alors observé des temps de gélification de plus en plus rapides avec la teneur en eau ce qui est en accord avec les phénomènes de condensation évoqués au chapitre 3. Pour un temps de synthèse fixé à 24h et une température de 235°C , les mesures par DRX et le tableau des tailles correspondantes sont présentés ci-dessous.



Ethanol	h=2.5	h=5	h=7.5	h=10
Taille (012)	21 nm	24 nm	34 nm	48 nm
Taille (110)	31 nm	30 nm	39 nm	54 nm
Taille (006)	16 nm	21 nm	31 nm	44 nm
(110)/(006)	1,9	1,4	1,3	1,2

Figure D26 : Profils de diffraction d'échantillons synthétisés pendant 24h avec de l'éthanol comme unique solvant et pour des taux d'hydrolyse compris entre $h=2.5$ et $h=10$. L'encart est un zoom sur la réflexion (012). Le tableau récapitulatif des tailles de cristallites et anisotropies obtenues est aussi indiqué.

On constate que la taille des cristallites estimée pour les principales réflexions (hkl) augmente avec la quantité d'eau ajoutée et que l'anisotropie diminue pour former des nanocristaux avec des dimensions pratiquement équivalentes selon [110] et [001]. Cette augmentation de taille est en accord avec les images TEM de la figure D27 qui démontrent aussi une facétisation de plus en plus importante avec une exposition des facettes {012}, {1-12} ou {-102} correspondant à une distance interréticulaire de $3,7\text{\AA}$. Comme discuté auparavant, la forme des nanocristaux tend progressivement vers une morphologie pseudo-cubique. L'histogramme effectuée sur l'échantillon à $h=10$ permet de confirmer la pertinence des résultats obtenus par affinement Le Bail.

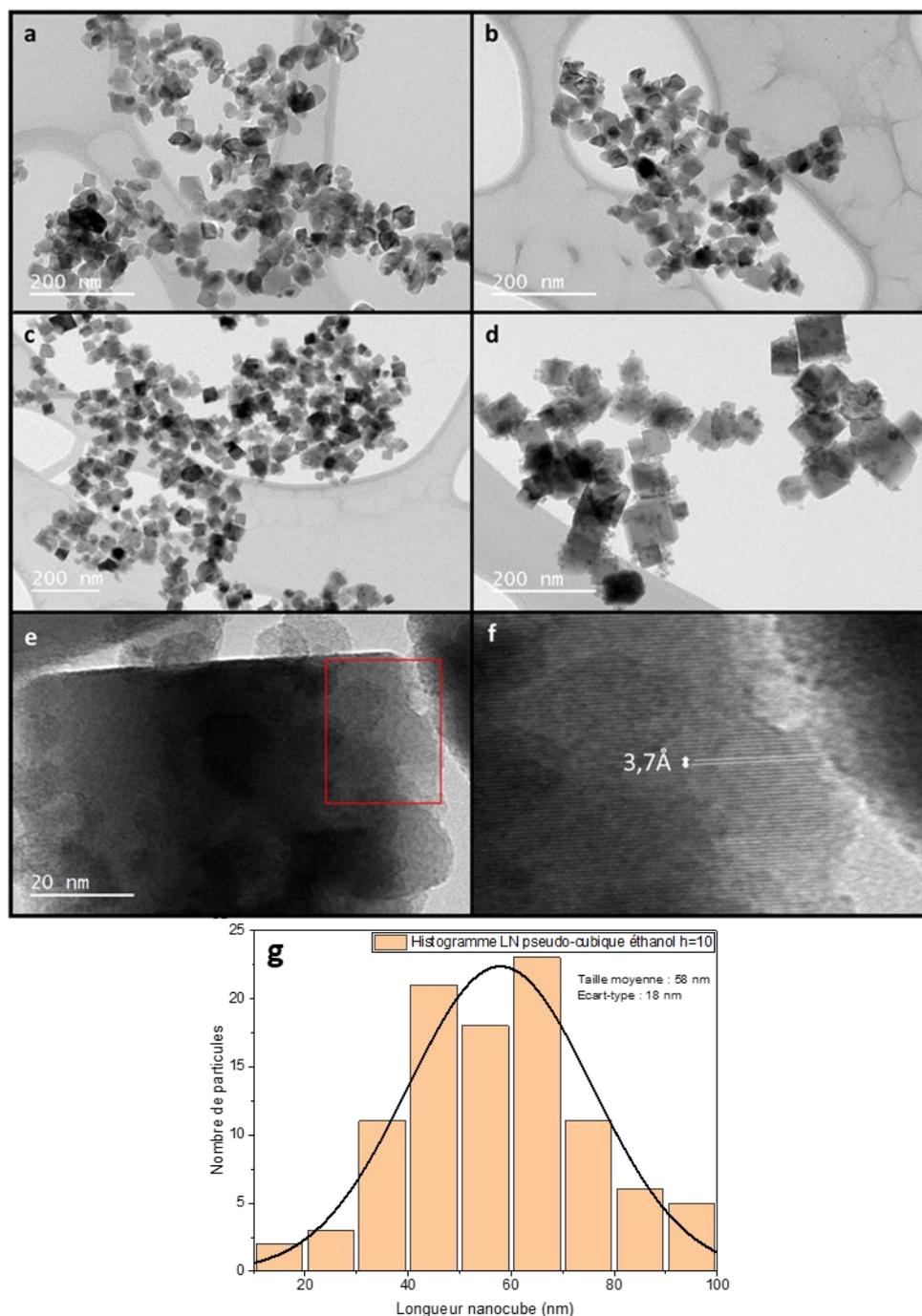


Figure D27 : Images TEM des échantillons synthétisés pendant 24h avec de l'éthanol à différents taux d'hydrolyse fixés à $h=2.5$ (a), $h=5$ (b), $h=7.5$ (c) et $h=10$ (d). La haute résolution effectuée sur l'échantillon préparé à $h=10$ (e) démontre la présence des facettes équivalentes $\{012\}$, $\{1-12\}$ ou $\{-102\}$ (f). L'histogramme sur des nanocristaux pseudo-cubiques (d) a été effectué sur un échantillonnage de 100 particules (g).

Afin de comprendre l'influence des ajouts d'eau, une étude résolue en temps a aussi été menée à 235°C pour un taux d'hydrolyse fixé à $h=10$ dans le cas où le butanol et le 1.4-butanediol sont utilisés comme co-solvants. Par comparaison avec les figures D15, D16, D22 et D23, les spectres de diffraction de la figure D28 démontrent une cinétique de cristallisation

bien plus rapide à $h=10$ comparativement à $h=1.5$. Dans le cas du 1.4-butanediol en particulier, la proportion de la phase intermédiaire est ainsi bien moins présente pour un temps de réaction de 6h ce qui pourrait laisser supposer qu'une teneur en eau plus importante favorise la libération de groupements alcoolates en solution et ainsi la cristallisation. En ce qui concerne les tailles moyennes estimées par affinement de Le Bail, on retrouve comme précédemment une taille selon [012] plus importante avec le glycol puisqu'à $t=12\text{h}$ elle est de 43 nm avec le butanol contre 66 nm avec le 1.4-butanediol. Comme pour le cas de l'éthanol à $h=10$, on constate une forte diminution de l'anisotropie de forme avec les 2 co-solvants, le rapport des tailles selon (110) et (006) est de l'ordre de 1,1.

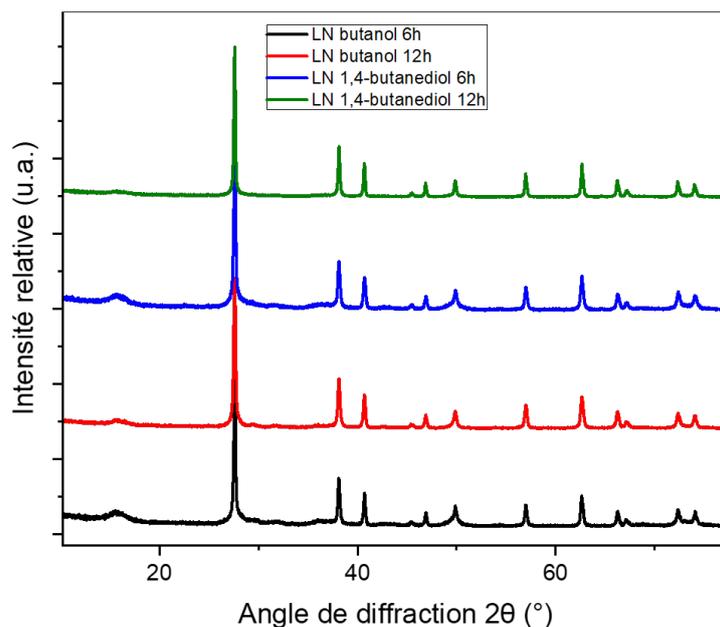


Figure D28 : Profils de diffraction obtenus pour des échantillons préparés avec le butanol et le 1.4-butanediol pour un taux d'hydrolyse fixé à $h=10$ et des temps de synthèses de 6h et 12h.

D'après l'imagerie TEM (figure D29) réalisée pour les deux co-solvants à $t=6\text{h}$ et $t=12\text{h}$, la formation de particules isotropes en forme se traduit aussi par une facétisation importante à partir de $t=6\text{h}$ et une exposition des facettes {012}. Pour un temps de synthèse de 12h, l'augmentation des tailles moyennes (012) est aussi significative, en particulier pour le butanol, puisque on passe de 15 nm pour $h=1,5$ (tableau Y1) à 43 nm pour $h=10$. Pour le 1.4-butanediol, au contraire, les tailles (012) évoluent peu et restent à environ 70 nm (figure D15). Comme évoqué plus haut, la formation d'agrégats de taille variable, selon la nature du co-solvant lors du mécanisme de cristallisation par agrégation, ne semble donc pas être la seule responsable des morphologies finales. Une série d'images TEM à haute résolution (figure D29, images (e,f)) nous a alors permis de mettre en évidence des nanocristaux de LN de tailles très différentes. Sur les images (e) et (f) qui sont représentatives de plusieurs échantillons, les petites particules de LN ont typiquement une taille comprise entre 5 et 20 nm. En raison de leur volume petit et de leur concentration plus faible que les particules pseudo-cubiques de plus grande taille, leur présence n'avait pas été remarquée sur les diffractogrammes de rayons X. Cela semble indiquer qu'un ajout d'eau plus conséquent favorise la dissolution des plus

petites particules de LN dans le milieu réactionnel, phénomène qui pourrait provenir d'une constante diélectrique plus importante (la permittivité relative de l'eau est de 80, c'est-à-dire bien supérieure à celle des solvants et co-solvants).

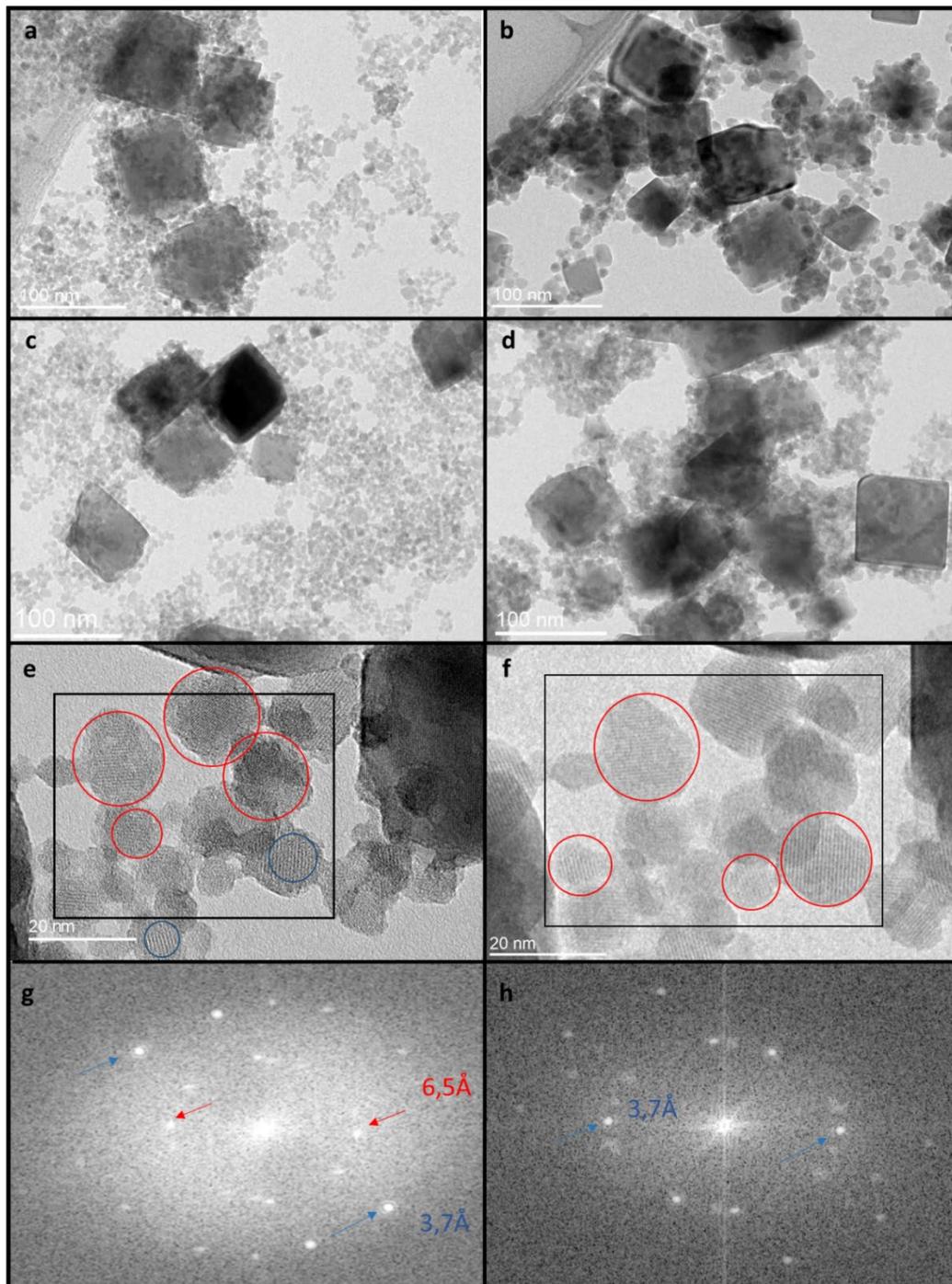


Figure D29 : Images TEM de nanoparticules synthétisées à $h=10$ pour des temps de synthèse de 6h (a,c) et 12h (b,d) en présence de butanol (a,b) et de 1.4-butanediol (b,d). Le traitement FFT effectué sur la zone entourée par des rectangles noirs sur les images à haute résolution (e,f) pour des nanocristaux synthétisés avec du butanol pendant 12h permet de mettre en évidence la présence de nucléi métastables cristallisés (cercles bleus) et des nanocristaux de LN (cercles rouges) de taille variable (g,h).

Après l'étape de cristallisation par agrégation et la dissolution d'une partie des nanocristaux primaires, il apparaît que la formation de particules de LN de taille plus importante aux forts taux d'hydrolyse soit due à un phénomène de murissement d'Ostwald inter-particule. La croissance cristalline s'effectue alors selon un mécanisme classique d'ajouts de monomères (entités atomiques) selon les différents plans (hkl). La distance interréticulaire des plans (012) étant la plus importante, il en résulte alors une facétisation importante et la production de particules pseudo-cubiques. Comme discuté au chapitre 2, des mécanismes de cristallisation classiques et non classiques peuvent donc coexister selon les conditions expérimentales et la composition du milieu réactionnel.

V- DOPAGE DE LA MATRICE LiNbO_3 PAR DES IONS TERRES RARES ET PROPRIETES OPTIQUES DES NANOCRISTAUX

5.1 DOPAGE SIMPLE PAR DES IONS TERRES RARES

5.1.1 Protocole expérimental

Ce chapitre du manuscrit sera consacré à l'apport d'un agent dopant sur les propriétés optiques non linéaires et de photoluminescences des nanocristaux de niobate de lithium. Pour ce faire, le protocole expérimental utilisé au cours du chapitre 4 a été adapté en conséquence. Les ions de terres rares connus pour leurs propriétés de fluorescence, comme Er^{3+} , Yb^{3+} et Nd^{3+} , sont des ions trivalents pour lesquels les précurseurs d'alcoxydes commerciaux sont facilement disponibles sous forme d'isopropoxydes. Nous avons donc voulu déterminer dans quelles mesures, il était possible d'utiliser notre procédé sol-gel aqueux et notre compréhension des mécanismes de cristallisation pour doper la matrice de LiNbO_3 . D'autre part, nous utilisons une approche moléculaire en solution pour laquelle la préparation d'un milieu réactionnel homogène est simple à observer à température ambiante, au moins en ce qui concerne la formation d'un gel colloïdal après ajout d'eau dans le mélange de précurseurs. Par rapport à la littérature des cristaux massifs et la fabrication de couches minces indiquant que le taux de dopage est limité à 2% [105,231–239], la question de la concentration maximale en dopants se pose aussi, ainsi que les quantités optimales de dopants sur les propriétés optiques non-linéaires et de fluorescence. Plusieurs études sur des nanocristaux de LN ont fait état d'un taux de dopage similaire à leurs homologues massifs [237,240–242] mais l'approche moléculaire utilisée dans nos travaux et présentée par la suite permet un taux de dopage plus élevé.

Du point de vue expérimental, des isopropoxydes d'erbium ont été ajoutés au milieu réactionnel sous forme de poudre. Le mélange des dopants et des alcoxydes s'est effectué sous atmosphère inerte en boîte à gant. Avant traitement thermique, un glycol est ajouté dans la solution (en fonction de l'étude) à hauteur de 50% en volume de la solution totale. Pour une synthèse de 4.5mL en volume, 2.25mL de co-solvant ont été utilisés. Contrairement aux caractérisations du chapitre 4, l'ajout des isopropoxydes d'erbium sous forme de poudre se traduit ici par l'apparition d'une turbidité. Après agitation pendant 24h, cette turbidité permanente est certainement due à une faible dissolution des isopropoxydes à température ambiante de sorte que la gélification du milieu réactionnel n'est pas observée.

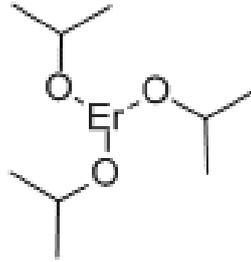
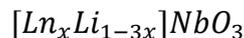


Figure E1 : Représentation topologique de la molécule d'isopropoxyde d'erbium

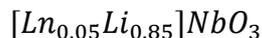
Le taux d'hydrolyse est fixé à $h=1$ et le processus solvothérmal est ensuite effectué à 235°C pendant 1 jour. Après le traitement thermique, la solution est centrifugée trois fois à l'éthanol absolu et la poudre est ensuite séchée à 100°C dans une étuve.

5.1.2 Modèle de défauts et électroneutralité

Afin de respecter l'électroneutralité des nanocristaux dopés, un modèle de défauts en lithium est utilisé comme base de travail. Il n'existe à notre connaissance aucune étude spectroscopique sur des nanocristaux de LN justifiant l'utilisation de ce type de modèle. Néanmoins, pour la préparation de cristaux massifs de la composition congruente à stœchiométrique, ce modèle a déjà été approuvé par le passé [72,243]. Par ailleurs, un modèle conventionnel où le lithium est remplacé par un ion terre rare est privilégié dans le cas d'un dopage par des lanthanides [231,236] et celui-ci a été repris dans ce travail. La composition est alors donnée par :



où x représente la proportion atomique d'un élément lanthanide trivalent. Ce modèle suppose l'absence de lacunes d'oxygène ou de niobium et la présence de niobium uniquement en site normal. Expérimentalement, à chaque pourcent atomique de lanthanide ajouté dans le milieu réactionnel, 3% de lithium sont retirés par comparaison à la préparation de nanocristaux non dopés. Ainsi, pour un dopage à 5% d'erbium ($n_{\text{Nb}} = 6 \cdot 10^{-4}$ moles, $n_{\text{Er}} = 3 \cdot 10^{-5}$ moles et $n_{\text{Li}} = 5,1 \cdot 10^{-4}$ moles), les précurseurs sont mélangés avec des proportions correspondant à la composition chimique :



Des analyses en ICP-AES, pratiquées par l'entreprise CREALINS, sont proposées au cours de ce chapitre sur plusieurs échantillons pour vérifier que les taux de dopage expérimentaux sont proches des compositions théoriques. Pour confirmer le modèle utilisé, l'électroneutralité des nanocristaux synthétisés a été calculée pour plusieurs échantillons à partir des analyses et en supposant la présence de trois atomes d'oxygène par unité formulaire. Ainsi, en sommant les quantités de charges positives associées aux concentrations de Li^+ , Er^{3+} et Nb^{5+} , l'électroneutralité est vérifiée si la somme s'approche de 6.

Théorique	Expérimentale	%Li atomique	%Nb atomique	%Er atomique	%Yb atomique	Électroneutralité
$\text{Er}_{0,04}\text{Li}_{0,88}\text{NbO}_3$	$\text{Er}_{0,0393}\text{Li}_{0,916}\text{NbO}_3$	$46,837 \pm 0,937$	51,154	$3,927 \pm 0,079$	/	$6,033 \pm 0,021$
$\text{Yb}_{0,04}\text{Er}_{0,008}\text{Li}_{0,856}\text{NbO}_3$	$\text{Yb}_{0,0388}\text{Er}_{0,0103}\text{Li}_{0,951}\text{NbO}_3$	$47,560 \pm 0,951$	49,988	$1,026 \pm 0,021$	$3,880 \pm 0,078$	$6,099 \pm 0,022$

Tableau Z0 : Tableau récapitulatif des pourcentages atomiques des éléments Li, Nb, Er et Yb d'un échantillon dopé à 4% d'erbium et d'un échantillon co-dopé à 0.8% d'erbium et 4% d'ytterbium. L'électroneutralité est indiquée pour valider le modèle utilisé. L'incertitude des mesures est de 2% relatif du pourcentage atomique mesuré pour chacun des éléments. Lors du mélange des précurseurs, les incertitudes sur les volumes prélevés pour l'éthoxyde de lithium et les masses ajoutées en ions terres rares sont plus importantes que pour le volume d'éthoxyde de niobium. Dans le calcul de l'électroneutralité (dernière colonne) les incertitudes fournies par CREALINS et associées à Nb n'ont donc pas été considérées.

L'électroneutralité est plutôt bien respectée avec le modèle de composition utilisé ce qui nous permet de conforter son utilisation. Toutefois, les interprétations des résultats expérimentaux obtenus dans ce chapitre seront effectuées exclusivement à partir des taux de dopage théoriques, les analyses ICP-AES n'ayant pas été effectuées sur l'ensemble des échantillons préparés en raison de leur coût.

5.1.3 Dopage par des ions Er^{3+} en présence de 1.4-butanediol

Les premiers essais de dopage ont été réalisés avec des concentrations plus élevées que ce que l'on retrouve dans la littérature pour la préparation de cristaux massifs et nanocristaux de LN dopés. De 1% à 5% molaire d'erbium ont été ajoutés dans le milieu réactionnel. Les premiers résultats (figure E2) montrent l'absence d'impureté quel que soit le taux de dopage utilisé. On peut toutefois noter un très léger fond amorphe aux alentours de 35° en 2θ pour l'échantillon à 5%. On constate aussi que la largeur à mi-hauteur du pic principal (012) et les morphologies des cristallites évoluent en fonction de la concentration en erbium (tableau Z1).

Cette évolution de taille engendre également une modification des paramètres de maille a et c . Pour les faibles concentrations en dopants et des tailles apparentes élevées, le paramètre a est très proche de celui des cristaux massifs. Il semblerait donc que la taille des nanocristaux et/ou l'ajout d'un ion terre rare puisse déformer la maille initiale. Ainsi, le paramètre a diminue au profit de c mais le volume effectif de la maille reste quasiment identique ($318,63 \text{ \AA}^3$ pour Er1% et $318,32 \text{ \AA}^3$ pour Er5%). Celle-ci s'étire selon l'axe optique (direction [001]) et se rétrécit pour les directions perpendiculaires. Plusieurs hypothèses ont été reportées à propos de la dépendance des paramètres de maille par rapport à la taille des cristallites pour de multiples oxydes [244–247] et pérovskites [248].

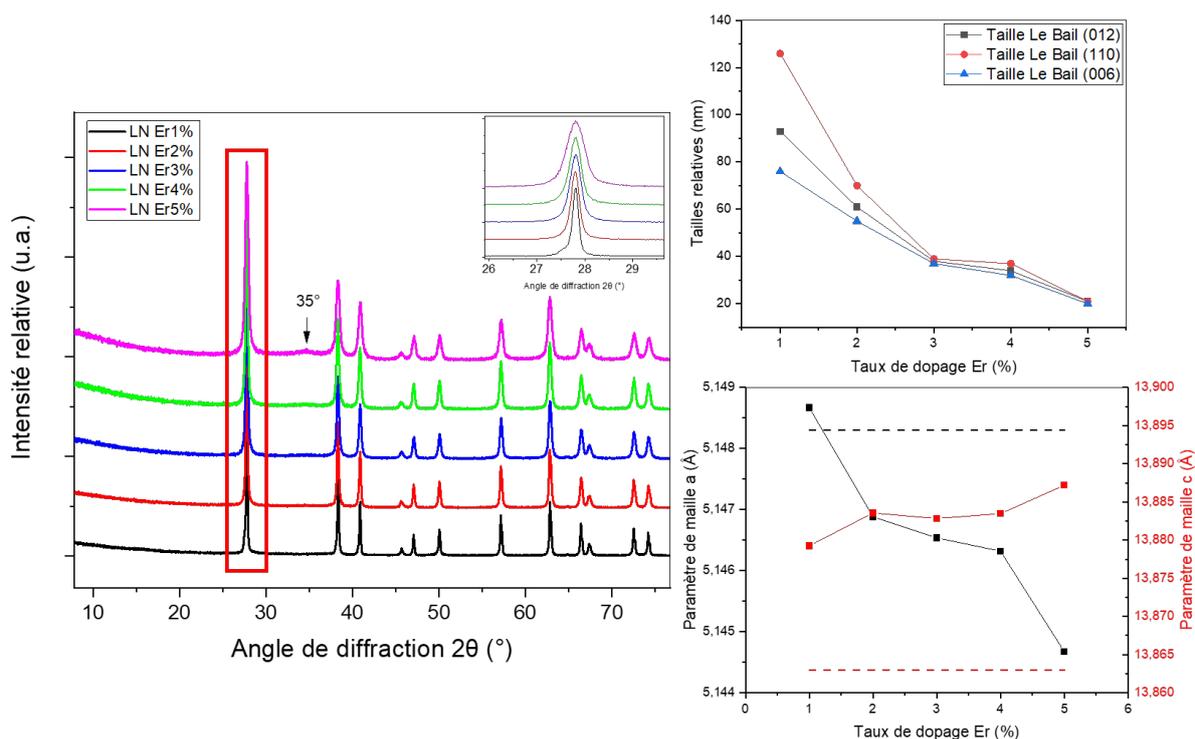


Figure E2 : (gauche) Profils de diffraction d'échantillons dopés à l'erbium avec une concentration molaire comprise entre 1% et 5%. Le 1.4-butanediol est utilisé comme co-solvant. (droite-haut) Evolution graphique des tailles DRX pour les réflexions (012), (110) et (006). (droite-bas) Evolution des paramètres de maille a et c en fonction du taux de dopage. Les traits en pointillés indiquent les paramètres de maille d'un cristal massif stœchiométrique pris comme référence pour une étude réalisée en rayonnement synchrotron [249]. Les incertitudes sur les paramètres de maille a et c sont de l'ordre de 10^{-4} Å et 10^{-3} Å, respectivement.

	Er1,0%	Er2,0%	Er3,0%	Er4,0%	Er5,0%
(012)	93 nm	61 nm	38 nm	34 nm	21 nm
(110)	126 nm	70 nm	39 nm	37 nm	21 nm
(006)	76 nm	55 nm	37 nm	32 nm	20 nm
(110)/(006)	1,7	1,3	1,1	1,2	1,1

Tableau Z1 : Tableau récapitulatif des tailles obtenues par la méthode d'affinement Le Bail pour une concentration molaire d' Er^{3+} comprise entre 1% et 5% et avec du 1.4-butanediol comme co-solvant.

La littérature s'accorde sur un point particulier qui concerne la présence de micro-contraintes en surface qui pourraient être générées par la présence de ligands. Par ailleurs, la sphère de coordination des atomes à la surface des particules est différente de celle des atomes en volume. Pour les nanocristaux de LN, les mesures FTIR (chapitre 4, figure D12) confirment la présence en surface de fonctions -OH en accord avec une charge de surface négative et des

groupements aliphatiques résiduels. De la même manière, les nanocristaux dopés présentent une excellente stabilité colloïdale et des valeurs de potentiel zêta à -35 mV. Pour comprendre si l'évolution des paramètres de maille observée en figure E2 est à attribuer au dopage, aux ligands de surface ou à un simple effet de taille, nous avons aussi étudié la variation de ces paramètres pour les échantillons de LN purs synthétisés avec des alcools simples et des diols (chapitre 4, figure D8). Les tailles moyennes évoluent alors entre 80 nm (cas du 1,4-butanediol) et 20 nm (pour l'heptanol). Sur la figure ci-dessous, il est intéressant de remarquer une évolution très similaire à celle des échantillons dopés démontrant que la composition de surface et que l'ajout d'ions terres rares ont peu d'effet sur la modification des paramètres de maille. L'effet de taille est prépondérant et l'extension de la maille dans la direction [001] pourrait s'expliquer par le faible nombre de mailles (environ 15) lorsque la taille DRX des cristallites est proche de 20 nm.

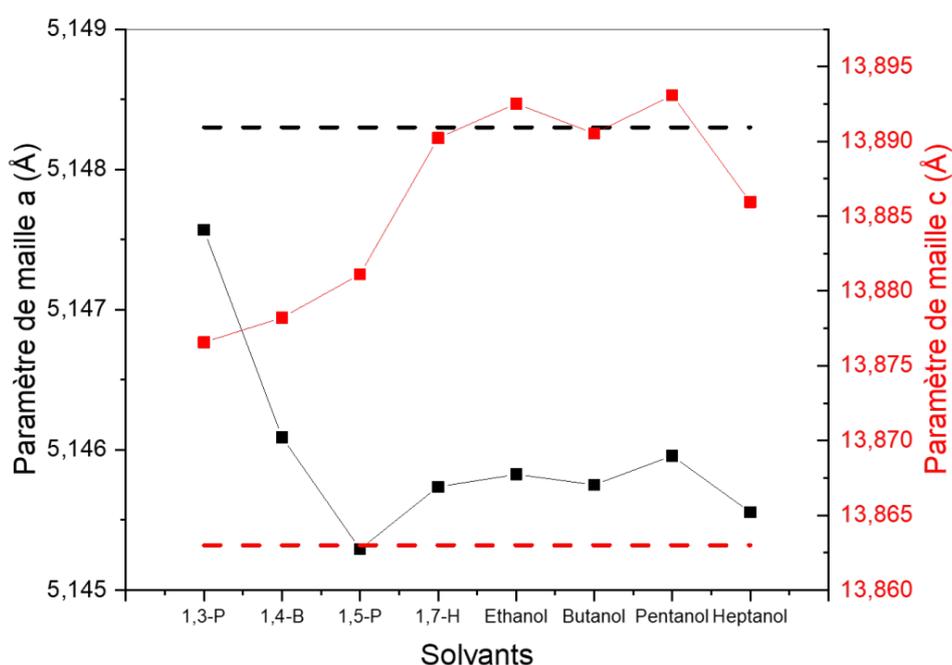


Figure E3 : Evolution graphique des paramètres de maille a et c en fonction du co-solvant utilisé (alcools primaires et diols) pour la synthèse de LN non dopé.

En ce qui concerne l'imagerie TEM (figure E4), la forte variation de taille des nanocristaux avec le taux de dopage a aussi été confirmée. Les distributions de tailles sont de nouveau en assez bon accord avec les tailles moyennes obtenues par DRX. Ces variations de taille sont de nouveau à attribuer à la présence de ligands ayant des longueurs de chaînes carbonées différentes. L'alcoxyde de terre rare est composé de chaînes alkyles ramifiées à trois carbones et pour cette première série d'échantillons dopés, le co-solvant ajouté est le 1,4-butanediol. Comme discuté au chapitre 3, plusieurs échanges inter-alcools peuvent se produire afin de stabiliser les centres métalliques.

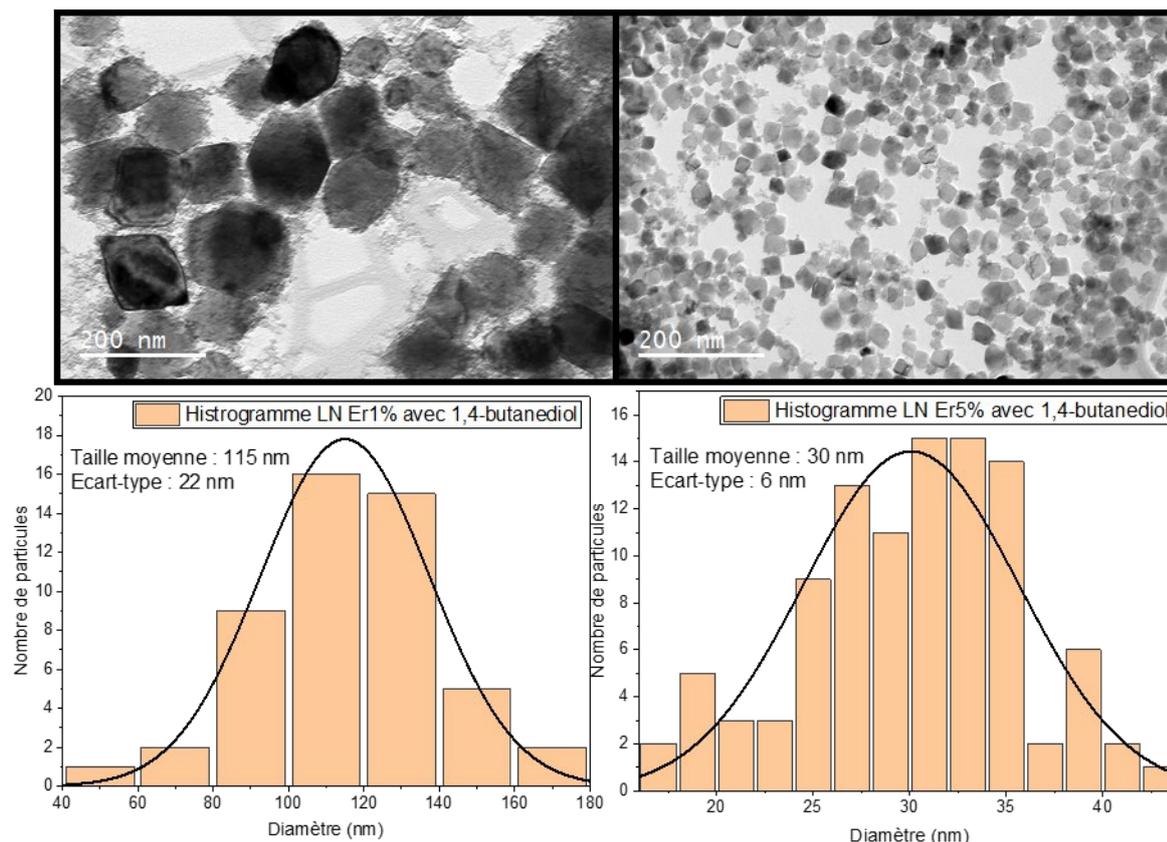


Figure E4 : Images TEM de nanoparticules de LN dopées à 1% (gauche) et 5% d'erbium (droite). La phase intermédiaire métastable évoquée au chapitre 4 est présente pour l'échantillon à 1% d'erbium mais sa proportion massique n'est pas suffisante pour être détectée en diffraction des rayons X (figure E2). Les histogrammes ont été réalisés sur un échantillonnage de 50 et 100 particules pour l'échantillon à 1% et 5%, respectivement (plusieurs images TEM ont été utilisées pour établir l'historgramme de l'échantillon à 1%).

Pour rappel, les échanges avec les chaînes ramifiées sont plus favorisés qu'avec les glycols en raison de leur caractère électrodonneur plus prononcé. Pour un dopage à 1% molaire (c'est à dire 3% de chaînes secondaires soit $n_{\text{isopropoxy}} = 1.8 \cdot 10^{-5}$ moles), il apparaît que la proportion de groupements isopropoxy introduite dans le milieu réactionnel n'est pas assez importante pour influencer le mécanisme de cristallisation. Les tailles obtenues sont alors en adéquation avec celles issues de synthèses à partir de glycols (Figure D8). Pour un taux de dopage plus important, les tailles se rapprochent de celles des échantillons préparés à partir des alcools secondaires (figure D7). Avec 5% d'erbium, soit 15% de groupements isopropoxy ($n_{\text{isopropoxy}} = 9 \cdot 10^{-5}$ moles), on peut penser que ces groupements sont majoritaires à la surface des différents intermédiaires réactionnels après les premières étapes de condensation (pour rappel, la quantité de Nb est de $6 \cdot 10^{-4}$ moles). En raison de leurs effets inductifs plus importants qui réduisent l'interaction cœur-ligand, la cristallisation par agrégation et la libération d'alcoolates sont favorisées conduisant à la formation de petites particules.

Cette évolution de taille pose alors le problème de la quantification précise des propriétés ONL et de photoluminescence en fonction de la quantité de dopant utilisé. En effet, pour une suspension de concentration massique donnée, les signaux de SHG évoluent avec le volume V

des nanocristaux alors que la photoluminescence ne dépend, au premier ordre, que du taux de dopage. Les phénomènes de *quenching* de surface sont néanmoins connus pour limiter les processus de photoluminescence. Afin de connaître les concentrations optimales en ions terres rares, une nouvelle série d'échantillons a été préparée dans le but de synthétiser des nanoparticules de taille similaire. Pour cela, le 1.4-butanediol a été retiré car sa présence en excès conduit à des nanocristaux de grande taille en raison d'interactions de surface plus fortes à la surface des intermédiaires réactionnels.

5.1.4 Dopage par des ions Er^{3+} sans 1.4-butanediol

Pour cette nouvelle étude, l'éthanol est le seul solvant ce qui conduit pour les cristaux non dopés à une taille moyenne de 23 nm (figure D5). Pour un taux de dopage compris entre 1% et 6%, les profils DRX de la figure E5 attestent de la pureté des échantillons préparés.

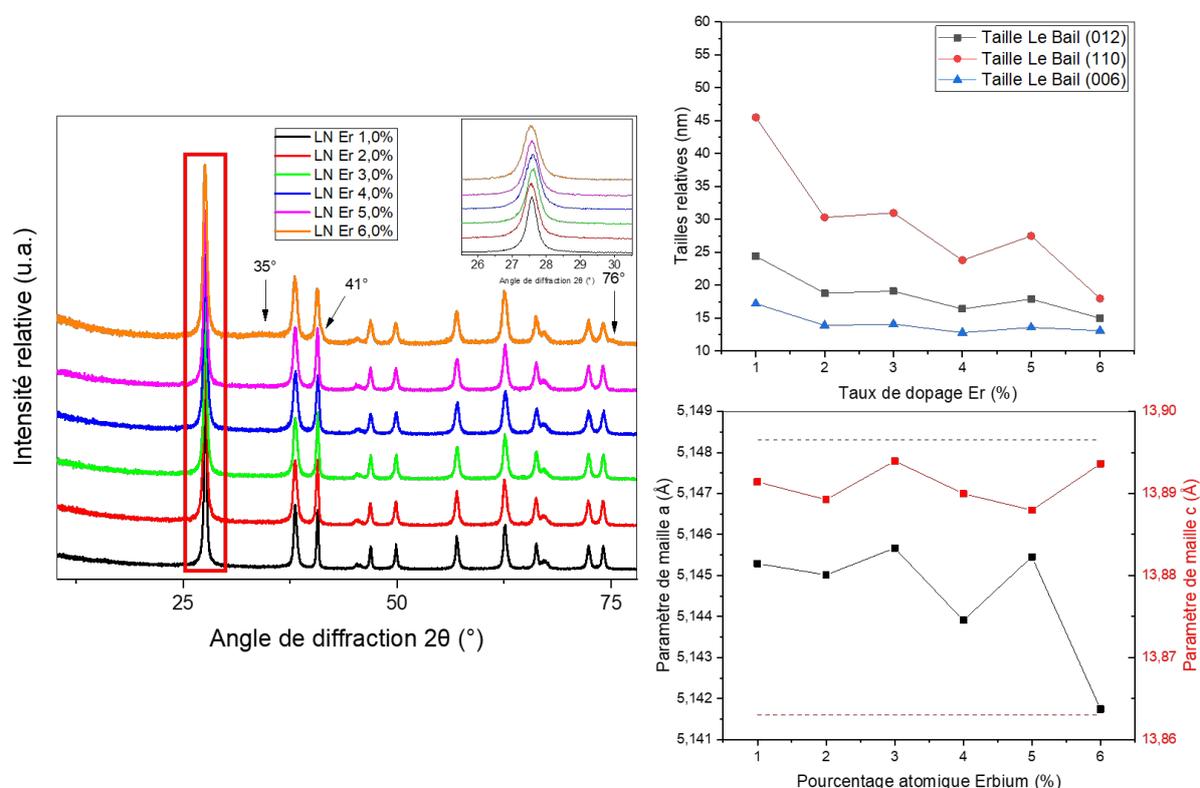


Figure E5 : (gauche) Profils de diffraction de nanocristaux dopés de 1% à 6% en concentration molaire d'erbium sans ajout de 1.4-butanediol. (droite-haut) Evolution graphique des tailles de cristallites pour les réflexions (012), (110) et (006). (droite-bas) Evolution des paramètres de maille a et c en fonction du taux de dopage.

On peut juste noter la contribution d'un léger fond amorphe situé vers 35° et d'épaulements sur les pics à 41° et 76° en 2θ pour la concentration maximale à 6% d'erbium. Le récapitulatif des tailles de cristallites proposées au tableau Z2 indique comme attendu que les tailles moyennes de cristallites sont relativement constantes même si une légère diminution est observée lorsque le taux de dopage augmente. On peut aussi noter que les analyses chimiques en ICP-AES donnent pour les échantillons testés des concentrations en erbium proches des valeurs théoriques.

Théorique	Er1,0%	Er2,0%	Er3,0%	Er4,0%	Er5,0%	Er6,0%
Expérimentale	Er0,6%	/	Er2,6%	/	Er4,0%	Er5,7%
(012)	25 nm	19 nm	20 nm	17 nm	19 nm	16 nm
(110)	49 nm	33 nm	33 nm	25 nm	29 nm	18 nm
(006)	18 nm	14 nm	15 nm	14 nm	14 nm	14 nm
(110)/(006)	2,7	2,4	2,2	1,8	2,1	1,3

Tableau Z2 : Tableau récapitulatif des tailles obtenues par la méthode d'affinement Le Bail pour des synthèses sans 1.4-butanediol et des taux de dopage théoriques compris entre 1% et 6%. Les concentrations expérimentales ont été obtenues pour certains échantillons par analyse ICP-AES (CREALINS).

En ce qui concerne les paramètres de maille, ils restent relativement constants et indépendants de la concentration en erbium. Ils sont aussi en accord avec ceux déterminés en figures E2 et E3 pour des tailles similaires (tableau Z1 et figure D5 du chapitre 4). Cette étude démontre à nouveau le rôle des échanges inter-alcools sur les mécanismes de cristallisation. L'analyse des images TEM (figure E6) confirme enfin pour les échantillons dopés à 1% et 5%, les tailles apparentes obtenues par affinements des diffractogrammes.

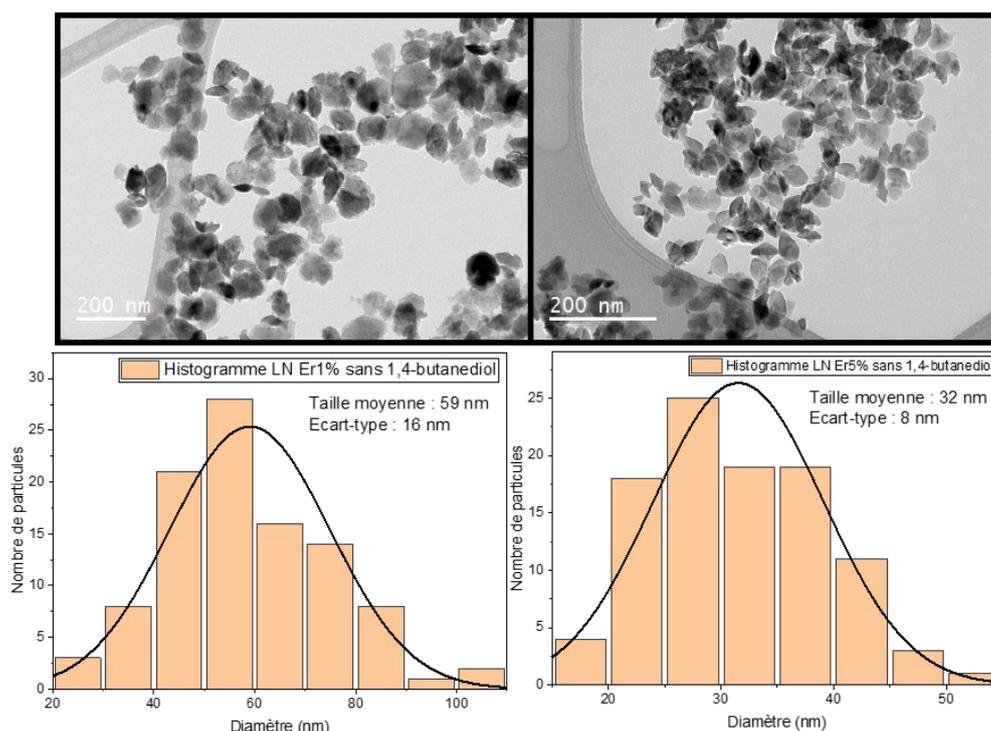


Figure E6 : Images TEM de nanoparticules dopées à 1% (gauche) et 5% (droite) en erbium et sans ajout de 1.4-butanediol. Les histogrammes ont été réalisés sur un échantillonnage de 100 particules.

Les échantillons de cette série ayant des tailles qui varient relativement peu avec le taux de dopage, une étude sur l'évolution des signaux de SHG (excitation à 800 nm) et de fluorescence par up-conversion est présentée en figure E7 pour une concentration massique fixée à 0,1g/L. L'augmentation d'un facteur 1,23 du signal SHG entre 1% et 5% s'explique assez bien par les

petites variations de tailles des cristallites selon [110] et [006]. Pour une concentration massique fixée, le signal de SHG varie en effet proportionnellement avec le volume des nanocristaux (chapitre 1, équation I-8). Ici, en supposant le volume d'une sphère parfaite donné par la taille (012), les dimensions données au tableau Z2 permettent d'estimer un rapport des volumes des nanocristaux à 2,3 environ pour les échantillons dopés à 1% et 5%, respectivement.

En ce qui concerne les signaux d'up-conversion, les variations ne sont pas simplement proportionnelles à la concentration en dopants. La fluorescence dans le vert augmente fortement pour les échantillons dopés à 1%, 3% et 5% pour lesquels la concentration en dopants a été déterminée par ICP-AES (tableau Z2). Cependant, pour la synthèse à 6%, le signal d'up-conversion chute drastiquement.

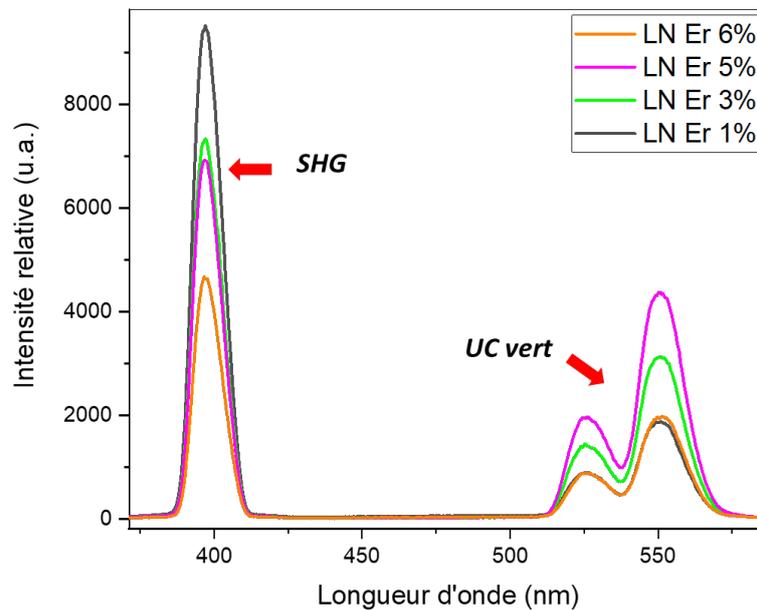


Figure E7 : Spectroscopies de diffusion de SHG et d'up-conversion pour une excitation laser à 800 nm. La concentration massique des suspensions est de 0.1 g/L pour des échantillons dopés Er³⁺ à des concentrations théoriques de 1%, 3%, 5% et 6%.

Plusieurs hypothèses sont envisagées pour expliquer cette diminution :

- La première concerne la présence d'un fond amorphe et l'apparition d'une phase d'impureté comme discuté précédemment (figure E5). D'après les mesures DRX, la faible proportion de cette phase secondaire ne permet pas d'expliquer une telle diminution des signaux d'up-conversion sauf si c'est une phase riche erbium qui ne fluoresce pas. Une autre étude avec une proportion plus importante d'ions dopants sera présentée par la suite pour confirmer la présence d'une phase secondaire pour un taux de dopage supérieur à 6%.
- La deuxième concerne les processus de *quenching* de concentration qui sont directement liés à la concentration en agent dopant. Les phénomènes de désactivation

s'expliquent par la proximité des sites activateurs responsable de relaxations croisées et de transferts d'énergies non radiatifs.

- La troisième concerne les processus de *quenching* de surface [250,251] qui sont directement liés à la taille des nanoparticules dopées. Le rapport surface/volume augmente rapidement lorsque les tailles apparentes diminuent. La proportion d'ions lanthanides qui se retrouvent en surface est plus importante favorisant ainsi les désexcitations non radiatives. D'autres facteurs tels que les défauts de surface, le solvant utilisé, les ligands et la présence d'impuretés ont aussi un effet de *quenching* [252].

Pour confirmer que les signaux d'up-conversion n'évoluent pas pour des taux de dopage supérieurs à 6% et que le résultat ci-dessus n'est pas un artéfact de mesure, de nouvelles synthèses ont été envisagées avec des concentrations molaires comprises entre 5% et 15% d'erbium. Ces synthèses ont aussi été effectuées dans le but de trouver la concentration limite pour laquelle la structure du LN ne peut plus être dopée. Les caractérisations DRX correspondantes (figure E8) confirment la présence d'une, ou d'un mélange, de phases secondaires à partir de 7%.

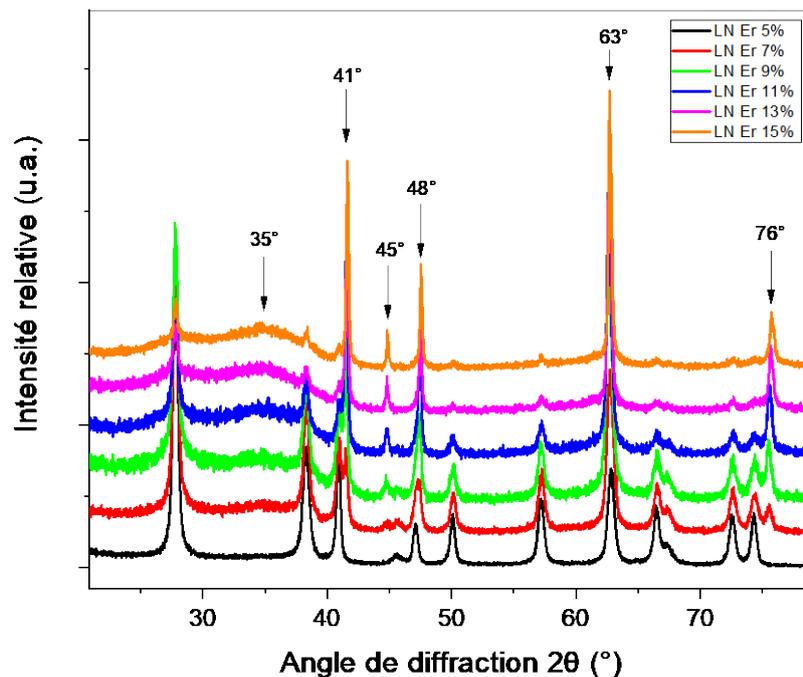


Figure E8 : Profils de diffraction de plusieurs échantillons dopés à l'erbium avec une concentration molaire comprise entre 5 et 15%. Les flèches noires indiquent la position des pics principaux de la phase secondaire et d'un fond amorphe autour de 35°.

Au regard des résultats obtenus en DRX, les caractérisations optiques n'ont pas été menées et on en conclut que la limite de dopage des nanoparticules de LN est aux alentours de 5-6% molaire. En utilisant les bases de données cristallographiques à notre disposition (COD, ICSD), la phase secondaire n'a pas été identifiée et ne correspond pas à une simple formation d' Er_2O_3 . De manière intéressante, on remarque toutefois que lorsque la concentration

d'erbium augmente, les pics de diffraction de la phase LiNbO₃ disparaissent progressivement au profit d'une structure dont les pics principaux à 41°, 45°, 63° et 76° sont visibles en figure E5 pour l'échantillon préparé avec 6% d'erbium. En raison de la diminution de la quantité de lithium insérée en solution, il est probable que cette phase soit une phase riche niobium. Pour confirmer cette hypothèse, plusieurs échantillons de LN non dopés ont été préparés en modifiant la proportion de lithium dans le milieu réactionnel. Pour les rapports X=0,45 et X=0,46, où X correspond au taux de Li par rapport à l'ensemble des cations métalliques ($X=Li/(Li+Nb)$), la même phase secondaire est détectée (figure E9) ce qui indique à nouveau que lorsque la proportion de lithium diminue, une phase riche niobium coexiste avec celle de LN.

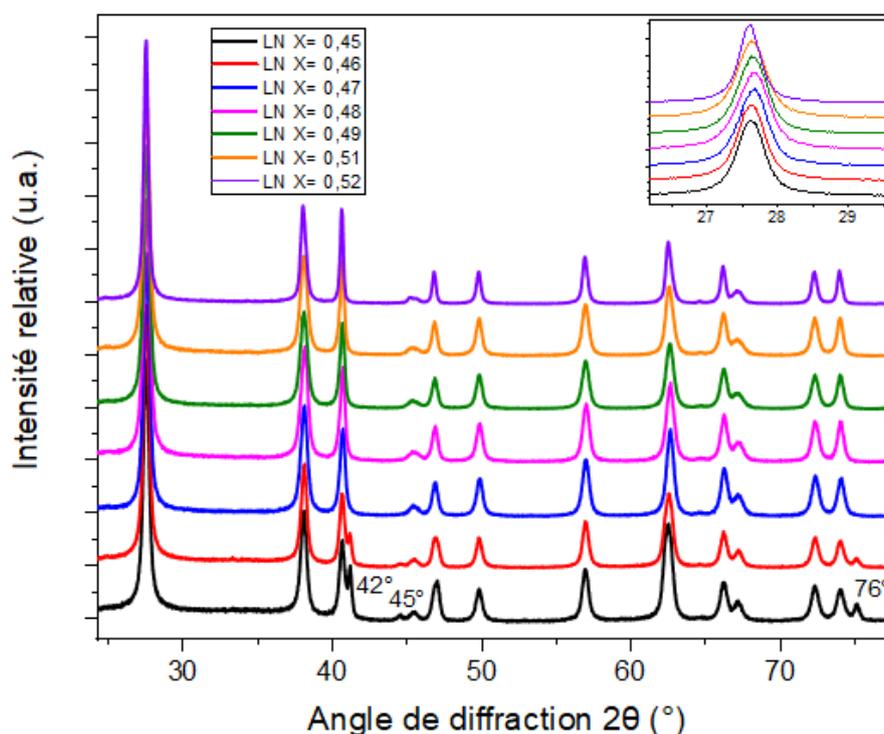


Figure E9 : Profils de diffraction de poudres de LN purs avec X correspondant au taux de lithium inséré par rapport à l'ensemble des cations métalliques ($X=Li/(Li+Nb)$).

Suite à ces premières études prometteuses sur le dopage à l'erbium, la versatilité du protocole expérimental a été testée avec l'utilisation d'autres alcoxydes de terres rares telles que le néodyme Nd³⁺.

5.1.5 Dopage par des ions Nd³⁺

Notre choix s'est porté sur le néodyme Nd³⁺ pour plusieurs raisons. La première est que le néodyme existe commercialement sous forme d'alcoxyde ce qui n'est pas le cas de l'ensemble des lanthanides. La deuxième concerne l'utilisation du néodyme pour ses propriétés de fluorescence (up conversion et fluorescence à un photon) en imagerie biomédicale [253] et pour la délivrance *in situ* d'agents actifs médicamenteux [254]. La source de précurseur utilisée ici est la même que celle utilisée pour l'erbium. Le réactif est sous la forme d'un isopropoxyde et le protocole expérimental reste identique à celui présenté précédemment.

La limite de dopage du LN en voie sol-gel aqueuse étant autour de 5-6% avec l'erbium, le même modèle de défauts a été utilisé pour des mélanges de précurseurs contenant de 4% à 7% en ions Nd³⁺. Les résultats en DRX indiquent à nouveau l'absence de phases d'impuretés jusqu'à 6% (figure E10).

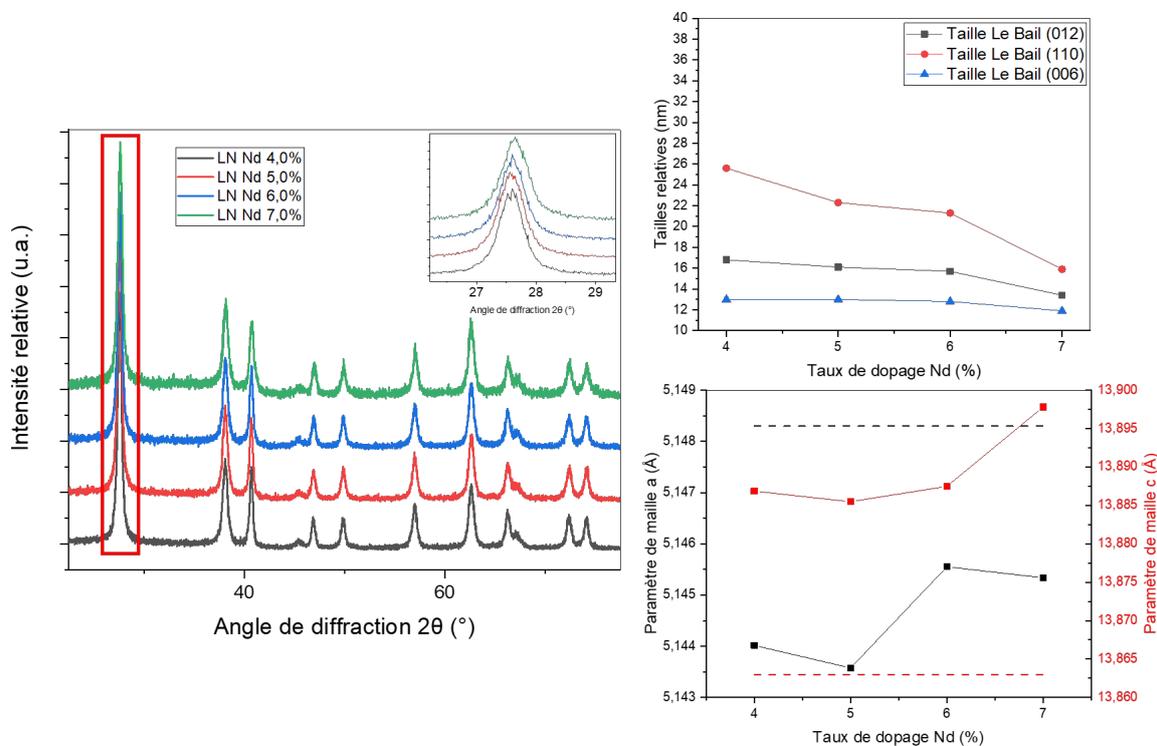


Figure E10 : Profils de diffraction des échantillons dopés au néodyme Nd³⁺ dans un intervalle de concentrations théoriques compris entre 4% et 7% molaire. (droite-haut) Evolution graphique des tailles de cristallites pour les réflexions (012), (110) et (006). (droite-bas) Evolution des paramètres de maille a et c en fonction du taux de dopage.

Un épaulement apparaît comme précédemment à 41° et 76° en 2θ sur l'échantillon dopé à 7%, preuve une nouvelle fois de l'apparition d'une phase secondaire lorsque la proportion de lithium dans le milieu réactionnel est trop faible. Les tailles apparentes des échantillons présentées au tableau Z3 sont très similaires à celles obtenues avec Er³⁺ avec une taille moyenne comprise 13 à 17 nm. On peut aussi noter que le rapport d'anisotropie diminue avec la concentration en Nd³⁺ et que l'analyse des images TEM confirme les résultats obtenus en DRX.

	Nd 4.0%	Nd 5.0%	Nd 6.0%	Nd 7.0%
(012)	17 nm	16 nm	16 nm	13 nm
(110)	26 nm	22 nm	21 nm	16 nm
(006)	13 nm	13 nm	13 nm	12 nm
(110)/(006)	2,0	1,7	1,6	1,3

Tableau Z3 : Tableau récapitulatif des tailles obtenues par la méthode d'affinement Le Bail pour des taux de dopage théoriques de Nd³⁺ compris entre 4% et 7%.

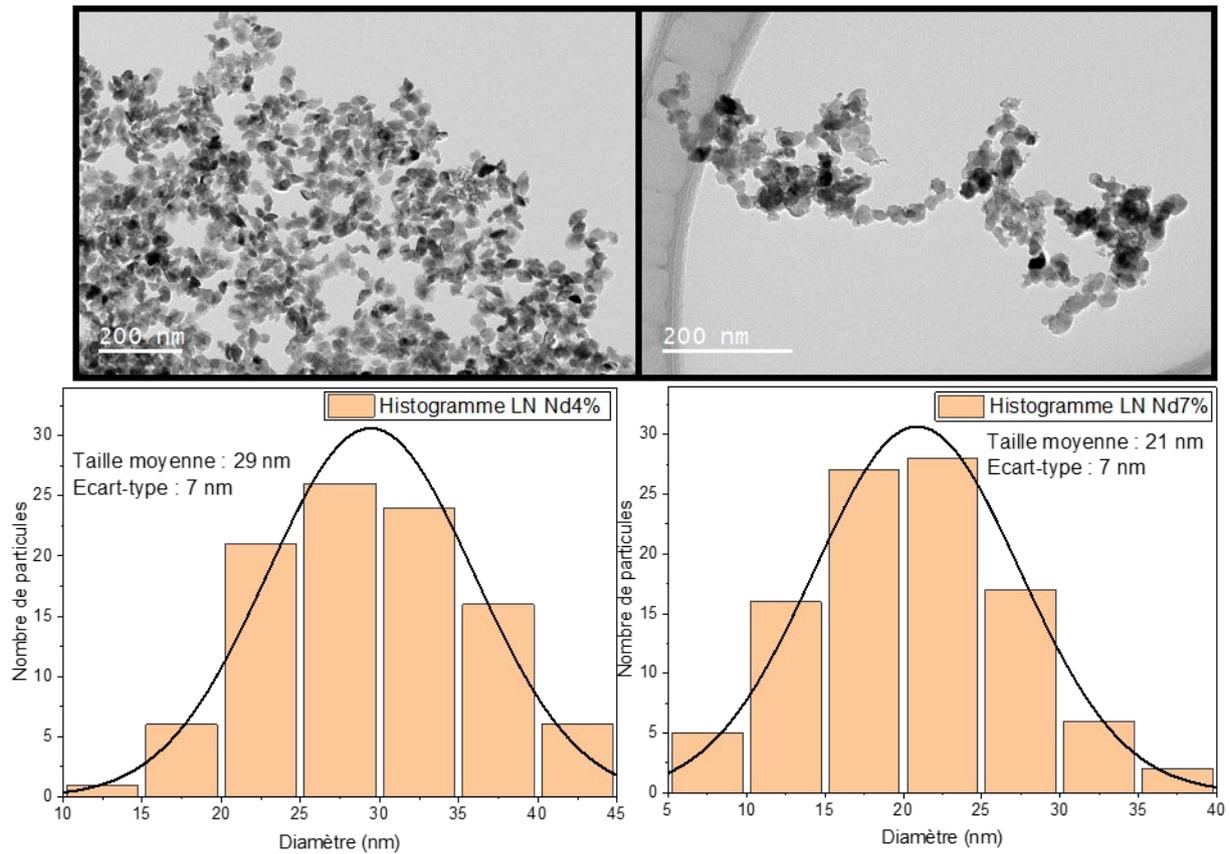


Figure E11 : Images TEM de nanoparticules de LN préparées avec 4% (gauche) et 7% molaire (droite) en néodyme Nd^{3+} dans le milieu réactionnel. Les histogrammes ont été réalisés sur un échantillonnage de 100 particules.

Une caractérisation optique préliminaire sur l'échantillon dopé à 5% a été effectuée pour justifier de la présence d'un signal d'up-conversion (figure E12). Pour une excitation à 800 nm, si un fort signal de SHG est observé, l'absence de réponses dans le vert, le jaune et le rouge est surprenante [253,255]. La concentration optimale en Nd pour les nanoparticules de $\text{NaYF}_4:\text{Nd}$ de taille ~ 20 nm est de 2% [255]. L'up-conversion est encore prononcée pour 5% même si une désactivation due à l'augmentation en ions activateurs est bien connue. Pour tous les échantillons dopés Nd^{3+} , les analyses par IC-AES n'ont pas été effectuées pour connaître la teneur réelle en ions terres rares. Par contre, la fluorescence à un photon a pu être observée avec les bandes d'émissions caractéristiques du néodyme. Les mesures sont présentées en figure E13 et nos résultats sont comparables à ceux de l'équipe de Rocha [256] avec des émissions à 860, 900 et 1064 nm pour une excitation laser à 808 nm.

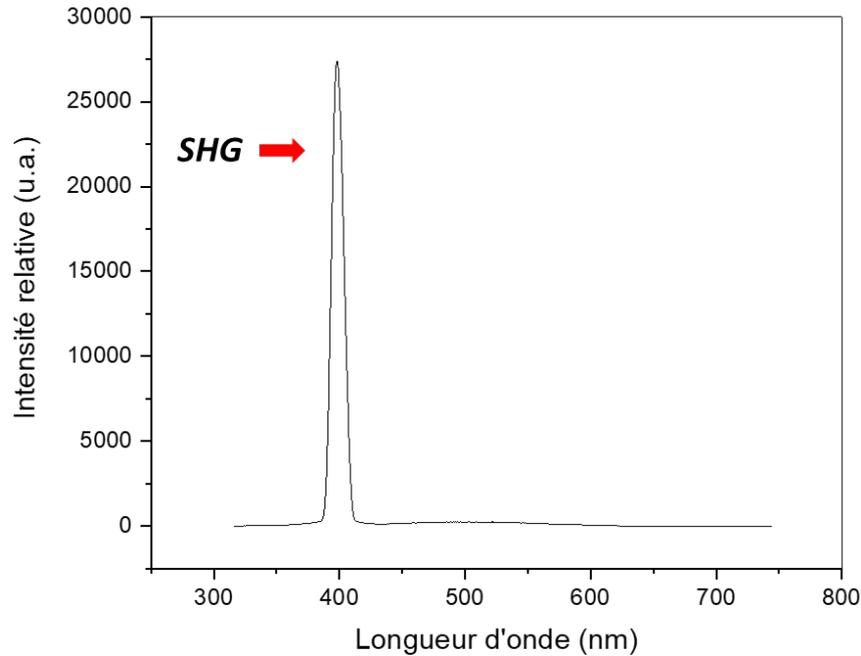


Figure E12 : Spectroscopie de diffusion de SHG pour une excitation laser à 800 nm d'une suspension de nanoparticules de LN à 0,1 g/L préparées avec une concentration théorique en Nd^{3+} fixée à 5% molaire. Un filtre passe-bas sur le bras de détection réduit la gamme spectrale jusqu'à 700 nm.

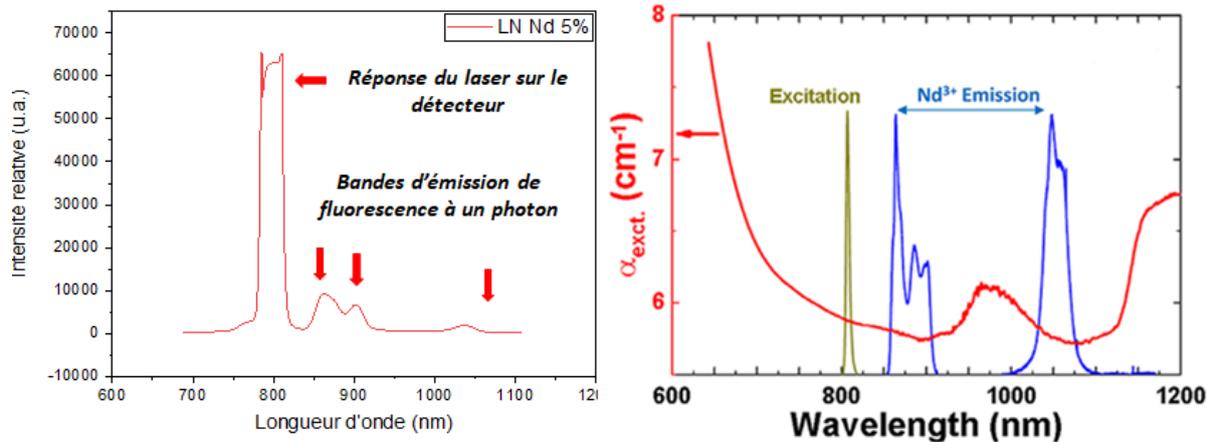


Figure E13 : (Gauche) Spectroscopie de fluorescence à un photon pour une excitation laser à 800 nm d'une suspension de nanoparticules de LN à 0,1 g/L préparées avec une concentration théorique en Nd^{3+} fixée à 5% molaire. L'absence de filtre passe-bas permet une détection jusqu'à 1100 nm et on remarque un fort signal de diffusion de l'excitation par la suspension. (Droite) Spectroscopie de fluorescence à un photon pour une excitation laser à 808nm d'une suspension de nanoparticules de LaF_3 dopées au néodyme [256].

Les résultats préliminaires en up-conversion pour le néodyme ne sont pas prometteurs car des signaux d'up-conversion dans le vert et dans le rouge ont déjà été démontrés par l'équipe de Som et al. [257], par exemple, sur des verres à base d'antimoine pour une excitation laser à 805nm. De plus, les bandes d'émission pour l'up-conversion du néodyme sont proches de celle de l'erbium [252]. Il est intéressant de noter que le rayon ionique du néodyme (0.983 Å)

est bien plus élevé que celui du lithium (0.76 Å) et aussi plus grand que celui de l'erbium (0.868 Å). L'insertion de Nd^{3+} dans la matrice de LN semble donc être limitée avec notre protocole expérimental. Des mesures complémentaires et analyses ICP-AES devront être effectuées sur une nouvelle série d'échantillons pour confirmer ces résultats préliminaires. Il serait intéressant également de tester d'autres longueurs d'onde d'excitation.

La concentration maximale en dopants est à la fois intrinsèque à la matrice hôte et à la taille de l'ion terre rare. Pour augmenter les signaux d'up-conversion émis, optimiser la concentration n'est pas la seule approche en raison des différents phénomènes de *quenching* bien référencés dans la littérature. Plusieurs stratégies sont proposées ci-dessous pour les diminuer [258].

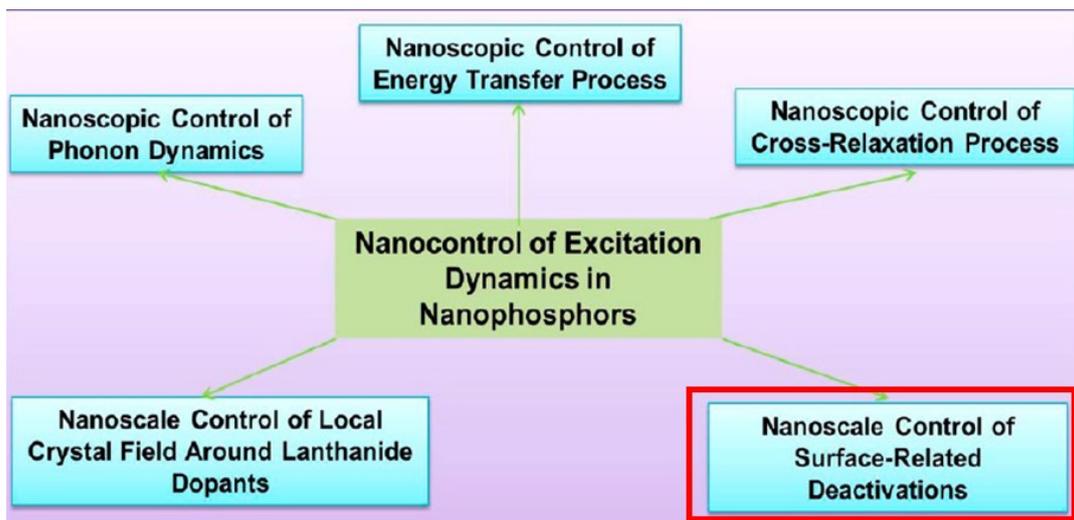


Figure E14 : Présentation des différentes stratégies pouvant être mises en œuvre pour contrôler les phénomènes d'up-conversion dans les luminophores [258].

La stratégie que nous avons ensuite testée consiste à contrôler la surface des nanoparticules dopées pour désactiver les phénomènes de *quenching*. Il a été démontré que l'utilisation d'une coque inerte autour d'un cœur dopé permettait de limiter ces effets négatifs [250,251,258]. Il est également utile de rappeler que l'efficacité du signal d'up-conversion peut être grandement améliorée par l'utilisation d'un agent sensibilisateur tel que l'ytterbium Yb^{3+} lors d'un processus de co-dopage mais cette approche sera présentée à la fin de ce chapitre.

5.1.6 Structures cœur-coque LN@LN et ErLN@LN

La méthode de synthèse des nanoparticules nues reste inchangée et on a utilisé par la suite un échantillon standard de taille moyenne 20 nm. Pour élaborer une coque, les précurseurs d'éthoxyde de lithium et de niobium ont été ajoutés dans une suspension colloïdale de LN préalablement synthétisée. Les quantités de précurseurs insérées ont été calculées de telle sorte que l'épaisseur de la coque formée soit d'environ 5nm en considérant des nanoparticules nues parfaitement sphériques. Les premiers essais ont été effectués sur des particules non dopées pour vérifier la faisabilité d'une telle approche. La suspension colloïdale contenant un mélange de précurseurs moléculaires et de nanocristaux en suspension a été

hydrolysée par l'ajout d'eau ($h=1.5$) et mis sous agitation magnétique pendant 24h (dans ce cas, la gélification du milieu réactionnel n'est pas observée) avant un traitement thermique de un jour à 235°C . Les étapes de lavage et le séchage des poudres sont ensuite identiques à celles utilisées pour les particules nues. Les profils de diffraction de la figure E15 correspondent à trois essais différents d'ajout d'une coque de 5 nm à partir de la même source de LN.

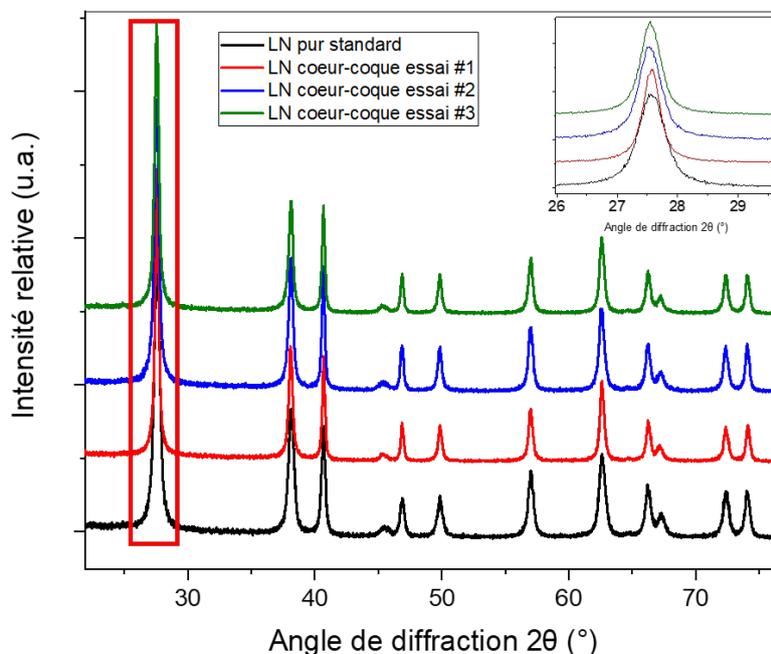


Figure E15 : Profils de diffraction de plusieurs échantillons de type LN@LN préparés à partir de la même source de nanocristaux de LN de taille moyenne 20 nm.

Pour chaque essai on peut noter une augmentation de taille des cristallites assez reproductible (tableau Z4) selon les trois directions [012], [110] et [006].

	LN standard	LN@LN essai #1	LN@LN essai #2	LN@LN essai #3
(012)	17 nm	28 nm	22 nm	25 nm
(110)	26 nm	44 nm	37 nm	44 nm
(006)	13 nm	21 nm	17 nm	18 nm

Tableau Z4 : Tableau récapitulatif des tailles obtenues par la méthode d'affinement Le Bail pour trois synthèses de type cœur-coque LN@LN provenant du même LN standard de coeur.

En ce qui concerne l'imagerie TEM, une série d'images est proposée en figure E16 permettant de comparer l'échantillon standard utilisé et les structures formées après l'ajout d'une coque. De manière intéressante, plusieurs images font apparaître la formation d'une coque d'épaisseur comprise entre 6 et 15 nm. Cette épaisseur est en assez bon accord avec les estimations de tailles du tableau Z4 et semblerait indiquer la formation de structures cœur-coques monocristallines. Ces résultats encourageants sont toutefois à relativiser car on observe clairement une épaisseur de coque qui n'est pas constante et peu uniforme. D'autre

part, le degré d'agrégation des nanoparticules encapsulées est nettement plus important que celui des nanocristaux primaires. Comme indiqué sur la comparaison des distributions de tailles en volume des mesures DLS (figure E17), l'hydrolyse des précurseurs ajoutés dans la suspension initiale de nanocristaux nus ne résulte pas en une nucléation secondaire mais conduit à une agglomération des nanocristaux avant même le traitement thermique.

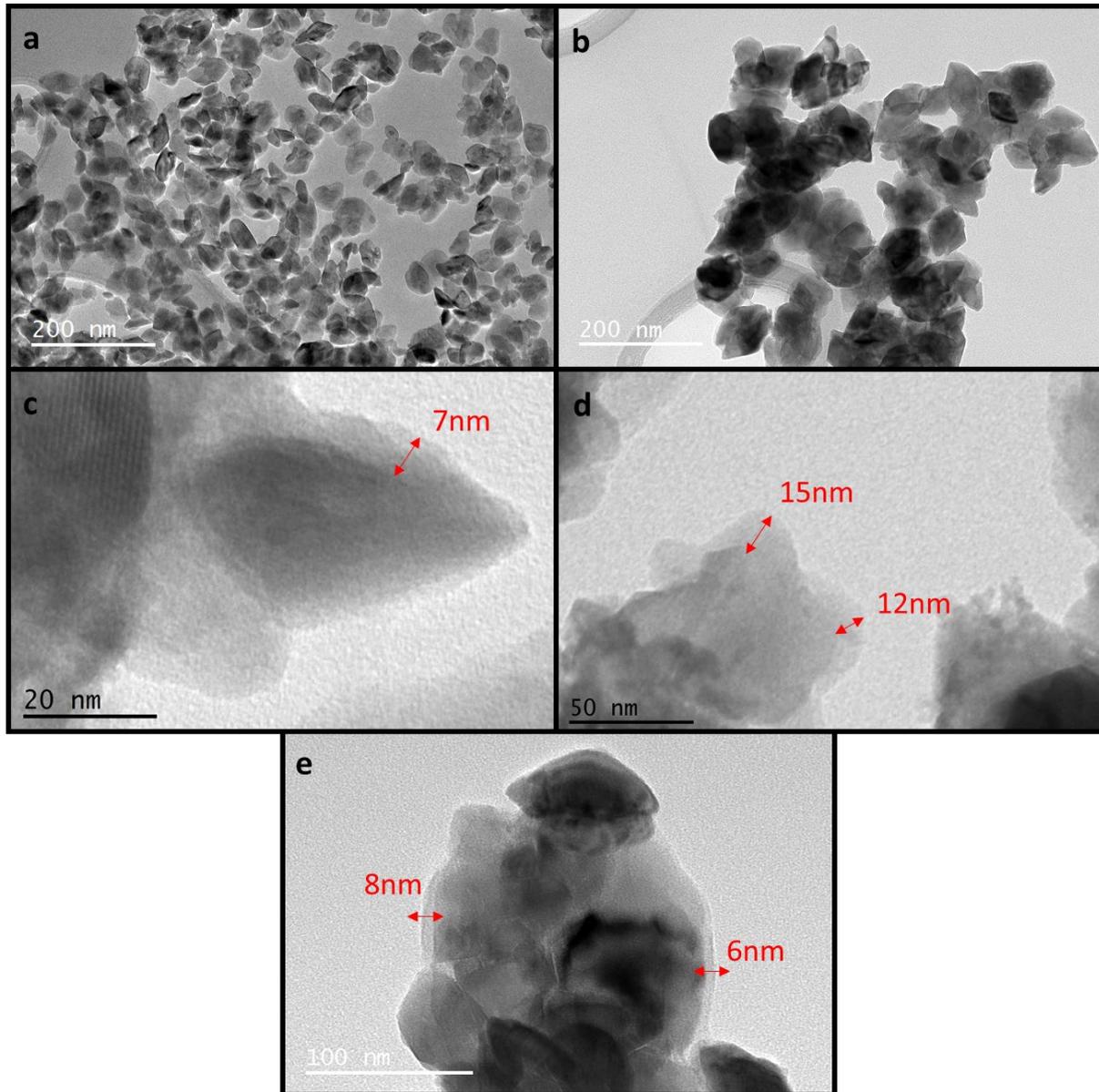


Figure E16 : Images TEM de nanoparticules de LN standard (a) et de type cœur-coque LN@LN (b) synthétisées dans l'éthanol sans ajout de co-solvant. (c,d,e) Images TEM à plus haute résolution de nanoparticules de type cœur-coque LN@LN synthétisées dans l'éthanol sans ajout de co-solvant avec une mesure de l'épaisseur des coques comprise entre 6 et 15nm.

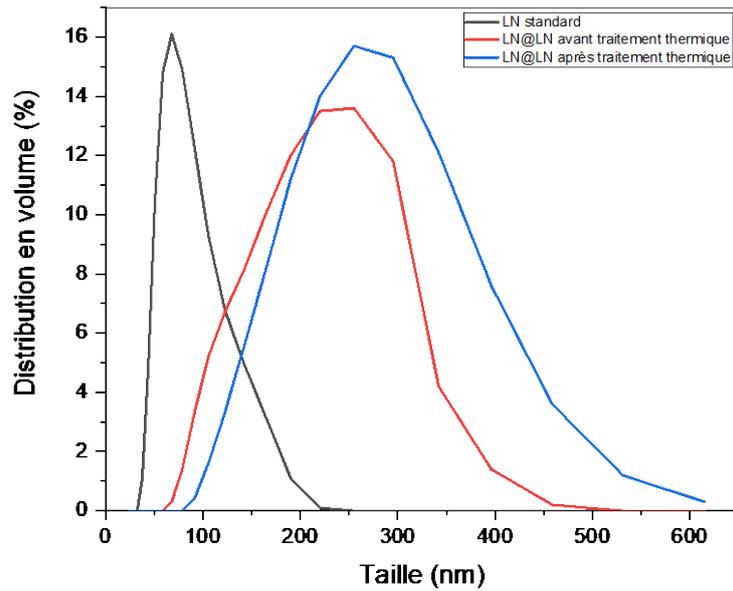


Figure E17 : Mesures DLS sur l'évolution des tailles des nanocristaux LN@LN avant (rouge) et après (bleu) traitement thermique. Un échantillon de LN de taille moyenne 20nm est ajouté pour comparaison.

Si la formation de nanoparticules individuelles LN@LN est peu concluante, un essai avec un cœur de LN dopé à 5% d'erbium a aussi été mené pour confirmer que ces phénomènes d'agrégation se produisent également pour les structures envisagées de type ErLN@LN. Les résultats de la diffraction sont présentés en figure E18 et les tailles mesurées dans le tableau Z5. On constate une augmentation des tailles selon les différents plans (hkl) mais l'imagerie TEM en figure E19 confirme les observations précédentes sur l'agrégation induite par ajout et hydrolyse des précurseurs à température ambiante.

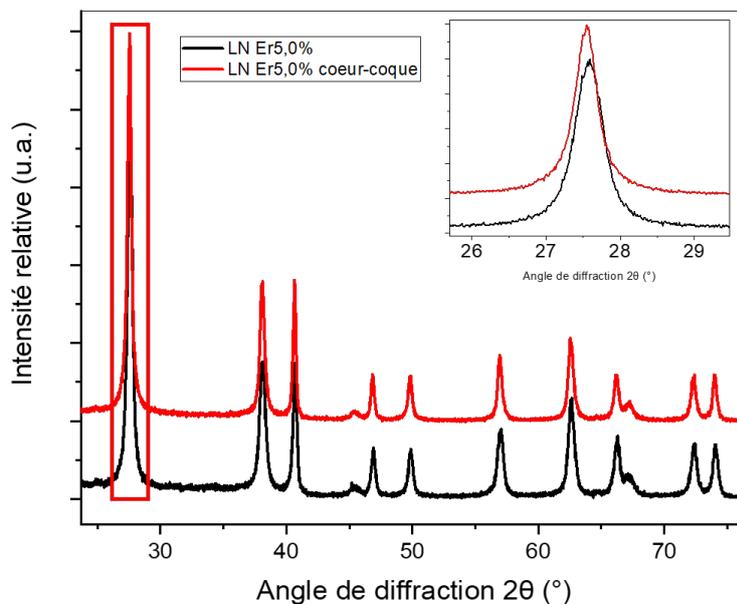


Figure E18 : Profils de diffraction des échantillons dopés à l'erbium à 5% avec ou sans coque de LN.

	LN dopé 5%	ErLN@LN dopé à 5%
(012)	19 nm	23 nm
(110)	29 nm	42 nm
(006)	14 nm	16 nm

Tableau Z5 : Tableau récapitulatif des tailles obtenues par la méthode d'affinement Le Bail pour des synthèses dopées à 5% d'erbium avec et sans coque.

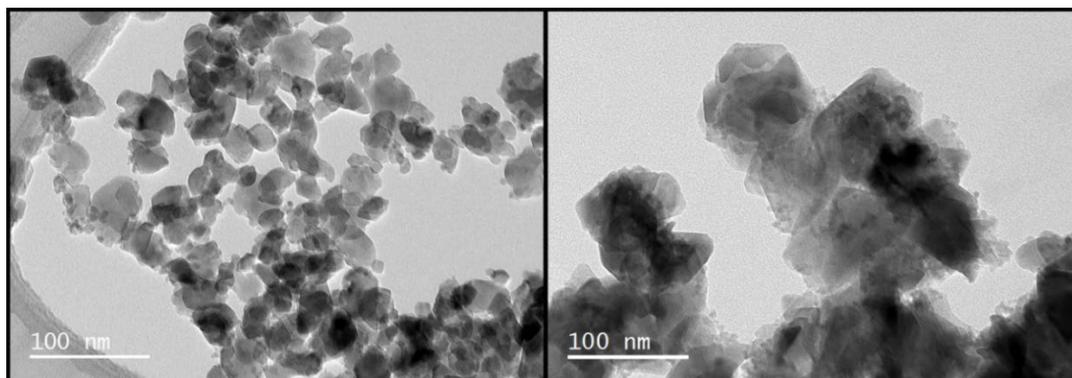


Figure E19 : Images TEM des nanoparticules primaires de LN dopées à 5% en erbium (gauche) et après ajout d'une coque (droite).

Ces résultats préliminaires sur l'ajout d'une coque autour des nanocristaux de LN ne sont pas prometteurs en raison des phénomènes d'agrégation des nanoparticules malgré l'augmentation de taille des cristallites primaires. Il est également difficile d'identifier la présence de coques homogènes autour des nanocristaux. Ainsi, le protocole expérimental devra être modifié pour envisager la fabrication de structures cœur-coques individuelles de tailles contrôlées. L'étape d'hydrolyse pourrait être envisagée en utilisant un bain à ultrasons pour limiter le phénomène d'agrégation. Le précurseur moléculaire, servant à la formation de la coque, pourrait aussi être hydrolysé en amont puis mélangé à la suspension colloïdale de nanocristaux primaires de LN. Ce mélange de nucléi amorphes et de nanocristaux primaires serait par la suite traité en conditions solvothermales.

Compte tenu de ces résultats qui à ce stade méritent d'être approfondis par des synthèses complémentaires, le co-dopage par l'ajout d'ions sensibilisateurs a aussi été envisagé pour améliorer les signaux de fluorescence.

5.2 CO-DOPAGE PAR DES IONS ER³⁺/YB³⁺

L'utilisation d'un agent dopant sensibilisateur pour améliorer l'intensité des signaux d'up-conversion a été très étudiée pour les nanoparticules d'oxydes métalliques [15,250,259,260]. Notre choix s'est porté sur l'ion ytterbium Yb³⁺ en raison de son unique état excité ²F_{5/2} dans le proche infrarouge qui peut rentrer en résonance avec le niveau ⁴I_{11/2} de l'erbium. Les états excités de ces deux ions sont proches, favorisant ainsi les transferts d'énergie pour augmenter sensiblement le signal d'up-conversion. On peut également noter que la section efficace d'absorption de l'ytterbium (1.2x10⁻²⁰ cm²) est plus élevée que celle de l'erbium (1.7x10⁻²¹cm²) pour une longueur d'onde d'excitation à 980nm [259], ce qui permet de décaler l'excitation

laser dans le proche infrarouge et d'augmenter ainsi la profondeur d'imagerie. Par ailleurs, le rayon ionique de Yb^{3+} à 0.868 Å en site octaédrique est plus petit que celui de Er^{3+} laissant supposer une insertion facile dans la matrice de LN.

Du point de vue expérimental, le co-dopage par des ions $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ s'est fait à partir d'un mélange d'alcoxydes de terres rares du même type (isopropoxydes) et l'absence d'une phase d'impureté a de nouveau été démontrée par DRX, lorsque la concentration totale reste inférieure à 6% molaire (figure E20). Le tableau Z6 permet de confirmer que les tailles de cristallites restent relativement constantes malgré l'ajout de plus en plus important d'ions lanthanides dans la matrice.

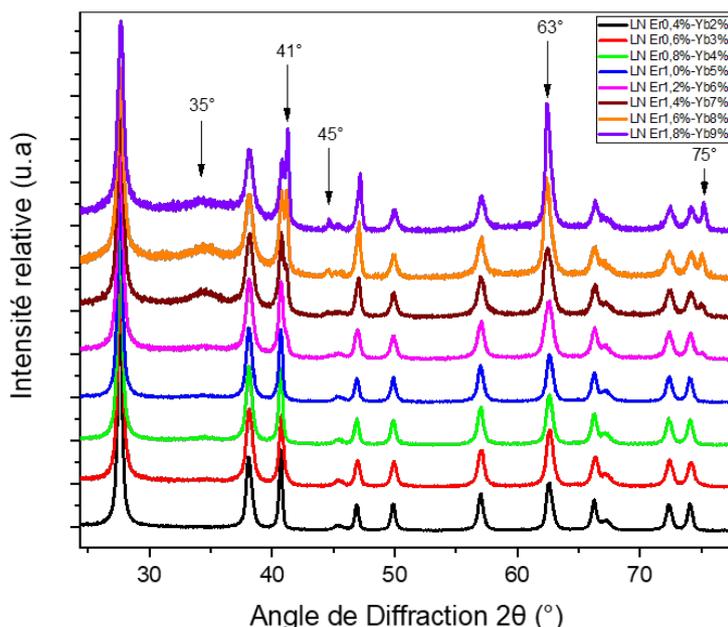


Figure E20 : Profils de diffraction d'échantillons préparés à partir d'un mélange d'isopropoxydes d' Er^{3+} et d' Yb^{3+} pour une concentration totale en ions dopants comprise entre 2,4% et 10,8%. Pour tous les échantillons, la teneur en Yb^{3+} est cinq fois plus importante que celle en Er^{3+} . Les flèches indiquent la présence de la même phase d'impureté que pour un dopage simple à l'erbium ainsi qu'un fond amorphe autour de 35°.

	Er0,4%-Yb2%	Er0,6%-Yb3%	Er0,8%-Yb4%	Er1%-Yb5%	Er1,2%-Yb6%
(012)	20nm	16nm	19nm	19nm	14nm
(110)	40nm	23nm	30nm	30nm	18nm
(006)	14nm	13nm	14nm	14nm	12nm

Tableau Z6 : Tableau récapitulatif des tailles obtenues par la méthode d'affinement Le Bail pour des synthèses co-dopées entre 2,4% et 7,2% atomiques d'erbium et d'ytterbium. Les affinements au-delà de 7,2% ne sont pas présentés en raison de la présence d'une phase secondaire.

Les caractérisations optiques (figures E21 et E22) corroborent les résultats obtenus dans le cas d'un dopage simple. Les signaux décroissent à partir de 6% en raison de la présence de plus en plus importante de cette phase secondaire. Il est également confirmé que l'intensité de la

photoluminescence dans le cas d'un co-dopage est plus importante pour une excitation laser à 980 nm qu'à 800 nm. On observe clairement dans les deux cas un optimum pour une concentration théorique fixée à 1% en erbium et 5% en ytterbium.

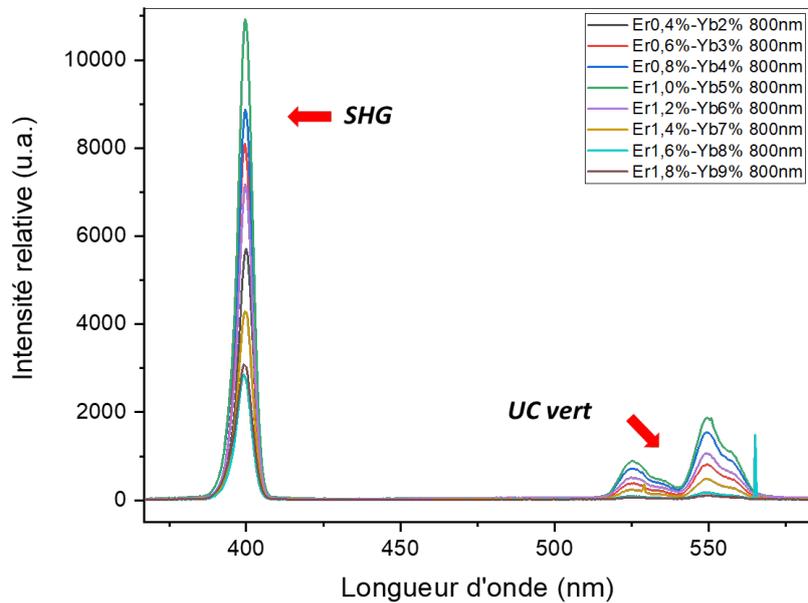


Figure E21 : Spectroscopies de diffusion de SHG et d'up-conversion pour une excitation laser à 800 nm. La concentration massique des suspensions est de 1g/L pour des échantillons co-dopés Er^{3+} et Yb^{3+} pour une concentration totale en ions dopants comprise entre 2,4% et 10,8%.

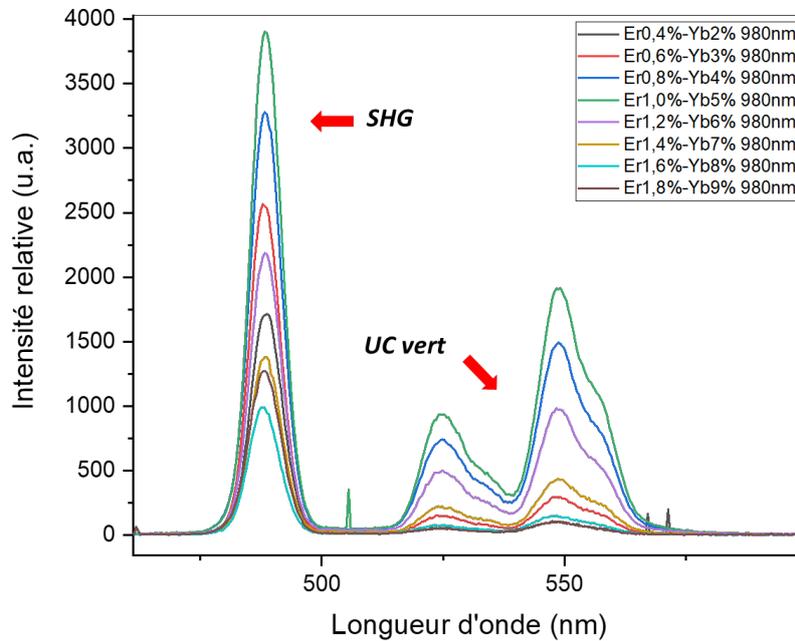


Figure E22 : Spectroscopies de diffusion de SHG et d'up-conversion pour une excitation laser à 980 nm. La concentration massique des suspensions est de 1g/L pour des échantillons co-dopés Er^{3+} et Yb^{3+} pour une concentration totale en ions dopants comprise entre 2,4% et 10,8%.

Les expériences suivantes ont été menées en conservant une quantité d'ytterbium toujours supérieure ou égale à la quantité d'erbium mais en modifiant le rapport des concentrations. Ce choix est conforté par plusieurs études de la littérature [15,99,259]. Pour le LN, il a aussi été démontré que le ratio Er/Yb avait un impact sur l'intensité des signaux de photoluminescence par des nanocristaux [38,261].

En prenant en compte la limite intrinsèque à la matrice hôte, nous avons synthétisé trois lots de particules avec des rapports en Er/Yb égaux à 1/1, 1/2 et 1/5. L'échantillon co-dopé à 6% n'est pas entièrement pur sur cette étude et possède la même phase secondaire rencontrée précédemment (figure E20, échantillon Er1.2%-Yb6%). Des mesures en ICP-AES seraient nécessaires pour confirmer les taux de dopage expérimentaux et comparer ainsi les échantillons des différentes études.

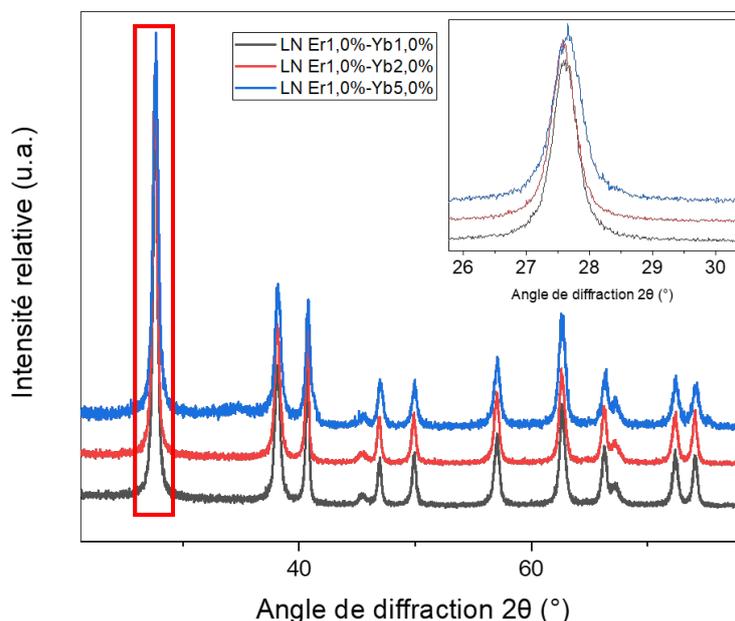


Figure E23 : Profils de diffraction d'échantillons de LN co-dopés $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ avec un rapport de concentrations en Er/Yb égal à 1/1, 1/2 et 1/5

Les tailles des cristallites (tableau Z7) sont relativement constantes et en accord avec les études précédentes. Elles sont aussi confirmées par les images TEM proposées en figure E24.

	Er1.0%-Yb1.0%	Er1.0%-Yb2.0%	Er1.0%-Yb5.0%
(012)	19 nm	20 nm	15 nm
(110)	32 nm	34 nm	17 nm
(006)	14 nm	14 nm	13 nm
(110)/(006)	2,3	2,4	1,3

Tableau Z7 : Tableau récapitulatif des tailles obtenues par la méthode d'affinement Le Bail pour des échantillons dopés à 1% en Er^{3+} et pour une concentration d' Yb^{3+} fixée à 1%, 2% et 5%.

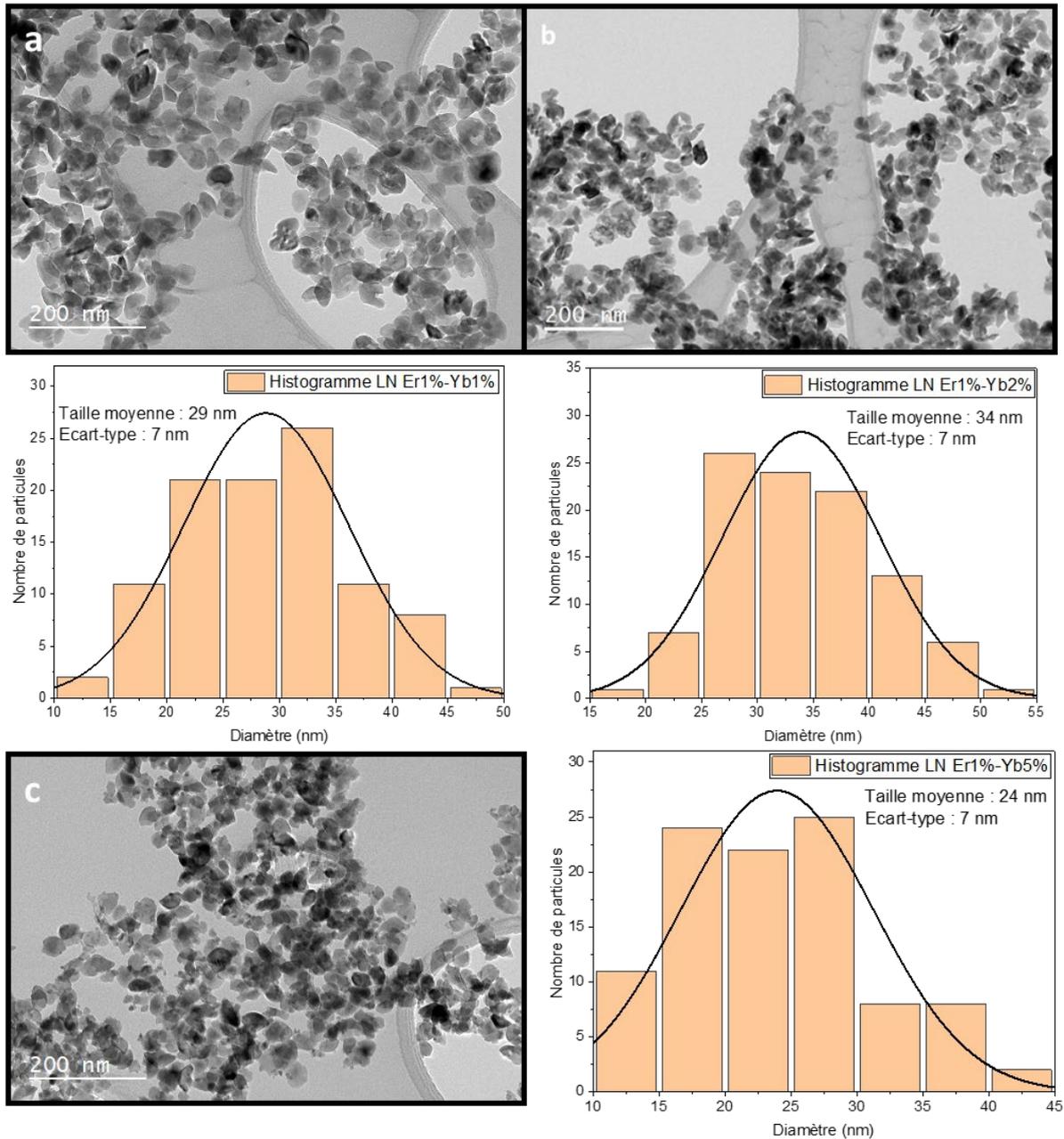


Figure E24 : Images TEM de nanoparticules de LN co-dopées avec un rapport des concentrations en Er/Yb égal à (a) 1/1, (b) 1/2 et (c) 1/5. Les histogrammes ont été réalisés sur un échantillonnage de 100 particules.

Les caractérisations optiques en spectroscopies de diffusion de SHG et d'up-conversion ont permis de mettre en évidence un effet de la teneur en Yb pour une concentration en Er fixée à 1%.

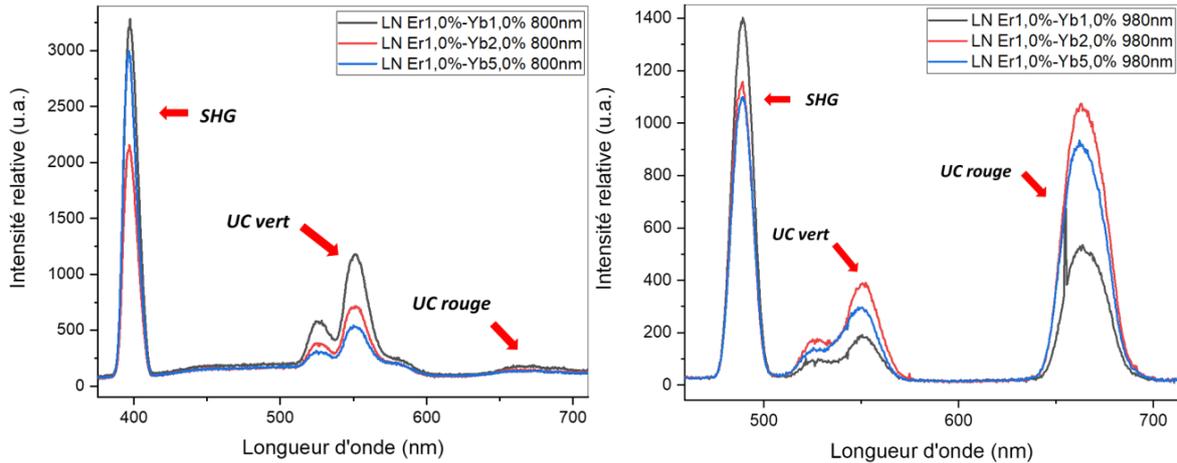


Figure E25 : Spectroscopies de diffusion de SHG et d'up-conversion pour une excitation laser à 800 nm (gauche) et 980 nm (droite). La concentration massique des suspensions est de 0,2g/L pour des échantillons dopés à 1% en Er^{3+} et pour une concentration en Yb^{3+} fixée à 1%, 2% et 5%. Comparativement à la figure E21, un nouveau filtre passe-bas a été utilisé pour étendre la gamme spectrale jusqu'à 700nm

Pour une excitation laser à 980 nm, les résultats obtenus permettent de confirmer que les ions Yb^{3+} ont joué leur rôle de sensibilisateur en augmentant significativement les signaux émis par up-conversion dans le rouge. Cette comparaison très qualitative est possible en raison des faibles dispersions en longueurs d'ondes des signaux de SHG et de la réponse spectrale du banc expérimental. On remarque aussi à 980 nm que les variations des intensités relatives ne sont pas simplement proportionnelles à la concentration en Yb et il faudrait certainement avoir recourt à des mesures de temps de vie pour une interprétation plus fine de ces résultats. Pour une excitation à 800nm, la photoluminescence n'est pas non plus proportionnelle à la concentration en ions Yb^{3+} . Le signal décroît en fonction de la proportion d'ytterbium insérée ce qui pourrait s'expliquer par des transferts d'énergie entre les ions Er^{3+} et Yb^{3+} [252] et différents effets de *quenching* lorsque les taux de dopage sont trop importants.

VI- ÉTUDE DE LA VERSATILITE DU PROTOCOLE SOL-GEL AQUEUX POUR LA SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE LiTaO_3 .

6.1 LE TANTALE, UN ELEMENT POUR LES AGENTS DE CONTRASTE EN TOMODENSITOMETRIE

6.1.1 Introduction

Le tantalate de lithium (LiTaO_3 , LT) est un oxyde bimétallique de composition ABO_3 possédant les mêmes propriétés physico-chimiques que le niobate de lithium. Le matériau est non centrosymétrique, de structure cristalline trigonale (groupe ponctuel $3m$) avec un réseau primitif rhomboédrique. Il est généralement décrit dans sa maille conventionnelle hexagonale. Il possède donc des propriétés ONL qui sont nécessaires pour son utilisation comme agent de contraste en imagerie biomédicale multi-photonique grâce à la génération d'harmoniques. En ce qui concerne la SHG, son coefficient d_{33} est de 13,8 pm/V à 1064 nm [262], c'est-à-dire une valeur comparable à celle de LiNbO_3 . Néanmoins, l'intérêt principal du tantalate de lithium réside principalement dans son potentiel pour l'imagerie « CT-scan » (*Computed Tomography*).

La tomodesitométrie, également qualifiée de tomographie assistée par ordinateur, est une technique d'imagerie médicale basée sur l'atténuation des rayons X par des objets ou des tissus organiques. En fonction de la qualité des mesures et de l'instrumentation, une image en 2D ou 3D est reconstruite afin de sonder avec une grande profondeur de pénétration des structures anatomiques telles que les organes ou les os. L'utilisation d'agents de contraste n'est pas obligatoire mais plusieurs agents à base d'iode ($Z=53$), par exemple, sont aujourd'hui validés par les autorités sanitaires si on souhaite étudier les systèmes vascularisés avec des applications en diagnostic des embolies pulmonaires, des hémorragies et des calcifications vasculaires [252,263]. La technique d'imagerie en elle-même n'est donc pas tout le temps efficace sans l'utilisation d'agents de contraste [48] de sorte que plus de la moitié des imageries CT sont de nos jours effectuées après administration de tels agents [48,264]. Le contraste dépend du taux d'atténuation du rayonnement X. Ce facteur d'atténuation augmente avec le numéro atomique Z [265] mais il varie également avec le seuil d'absorption de la raie K des éléments irradiés [266]. Par rapport au niobium ($Z=41$), le tantale possède un numéro atomique plus élevé ($Z=73$) avec une raie K à 67.4 keV. Par comparaison, l'énergie de liaison des électrons 1s du niobium est de 19 keV [267]. Par rapport au chapitre précédent, le choix du tantalate de lithium est aussi motivé par la faible concentration (<5-6%) en ions terres rares, dont les numéros atomiques sont plus élevés, qui peut être insérée dans la matrice. En réalité, le choix d'un élément atomique lourd n'est pas le seul critère car l'absorption du rayonnement dépend aussi de la tension d'accélération appliquée à l'anode de la source de rayons X (figure F1). De nos jours, les équipements cliniques fonctionnent avec des tensions comprises entre 80 et 140 kV. Les très hautes tensions sont surtout utilisées pour les patients

obèses [48]. Dans le cas de l'or ($Z=79$) et du bismuth ($Z=83$), ayant respectivement des seuils K à 80.7 keV et 90.5 keV, le taux d'atténuation reste plus faible que celui du tantale pour des tensions modérées (figure F2, gauche) [266].

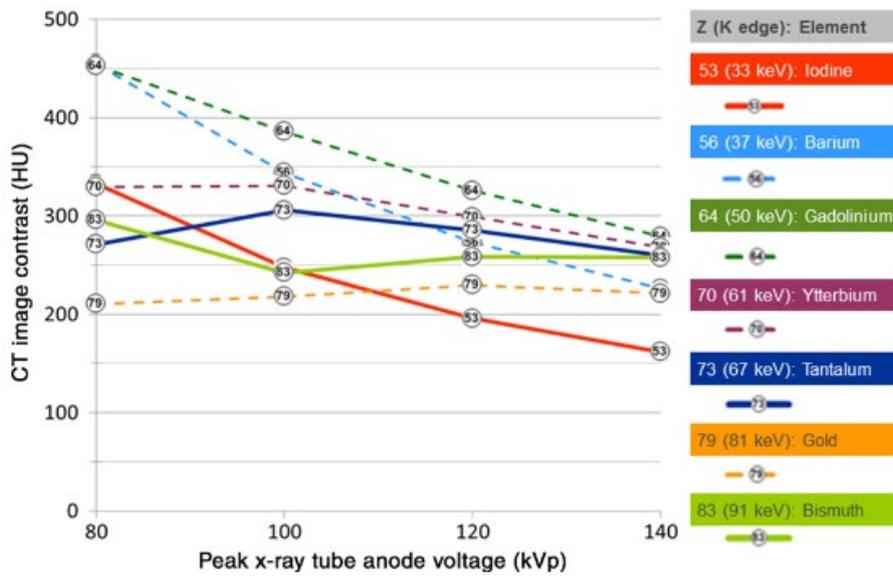


Figure F1 : Évolution du contraste en imagerie CT en fonction de la tension d'accélération. En pointillés sont indiqués les éléments qui ne sont pas des candidats efficaces et en traits pleins les candidats potentiels [266]. Le baryum est un marqueur toxique tandis que le gadolinium est néfaste à fortes doses. Dans le cas de l'ytterbium, la production annuelle de cet élément est insuffisante pour son utilisation en tant qu'agent de contraste tandis que les marqueurs à base d'or restent trop chers. Finalement, sur les trois derniers éléments potentiels présentés, l'iode propose un mauvais contraste à l'imagerie pour les hautes tensions et le bismuth devient toxique aux concentrations nécessaires à l'imagerie CT. Le tantale reste donc le meilleur agent de contraste proposé dans cette étude.

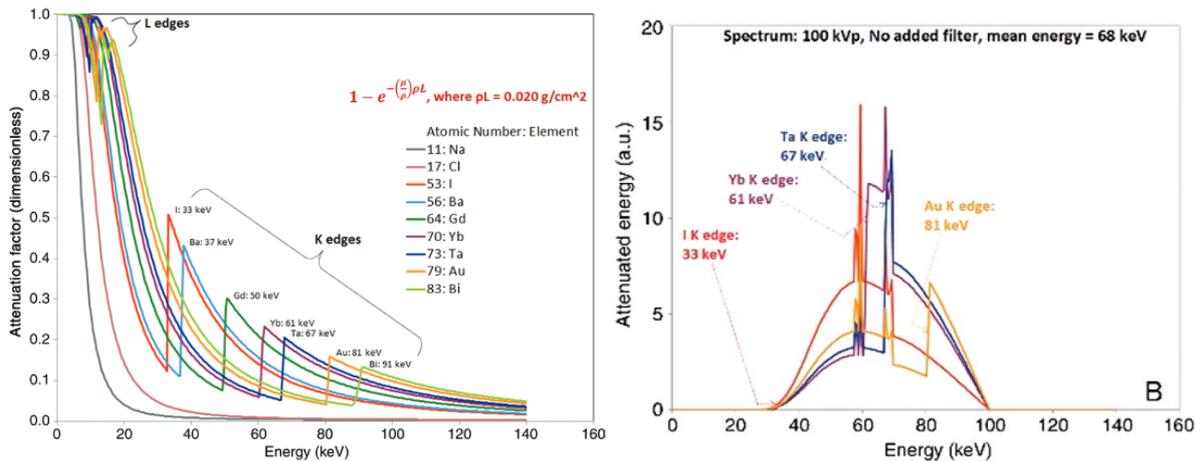


Figure F2 : (gauche) Évolution du facteur d'atténuation et des seuils d'absorption pour différents éléments atomiques. (droite) Comparaison des atténuations calculées pour les éléments I, Yb, Ta et Au pour une tension d'accélération de 100 kV [266].

Cela s'explique par la position des seuils d'absorption qui augmente fortement l'atténuation des photons X à certaines valeurs et de la largeur du spectre de rayons X (entre 40 et 80 keV) en dessous de l'énergie de seuil qui est fixée par la tension de travail (figure F2, droite). Le potentiel des nanoparticules d'oxyde de tantale de composition TaO_x et dont la teneur en Ta est de 78% a été récemment démontrée [49].

6.1.2 Structure et mécanisme de formation moléculaire de l'alcoxyde bimétallique $\text{LiTa}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_6$

Comme pour le niobium, le tantale existe sous la forme d'un alcoxyde métallique. L'alcoxyde métallique utilisé et disponible commercialement est l'éthoxyde de tantale. Il est liquide à température ambiante et possède une structure moléculaire dimérique lorsqu'il est pur et non dilué dans un solvant [133] :

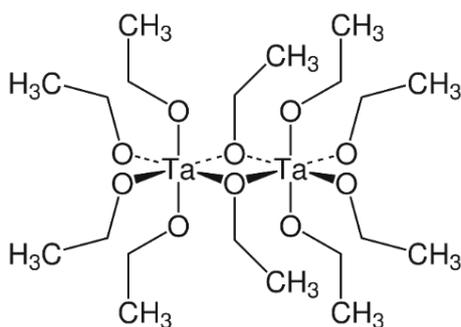


Figure F3 : Formule topologique de l'éthoxyde de tantale $\text{Ta}_2(\text{OEt})_{10}$

Des caractérisations en spectroscopie FTIR ont été effectuées sur l'éthoxyde de tantale pur et après dilution dans l'éthanol. Elles ont été comparées à celles de l'éthoxyde de niobium (figure C4) pour justifier du comportement similaire des deux entités. Sur la figure F4 (gauche), on note de nombreuses similitudes entre 1000 et 1200 cm^{-1} et entre 850 et 950 cm^{-1} . Il a été démontré au chapitre 3 que les bandes de l'éthoxyde de niobium à 880 cm^{-1} et 910 cm^{-1} sont à attribuer aux vibrations des liaisons C-O pontantes et terminales, respectivement [63]. Ces mêmes bandes avec des intensités relatives comparables sont aussi détectées pour l'éthoxyde de tantale dont la complexité moléculaire est 2 de sorte qu'une évolution de la structure moléculaire de l'alcoxyde est possible après ajout d'éthanol.

La figure F4 de gauche présentée ci-dessous permet de confirmer une évolution du spectre d'absorption en accord avec les travaux de Bradley [133] qui indiquent que la complexité moléculaire de l'éthoxyde de tantale dans l'éthanol est de 1.78. L'intensité de la bande à 880 cm^{-1} a effectivement fortement diminué.

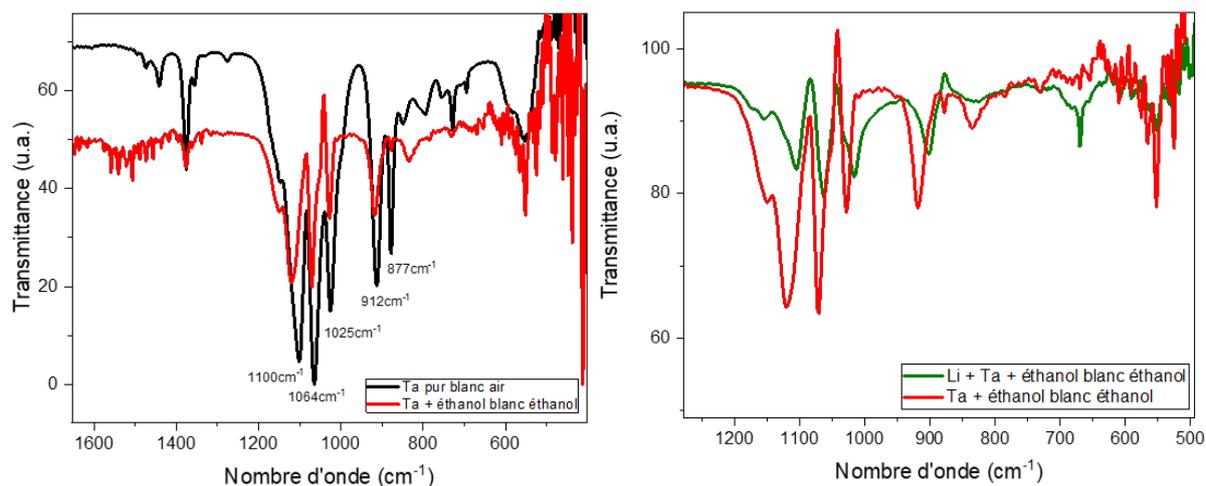


Figure F4 : (gauche) Mesures FTIR effectuées sur une solution pure (noir) et diluée dans l'éthanol (rouge) de l'éthoxyde de tantale. Les blancs sont effectués à l'air et à l'éthanol, respectivement. (droite) Mesures FTIR effectuées sur une solution d'éthoxyde de lithium tantale (vert) et d'éthoxyde de tantale (rouge) diluée dans l'éthanol. Les blancs sont effectués à l'éthanol.

Il a aussi été constaté sur l'éthoxyde de niobium que la bande de vibration des liaisons pontantes C-O à 1030 cm^{-1} diminuait également d'intensité après dilution. Ce comportement est aussi observé sur l'éthoxyde de tantale ce qui démontre à nouveau l'évolution de l'éthoxyde dimérique vers une structure monomérique.

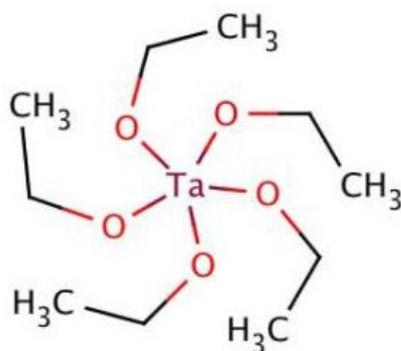


Figure F5 : Formule topologique du monomère d'éthoxyde de tantale $\text{Ta}(\text{OEt})_5$

Les propriétés chimiques de l'éthoxyde de tantale sont similaires à celles du niobium en raison de leur configuration électronique. En reprenant les mécanismes de formation de l'alcoxyde bimétallique $\text{LiX}(\text{OEt})_6$ ($\text{X} = \text{Ta}$ ou Nb) proposés par Puyoo-Castaings [207], l'alcoxyde de tantale peut former une 6^{ème} liaison grâce à son site de coordination vacant et ainsi réagir avec le lithium en solution. Cette réaction permet de former l'alcoxyde bimétallique $\text{LiTa}(\text{OEt})_6$ monomérique qui servira de précurseur moléculaire à la réaction sol-gel. Le spectre de la figure F4 de droite est très similaire que celui obtenu pour $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ (figure C7, chapitre 3). On remarque également que la formation de cet alcoxyde bimétallique se traduit de nouveau par un décalage de tous les pics caractéristiques vers des nombres d'ondes plus faibles. Ce décalage est cohérent avec une augmentation de la masse réduite μ portée par l'atome central (et les oxygènes) et la loi de Hooke précédemment énoncée.

Après l'ajout d'eau et l'obtention d'un gel, des mesures SAXS, présentées en figure F6, ont permis de mettre en évidence la présence de nucléi ayant une taille moyenne estimée à 3-4 nm environ pour des taux d'hydrolyse compris entre 2,5 et 10. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec le LN avec la formation à température ambiante d'un gel colloïdal de nucléi amorphes dont la composition précise n'est pas encore connue. Bien que d'autres études soient nécessaires, comme discuté au chapitre 3, ces nucléi proviennent très probablement de la condensation d'oxoclusters de Li et Ta en solution.

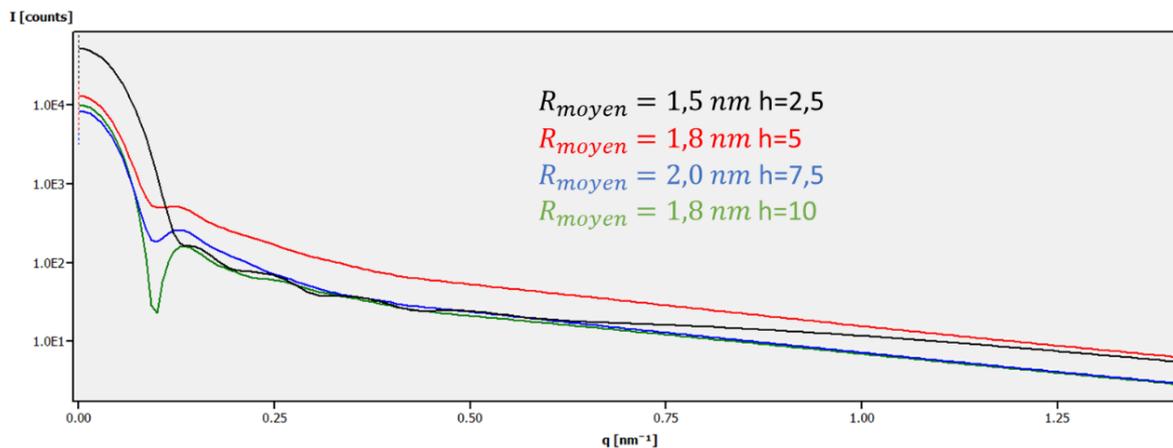


Figure F6 : Spectres SAXS de nucléi amorphes dans un gel colloïdal préparé à température ambiante à partir d'un mélange d'éthoxydes de Li et Ta dilués dans l'éthanol et pour un taux d'hydrolyse fixé à $h=2.5, 5, 7.5$ et 10 .

6.1.3 Protocole expérimental adapté à la synthèse de nanoparticules de LiTaO_3

En raison des similitudes constatées sur les réactions moléculaires des éthoxydes de tantale et lithium, le protocole standard de fabrication du LiNbO_3 a tout d'abord été réutilisé sans aucune modification pour les premiers tests sur LiTaO_3 . Les deux alcoxydes sont mélangés en boîte à gant sous atmosphère inerte puis hydrolysés à l'extérieur sous agitation magnétique. Après 24h de réaction, le gel est traité en autoclave à 235°C pendant un jour. Le milieu réactionnel est ensuite centrifugé et la poudre récupérée est lavée plusieurs fois à l'éthanol puis séchée pour évaporer le solvant résiduel.

Pour un taux d'hydrolyse fixé à $h=1,5$, les caractérisations DRX (figure F7) confirment que le tantalate de lithium n'a pas été obtenu et que la poudre est amorphe après 24h de traitement solvothérmal. Les conditions expérimentales standard utilisées pour la synthèse du LN ne s'appliquent donc pas directement dans le cas du LT. Une série de tests a alors été entreprise pour connaître les effets du temps de synthèse et de la quantité d'eau ajoutée. Lorsque le taux d'hydrolyse est augmenté à $7,5$, on remarque une meilleure cristallinité des poudres au bout de 24h mais la contribution d'un fond amorphe est encore importante. Après 3 jours de traitement, il apparaît aussi que lorsque le taux d'hydrolyse est augmenté à $7,5$, le profil de diffraction est en bon accord avec la référence #9537 de la base de données ICSD.

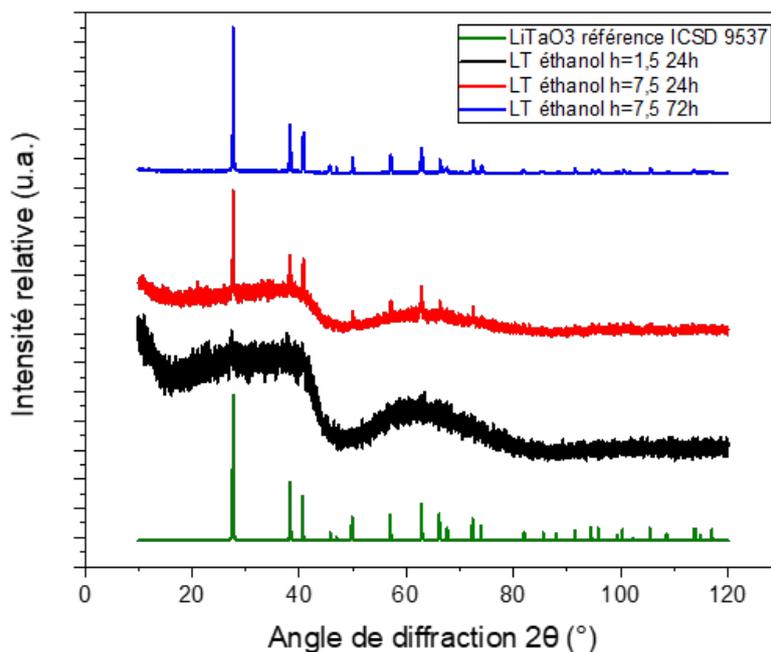


Figure F7 : Profils de diffraction de plusieurs échantillons préparés pour différents taux d'hydrolyse et temps de synthèse. La référence #9537 de LiTaO_3 issue de la base de données ICSD est ajoutée pour comparaison.

Par la suite, le temps de réaction en autoclave a été fixé à 72h avec un taux d'hydrolyse supérieur à 2.5.

6.1.4 Effet du taux d'hydrolyse et des co-solvants sur la formation de LT

6.1.4.1 Le taux d'hydrolyse

Pour mieux comprendre les effets de la composition du milieu réactionnel sur la cristallinité des poudres préparées, les mêmes paramètres expérimentaux que ceux utilisés pour la synthèse du LN ont été étudiés. Ainsi, le taux d'hydrolyse a été changé car celui-ci permettait la synthèse de nanocristaux de LN isotropes et de tailles plus importantes. Les profils de diffraction DRX correspondants sont présentés en figure F8 et les tailles calculées au tableau T1. Contrairement au cas du LN, un taux d'hydrolyse à $h=1,5$ ne permet pas, même après 7 jours de traitement solvothérmal à 235°C d'obtenir des poudres cristallisées de LT sans phase d'impureté. D'autre part, les tailles DRX du tableau T1 ne sont pas données pour la direction [110] car celles-ci ont été estimées à plus de 150 - 200 nm c'est-à-dire avec une incertitude importante. De la même manière, les tailles (012) et (006) sont à considérer avec précaution. Comme pour le niobate de lithium, la polarisation spontanée du LT selon l'axe c pourrait conduire à une adsorption plus faible des ligands de surface perpendiculairement à l'axe polaire et à des arrangements favorisés du film organique lors de la cristallisation par agrégation.

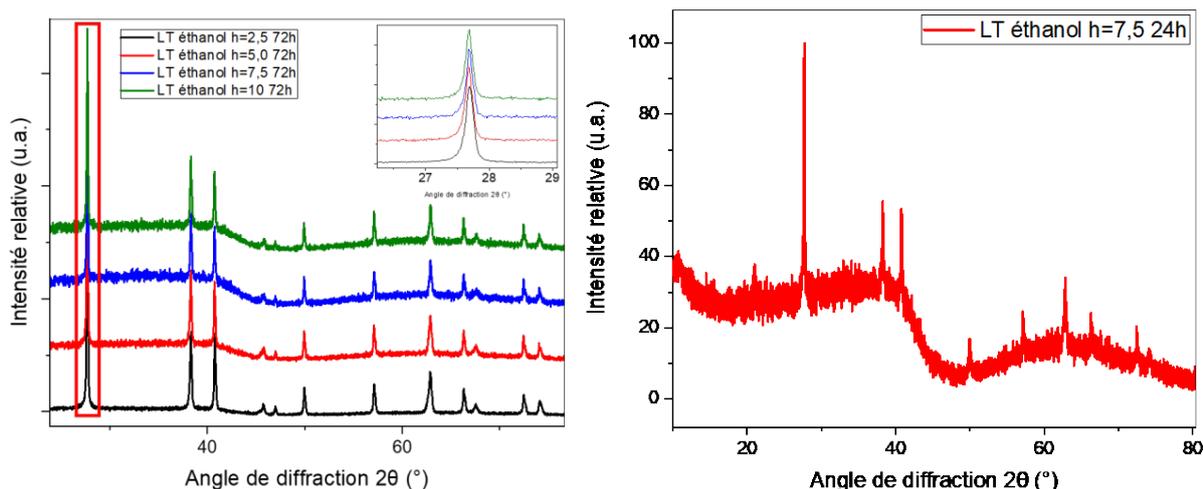


Figure F8 : (gauche) Profils de diffraction d'échantillons de LT préparés avec un taux d'hydrolyse compris entre $h=2.5$ et $h=10$ et un temps de synthèse fixé à 72h. (droite) Profil de diffraction à $h = 7,5$ après 24h de traitement solvothermal.

	LT h=2.5	LT h=5.0	LT h=7.5	LT h=10
Taille (012)	88 nm	88 nm	150 nm	136 nm
Taille (006)	61 nm	59 nm	120 nm	96 nm

Tableau T1 : Récapitulatif des tailles obtenues par affinement Le Bail sur les échantillons de LT préparés avec un taux d'hydrolyse compris entre $h=2.5$ et $h=10$ et un traitement solvothermal de 72h.

En ce qui concerne les mesures résolues en temps, après 24h de traitement solvothermal à $h = 7,5$, on remarque figure F8 (droite) la présence d'un fond amorphe important et des pics de diffraction de faibles largeurs à mi-hauteur correspondant à l'apparition de nanocristaux primaires dont les tailles sont aussi supérieures à 100 – 150 nm.

Du point de vue de l'imagerie TEM, les images de la figure F9 témoignent d'un fort état d'agrégation et de la présence de particules de petites tailles (<10 nm) qui correspondent au fond amorphe des diffractogrammes de la figure F8. Si l'agrégation de ces particules primaires conduit à la cristallisation du LT, on remarque aussi figure F9b que les cristaux de LT ont aussi tendance à coalescer selon un mécanisme d'attachement (orienté ou non) et de recristallisation (cf chapitre 2, figure B13). La taille finale des agrégats est pour chaque taux d'hydrolyse de plusieurs centaines de nm avec des domaines monocristallins anisotropes de tailles > 50 nm comme illustré par les affinements Le Bail et le cliché de diffraction (figure F9a) réalisé en bordure de l'agrégat (zone encadrée en rouge). Cette formation d'agrégats composés de plusieurs nanocristaux ainsi que la présence d'intermédiaires réactionnels de ~10 nm non-cristallisés (contrairement au LN) semblent démontrer que les interactions cœur-ligands sont de nouveau responsables des tailles et morphologies finales.

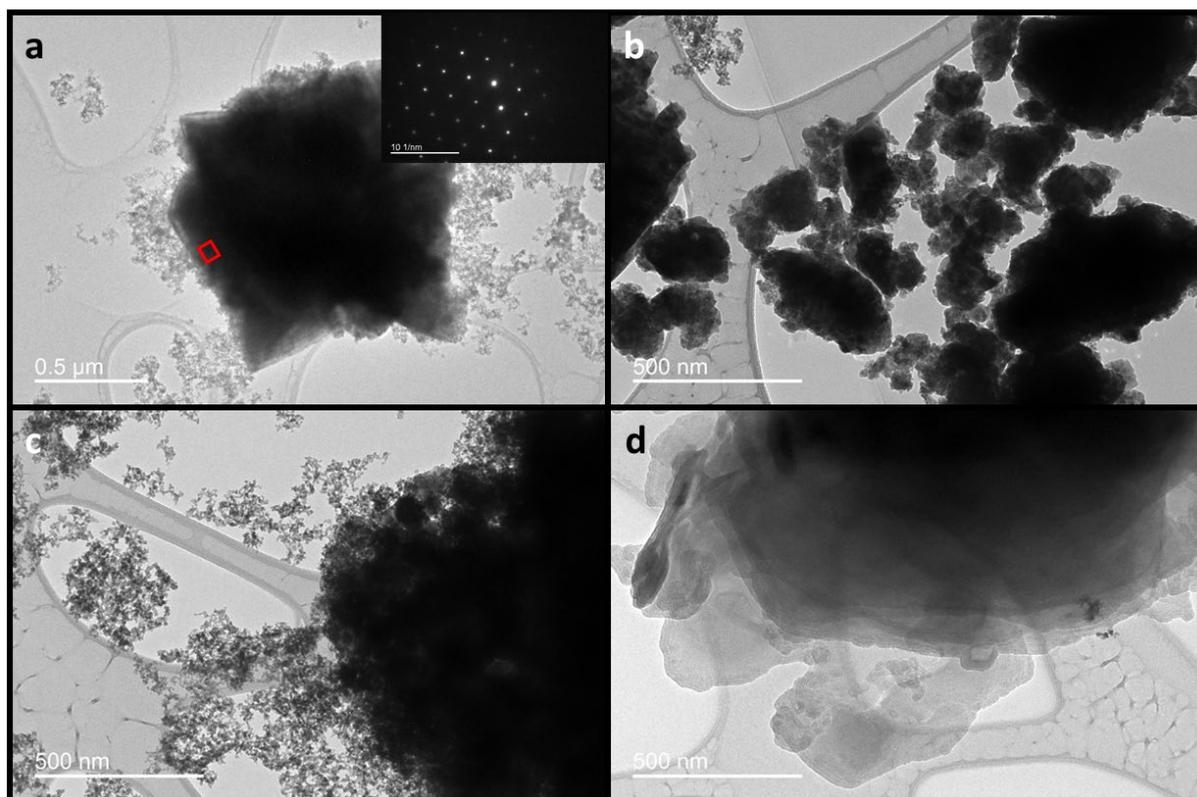


Figure F9 : Images TEM de nanoparticules de LT pour un taux d'hydrolyse h fixé à 2,5 (a), 5,0 (b), 7,5 (c) et 10 (d). Un cliché de diffraction (effectuée sur la zone encadrée en rouge) pour l'échantillon à $h=2,5$ est proposé mettant en évidence des domaines monocristallins malgré l'état d'agrégation des particules.

Comme indiqué au chapitre 3 consacré à la formation des gels colloïdaux après hydrolyse du mélange de précurseurs, la longueur des chaînes alkyles après échange de ligands et l'électrophilie du centre métallique jouent un rôle sur les temps d'induction. Pour rappel, les temps d'induction sont beaucoup plus longs quand un glycol (comprenant une fonction OH terminale) est utilisé comme co-solvant en raison d'interactions moins hydrophobiques avec le mélange de solvants polaires ce qui ralentit l'agrégation des oxoclusters et la formation d'un gel composé de nanoparticules amorphes. D'après la littérature, l'électrophilie de Ta (+0.49) est moins importante que celle de Nb (+0.53) dans les précurseurs utilisés à base d'éthoxydes [142]. Pour tous les tests réalisés pour synthétiser du LT, on a pu constater que les périodes d'induction étaient bien plus courtes que celles observées avec le niobium. En particulier, lorsqu'aucun co-solvant n'est ajouté avant l'hydrolyse, la gélification est presque instantanée après l'hydrolyse de la solution de monomères de $\text{LiTa}(\text{OEt})_6$. La formation d'oxoclusters n'a donc pas pu être observée par des mesures DLS et on attribue cette gélification rapide après agrégation des oxoclusters à des interactions hydrophobiques plus importantes avec le solvant. Comparativement au LN, la proportion de groupements éthoxy, par rapport aux fonctions OH nécessaires à la condensation, en surface des oxoclusters et des particules amorphes intermédiaires semble être plus importante ici. Cette hypothèse mériterait d'être démontrée par des mesures RMN par exemple mais reste cohérente avec la plus faible

électrophilie du Ta qui sera moins réactif vis-à-vis de groupements électro-donneurs tels que les OH.

En ce qui concerne la cristallisation, l'hypothèse d'une proportion plus importante de groupements alcoxy en surface est aussi cohérente avec le mécanisme de cristallisation par agrégation et une formation de LT possible que pour des taux d'hydrolyse supérieurs à 2,5 et des temps de traitements thermiques de plusieurs jours. Les réarrangements au sein du film organique lors de la cristallisation par agrégation et la libération de groupements alcoolates en solution seraient ainsi frustrés par la faible teneur en groupes hydroxyles. Cela conduit à des nanocristaux de LT de taille moyenne bien plus importante que pour le LN et un fort d'état d'agrégation comme illustré précédemment. Des recuits à plus haute température et avec une montée en température plus rapide semblent nécessaires bien que cela ne soit pas possible pour l'instant avec notre modèle d'autoclave utilisé. D'un point de vue chimique, une autre approche est d'ajouter un co-solvant électro-donneur et parmi la liste testée au chapitre 4, notre choix s'est porté sur le 2-propanol.

6.1.4.2 L'isopropanol

La longueur et la ramification de la chaîne alkyle du co-solvant jouent un rôle essentiel dans le contrôle des tailles et morphologies des nanocristaux de LN, que ce soit pour les synthèses de nanoparticules dopées à l'erbium en raison des isopropoxydes utilisés comme précurseurs (chapitre 5) ou lorsque l'isopropanol est ajouté comme co-solvant. Cet alcool secondaire a donc été ajouté de manière contrôlée par rapport au nombre de molécules d'éthanol selon le rapport r_{iso} défini comme :

$$r_{iso} = \frac{n_{isopropanol}}{n_{ethanol}} \quad (\text{VI-1})$$

Pour un taux d'hydrolyse à 2,5, les profils de diffraction des poudres préparées avec r_{iso} fixé à 0.05, 0.25 et 0.5 sont présentés en figure F10. On remarque en particulier une faible contribution du fond amorphe pour $r_{iso} = 0,25$ et une formation de la phase LT dans chaque cas. En ce qui concerne les tailles estimées (tableau T2), elles ont tendance à diminuer avec l'ajout d'isopropanol. Les images TEM (figure F11) des échantillons préparés avec un r_{iso} de 0,25 et de 0,5 confirment par contre que des nanocristaux individuels ne sont toujours pas obtenus en raison d'un état d'agrégation important. En accord avec les profils de diffraction, la contribution d'une phase intermédiaire amorphe est aussi visible sur la figure 11b.

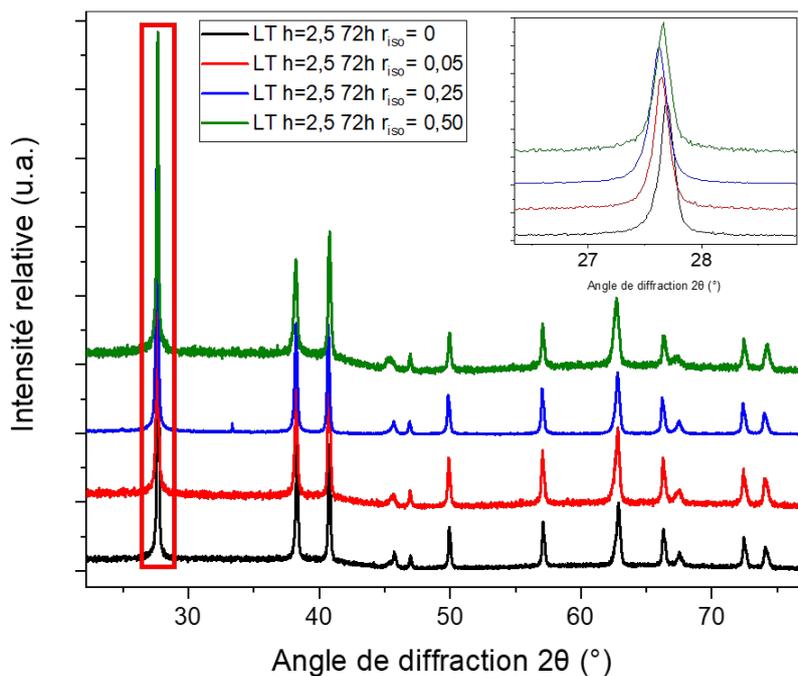


Figure F10 : Profils de diffraction DRX de nanoparticules de LT synthétisées avec un taux d'isopropanol r_{iso} compris entre 0.05 et 0.5. Le taux d'hydrolyse est fixé à $h=2.5$ avec un temps de synthèse à 72h.

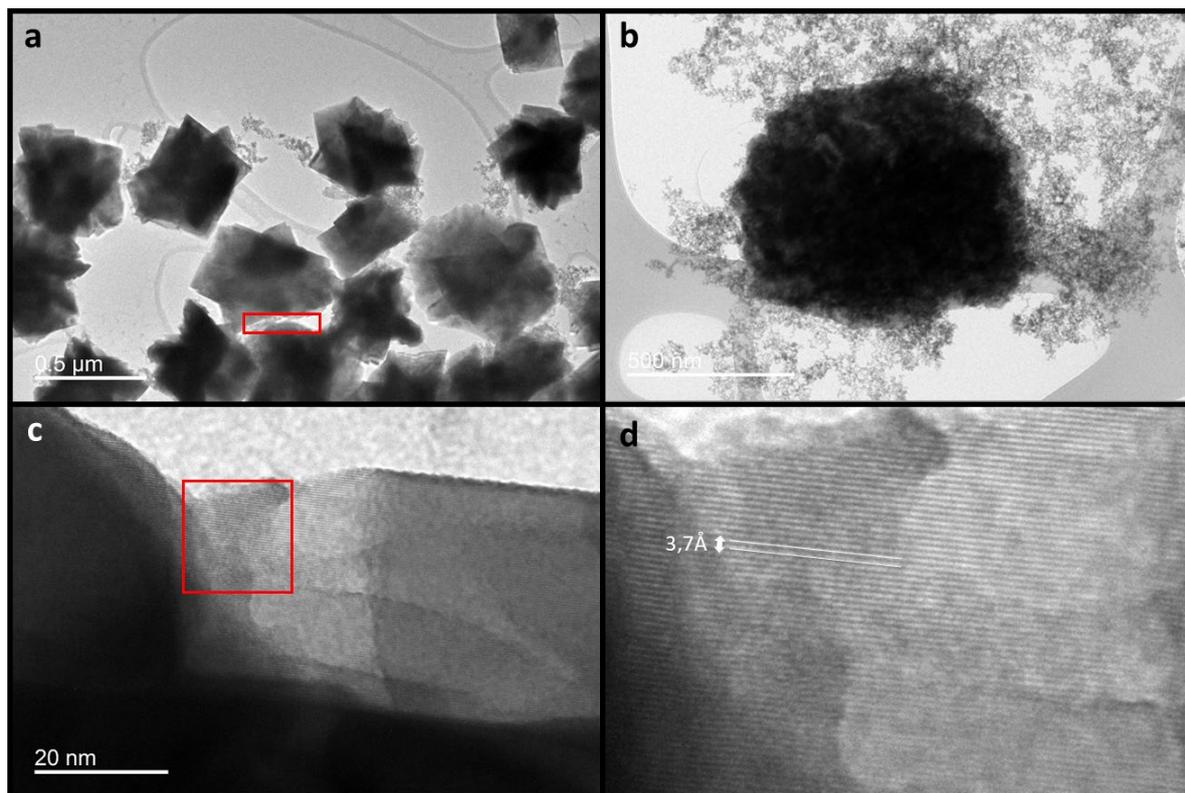


Figure F11 : Imagerie TEM de nanoparticules de LT avec un taux d'isopropanol fixé à 0,25 (a) et 0,5 (b). L'imagerie à haute résolution pour $r_{iso} = 0.25$ (c,d) permet de mettre en évidence les plans réticulaires (012) du LT à 3,7 Å.

	LT $r_{\text{iso}} = 0$	LT $r_{\text{iso}} = 0.05$	LT $r_{\text{iso}} = 0.25$	LT $r_{\text{iso}} = 0.5$
Taille (012)	88 nm	59 nm	75 nm	41 nm
Taille (110)	180 nm	106 nm	137 nm	86 nm
Taille (006)	61 nm	43 nm	55 nm	28 nm
(110)/(006)	3,0	2,5	2,5	3,0

Tableau T2 : Récapitulatif des tailles obtenues par affinement Le Bail sur des échantillons de LT avec un taux d'isopropanol r_{iso} compris entre 0.05 et 0.5. Un échantillon sans isopropanol est présenté à titre de comparaison.

6.1.5 Conclusion

Le tantalate de lithium est un matériau prometteur pour être utilisé comme agent de contraste en imagerie biomédicale de type CT et il possède des propriétés physico-chimiques très proches de celles du LN pour la génération d'harmoniques. Notre protocole expérimental basé sur une approche sol-gel aqueuse ne nous pas permis à ce jour de produire des nanocristaux individuels bien que les réactions moléculaires des alcoxydes de tantale et de niobium sont similaires après ajout de l'éthoxyde de lithium et hydrolyse du mélange réactionnel. Seuls des agrégats polycristallins ont été obtenus malgré une augmentation de la quantité d'eau et l'emploi de groupements isopropoxy pour leur caractère électro-donneur. Si les mécanismes de nucléation et de cristallisation/croissance sont proches de ceux mis en évidence pour le LN, il semblerait que la proportion de ligands organiques en surface des intermédiaires réactionnels et une libération frustrée des alcoolates dans le milieu ne permettent pas d'obtenir des nanocristaux individuels. Comme évoqué précédemment, une augmentation des températures de traitement assistée ou non par un chauffage micro-ondes est une voie à explorer. Le dopage du LT pourra alors être envisagé.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit de thèse ont eu pour but de montrer l'intérêt d'une compréhension fine des mécanismes de nucléation, de cristallisation et de croissance des nanocristaux de niobate de lithium préparés en voie sol-gel aqueuse dans des conditions solvothermales afin de mieux contrôler et prédire leurs tailles et morphologies finales.

Dans la littérature, la nucléation de nanoparticules en solution a d'abord été décrite par une approche thermodynamique selon la théorie classique de la nucléation. Les limitations de ce modèle ont amené Lamer et Dinegar [149] à proposer un mécanisme basé sur une séparation plus ou moins importante des étapes de nucléation et de croissance. Cette nouvelle description permet de rendre compte d'un grand nombre d'observations expérimentales et pourrait s'appliquer au procédé sol-gel traditionnel des alcoxydes métalliques. Selon cette approche, une forte concentration en monomères est à l'origine d'un *burst* de nucléation limitant ainsi le phénomène de croissance ce qui conduit à des nanoparticules de petites tailles si on peut s'affranchir des phénomènes de vieillissement par coalescence et/ou de mûrissement d'Ostwald. Les développements récents des techniques de diffusion dynamique de la lumière en temps réel et de la microscopie électronique à haute résolution [175,177,182,183,185,230], ont toutefois démontré que pour de nombreux systèmes, les précurseurs de départ ne formaient pas forcément des nucléi mais des entités moléculaires intermédiaires appelés oxoclusters ou oxoalcoxydes. La présence de ces espèces en solution est en contradiction avec le modèle de Lamer-Dinegar. Plusieurs études ont ainsi démontré que ces oxoclusters et d'autres nanoclusters métastables [160,175,177,185,268] peuvent condenser entre eux et former des germes solides selon des mécanismes de nucléation dits non classiques.

Dans ce travail, la synthèse des nanocristaux de LiNbO_3 est basée sur un mélange de deux précurseurs d'alcoxydes de lithium et de niobium dans un milieu réactionnel comprenant un mélange d'alcools simples et/ou de diols. La complexité moléculaire de l'éthoxyde de niobium non dilué diminue fortement dans les solvants polaires et cette tendance à la monomérisation a été démontrée ici par des mesures FTIR qui mettent en évidence une évolution des intensités relatives des bandes caractéristiques des liaisons C-O des groupements pontants et terminaux. Pour l'éthoxyde de lithium, il se dissocie dans l'éthanol pour former l'ion Li^+ . Par la suite, le mélange des deux précurseurs conduit à l'alcoxyde mixte $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ comme initialement démontré par Puyoo-Castaings, Hirano et Bradley [63,207,208]. Après ajout d'eau, une seule étape d'hydrolyse-condensation conduit à température ambiante, et avant la gélification du milieu, à la formation d'oxoclusters de lithium niobium de taille apparente de $\sim 2\text{nm}$ comme illustré par des mesures DLS. Après gélification, les mesures SAXS témoignent d'une condensation de ces oxoclusters en nucléi amorphes de 5nm stabilisés par des groupements alcoxy ou glycoxy mais dont la composition des cœurs n'est pas encore connue. Les temps de gélification varient fortement selon la nature du co-solvant ajouté et sont à relier aux échanges de ligands possibles avec l'alcoxyde mixte et aux interactions hydrophobiques

des chaînes pendantes avec le mélange de solvants polaires qui constitue le milieu réactionnel.

Après un traitement thermique de 24h à 235°C du gel colloïdal préparé à température ambiante, il apparaît que les co-solvants et le taux d'hydrolyse jouent aussi un rôle prépondérant sur les tailles et morphologies finales des nanocristaux. Les alcools primaires et secondaires conduisent à des nanoparticules de tailles plus petites par comparaison à celles obtenues avec des diols de longueur de chaîne carbonée équivalente mais qui comporte un groupe OH terminal. Les synthèses résolues en temps et en température ont démontré que les nucléi amorphes de ~5 nm préparés à température ambiante cristallisaient à partir de 150°C lors du processus solvothérmal. Cette phase intermédiaire cristallisée, et certainement hydratée, avait déjà été observée par Nyman *et al.* en 2009 [132] mais reste de structure inconnue. L'apparition de nanocristaux primaires de LiNbO₃ résulte alors d'une agglomération de ces intermédiaires réactionnels de 5nm et d'un mécanisme de cristallisation par agrégation comme initialement décrit dans les travaux précurseurs de Cölfen et Mann [195] consacrés à des oxydes centrosymétriques. Les interactions hydrophobiques des groupements alcoxy ou glycoxy en surface des intermédiaires sont responsables des phénomènes d'agrégation et de la formation d'un monolithe, en fin de synthèse, dans le seau en téflon de l'autoclave. D'autre part, les effets inductifs électro-donneurs des chaînes carbonées de surface modifient les interactions cœur-ligands et les possibles réarrangements du film organique au sein de ces agrégats. Ces effets sont plus importants pour les groupements alcoxy ce qui conduit à la formation de nanocristaux de petites tailles qui apparaissent avant 200°C en raison d'une libération aisée de groupements alcoolates. Au contraire, si des diols sont ajoutés comme co-solvants, les effets inductifs sont plus faibles en raison de la fonction OH terminale. La libération des groupements glycoxy est alors frustrée tout comme le phénomène de cristallisation qui intervient à plus haute température au sein d'agrégats de tailles plus importantes. La taille finale des nanocristaux de LiNbO₃ est alors significativement plus importante.

De la même manière, lorsque le taux d'hydrolyse initialement fixé à 1,5 augmente jusqu'à h=10, des nanoparticules de morphologie cubique et de taille supérieure à 100 nm sont alors produites. En raison de la constante diélectrique plus élevée de l'eau, le mécanisme de cristallisation initiale de LiNbO₃ par agrégation d'intermédiaires réactionnels s'accompagne d'un phénomène de murissement d'Ostwald inter-particules avec une exposition des facettes {012} correspondant aux distances interréticulaires les plus importantes de la structure cristallographique.

Cette compréhension fine des mécanismes de cristallisation/croissance a permis par la suite de doper la matrice du LN par des ions terres rares et d'optimiser leurs concentrations tout en conservant des tailles de cristallites similaires. Dans le cas d'un dopage simple à l'erbium, l'intensité des signaux d'up-conversion augmente pour une excitation à 800 nm jusqu'à une teneur en ions activateurs à environ 5%. Pour des taux de dopage initiaux plus importants, on observe alors l'apparition d'une phase secondaire non identifiée et une diminution des signaux optiques. Dans le cas d'un dopage au néodyme, seule la fluorescence à un photon est détectée ce qui laisse supposer une très faible concentration en Nd³⁺ dans la matrice, le rayon

ionique plus important des ions néodyme trivalents pourrait l'expliquer. Les phénomènes dits de « quenching » étant responsables des phénomènes d'extinction, deux pistes ont été envisagées pour limiter ces effets afin d'optimiser les signaux d'up-conversion à une concentration donnée. Une nucléation hétérogène en surface de nanocristaux a d'abord été testée par l'ajout de précurseurs non-hydratés dans une suspension initiale mais cela conduit à des agrégats empêchant toute quantification des signaux optiques à partir de notre banc optique expérimental de spectroscopie de diffusion. Un co-dopage erbium-ytterbium a alors été envisagé et les teneurs en ions ont été optimisées en jouant sur la concentration totale des ions et sur leur concentration relative. Comme attendu, les ions Yb^{3+} ont joué leur rôle de sensibilisateur pour une excitation laser à 980 nm puisque les signaux d'up-conversion dans le rouge sont alors significativement plus importants que ceux mesurés pour un dopage simple aux ions Er^{3+} avec une excitation à 800 nm.

En ce qui concerne les suites à donner à ce travail expérimental et les perspectives, rappelons tout d'abord que notre choix initial s'est porté sur le niobate de lithium car il présente plusieurs caractéristiques optiques intéressantes pour l'imagerie biomédicale optique. Ce matériau est biocompatible et il est efficace pour la génération d'harmoniques qui regroupe plusieurs processus optiques non-linéaires et non-résonants. Cette flexibilité en longueurs d'ondes permet de mieux mettre à profit les fenêtres de transparence biologiques en décalant l'excitation laser dans l'infrarouge [16] et d'augmenter ainsi la profondeur de pénétration. D'autre part, les propriétés de fluorescence de la matrice LN après dopage par des ions de terres rares, par exemple, sont bien référencées dans la littérature. On peut penser que les nouvelles possibilités de co-localiser les signaux harmoniques et de fluorescence permettront à l'avenir d'améliorer, en imagerie multiphotonique, le rapport signal/bruit en s'affranchissant des signaux optiques non-linéaires endogènes (émis par le collagène et les lipides pour la SHG et la THG, respectivement) et de l'auto-fluorescence importante des cellules/tissus dans le visible. La détection de signaux d'up-conversion à partir d'une suspension de nanocristaux permet aussi d'envisager des études de type nanothermométrie à l'échelle de la nanoparticule unique. Enfin, il est important de rappeler que si la résolution latérale en microscopie multiphotonique est sub-longueur d'onde, la profondeur d'imagerie est inférieure à quelques millimètres et n'est pas comparable à celle obtenue par IRM. Augmenter la multifonctionnalité des nanocristaux de LN peut aussi s'effectuer par une fonctionnalisation de surface appropriée permettant par exemple une libération optiquement contrôlée d'agents thérapeutiques [40] ou d'obtenir un contraste à l'IRM après attachement de complexes contenant des ions Gd^{3+} [269].

Une autre stratégie pour augmenter les modalités d'imagerie en combinant la haute résolution optique et l'imagerie en profondeur est de s'intéresser à des matériaux possédant un numéro atomique élevé pouvant donner un contraste en tomographie par atténuation des rayons X. Dans ce contexte, l'approche moléculaire étudiée dans ce travail pour la synthèse de nanocristaux de LN a aussi été expérimentée pour le tantalate de lithium (LiTaO_3). Ce matériau appartient au même groupe ponctuel de symétrie et possède des propriétés optiques non-linéaires similaires. De plus, le tantale est un élément du tableau périodique qui possède un coefficient d'atténuation des rayons X plus élevé que celui du niobium [266]. La versatilité de notre protocole expérimental basé sur un sol-gel aqueux et

l'utilisation d'alcoxydes a aussi été démontrée pour la formation de LiTaO_3 bien que la préparation de nanocristaux individuels de tailles et de morphologies contrôlées n'ait pas abouti. Les mécanismes de nucléation et de cristallisation/croissance sont proches de ceux du LN mais une proportion plus importante de ligands organiques en surface des intermédiaires réactionnels pourrait expliquer la formation d'agrégats polycristallins de taille submicronique. À l'avenir, un meilleur contrôle des polydispersités de tailles et de morphologies peut passer par un changement des traitements thermiques en utilisant des autoclaves adaptés à des températures supérieures à 235°C ou par des chauffages micro-ondes qui ont l'avantage de réduire les temps de montée en température ainsi que les temps de synthèse. D'un point de vue des paramètres chimiques, seuls des mélanges binaires de solvants ont été testés dans ce travail mais il serait peut-être opportun d'étudier des mélanges à trois solvants et de vérifier que cela n'est pas incompatible avec le dopage par des ions trivalents. Il en est de même pour la réalisation de structures cœur-coques, des petites variations du protocole expérimental, en mélangeant par exemple des précurseurs hydrolysés à une suspension de nanocristaux primaires, sont à expérimenter pour limiter l'état d'agrégation et réaliser des coques homogènes.

ANNEXES

7.1 DIFFRACTION DES RAYONS X (*X-RAY DIFFRACTION* : XRD)

7.1.1 Principe

La diffraction des rayons X est une technique expérimentale de caractérisation qualitative et quantitative de matériaux cristallisés [270]. Elle est basée sur la diffusion élastique des photons X au sein de la matière. Dans un cristal, les plans atomiques (hkl) sont espacés d'une distance réticulaire d_{hkl} qui est propre aux paramètres de maille et à chaque système réticulaire. Pour un faisceau de rayons X monochromatiques de longueur d'onde λ faisant un angle d'incidence θ avec un plan (hkl) donné, les ondes diffusées interfèrent de manière constructive lorsque la condition de Bragg $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$ est satisfaite. On obtient alors un faisceau diffracté au même angle θ s'il n'y a pas d'extinction systématique due aux modes du réseau :

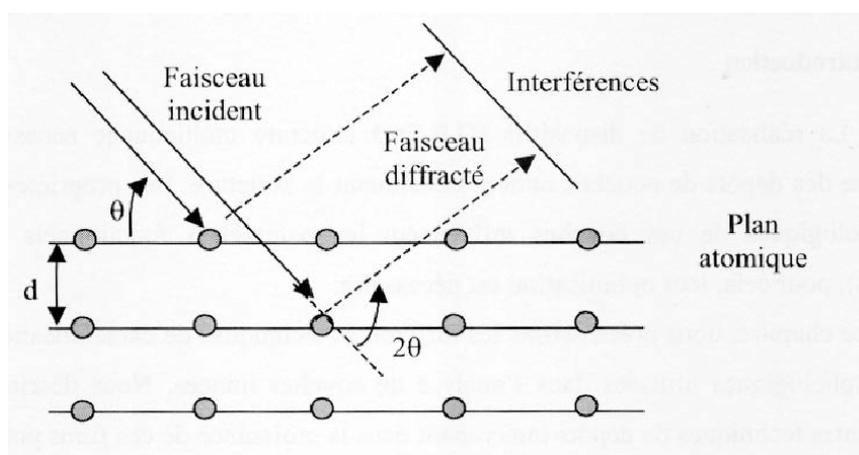


Figure G1 : Principe de la loi de Bragg [271]

7.1.2 Appareillage

Les analyses effectuées au laboratoire ont été réalisées avec un diffractomètre X'Pert 3 de Malvern Panalytical. La géométrie du diffractomètre est de type Bragg-Brentano avec un montage en θ - θ . Il existe donc une plateforme motorisée permettant de faire varier à la fois la position du tube de rayons X et du détecteur d'un angle θ par rapport au porte-échantillon « zéro-bruit de fond » (silicium clivé) qui reste horizontal. Pour notre système, l'anticathode est au cobalt (Co) sans monochromateur ce qui permet d'avoir des intensités incidentes plus

importantes mais les deux transitions $K\alpha_1$ ($\lambda_{K\alpha_1}=1.78901 \text{ \AA}$) et $K\alpha_2$ ($\lambda_{K\alpha_2}= 1.793\text{\AA}$) sont présentes. L'estimation des tailles de cristallites par la méthode simple de Scherrer n'est donc pas possible, raison pour laquelle les affinements ont été réalisés à l'aide du logiciel FullProf. En pratique, la tension accélératrice est fixée à 40kV, l'intensité du courant à 40mA et les mesures sont typiquement effectuées sur une plage angulaire comprise entre 10 et 120°C pour un pas en 2θ fixé à 0.01313°.



Figure G2 : Photo du diffractomètre X'Pert 3 de Malvern Panalytical

7.1.3 Détermination des tailles de cristallites par affinement Le Bail

Une analyse quantitative des poudres peut être réalisée en affinant les diffractogrammes. Il existe plusieurs types d'affinements mais les méthodes WPPF (*whole powder pattern fitting*) et WPPD (*whole powder pattern decomposition*) sont principalement utilisées.

- Les affinements WPPF selon la « méthode de Rietveld » prennent principalement en compte la maille cristalline, un groupe d'espace et les positions atomiques en plus des différents paramètres expérimentaux (longueur d'onde, correction d'offset, forme des raies ...). Cette méthode d'affinement relativement compliquée en termes de nombres de paramètres à affiner n'a pas été employée dans notre cas, car nous nous intéressons avant tout aux morphologies et tailles apparentes des nanoparticules synthétisées.
- Les affinements WPPD selon la « méthode de Pawley » sont aussi une méthode quantitative mais sans modèle structural pour les positions atomiques. Les intensités des raies du profil de diffraction sont ajustées par la méthode des moindres carrés, tout comme les paramètres de maille et les principaux paramètres expérimentaux. Pour un mélange de poudres, la méthode de Pawley a l'avantage de pouvoir quantifier les phases présentes si la structure de chaque phase est connue.

- Les affinements WPPD selon la « méthode de Le Bail » ne prennent pas en compte les intensités individuelles des différentes réflexions du diffractogramme. Si le groupe d'espace est connu, seuls les principaux paramètres expérimentaux sont ajustés ainsi que les paramètres de maille. Cette méthode bien plus simple à implémenter permet toutefois de remonter aux tailles et morphologies des cristallites selon différents modèles (sphère, plaquette ...) et aux contraintes, par exemple, qu'elles soient homogènes ou inhomogènes.

C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée avec FullProf pour traiter les diffractogrammes de LiNbO_3 . Pour la visualisation et la détermination du *background*, les interfaces WinPlotr et EdPCR (pour modifier les paramètres à affiner par itérations successives) permettent d'estimer :

- Les erreurs dites systématiques : le premier paramètre est le décalage d'origine si la surface de l'échantillon n'est pas exactement à la hauteur de référence du diffractomètre. Il permet de décaler le spectre pour rétablir la position du zéro de l'angle de diffraction.
- Les paramètres de mailles : dans le cas du LN, le nombre de paramètres à affiner est de deux (les paramètres de maille a et c) du fait de son groupe d'espace trigonal R3c et de la maille conventionnelle hexagonale.
- Le fond continu : celui-ci est établi par une interpolation linéaire sur un ensemble de points choisi par l'utilisateur avec, par la suite, un ajustement de l'intensité de chaque point.
- La fonction de profil : la forme des pics est ajustée par une fonction de Voigt qui permet d'évaluer les contributions lorentziennes et gaussiennes des élargissements et les décalages de pics reliés aux tailles et micro-contraintes de l'échantillon. La fonction de résolution instrumentale est rentrée par l'utilisateur à l'aide d'un fichier IRF obtenu sur un échantillon de référence micrométrique (Si) dans les mêmes conditions de mesures. L'absence de micro-contraintes dans nos échantillons obtenus par traitement solvothermale nous a conduit à estimer d'abord la contribution lorentzienne des effets de taille puis gaussienne à l'itération suivante. Le facteur d'échelle est calculé automatiquement en fonction de l'intensité du pic le plus élevé.
- La composante d'anisotropie : aucune orientation préférentielle n'est supposée pour nos poudres, car l'intensité des différentes réflexions (hkl) est proche des diffractogrammes de référence. Par contre, les largeurs ne sont pas constantes ce qui nous a conduits à supposer une forme plaquettaire avec une dimension plus petite le long de l'axe optique (plan (006)) que perpendiculairement (plan (110)).
- Les paramètres asymétriques : ce dernier paramètre permet de prendre en compte l'asymétrie des raies dans le profil de diffraction.

Le nombre de cycles à chaque affinement est fixé arbitrairement à 15. À la fin du processus, le diffractogramme calculé est superposé au diffractogramme expérimental et une valeur du facteur de mérite χ^2 est déterminée. Au cours des affinements successifs, ce facteur doit se rapprocher de 1. Cela signifie que les deux diffractogrammes correspondent et que l'affinement est correct.

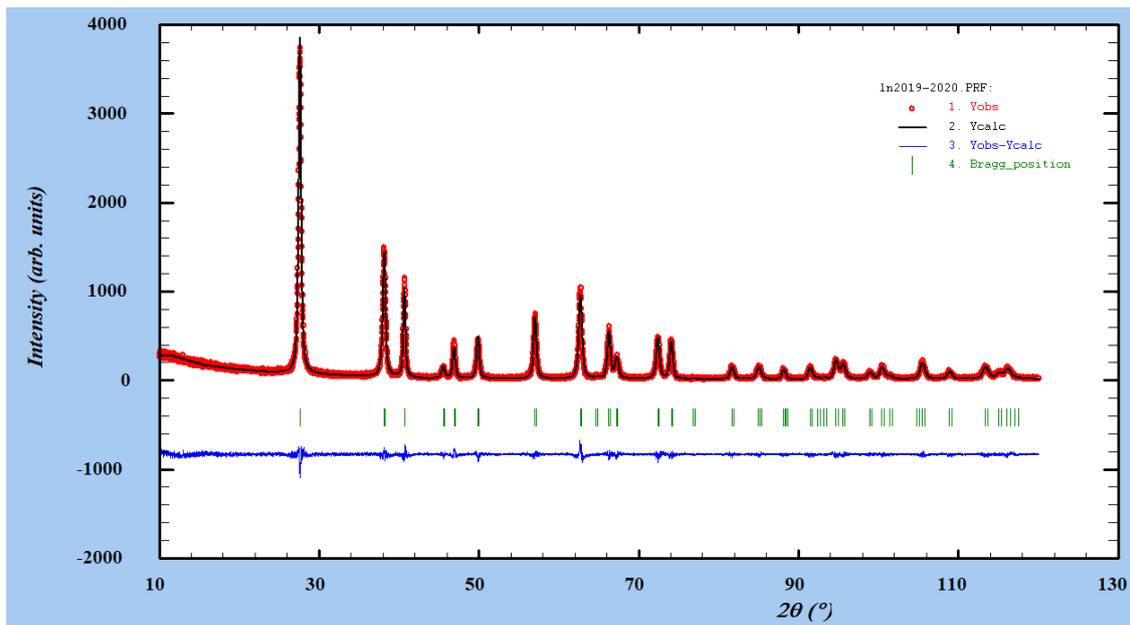


Figure G3 : Exemple d'affinement de type Le Bail sur des nanoparticules de LiNbO_3 ($\chi^2=1.37$) avec des tailles selon les plans (012), (110) et (006) déterminées à 24nm, 30nm et 20nm respectivement. Les incertitudes sur les tailles n'ont pas été déterminées par ces affinements car elles dépendent fortement de la taille des cristallites, la précision étant bien meilleure pour les domaines de cohérence inférieurs à 20-30 nm. De plus, les images TEM effectuées sur l'ensemble des échantillons de ce travail de thèse montrent des distributions en taille (et forme) des nanocristaux importantes de sorte que seules des tailles moyennes sont accessibles par DRX.

7.1.4 Diffusion des rayons X aux petits angles (*Small Angle X-rays Scattering* : SAXS)

La méthode SAXS a été utilisée pour évaluer la taille des nucléi amorphes présents dans les gels colloïdaux obtenus à température ambiante pour de faibles taux d'hydrolyse du mélange initial de précurseurs. Elle est basée sur la variation de signal due aux différences de densité électronique. Cette dernière est élevée aux endroits où se trouvent les cristallites et nulle où il n'y a rien. Ce contraste de densité électronique donne lieu à une diffusion aux petits angles qui apporte des informations sur la taille et la morphologie des cristallites, et éventuellement, sur la disposition de ces derniers. Le signal de diffusion aux petits angles est exploitable lorsque la taille des cristallites est inférieure à 100 nm.

L'intensité diffusée peut être exprimée en fonction de 2θ , angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. Pour effectuer les calculs et remonter à la taille et à la morphologie des cristallites, on l'exprime en fonction du module du vecteur de diffusion q . La fonction $p(r)$ associée à la distribution de taille des particules dans l'échantillon est définie en fonction de l'intensité du signal diffusé par :

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_{q_{min}}^{q_{max}} I(q) qr \sin(qr) dq \quad (\text{VII-1})$$

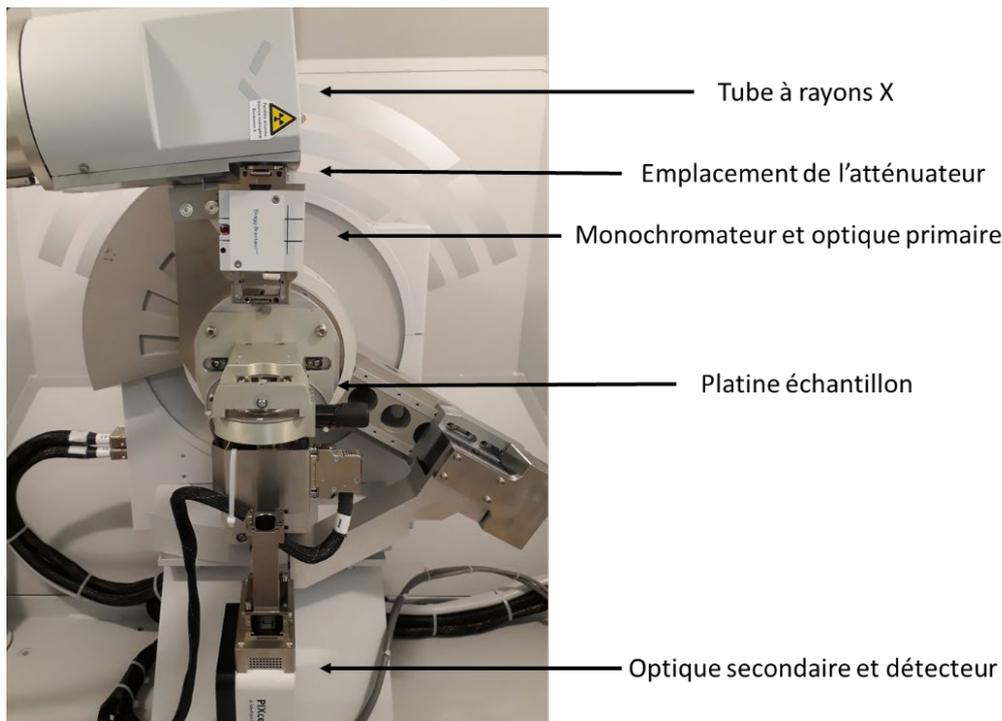


Figure G4 : Représentation de la géométrie du diffractomètre en configuration SAXS.

q_{min} et q_{max} définissent la plage minimale et maximale du vecteur de diffusion q et r le rayon des nucléi. L'anticathode utilisée pour générer les photons X est une anticathode au cuivre Cu ($\lambda_{K\alpha1} = 1,5418 \text{ \AA}$) sans monochromateur. Dans nos conditions d'acquisitions, avec cette longueur d'onde et un domaine angulaire compris entre $0,2^\circ$ et 5° en 2θ , le vecteur de diffusion q est compris entre $0,14\text{nm}^{-1}$ et $3,56\text{nm}^{-1}$. Les courbes sont modélisées par traitement informatique grâce au logiciel EasySAXS. Le domaine d'intégration du vecteur de diffusion peut être réduit en fonction de la qualité du signal obtenu. Pour les faibles valeurs de q , on peut augmenter q_{min} pour s'affranchir d'un éventuel signal dû à l'agrégation des cristallites. Pour les valeurs de q élevées, on peut diminuer q_{max} quand le signal observé n'est pas différent du bruit de fond sur une plage importante.

7.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (*TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY* : TEM)

7.2.1 Principe

La microscopie électronique en transmission est une technique de caractérisation permettant d'imager des échantillons nanométriques. Un faisceau d'électrons, focalisé grâce à des lentilles magnétiques, est transmis à travers un échantillon. L'image électronique obtenue est ensuite projetée sur un écran fluorescent visible à l'œil nu ou récupérée informatiquement par le biais d'une caméra CCD. De nombreux paramètres liés à l'échantillon tels que l'épaisseur, la densité et la nature du matériau peuvent modifier le contraste de l'image obtenue :

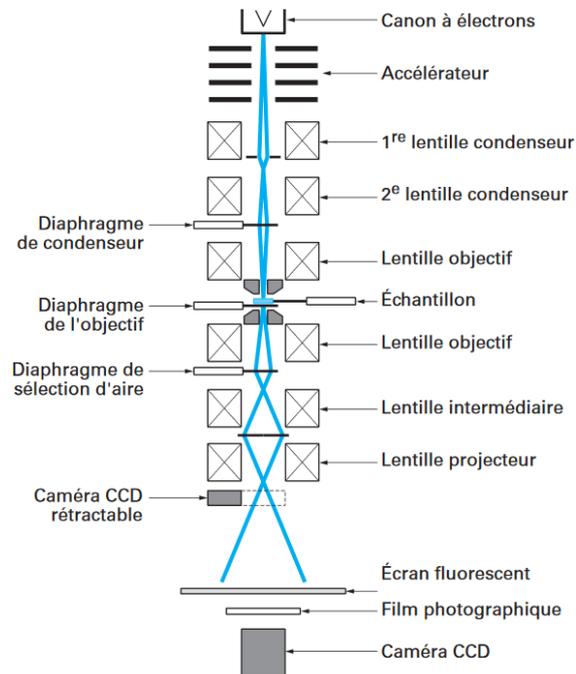


Figure G5 : Principe schématique du fonctionnement d'un microscope électronique en transmission [272]

Après l'échantillon, un diaphragme de sélection d'aires permet de collecter soit le faisceau transmis (image en fond clair), soit les électrons diffractés (fond sombre). L'imagerie TEM classique est utilisée généralement en champ clair. L'échantillon nous paraîtra sombre tandis que le fond de l'image sera clair. Dans le cas du champ sombre, le cliché de diffraction électronique peut nous renseigner sur les propriétés cristallines de l'échantillon (distances réticulaires, orientation, agglomération, degré de cristallinité) :

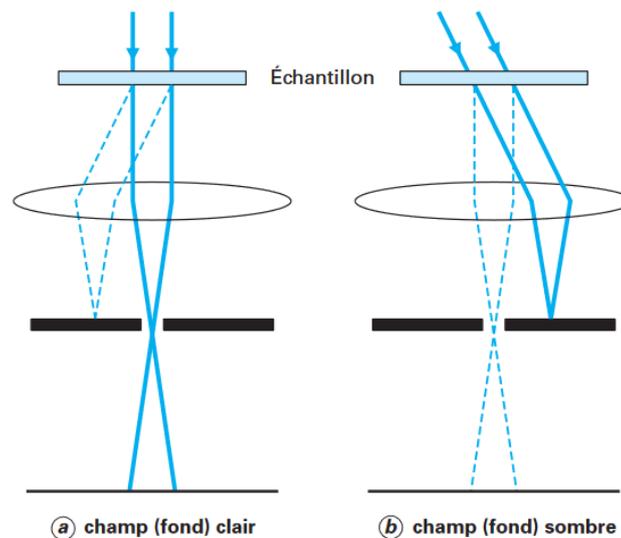


Figure G6 : Représentation schématique d'une configuration en champ clair ou champ sombre du microscope TEM [273]

7.2.2 Appareillage

Le microscope utilisé dans ce travail est le microscope JEOL 2100 HT. Celui-ci est équipé d'une caméra CCD Gatan 11 mégapixel. Ce microscope est équipé de détecteurs STEM (*Scanning Transmission Electron Microscope*) annulaires en champs clairs et sombres et également d'un détecteur SSD (EDX Oxford Instrument) pour l'analyse des éléments chimiques présents dans l'échantillon :



Figure G7 : Microscope électronique en transmission JEOL 2100 HT, laboratoire INL, Université Claude Bernard Lyon 1

7.3 DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE (*DYNAMIC LIGHT SCATTERING* : DLS)

7.3.1 Principe

La diffusion dynamique de la lumière est une technique d'analyse non destructive qui permet essentiellement d'estimer la taille de particules en suspension. Le principe repose sur l'analyse du mouvement brownien des particules qui est converti en variation temporelle de l'intensité lumineuse diffusée lorsqu'un faisceau laser est focalisé dans la suspension. L'analyse de la fonction d'autocorrélation permet d'obtenir une distribution de taille dite en intensité qui est à relier à l'équation de Stokes-Einstein :

$$D_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (\text{VII-2})$$

D_H correspond au diamètre hydrodynamique de la particule, k représente la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité de la solution et D le coefficient de diffusion en translation. À l'aide de la théorie de Mie, les distributions de taille en intensité peuvent être converties en distribution en volume et en nombre si les indices de réfraction du matériau et du solvant sont connus.

Il est à noter que les tailles moyennes estimées en DLS sont des diamètres hydrodynamiques. Il existe en effet une couche de solvatation autour des particules en suspension comme

illustrée ci-dessous. Les tailles DRX et TEM sont ainsi inférieures aux mesures DLS qui permettent avant tout de vérifier la stabilité colloïdale et l'absence d'agglomération. Les analyses DLS présentées dans ce manuscrit ont été effectuées sur des échantillons de concentration massique fixée à 1 g/L :

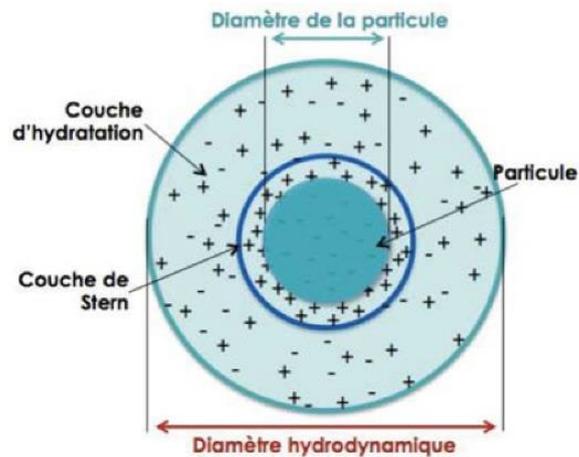


Figure G8 : Représentation schématique des différentes couches entourant une particule solide en suspension dans un solvant [274].

7.3.2 Appareillage

Les mesures en DLS ont été réalisées grâce à l'appareil Zetasizer Nano ZS (Malvern). Celui-ci est composé d'un laser monochromatique (633nm, 4mW) dirigé sur une cuvette en quartz. Les variations de l'intensité lumineuse diffusée par les particules sont détectées à un angle de 173° :



Figure G9 : Appareil DLS Zetasizer Nano ZS de Malvern

7.4 TECHNIQUE DE LA DIFFUSION HYPER-RAYLEIGH POUR LA CARACTERISATION OPTIQUE NON-LINEAIRE DES NANOCRISTAUX EN SUSPENSION (*HYPER-RAYLEIGH SCATTERING* : HRS)

7.4.1 Principe

La technique de diffusion Hyper-Rayleigh (HRS) permet de quantifier les hyperpolarisabilités moléculaires [275] ou de nanocristaux [86,276] en mesurant l'intensité non linéaire diffusée à 2ω par des objets de taille très inférieure à la longueur d'onde d'excitation. Contrairement à la microscopie, on parle de mesures dites d'ensemble, car c'est une partie des signaux incohérents diffusés par un grand nombre de molécules/nanocristaux qui est sondée. De plus, les mesures résolues en polarisation permettent d'obtenir des informations sur les différents coefficients non-linéaires indépendants des tenseurs d'hyperpolarisabilité [277,278]. Dans le cadre de nos travaux, la technique HRS a été adaptée et utilisée pour quantifier les coefficients non-linéaires moyens de nombreux nanomatériaux [78,276].

7.4.2 Appareillage

Au laboratoire, le banc spectroscopique de diffusion non-linéaire comprend un laser femtoseconde (Spectra Physics Insight X3) accordable sur une large gamme de longueurs d'onde (680-1300nm). La puissance du faisceau incident est ajustée en associant une lame demi-onde et un polariseur Glan-Thomson vertical. Un filtre passe-haut est utilisé pour éliminer les signaux de seconde harmonique générés par le laser lui-même. Le faisceau est ensuite focalisé par une lentille achromatique ($f=30\text{mm}$) dans une micro-cuvette contenant les suspensions de nanocristaux de LN purs ou dopés par des ions de terres rares. La photoluminescence et la diffusion des différents harmoniques sont collectées perpendiculairement au faisceau incident par une première lentille en silice fondue ($f=50\text{mm}$) puis focalisées par une seconde dans la fente d'entrée d'un spectromètre (Andor Shamrock 193) couplé à une caméra CCD (Andor iDus 401). Un filtre passe-bas est ajouté devant le spectromètre pour éliminer la diffusion du faisceau fondamental :

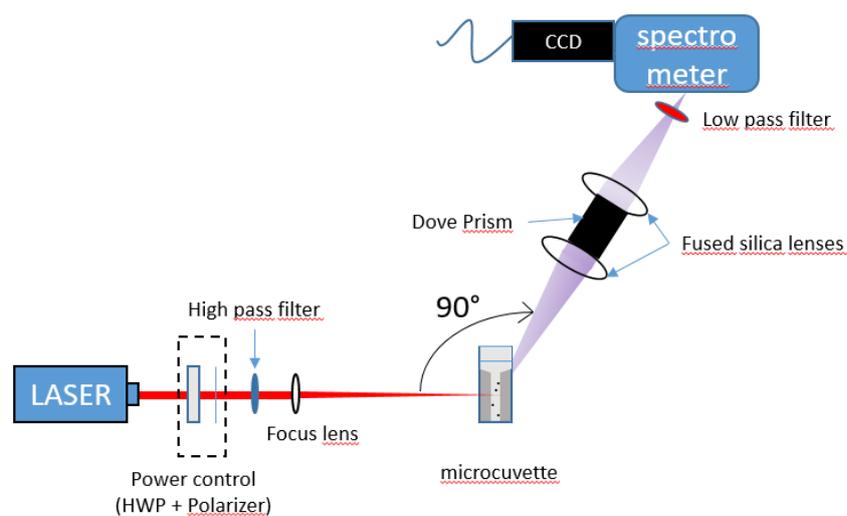


Figure G10 : Représentation schématique du banc de diffusion non-linéaire spectroscopique.

7.5 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (*FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY*: FT-IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse structurale. Sous l'effet d'un rayonnement variable dans le proche IR, l'absorption à des longueurs d'onde caractéristiques permet une identification (qualitative et quantitative) des liaisons d'un composé donné. En pratique, la spectroscopie IR à transformée de Fourier est de plus en plus utilisée en raison de sa rapidité de traitement de l'interférogramme obtenu par déplacement d'un miroir mobile.

Pour ces travaux, l'appareil utilisé est l'IRAffinity-1 de Shimadzu qui utilise un montage en réflexion à l'aide d'une cellule ATR (*Attenuated Total Reflectance*). Les mesures s'effectuent entre 600cm^{-1} et 4000cm^{-1} avec une résolution de 4cm^{-1} . Le nombre typique de scans effectués lors de l'acquisition du spectre est fixé à 40 :



Figure G11 : Spectromètre FT-IR IRAffinity-1 avec cellule ATR MIRacle 10 de Shimadzu

LISTE DES PUBLICATIONS

Communications dans un congrès :

Synthèse solvothermale de LiNbO₃ nanométrique de morphologie contrôlée, Matériaux Strasbourg 2018

Mathias Urbain, Florian Riporto, Virginie Monnier, Sandrine Beauquis et Yannick Mugnier

Formation mechanisms of LiNbO₃ nanocrystals under solvothermal conditions at low hydrolysis rates of alkoxide precursors, EMRS 2021

Florian Riporto, Kevin Brédillet, Sandrine Beauquis, Ronan Le Dantec, Virginie Monnier et Yannick Mugnier

Diffusion de SHG, THG, somme de fréquences et mélanges à quatre ondes à partir de suspensions de particules harmoniques, OPTIQUE Dijon 2021

Kévin Bredillet, Volodymyr Multian, Florian Riporto, Yannick Mugnier, Sandrine Beauquis et Ronan Le Dantec

Formation mechanisms of LiNbO₃ nanocrystals under solvothermal conditions from alkoxide precursors, Sol-Gel Lyon 2022 (Soumis)

Florian Riporto, Améni Dhouib, Kévin Bredillet, Sandrine Beauquis, Emilie Molina, Virginie Monnier, Ronan Le Dantec et Yannick Mugnier

Articles dans une revue :

Second harmonic spectroscopy of ZnO, BiFeO₃ and LiNbO₃ nanocrystals, Optical Materials Express 2019

Jérémy Riporto, Mathias Urbain, Yannick Mugnier, Volodymyr Multian, Florian Riporto, Kévin Bredillet, Sandrine Beauquis, Christine Galez, Virginie Monnier, Yann Chevolot, *et al.*

Wavelength-Selective Nonlinear Imaging and Photo-Induced Cell Damage by dielectric Harmonic Nanoparticles, ACS Nano 2020

Vasyl Kilin, Gabriel Campargue, Ina Fureraj, Sim Sakong, Tarek Sabri, Florian Riporto, Alice Vieren, Yannick Mugnier, Christophe Mas, Davide Staedler, John Michael Collins, Luigi Bonacina, Alfred Vogel, John A. Capobianco and Jean-Pierre Wolf

On the Reaction Pathways and Growth Mechanisms of LiNbO₃ Nanocrystals from the Non-Aqueous Solvothermal Alkoxide Route, Nanomaterials 2021

Mathias Urbain, Florian Riporto, Sandrine Beauquis, Virginie Monnier, Jean-Christophe Marty, Christine Galez, Christiane Durand, Yann Chevolot, Ronan Le Dantec, Yannick Mugnier

Gd³⁺ Functionalized Lithium Niobate Nanoparticles for Dual Multiphoton and Magnetic Resonance Bioimaging, ASC Appl. Nano Mater 2022

Raphael De Matos, Adrian Gheata, Gabriel Campargue, Jérémy Vuilleumier, Laura Nicolle, Katarzyna Pierzchala, Ileana Jelescu, Fiorella Lucarini, Ivan Gautschi, Florian Riporto, Ronan Le Dantec, Yannick Mugnier, Anne-Sophie Chauvin, Marinella Mazzanti, Davide Staedler, Dario Diviani, Luigi Bonacina

Deux articles en cours de préparation (mécanismes et propriétés optiques)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Bartasyte, S. Margueron, T. Baron, S. Oliveri, P. Boulet, Toward High-Quality Epitaxial LiNbO₃ and LiTaO₃ Thin Films for Acoustic and Optical Applications, (2017) 36. <https://doi.org/10.1002/admi.201600998>.
- [2] P. Günter, J.-P. Huignard, Photorefractive materials and their applications, Springer, 2007.
- [3] Y. Xu, Ferroelectric materials and their applications, North-Holland ; Sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam ; New York : New York, NY, USA, 1991.
- [4] T. Volk, M. Wöhlecke, Lithium niobate: defects, photorefractive and ferroelectric switching, Springer, Berlin, 2008.
- [5] B.T. Matthias, J.P. Remeika, Ferroelectricity in the Ilmenite Structure, Am. Phys. Soc. (1949) 2. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.76.1886.2>.
- [6] 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).
- [7] M.J. Pooley, A.V. Chadwick, The Synthesis and Characterisation of Nanocrystalline Lithium Niobate, Radiat. Eff. Defects Solids. 158 (2003) 197–201. <https://doi.org/10.1080/1042015021000053213>.
- [8] A.V. Chadwick, M.J. Pooley, S.L.P. Savin, Lithium ion transport and microstructure in nanocrystalline lithium niobate, Phys. Status Solidi C. 2 (2005) 302–305. <https://doi.org/10.1002/pssc.200460170>.
- [9] J. Yu, X. Liu, Hydrothermal synthesis and characterization of LiNbO₃ crystal, Mater. Lett. 61 (2007) 355–358. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.04.087>.
- [10] 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>.
- [11] 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>.
- [12] 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>.
- [13] 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>.
- [14] 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>.
- [15] M. Haase, H. Schäfer, Upconverting Nanoparticles, Angew Chem Int Ed. (2011) 22.
- [16] G. Campargue, L. La Volpe, G. Giardina, G. Gaulier, F. Lucarini, I. Gautschi, R. Le Dantec, D. Staedler, D. Diviani, Y. Mugnier, J.-P. Wolf, L. Bonacina, Multiorder Nonlinear Mixing in Metal Oxide Nanoparticles, Nano Lett. 20 (2020) 8725–8732. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03559>.
- [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] 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>.
- [19] 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>.
- [20] L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. Le Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez, J.-P. Wolf, Polar Fe(103)3 nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy, *Appl. Phys. B*. 87 (2007) 399–403. <https://doi.org/10.1007/s00340-007-2612-z>.
- [21] L. Bonacina, Nonlinear Nanomedicine: Harmonic Nanoparticles toward Targeted Diagnosis and Therapy, *Mol. Pharm.* 10 (2013) 783–792. <https://doi.org/10.1021/mp300523e>.
- [22] J. Extermann, L. Bonacina, E. Cuña, C. Kasparian, Y. Mugnier, T. Feurer, J.-P. Wolf, Nanodoublers as deep imaging markers for multi-photon microscopy, *Opt. Express*. 17 (2009) 15342. <https://doi.org/10.1364/OE.17.015342>.
- [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] L. Vittadello, J. Klenen, K. Koempe, L. Kocsor, Z. Szaller, M. Imlau, NIR-to-NIR Imaging: Extended Excitation Up to 2.2 μm Using Harmonic Nanoparticles with a Tunable hIGH ENERgy (TIGER) Widefield Microscope, *Nanomaterials*. 11 (2021) 3193. <https://doi.org/10.3390/nano11123193>.
- [25] L. Le 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>.
- [26] 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>.
- [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] 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>.
- [29] J. Riporto, A. Demierre, C. Schmidt, G. Campargue, V. Kilin, T. Balciunas, 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, *ArXiv170708451 Phys.* (2018). <http://arxiv.org/abs/1707.08451> (accessed October 27, 2021).
- [30] 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) 10473. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28557-w>.
- [31] 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) 25415. <https://doi.org/10.1038/srep25415>.
- [32] D. Staedler, T. Magouroux, R. Hadji, C. Joulaud, J. Extermann, S. Schwung, S. Passemard, C. Kasparian, G. Clarke, M. Germann, 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>.
- [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] 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>.
- [35] 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/DOI> <https://doi.org/10.1039/C6NR00785F>.
- [36] E. Cantelar, J.A. Sanz-Garc, Growth of LiNbO₃ co-doped with Er³⁺/Yb³⁺, *J. Cryst. Growth*. 205 (1999) 6. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00239-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00239-0).
- [37] E. Cantelar, F. Cussó, Competitive up-conversion mechanisms in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped LiNbO₃, *J. Lumin.* 102–103 (2003) 525–531. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00590-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00590-2).
- [38] M. Stoffel, H. Rinnert, E. Kokanyan, G. Demirkhanyan, H. Demirkhanyan, M. Aillerie, Green up-converted luminescence in (Er³⁺-Yb³⁺) co-doped LiNbO₃ crystals, *Opt. Mater.* 57 (2016) 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.04.013>.
- [39] 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>.
- [40] J. Vuilleumier, G. Gaulier, R. De Matos, Y. Mugnier, G. Campargue, J. Wolf, L. Bonacina, S. Gerber-Lemaire, Photocontrolled Release of the Anticancer Drug Chlorambucil with Caged Harmonic Nanoparticles, *Helv. Chim. Acta*. 103 (2020). <https://doi.org/10.1002/hlca.201900251>.
- [41] 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>.
- [42] 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>.
- [43] 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>.
- [44] 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>.
- [45] R.F. Ali, B.D. Gates, Elucidating the role of precursors in synthesizing single crystalline lithium niobate nanomaterials: a study of effects of lithium precursors on nanoparticle quality, *Nanoscale*. 13 (2021) 3214–3226. <https://doi.org/10.1039/D0NR08652E>.
- [46] M. Urbain, F. Riperto, S. Beauquis, V. Monnier, J.-C. Marty, C. Galez, C. Durand, Y. Chevolot, R.L. Dantec, Y. Mugnier, On the Reaction Pathways and Growth Mechanisms of LiNbO₃ Nanocrystals from the Non-Aqueous Solvothermal Alkoxide Route, *Nanomaterials*. 11 (2021) 154. <https://doi.org/10.3390/nano11010154>.
- [47] M. Urbain, Etude des mécanismes de formation des nanocristaux de LiNbO₃ en conditions solvothermales à partir de précurseurs alcoxydes, (2020).

- [48] D. Kim, J. Kim, Y.I. Park, N. Lee, T. Hyeon, Recent Development of Inorganic Nanoparticles for Biomedical Imaging, *ACS Cent. Sci.* 4 (2018) 324–336. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00574>.
- [49] S. Chakravarti, J.M.L. Hix, K.A. Wiewiora, Tantalum oxide nanoparticles as versatile contrast agents for X-ray computed tomography, *Nanoscale*. 12 (2020) 7720–7734. <https://doi.org/10.1039/C7NR08636A>.
- [50] E. Herlinger, Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxiden und Verbindungen ABO_3 ,. Von W. H. Zachariasen. Skrifter utgitt av Det Norske Videnskap-Akademi i Oslo, I. Mat.-Naturw. Klasse 1928, Nr. 4. Oslo, in Kommission bei J. Dybwad 1928. Kr. 12,—, Z. Für Angew. Chem. 42 (1929) 797–797. <https://doi.org/10.1002/ange.19290423015>.
- [51] N. Courjal, F. Behague, V. Pêcheur, M. Chauvet, M.-P. Bernal, J. Hauden, Microsystèmes intégrés en niobate de lithium, *Photoniques*. (2019) 34–38. <https://doi.org/10.1051/photon/20199834>.
- [52] S. Fedulov, Application of Czochralski method for growth of $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, and $NaNbO_3$ single crystals, *Sov Phys Crystallogr.* 10 (1965) 218.
- [53] A.A. Ballman, Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 112–113. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb11814.x>.
- [54] J.L. Jackel, C.E. Rice, J.J. Veselka, Proton exchange for high-index waveguides in $LiNbO_3$, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 607–608. <https://doi.org/10.1063/1.93615>.
- [55] M.N. Armenise, C. Canali, M.D. Sari, Fabrication and characteristics of optical waveguides on $LiNbO_3$, *Mater. Chem. Phys.* 9 (1983) 267–284. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(82\)90025-6](https://doi.org/10.1016/0254-0584(82)90025-6).
- [56] W. Sohler, Integrated optics in $LiNbO_3$, *Thin Solid Films*. 175 (1989) 191–200. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90827-4](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90827-4).
- [57] F. Abdi, M. Aillerie, P. Bourson, M.D. Fontana, K. Polgar, Electro-optic properties in pure $LiNbO_3$ crystals from the congruent to the stoichiometric composition, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2251–2254. <https://doi.org/10.1063/1.368290>.
- [58] T. Fujiwara, Comparison of electro-optic effect between stoichiometric and congruent $LiNbO_3$, *Electron. Lett.* 35 (1999) 498. <https://doi.org/10.1049/el:19990345>.
- [59] A. Méndez, A. García-Cabañes, E. Diéguez, J.M. Cabrera, Wavelength dependence of electro-optic coefficients in congruent and quasi-stoichiometric $LiNbO_3$, *Electron. Lett.* 35 (1999) 498. <https://doi.org/10.1049/el:19990345>.
- [60] J.A. de Toro, M.D. Serrano, A. García Cabañes, J.M. Cabrera, Accurate interferometric measurement of electro-optic coefficients: application to quasi-stoichiometric $LiNbO_3$, *Opt. Commun.* 154 (1998) 23–27. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(98\)00298-3](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(98)00298-3).
- [61] A.N. Gleizes, MOCVD of Chalcogenides, Pnictides, and Heterometallic Compounds from Single-Source Molecule Precursors, *Chem. Vap. Depos.* 6 (2000) 155–173. [https://doi.org/10.1002/1521-3862\(200008\)6:4<155::AID-CVDE155>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3862(200008)6:4<155::AID-CVDE155>3.0.CO;2-Y).
- [62] R.C. Mehrotra, Chemistry of alkoxide precursors, *J. Non-Cryst. Solids*. 121 (1990) 1–6. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90094-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90094-3).
- [63] S. Hirano, K. Kato, Processing of crystalline $LiNbO_3$ 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).
- [64] V. Joshi, M.L. Mecartney, The influence of water of hydrolysis on microstructural development in sol-gel derived $LiNbO_3$ thin films, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 2668–2678. <https://doi.org/10.1557/JMR.1993.2668>.
- [65] S. Ono, T. Takeo, S. Hirano, Processing of Highly Oriented $LiNbO_3$ Films for Waveguides from Aqueous Solution, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1343–1350. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08595.x>.

- [66] S. Hirano, T. Hayashi, K. Nosaki, K. Kato, Preparation of Stoichiometric Crystalline Lithium Niobate Fibers by Sol-Gel Processing with Metal Alkoxides, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 707–709. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06204.x>.
- [67] 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>.
- [68] G. Chen, H. Qiu, P.N. Prasad, X. Chen, Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics, *Chem. Rev.* 114 (2014) 5161–5214. <https://doi.org/10.1021/cr400425h>.
- [69] F. Wang, X. Liu, Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 976. <https://doi.org/10.1039/b809132n>.
- [70] S. Passemard, D. Staedler, G. Sonogo, T. Magouroux, G. Stéphane, L. Juillerat-Jeanneret, L. Bonacina, S. Gerber-Lemaire, S. Passemard, D. Staedler, G. Sonogo, G.S. Schneider, S. Gerber-Lemaire, T. Magouroux, L. Bonacina, L. Juillerat-Jeanneret, Functionalized bismuth ferrite harmonic nanoparticles for cancer cells labelling and imaging, *J Nanopart Res.* 17 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3218-8>.
- [71] K. Kong, Properties of Lithium Niobate, Institution of Electrical Engineers, INSPEC, United Kingdom, 2002.
- [72] O. Sánchez-Dena, C.D. Fierro-Ruiz, S.D. Villalobos-Mendoza, D.M. Carrillo Flores, J.T. Elizalde-Galindo, R. Farías, Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed—Part I, *Crystals.* 10 (2020) 973. <https://doi.org/10.3390/cryst10110973>.
- [73] A.E. Bachiri, F. Bennani, M. Boussemamti, Dielectric and electrical properties of LiNbO₃ ceramics, *J. Asian Ceram. Soc.* 4 (2016) 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.jascr.2015.11.006>.
- [74] R. Bhatt, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, R. Bright, M. Soharab, A. Karnal, P. Gupta, Control of Intrinsic Defects in Lithium Niobate Single Crystal for Optoelectronic Applications, *Crystals.* 7 (2017) 23. <https://doi.org/10.3390/cryst7020023>.
- [75] J. Blümel, E. Born, Th. Metzger, Solid state NMR study supporting the lithium vacancy defect model in congruent lithium niobate, *J. Phys. Chem. Solids.* 55 (1994) 589–593. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90057-4).
- [76] E.P. Fedorova, L.A. Aleshina, N.V. Sidorov, P.G. Chufyrev, A.A. Yanichev, M.N. Palatnikov, V.M. Voskresenskii, V.T. Kalinnikov, Stoichiometry and doping effects on cation ordering in LiNbO₃ crystals, *Inorg. Mater.* 46 (2010) 206–211. <https://doi.org/10.1134/S0020168510020214>.
- [77] Y. Mugnier, L. Bonacina, Dielectric Harmonic Nanoparticles: Optical Properties, Synthesis, and Applications, 21st Century Nanoscience—A handbook, 2020. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02493763/document>.
- [78] J. Riporto, Réponses multiharmoniques et résonances de nanocristaux par diffusion et microscopie multiphotonique, Thèse. (2018). <https://doi.org/10.13097/ARCHIVE-OUVERTE/UNIGE:114119>.
- [79] 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>.
- [80] 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>.
- [81] 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>.
- [82] 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>.

- [83] G. Chirico, F. Cannone, G. Baldini, A. Diaspro, Two-Photon Thermal Bleaching of Single Fluorescent Molecules, *Biophys. J.* 84 (2003) 588–598. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(03\)74879-6](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(03)74879-6).
- [84] J. Yan, M.C. Estévez, J.E. Smith, K. Wang, X. He, L. Wang, W. Tan, Dye-doped nanoparticles for bioanalysis, *Nano Today*. 2 (2007) 44–50. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70086-5](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70086-5).
- [85] A.L. Efros, D.J. Nesbitt, Origin and control of blinking in quantum dots, *Nat. Nanotechnol.* 11 (2016) 661–671. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.140>.
- [86] 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>.
- [87] Y. Mugnier, De la synthèse de nanocristaux non-centrosymétriques, aux nanocomposites et à la nanomédecine, Ecole Dr. SISEO. (2014) 109. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01941856/document>.
- [88] J. Riporto, M. Urbain, Y. Mugnier, V. Multian, F. Riporto, K. Bredillet, S. Beauquis, C. Galez, V. Monnier, Y. Chevlot, 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>.
- [89] D.V. Petrov, B.S. Santos, G.A.L. Pereira, C. de Mello Donegá, Size and Band-Gap Dependences of the First Hyperpolarizability of Cd_xZn_{1-x}S Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 5325–5334. <https://doi.org/10.1021/jp010617i>.
- [90] M. Jacobsohn, U. Banin, Size Dependence of Second Harmonic Generation in CdSe Nanocrystal Quantum Dots, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 1–5. <https://doi.org/10.1021/jp9925076>.
- [91] E. Shaviv, U. Banin, Synergistic Effects on Second Harmonic Generation of Hybrid CdSe–Au Nanoparticles, *ACS Nano.* 4 (2010) 1529–1538. <https://doi.org/10.1021/nn901778k>.
- [92] 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>.
- [93] 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>.
- [94] 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>.
- [95] S. Regny, K. Bredillet, J. Riporto, I. Gautier-Luneau, Y. Mugnier, R. Le Dantec, G. Dantelle, Dual light-emitting Yb³⁺, Er³⁺-doped La(IO₃)₃ iodate nanocrystals: up-conversion and second harmonic generation, *MRS Commun.* 9 (2019) 1221–1226. <https://doi.org/10.1557/mrc.2019.137>.
- [96] L. Mayer, Dual light-emitting nanoparticles: second harmonic generation combined with rare-earth photoluminescence, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 7681–7686. <https://doi.org/DOI> <https://doi.org/10.1039/C4TC01227E>.
- [97] S. Brasselet, V. Le Floc’h, 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>.
- [98] G. Dantelle, V. Reita, C. Delacour, Luminescent Yb³⁺, Er³⁺-Doped α-La(IO₃)₃ Nanocrystals for Neuronal Network Bio-Imaging and Nanothermometry, *Nanomaterials.* 11 (2021) 479. <https://doi.org/10.3390/nano11020479>.

- [99] D. Li, A. Hans, C. Guanying, Near Infrared Harvesting Dye-Sensitized Solar Cells Enabled by Rare-Earth Upconversion Materials, *Dalton Trans.* (2018). <https://doi.org/10.1039/C5DT04163E>.
- [100] F. Auzel, Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids, *Chem. Rev.* 104 (2004) 139–174. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>.
- [101] S. Lis, T. Kimura, Z. Yoshida, Luminescence lifetime of lanthanide(III) ions in aqueous solution containing azide ion, *J. Alloys Compd.* 323–324 (2001) 125–127. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)00980-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)00980-X).
- [102] Y. Wang, K. Zheng, S. Song, D. Fan, H. Zhang, X. Liu, Remote manipulation of upconversion luminescence, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 6473–6485. <https://doi.org/10.1039/C8CS00124C>.
- [103] F. Huang, X. Liu, Y. Ma, S. Kang, L. Hu, D. Chen, Origin of near to middle infrared luminescence and energy transfer process of Er³⁺/Yb³⁺-co-doped fluorotellurite glasses under different excitations, *Sci. Rep.* 5 (2015) 8233. <https://doi.org/10.1038/srep08233>.
- [104] P.R. Diamente, M. Raudsepp, F.C.J.M. van Veggel, Dispersible Tm³⁺-Doped Nanoparticles that Exhibit Strong 1.47 μm Photoluminescence, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 363–368. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600142>.
- [105] L. Tsonev, Luminescent activation of planar optical waveguides in LiNbO₃ with rare earth ions Ln³⁺ – a review, *Opt. Mater.* 30 (2008) 892–899. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.03.011>.
- [106] G. Philippot, C. Elissalde, M. Maglione, C. Aymonier, Supercritical fluid technology: A reliable process for high quality BaTiO₃ based nanomaterials, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 1415–1429. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.02.016>.
- [107] S.K. Manik, S.K. Pradhan, Microstructure characterization of ball milled prepared nanocrystalline perovskite CaTiO₃ by Rietveld method, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.03.010>.
- [108] E. Brzozowski, M.S. Castro, Lowering the synthesis temperature of high-purity BaTiO₃ powders by modifications in the processing conditions, *Thermochim. Acta.* 398 (2003) 123–129. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00353-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00353-2).
- [109] 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>.
- [110] S.C. Navale, V. Samuel, V. Ravi, A coprecipitation technique to prepare LiNbO₃ powders, *Ceram. Int.* 32 (2006) 847–848. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.05.015>.
- [111] B.J. Prakash, S. Buddhudu, Synthesis and analysis of LiNbO₃ ceramic powders by coprecipitation method, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 50 (2012) 320–324. [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/14002/1/IJPAP%2050\(5\)%20320-324.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/14002/1/IJPAP%2050(5)%20320-324.pdf).
- [112] M. Pechini, Methode of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, 304.434, 1967.
- [113] C. Debnath, S. Kar, S. Verma, K.S. Bartwal, Synthesis of LiNbO₃ Nanoparticles by Citrate Gel Method, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 3757–3763. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9769>.
- [114] S. Onnom, D. Wongratanaphisn, P. Supaphol, P. Udomsamuthirun, T. Nilkamjon, S. Radrang, S. Sonkrua, S. Payoogthum, Characterization of LiNbO₃ Powder Prepared by Citrate Gel Method, *Adv. Mater. Res.* 55–57 (2008) 153–156. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.55-57.153>.
- [115] S.C. Navale, V. Samuel, V. Ravi, Preparation of nanocrystalline LiNbO₃ by citrate gel method, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2476–2478. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.03.028>.
- [116] 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>.
- [117] 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>.

- [118] S. Wohlrab, M. Weiss, H. Du, S. Kaskel, Synthesis of $M\text{NbO}_3$ Nanoparticles ($M = \text{Li, Na, K}$), *Chem. Mater.* 18 (2006) 4227–4230. <https://doi.org/10.1021/cm060367o>.
- [119] M.I. Yanovskaya, E.P. Turevskaya, A.P. Leonov, S.A. Ivanov, N.V. Kolganova, S.YU. Stefanovich, N.Y. Turova, YU.N. Venevtsev, Formation of LiNbO_3 powders and thin films by hydrolysis of metal alkoxides, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 395–399. <https://doi.org/10.1007/BF01174661>.
- [120] 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>.
- [121] R.I. Walton, Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials, *Chem. Soc. Rev.* 31 (2002) 230–238. <https://doi.org/10.1039/b105762f>.
- [122] S. Feng, G.H. Li, Chapter 4 : Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, in: *Mod. Inorg. Synth. Chem. Second Ed.*, Elsevier, Amsterdam, 2017: pp. 73–104.
- [123] M. Rajamathi, R. Seshadri, Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal / solvothermal reactions, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* (2002) 9.
- [124] G. Demazeau, Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 15–18. <https://doi.org/10.1039/a805536j>.
- [125] S. Feng, R. Xu, New Materials in Hydrothermal Synthesis, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 239–247. <https://doi.org/10.1021/ar0000105>.
- [126] D. Caruntu, T. Rostamzadeh, T. Costanzo, S. Salemizadeh 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>.
- [127] 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>.
- [128] M. Liu, D. Xue, Amine-Assisted Route To Fabricate LiNbO_3 Particles with a Tunable Shape, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 6346–6351. <https://doi.org/10.1021/jp800803s>.
- [129] S. Hirano, K. Kato, Synthesis of LiNbO_3 by hydrolysis of metal alkoxides, *Adv. Ceram. Mater. USA.* 2:2 (1987). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1987.tb00070.x>.
- [130] S. Hirano, K. Kato, Formation of LiNbO_3 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).
- [131] 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).
- [132] 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>.
- [133] 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>.
- [134] F.A. Rabuffetti, J.S. Lee, R.L. Brutchey, Low Temperature Synthesis of Complex $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ Perovskite Nanocrystals, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3114–3116. <https://doi.org/10.1021/cm301754z>.
- [135] M. Ebelmen, Sur les éthers siliciques, *Compt Rendus Acad Sci.* 19 (1844).
- [136] M. Ebelmen, Chimie sur une production artificielle de silice diaphane, *Compt Rendus Acad Sci.* 21 (1845).
- [137] M.-J. Menu, M. Gressier, P. Alphonse, F. Ansart, Apport de la chimie au développement de matériaux pour l'aéronautique, in: *Fondation de la Maison de la chimie*, Paris, 2017: pp. 151–169. https://www.mediachimie.org/sites/default/files/Espace_p151_0.pdf.
- [138] J. Livage, Les matériaux céramiques bénéficient des procédés sol-gel, *Matér. Tech.* 82 (1994) 23–32. <https://doi.org/10.1051/mattech/199482060023>.
- [139] M. Kakihana, Invited review ?sol-gel? preparation of high temperature superconducting oxides, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 6 (1996) 7–55. <https://doi.org/10.1007/BF00402588>.
- [140] J. PHALIPPOU, L. KOCON, Élaboration des gels et des aérogels, *Tech. Ing. Cosmétiques Procédés Formul. base documentaire : TIB634DUO.* (2004). <https://www.techniques->

- ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/cosmetiques-procedes-de-formulation-42634210/elaboration-des-gels-et-des-aerogels-j2230/.
- [141] V.I. Minkin, Glossary of terms used in theoretical organic chemistry, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 1919–1981. <https://doi.org/10.1351/pac199971101919>.
- [142] 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).
- [143] P. AUDEBERT, F. MIOMANDRE, Procédé sol-gel de polymérisation, *Tech. Ing. Procédés Ind. Base En Chim. Pétrochim. base documentaire : TIB329DUO.* (2005). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/procedes-industriels-de-base-en-chimie-et-petrochimie-42329210/procede-sol-gel-de-polymerisation-j5820/>.
- [144] R. Barret, Importance and Evaluation of the pKa, in: *Ther. Chem.*, Elsevier, 2018: pp. 21–51. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-288-5.50002-0>.
- [145] J.E. Huheey, Electronegativity, acids, and bases. IV. Concerning the inductive effect of alkyl groups, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 204–205. <https://doi.org/10.1021/jo00800a044>.
- [146] D.C. Bradley, A Structural Theory for Metal Alkoxide Polymers, *Nature.* (1958) 1211–1214. <https://doi.org/10.1038/1821211b0>.
- [147] D.C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, 86. Structural Aspects of the Hydrolysis of Titanium Alkoxides., *J. Chem. Soc. Resumed.* (1957) 469–478. <https://doi.org/DOI>
<https://doi.org/10.1039/JR9570000469>.
- [148] D. Erdemir, A.Y. Lee, A.S. Myerson, Nucleation of Crystals from Solution: Classical and Two-Step Models, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 621–629. <https://doi.org/10.1021/ar800217x>.
- [149] 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>.
- [150] P.W. Dunne, A.S. Munn, C.L. Starkey, T.A. Huddle, E.H. Lester, Continuous-flow hydrothermal synthesis for the production of inorganic nanomaterials, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 373 (2015) 20150015. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0015>.
- [151] P. Tartaj, M. a del P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. Gonz lez-Carre o, C.J. Serna, The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine, *J. Phys. Appl. Phys.* 36 (2003) R182–R197. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/202>.
- [152] Z.A. Peng, X. Peng, Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1389–1395. <https://doi.org/10.1021/ja0027766>.
- [153] B. Cheng, J.M. Russell, Shi, L. Zhang, E.T. Samulski, Large-Scale, Solution-Phase Growth of Single-Crystalline SnO₂ Nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5972–5973. <https://doi.org/10.1021/ja0493244>.
- [154] Z. Tang, N.A. Kotov, M. Giersig, Spontaneous Organization of Single CdTe Nanoparticles into Luminescent Nanowires, *Science.* 297 (2002) 237–240. <https://doi.org/10.1126/science.1072086>.
- [155] K.-S. Cho, D.V. Talapin, W. Gaschler, C.B. Murray, Designing PbSe Nanowires and Nanorings through Oriented Attachment of Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7140–7147. <https://doi.org/10.1021/ja050107s>.
- [156] J.J. De Yoreo, P.U.P.A. Gilbert, N.A.J.M. Sommerdijk, R.L. Penn, S. Whitelam, D. Joester, H. Zhang, J.D. Rimer, A. Navrotsky, J.F. Banfield, A.F. Wallace, F.M. Michel, F.C. Meldrum, H. Colfen, P.M. Dove, Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments, *Science.* 349 (2015) aaa6760–aaa6760. <https://doi.org/10.1126/science.aaa6760>.
- [157] E.J.H. Lee, C. Ribeiro, E. Longo, E.R. Leite, Oriented Attachment: An Effective Mechanism in the Formation of Anisotropic Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 20842–20846. <https://doi.org/10.1021/jp0532115>.
- [158] J.S. Owen, E.M. Chan, H. Liu, A.P. Alivisatos, Precursor Conversion Kinetics and the Nucleation of Cadmium Selenide Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 18206–18213. <https://doi.org/10.1021/ja106777j>.

- [159] M. Liu, K. Wang, L. Wang, S. Han, H. Fan, N. Rowell, J.A. Ripmeester, R. Renoud, F. Bian, J. Zeng, K. Yu, Probing intermediates of the induction period prior to nucleation and growth of semiconductor quantum dots, *Nat. Commun.* 8 (2017) 15467. <https://doi.org/10.1038/ncomms15467>.
- [160] H. Chang, B.H. Kim, H.Y. Jeong, J.H. Moon, M. Park, K. Shin, S.I. Chae, J. Lee, T. Kang, B.K. Choi, J. Yang, M.S. Bootharaju, H. Song, S.H. An, K.M. Park, J.Y. Oh, H. Lee, M.S. Kim, J. Park, T. Hyeon, Molecular-Level Understanding of Continuous Growth from Iron-Oxo Clusters to Iron Oxide Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 7037–7045. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01670>.
- [161] N.D. Loh, S. Sen, M. Bosman, S.F. Tan, J. Zhong, C.A. Nijhuis, P. Král, P. Matsudaira, U. Mirsaidov, Multistep nucleation of nanocrystals in aqueous solution, *Nat. Chem.* 9 (2017) 77–82. <https://doi.org/10.1038/nchem.2618>.
- [162] S. Arshadi, J. Moghaddam, M. Eskandarian, LaMer diagram approach to study the nucleation and growth of Cu₂O nanoparticles using supersaturation theory, *Korean J. Chem. Eng.* 31 (2014) 2020–2026. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0130-3>.
- [163] H.S. Dehsari, Effect of precursor concentration on size evolution of iron oxide nanoparticles, *CrystEngComm.* 19 (2017) 6694–6702. <https://doi.org/10.1039/C5CE01813G>.
- [164] Y. Wan, X. Zhou, Formation mechanism of hafnium oxide nanoparticles by a hydrothermal route, *RSC Adv.* 7 (2017) 7763–7773. <https://doi.org/10.1039/C6RA26663K>.
- [165] D. Zitoun, N. Pinna, N. Frolet, C. Belin, Single Crystal Manganese Oxide Multipods by Oriented Attachment, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 15034–15035. <https://doi.org/10.1021/ja0555926>.
- [166] 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).
- [167] M. Lin, Z.Y. Fu, H.R. Tan, J.P.Y. Tan, S.C. Ng, E. Teo, Hydrothermal Synthesis of CeO₂ Nanocrystals: Ostwald Ripening or Oriented Attachment?, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 3296–3303. <https://doi.org/10.1021/cg300421x>.
- [168] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods*, *Angew Chem Int Ed.* 41 (2002) 1188–1191. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020402\)41:7<1188::AID-ANIE1188>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020402)41:7<1188::AID-ANIE1188>3.0.CO;2-5).
- [169] X. Tian, J. Li, K. Chen, J. Han, S. Pan, Y. Wang, X. Fan, F. Li, Z. Zhou, Nearly Monodisperse Ferroelectric BaTiO₃ Hollow Nanoparticles: Size-Related Solid Evacuation in Ostwald-Ripening-Induced Hollowing Process, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 3990–3995. <https://doi.org/10.1021/cg1005727>.
- [170] X. Yang, Z. Ren, G. Xu, C. Chao, S. Jiang, S. Deng, G. Shen, X. Wei, G. Han, Monodisperse hollow perovskite BaTiO₃ nanostructures prepared by a sol–gel–hydrothermal method, *Ceram. Int.* 40 (2014) 9663–9670. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.047>.
- [171] B.D. Wood, V. Mocanu, B.D. Gates, Solution-Phase Synthesis of Crystalline Lithium Niobate Nanostructures, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4552–4556. <https://doi.org/10.1002/adma.200800333>.
- [172] J. Zha, H. Roggendorf, Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Ed. by C. J. Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, Boston 1990, xiv, 908 pp., bound?ISBN 0-12-134970-5, *Adv. Mater.* 3 (1991) 522–522. <https://doi.org/10.1002/adma.19910031025>.
- [173] G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, Precursor directed synthesis – “molecular” mechanisms in the Soft Chemistry approaches and their use for template-free synthesis of metal, metal oxide and metal chalcogenide nanoparticles and nanostructures, *Nanoscale.* 6 (2014) 6229–6244. <https://doi.org/10.1039/C3NR06336D>.
- [174] A.C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*, Springer US, Boston, MA, 1998. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5659-6>.
- [175] V.G. Kessler, Alkoxides and Alkoxosynthesis, in: *Compr. Inorg. Chem. II*, Elsevier, 2013: pp. 455–470. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00220-5>.

- [176] L. Rozes, N. Steunou, G. Fornasieri, C. Sanchez, Titanium-Oxo Clusters, Versatile Nanobuilding Blocks for the Design of Advanced Hybrid Materials, *Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon.* 137 (2006) 501–528. <https://doi.org/10.1007/s00706-006-0464-6>.
- [177] G.A. Seisenbaeva, V.G. Kessler, R. Pazik, W. Streck, Heteroleptic metal alkoxide “oxoclusters” as molecular models for the sol–gel synthesis of perovskite nanoparticles for bio-imaging applications, *Dalton Trans.* (2008) 3412. <https://doi.org/10.1039/b801351a>.
- [178] R. Azouani, A. Soloviev, M. Benmami, K. Chhor, J.-F. Bocquet, A. Kanaev, Stability and Growth of Titanium-oxo-alkoxy $Ti_x O_y (O^i Pr)_z$ Clusters, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 16243–16248. <https://doi.org/10.1021/jp073949h>.
- [179] A. Soloviev, D. Ivanov, R. Tufeu, A.V. Kanaev, Nanoparticle growth during the induction period of the sol-gel process, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 905–906. <https://doi.org/10.1023/A:1010972615248>.
- [180] A. Soloviev, H. Jensen, E.G. Sjøgaard, A.V. Kanaev, Aggregation kinetics of sol-gel process based on titanium tetraisopropoxide, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 3315–3318. <https://doi.org/10.1023/A:1025198323886>.
- [181] M. Sanchez Mendez, Z. Jia, M. Traore, M. Ben Amar, M. Nikravec, A. Kanaev, Nucleation and growth of mixed vanadium-titanium oxo-alkoxy nanoparticles in sol-gel synthesis, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 610 (2021) 125636. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125636>.
- [182] D. Gebauer, M. Kellermeier, J.D. Gale, L. Bergström, H. Cölfen, Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation, *Chem Soc Rev.* 43 (2014) 2348–2371. <https://doi.org/10.1039/C3CS60451A>.
- [183] D. Gebauer, H. Cölfen, Prenucleation clusters and non-classical nucleation, *Nano Today.* 6 (2011) 564–584. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2011.10.005>.
- [184] S. Labidi, Z. Jia, M.B. Amar, K. Chhor, A. Kanaev, Nucleation and growth kinetics of zirconium-oxo-alkoxy nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 2651–2659. <https://doi.org/10.1039/C4CP05149A>.
- [185] K. Cheng, K. Chhor, A. Kanaev, Solvent effect on nucleation-growth of titanium-oxo-alkoxy nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 672 (2017) 119–123. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.01.059>.
- [186] K.M.Ø. Jensen, H.L. Andersen, C. Tyrsted, E.D. Bøjesen, A.-C. Dippel, N. Lock, S.J.L. Billinge, B.B. Iversen, M. Christensen, Mechanisms for Iron Oxide Formation under Hydrothermal Conditions: An *in Situ* Total Scattering Study, *ACS Nano.* 8 (2014) 10704–10714. <https://doi.org/10.1021/nn5044096>.
- [187] J. Lee, J. Yang, S.G. Kwon, T. Hyeon, Nonclassical nucleation and growth of inorganic nanoparticles, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16034. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.34>.
- [188] H. Coelfen, M. Antonietti, *Mesocrystals and nonclassical crystallization*, Wiley, Chichester, England ; Hoboken, NJ, 2008.
- [189] F. Wang, V.N. Richards, S.P. Shields, W.E. Buhro, Kinetics and Mechanisms of Aggregative Nanocrystal Growth, *Chem. Mater.* 26 (2014) 5–21. <https://doi.org/10.1021/cm402139r>.
- [190] J. Chai, X. Liao, L.R. Giam, C.A. Mirkin, Nanoreactors for Studying Single Nanoparticle Coarsening, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 158–161. <https://doi.org/10.1021/ja2097964>.
- [191] J.E. Evans, K.L. Jungjohann, N.D. Browning, I. Arslan, Controlled Growth of Nanoparticles from Solution with In Situ Liquid Transmission Electron Microscopy, *Nano Lett.* 11 (2011) 2809–2813. <https://doi.org/10.1021/nl201166k>.
- [192] H.-G. Liao, L. Cui, S. Whitelam, H. Zheng, Real-Time Imaging of Pt3Fe Nanorod Growth in Solution, *Science.* 336 (2012) 1011–1014. <https://doi.org/10.1126/science.1219185>.
- [193] Y. Min, M. Akbulut, K. Kristiansen, Y. Golan, J. Israelachvili, The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly, *Nat. Mater.* 7 (2008) 527–538. <https://doi.org/10.1038/nmat2206>.

- [194] M. Li, H. Schnablegger, S. Mann, Coupled synthesis and self-assembly of nanoparticles to give structures with controlled organization, *Nature*. 402 (1999) 393–395. <https://doi.org/10.1038/46509>.
- [195] H. Cölfen, S. Mann, Higher-Order Organization by Mesoscale Self-Assembly and Transformation of Hybrid Nanostructures, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 2350–2365. <https://doi.org/10.1002/anie.200200562>.
- [196] Z. Tang, Z. Zhang, Y. Wang, S.C. Glotzer, N.A. Kotov, Self-Assembly of CdTe Nanocrystals into Free-Floating Sheets, *Science*. 314 (2006) 274–278. <https://doi.org/10.1126/science.1128045>.
- [197] L. Zhou, P. O'Brien, Mesocrystals: A New Class of Solid Materials, *Small*. 4 (2008) 1566–1574. <https://doi.org/10.1002/sml.200800520>.
- [198] Y. Cao, Production process of lithium alcoholate, CN101412659A, n.d. <https://patents.google.com/patent/CN101412659A/en>.
- [199] V.G. Kessler, The Synthesis and Solution Stability of Alkoxide Precursors, in: L. Klein, M. Aparicio, A. Jitianu (Eds.), *Handb. Sol-Gel Sci. Technol.*, Springer International Publishing, Cham, 2016: pp. 1–50. https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_1-1.
- [200] D.C. Bradley, C.E. Holloway, Nuclear magnetic resonance and cryoscopic studies on some alkoxides of titanium, zirconium, and hafnium, *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* (1968) 1316. <https://doi.org/10.1039/j19680001316>.
- [201] P. Griesmar, G. Papin, C. Sanchez, J. Livage, Sol-gel route to niobium pentoxide, *Chem. Mater.* 3 (1991) 335–339. <https://doi.org/10.1021/cm00014a026>.
- [202] A. Légaustic, F. Babonneau, J. Livage, Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Titanium Alkoxides Ti(OR)₄(OR = OPri, OEt) Modified by Acetylacetone. 1. Study of the Alkoxide Modification, *Chem Mater.* 1 (1989) 240–247. <https://doi.org/10.1021/cm00002a015>.
- [203] P.P. Phulé, Sol-gel synthesis of ferroelectric lithium tantalate ceramics: FTIR investigation of the molecular modification of tantalum ethoxide, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 334–338. <https://doi.org/10.1557/JMR.1993.0334>.
- [204] D. Eichorst, K. Howard, D. Payne, NMR investigations of lithium niobium alkoxide solutions, *Ultrastruct. Process. Adv. Mater.* John Wiley N. Y. (1992) 87–93.
- [205] 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>.
- [206] C.G. Barraclough, D.C. Bradley, J. Lewis, I.M. Thomas, 510. The Infrared Spectra of Some Metal Alkoxides, Trialkylsilyloxides, and Related Silanols., *J. Chem. Soc. Resumed.* (1961) 2601–2605. <https://doi.org/10.1039/JR9610002601>.
- [207] N. Puyoo-Castaings, Application de la méthode sol-gel à l'obtention de poudres précurseurs de céramiques de LiNbO₃ ou de LiTaO₃, Thèse. (1988) 195.
- [208] D.C. Bradley, H. Holloway, Metal oxide alkoxide polymers : Part IV. The hydrolysis of some tantalum alkoxides, *Can. J. Chem.* 40 (1962) 62–72. <https://doi.org/10.1139/v62-011>.
- [209] 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>.
- [210] 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>.
- [211] 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).
- [212] 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>.

- [213] L. Rozes, C. Sanchez, Titanium oxo-clusters: precursors for a Lego-like construction of nanostructured hybrid materials, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 1006. <https://doi.org/10.1039/c0cs00137f>.
- [214] 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>.
- [215] 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).
- [216] S.L. Skjærvø, G.K. Ong, O.G. Grendal, K.H. Wells, W. van Beek, K. Ohara, D.J. Milliron, S. Tominaka, T. Grande, M.-A. Einarsrud, Understanding the Hydrothermal Formation of NaNbO_3 : Its Full Reaction Scheme and Kinetics, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 7632–7640. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02763>.
- [217] S. Chen, J. Zhang, T. Wu, P. Feng, X. Bu, Transformation of Potassium Lindquist Hexaniobate to Various Potassium Niobates: Solvothermal Synthesis and Structural Evolution Mechanism, *Dalton Trans.* 39 (2010) 697–699. <https://doi.org/10.1039/B920318B>.
- [218] H. Zhu, Z. Zheng, X. Gao, Y. Huang, Z. Yan, J. Zou, H. Yin, Q. Zou, S.H. Kable, J. Zhao, Y. Xi, W.N. Martens, R.L. Frost, Structural Evolution in a Hydrothermal Reaction between Nb_2O_5 and NaOH Solution: From Nb_2O_5 Grains to Microporous $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ Fibers and NaNbO_3 Cubes, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 2373–2384. <https://doi.org/10.1021/ja056301w>.
- [219] B. Yun, Y. Park, M. Lee, N. Lee, W. Jo, S. Lee, J. Jung, Lead-free LiNbO_3 nanowire-based nanocomposite for piezoelectric power generation, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 4. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-4>.
- [220] A. Bravais, *Etudes cristallographiques*, Gauthier Villars, Paris, 1866.
- [221] G. Friedel, *Etudes sur la loi de Bravais*, *Bull. Société Fr. Minéralogie.* 30 (1907) 326–455. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1907.2820>.
- [222] J.D.H. Donnay, D. Harker, A new law of crystal morphology extending the Law of Bravais, *Am. Mineral.* 22 (1937) 446–467.
- [223] P. Dandekar, Z.B. Kuvadia, M.F. Doherty, Engineering Crystal Morphology, *Annu. Rev. Mater. Res.* 43 (2013) 359–386. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-071312-121623>.
- [224] M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, L.M. Liz-Marzán, Shape control in gold nanoparticle synthesis, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 1783. <https://doi.org/10.1039/b711490g>.
- [225] T.K. Sau, A.L. Rogach, Nonspherical Noble Metal Nanoparticles: Colloid-Chemical Synthesis and Morphology Control, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1781–1804. <https://doi.org/10.1002/adma.200901271>.
- [226] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak, Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 60–103. <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>.
- [227] H. Cölfen, M. Antonietti, Mesocrystals: Inorganic Superstructures Made by Highly Parallel Crystallization and Controlled Alignment, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 5576–5591. <https://doi.org/10.1002/anie.200500496>.
- [228] R.-Q. Song, H. Cölfen, Mesocrystals-Ordered Nanoparticle Superstructures, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1301–1330. <https://doi.org/10.1002/adma.200901365>.
- [229] F.F. Hanna, B. Gestblom, A. Soliman, Dielectric relaxation study of Alcohol/Diol(s) Mixtures, *J. Mol. Liq.* 95 (2002) 27–40. [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(01\)00284-7](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(01)00284-7).
- [230] V.G. Kessler, The chemistry behind the sol–gel synthesis of complex oxide nanoparticles for bio-imaging applications, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 51 (2009) 264–271. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-1946-x>.

- [231] D.M. Gill, L. McCaughan, J.C. Wright, Spectroscopic site determinations in erbium-doped lithium niobate, *Phys. Rev. B.* 53 (1996) 2334–2344. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.2334>.
- [232] M. Yang, S. Long, X. Yang, S. Lin, Y. Zhu, D. Ma, B. Wang, Temperature-Dependent and Threshold Behavior of Sm³⁺ Ions on Fluorescence Properties of Lithium Niobate Single Crystals, *Materials.* 11 (2018) 2058. <https://doi.org/10.3390/ma11102058>.
- [233] H.J. Seo, T.P.J. Han, G.D. McClure, B. Henderson, Upconversion luminescence properties of Er³⁺ ions doped in lithium niobate single crystals, *Radiat. Eff. Defects Solids.* 135 (1995) 217–221. <https://doi.org/10.1080/10420159508229839>.
- [234] J.A. Muñoz, R.E. Di Paolo, R. Duchowicz, J.O. Tocho, F. Cussó, Experimental determination of the luminescent quantum efficiency of the green emission of Er³⁺ ions in Lithium Niobate, *Solid State Commun.* 107 (1998) 487–490. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00247-6](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00247-6).
- [235] R. Piramidowicz, I. Pracka, W. Wolinski, M. Malinowski, Blue-green emission of Pr³⁺ ions in LiNbO₃, *J. Phys. Condens. Matter.* 12 (2000) 709–718. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/5/317>.
- [236] A. Lorenzo, H. Jaffrezic, B. Roux, G. Boulon, J. García-Solé, Lattice location of rare-earth ions in LiNbO₃, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 3735–3737. <https://doi.org/10.1063/1.115366>.
- [237] D. Hreniak, A. Speghini, M. Bettinelli, W. Strek, Spectroscopic investigations of nanostructured LiNbO₃ doped with Eu³⁺, *J. Lumin.* 119–120 (2006) 219–223. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.054>.
- [238] J.J. Ju, T.Y. Kwon, S.I. Yun, M. Cha, H.J. Seo, Mechanisms of upconverted fluorescence in an Er³⁺ doped LiNbO₃ single crystal, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1358–1360. <https://doi.org/10.1063/1.117435>.
- [239] Q. Xu, F. Chen, Z.-X. Chen, C. Wang, E.Y.-B. Pun, D.-L. Zhang, Er³⁺-Doped Lithium Niobate Thin Film: A Material Platform for Ultracompact, Highly Efficient Active Microphotonic Devices, *Adv. Photonics Res.* 2 (2021) 2100081. <https://doi.org/10.1002/adpr.202100081>.
- [240] S.D. Cheng, C.H. Kam, Y.L. Lam, K. Pita, S. Buddhudu, Fluorescence properties of Nd³⁺:LiNbO₃ sol–gel derived powders, *Mater. Lett.* 48 (2001) 369–373. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00329-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00329-3).
- [241] L. Wang, D. Yuan, X. Duan, X. Wang, F. Yu, Performance investigation on RE³⁺ (Nd³⁺, Er³⁺) doped lithium niobate nanocrystals prepared by sol-gel technique, in: J. Armitage (Ed.), Ottawa, Ontario, Canada, 2007: p. 67961T. <https://doi.org/10.1117/12.778751>.
- [242] S.D. Cheng, C.H. Kam, Y. Zhou, Y.L. Lam, Y.C. Chan, S. Buddhudu, Fluorescence properties of Er³⁺:LiNbO₃ sol–gel powder, *Mater. Lett.* 45 (2000) 19–22. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00066-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00066-5).
- [243] N. Zotov, H. Boysen, F. Frey, T. Metzger, E. Born, Cation substitution models of congruent LiNbO₃ investigated by X-ray and neutron powder diffraction, *J. Phys. Chem. Solids.* 55 (1994) 145–152. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90071-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90071-X).
- [244] V. Swamy, D. Menzies, B.C. Muddle, A. Kuznetsov, L.S. Dubrovinsky, Q. Dai, V. Dmitriev, Nonlinear size dependence of anatase TiO₂ lattice parameters, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 243103. <https://doi.org/10.1063/1.2213956>.
- [245] A. Cimino, P. Porta, M. Valigi, Dependence of the Lattice Parameter of Magnesium Oxide on Crystallite Size, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 152–156. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1966.tb15394.x>.
- [246] P.P. Rodenbough, C. Zheng, Y. Liu, C. Hui, Y. Xia, Z. Ran, Y. Hu, S. Chan, Lattice Expansion in Metal Oxide Nanoparticles: MgO, Co₃O₄, & Fe₃O₄, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 384–392. <https://doi.org/10.1111/jace.14478>.
- [247] D. Prieur, W. Bonani, K. Popa, O. Walter, K.W. Kriegsman, M.H. Engelhard, X. Guo, R. Eloirdi, T. Gouder, A. Beck, T. Vitova, A.C. Scheinost, K. Kvashnina, P. Martin, Size Dependence of Lattice Parameter and Electronic Structure in CeO₂ Nanoparticles, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 5760–5767. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00506>.

- [248] M. Yashima, T. Hoshina, D. Ishimura, S. Kobayashi, W. Nakamura, T. Tsurumi, S. Wada, Size effect on the crystal structure of barium titanate nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 014313. <https://doi.org/10.1063/1.1935132>.
- [249] R. Hsu, E.N. Maslen, D. du Boulay, N. Ishizawa, Synchrotron X-ray Studies of LiNbO_3 and LiTaO_3 , *Acta Crystallogr. B.* 53 (1997) 420–428. <https://doi.org/10.1107/S010876819600777X>.
- [250] J. Zuo, Employing Shell to Eliminate Concentration Quenching in Photonic Upconversion Nanostructure, *Nanoscale.* 8 (2016) 233–242. <https://doi.org/10.1039/C5NR04472C>.
- [251] F. Wang, J. Wang, X. Liu, Direct Evidence of a Surface Quenching Effect on Size-Dependent Luminescence of Upconversion Nanoparticles, *Angew. Chem.* 122 (2010) 7618–7622. <https://doi.org/10.1002/ange.201003959>.
- [252] H. Dong, L.-D. Sun, C.-H. Yan, Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1608–1634. <https://doi.org/10.1039/C4CS00188E>.
- [253] Z. Yu, W.K. Chan, T.T.Y. Tan, Neodymium-Sensitized Nanoconstructs for Near-Infrared Enabled Photomedicine, *Small.* 16 (2020) 1905265. <https://doi.org/10.1002/sml.201905265>.
- [254] Y. Zhang, Z. Yu, J. Li, Y. Ao, J. Xue, Z. Zeng, X. Yang, T.T.Y. Tan, Ultrasmall-Superbright Neodymium-Upconversion Nanoparticles via Energy Migration Manipulation and Lattice Modification: 808 nm-Activated Drug Release, *ACS Nano.* 11 (2017) 2846–2857. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07958>.
- [255] W. Wei, G. Chen, A. Baev, G.S. He, W. Shao, J. Damasco, P.N. Prasad, Alleviating Luminescence Concentration Quenching in Upconversion Nanoparticles through Organic Dye Sensitization, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 15130–15133. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09474>.
- [256] U. Rocha, C. Jacinto da Silva, W. Ferreira Silva, I. Guedes, A. Benayas, L. Martínez Maestro, M. Acosta Elias, E. Bovero, F.C.J.M. van Veggel, J.A. García Solé, D. Jaque, Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF_3 Nanoparticles, *ACS Nano.* 7 (2013) 1188–1199. <https://doi.org/10.1021/nn304373q>.
- [257] T. Som, B. Karmakar, Green and red fluorescence upconversion in neodymium-doped low phonon antimony glasses, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 383–389. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.006>.
- [258] G. Chen, C. Yang, P.N. Prasad, Nanophotonics and Nanochemistry: Controlling the Excitation Dynamics for Frequency Up- and Down-Conversion in Lanthanide-Doped Nanoparticles, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1474–1486. <https://doi.org/10.1021/ar300270y>.
- [259] L. Tu, X. Liu, F. Wu, H. Zhang, Excitation energy migration dynamics in upconversion nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1331–1345. <https://doi.org/10.1039/C4CS00168K>.
- [260] G.K. Das, T.T.Y. Tan, Rare-Earth-Doped and Codoped Y_2O_3 Nanomaterials as Potential Bioimaging Probes, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 11211–11217. <https://doi.org/10.1021/jp802076n>.
- [261] M. Villegas, A.C. Caballero, M. Quintanilla, J.A. Sanz-García, E. Cantelar, F. Cussó, Preparation and characterization of stable aqueous suspensions of up-converting $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped LiNbO_3 nanocrystals, *Appl. Phys. B.* 102 (2011) 651–658. <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4376-8>.
- [262] I. Shoji, T. Kondo, A. Kitamoto, M. Shirane, R. Ito, Absolute scale of second-order nonlinear-optical coefficients, *J. Opt. Soc. Am. B.* 14 (1997) 2268. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.14.002268>.
- [263] J.-N. Liu, W.-B. Bu, J.-L. Shi, Silica Coated Upconversion Nanoparticles: A Versatile Platform for the Development of Efficient Theranostics, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 1797–1805. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00078>.
- [264] A. Berrington de Gonzalez, R.A. Kleinerman, CT Scanning: Is the Contrast Material Enhancing the Radiation Dose and Cancer Risk as Well as the Image?, *Radiology.* 275 (2015) 627–629. <https://doi.org/10.1148/radiol.2015150605>.

- [265] S.-B. Yu, A.D. Watson, Metal-Based X-ray Contrast Media, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2353–2378. <https://doi.org/10.1021/cr980441p>.
- [266] P.F. FitzGerald, R.E. Colborn, P.M. Edic, J.W. Lambert, A.S. Torres, P.J. Bonitatibus, B.M. Yeh, CT Image Contrast of High- Z Elements: Phantom Imaging Studies and Clinical Implications, *Radiology.* 278 (2016) 723–733. <https://doi.org/10.1148/radiol.2015150577>.
- [267] J.A. Bearden, A.F. Burr, Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels, *Rev. Mod. Phys.* 39 (1967) 125–142. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.39.125>.
- [268] R. Azouani, A. Soloviev, M. Benmami, K. Chhor, J.-F. Bocquet, A. Kanaev, Stability and Growth of Titanium-oxo-alkoxy $Ti_xO_y(O^iPr)_z$ Clusters, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 16243–16248. <https://doi.org/10.1021/jp073949h>.
- [269] R. De Matos, A. Gheata, G. Campargue, J. Vuilleumier, Gd³⁺-Functionalized Lithium Niobate Nanoparticles for Dual Multiphoton and Magnetic Resonance Bioimaging, *ACS Appl Nano Mater.* 5 (2022) 2912–2922. <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c00127>.
- [270] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, (2012). <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00671294/document>.
- [271] Institut Utinam, Diffractomètre de rayons X DRX, (2016). http://plateforme-chimie.utinam.cnrs.fr/doku.php?id=diffractometre_des_rayons_x_drx.
- [272] 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/>.
- [273] 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/>.
- [274] 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>.
- [275] T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. Wolff, D. Reinhoudt, A. Persoons, Investigations of the Hyperpolarizability in Organic Molecules from Dipolar to Octopolar Systems, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9320–9323. <https://doi.org/10.1021/ja00099a058>.
- [276] C. Joulaud, Caractérisation par diffusion de second harmonique de nanocristaux pour l'imagerie biomédicale, Thèse. (2013) 163. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00856045/document>.
- [277] S. Brasselet, J. Zyss, Multipolar molecules and multipolar fields: probing and controlling the tensorial nature of nonlinear molecular media, *J. Opt. Soc. Am. B.* 15 (1998) 257. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.15.000257>.
- [278] S.J. Cyvin, J.E. Rauch, J.C. Decius, Theory of Hyper-Raman Effects (Nonlinear Inelastic Light Scattering): Selection Rules and Depolarization Ratios for the Second-Order Polarizability, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 4083–4095. <https://doi.org/10.1063/1.1696646>.

Nanocristaux de LiNbO_3 purs et dopés à partir d'alcoxydes : mécanismes réactionnels, de nucléation et de cristallisation par voie sol-gel aqueuse en conditions solvothermales.

Résumé

L'optimisation des conditions de synthèse de nanoparticules harmoniques multifonctionnelles, à base de niobate de lithium (LiNbO_3) par exemple, consiste à établir les relations entre les cinétiques de nucléation/croissance et les tailles et morphologies des particules finales afin d'optimiser leurs propriétés d'usage. LiNbO_3 est un matériau très utilisé d'un point de vue macroscopique pour ses propriétés piézoélectriques, acoustiques, photoréfractives, ..., et optiques. À l'échelle nanométrique, c'est aussi un excellent candidat en termes d'agents de contraste pour l'imagerie biomédicale multiphotonique en raison de sa biocompatibilité et de ses excellentes propriétés optiques non-linéaires pour la génération de longueurs d'ondes spécifiques de deuxième et de troisième harmonique.

Ce travail porte sur une compréhension fine des mécanismes de nucléation, de cristallisation et de croissance des nanocristaux de LiNbO_3 à partir d'alcoxydes métalliques en voie sol-gel aqueuse et sous conditions solvothermales. Une modification systématique de la composition chimique du milieu réactionnel (ajout de co-solvants hydroxylés de type alcools et glycols, taux d'hydrolyse) a non seulement permis d'obtenir des nanocristaux de taille moyenne variable (entre 15 et 80 nm) mais aussi de mettre en évidence des phénomènes de nucléation et de cristallisation dits non classiques. L'hydrolyse contrôlée du milieu réactionnel à température ambiante conduit en effet à la formation d'oxoclusters puis d'un gel colloïdal. Après traitement thermique, les mesures résolues en temps et en température démontrent un mécanisme de cristallisation par agrégation d'intermédiaires réactionnels cristallisés et stabilisés par des ligands de type alcoxy ou glycoxy. L'énergie d'interaction entre les cœurs inorganiques et les ligands de surface varie en fonction de leur nature modifiant ainsi les températures et cinétiques de cristallisation et les tailles finales. Par ailleurs, pour les forts taux d'hydrolyse, un phénomène de murissement d'Ostwald inter-particules a aussi été observé ce qui conduit à un changement de morphologie, les nanocristaux primaires de forme plaquettaire évoluent vers des structures pseudo-cubiques avec une exposition des facettes {012}.

Les mécanismes de formation des nanocristaux de LiNbO_3 étant déterminés, des alcoxydes de terres rares (Er, Yb et Nd) ont ensuite été utilisés pour obtenir des signaux de fluorescence et d'up-conversion afin d'augmenter leur multifonctionnalité optique. Les concentrations en dopants et co-dopants ont été optimisées et démontrent que l'approche moléculaire utilisée dans ce travail permet de préparer des nanocristaux avec des taux de dopage importants par comparaison à ceux des cristaux massifs. De la même manière, cette voie sol-gel aqueuse a aussi été étudiée pour la synthèse de nanocristaux de tantalate de lithium (LiTaO_3). Après mélange et hydrolyse des précurseurs, si les mécanismes réactionnels et de cristallisation sont peu différents de ceux observés pour LiNbO_3 , la préparation de nanocristaux individuels semble contrariée par une plus forte proportion de ligands organiques en surface des intermédiaires réactionnels.

Mots-clés : nanoparticules, ions terre rares, solvothermale, alcoxydes, LiNbO_3 , optique non linéaire, sol-gel aqueux

Abstract

Optimisation of the synthesis conditions of multifunctional harmonic nanoparticles, based on lithium niobate (LiNbO_3) for example, consists in deriving the relationships between the nucleation/growth kinetics and the sizes and morphologies of the final particles in order to optimise their properties of use. Bulk LiNbO_3 crystals are widely used for their piezoelectric, acoustic, photorefractive, ..., and optical properties. At the nanoscale, it is also an excellent candidate in terms of contrast agents for multiphoton biomedical imaging due to its biocompatibility and its excellent non-linear optical properties for the generation of specific second and third harmonic wavelengths.

This work focuses on a detailed understanding of the nucleation, crystallisation and growth mechanisms of LiNbO_3 nanocrystals prepared from metal alkoxides by an aqueous sol-gel route under solvothermal conditions. A systematic modification of the chemical composition of the reaction medium (addition of hydroxylated co-solvents such as alcohols and glycols, hydrolysis rate) not only allows to obtain nanocrystals of adjustable mean size (between 15 and 80 nm) but also to evidence the occurrence of non-classical nucleation and crystallization phenomena. The controlled hydrolysis of the reaction medium at room temperature indeed leads to the formation of oxoclusters and of a colloidal gel. After thermal treatment, time- and temperature-resolved measurements demonstrate an aggregation-induced crystallisation mechanism from primary crystallised reaction intermediates stabilised by alcoxy or glycoxy ligands. The interaction energy between the inorganic cores and the surface ligands varies according to their nature, thus modifying the crystallization and kinetic temperatures and the final sizes. Moreover, at high hydrolysis rates, an inter-particle Ostwald ripening phenomenon was also observed resulting to a morphology change, the primary platelet-shaped nanocrystals evolve towards pseudo-cubic structures with an exposure of the {012} facets.

Once the formation mechanisms of LiNbO_3 nanocrystals are determined, rare earth alkoxides (Er, Yb and Nd) are then used to promote fluorescence and up-conversion signals thus enhancing their optical multifunctionality. Concentrations of doping and co-doping ions have been optimised and demonstrate that the molecular approach used in this work allows the preparation of nanocrystals with high doping rates compared to those of bulk crystals. Similarly, this aqueous sol-gel route was also studied for the synthesis of lithium tantalate (LiTaO_3) nanocrystals. After mixing and hydrolysis of the precursors, while the reaction and crystallisation mechanisms are very similar to those observed for LiNbO_3 , the preparation of individual nanocrystals seems to be hindered by a higher proportion of organic ligands at the surface of reaction intermediates.

Keywords : nanoparticles, rare earth ions, solvothermal, alkoxides, LiNbO_3 , non linear optical, aqueous sol-gel