



HAL
open science

Synthèse de nanoparticules cristallines en solution : rôle des états transitoires

Alexy de Jesus Almeida Freitas

► To cite this version:

Alexy de Jesus Almeida Freitas. Synthèse de nanoparticules cristallines en solution : rôle des états transitoires. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLX003 . tel-02091181v2

HAL Id: tel-02091181

<https://pastel.hal.science/tel-02091181v2>

Submitted on 6 Apr 2019

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.

Synthèse de nanoparticules cristallines en solution : rôle des états transitoires

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'École polytechnique

Ecole doctorale n°573 Interfaces : approches interdisciplinaires, fondements,
applications et innovation (INTERFACES)
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Saint-Aubin le 15 février 2019, par

ALEXY DE JESUS ALMEIDA FREITAS

Composition du Jury :

Antigoni Alexandrou Directrice de Recherche CNRS, École polytechnique	Présidente
Olivier Diat Cadre Scientifique des EPIC, CEA Marcoule	Rapporteur
Olivier Durupthy Maître de Conférences, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6	Rapporteur
Sébastien Teychené Maître de Conférences, INP Toulouse	Examineur
Thierry Gacoin Directeur de Recherche, École polytechnique	Directeur de thèse
David Carrière Cadre Scientifique des EPIC, CEA Saclay	Co-directeur de thèse
Robert Pansu Directeur de Recherche, ENS Paris-Saclay	Invité

Avant-propos

Cette thèse a été effectuée en co-tutelle entre le laboratoire PMC (Physique de la Matière Condensée) de l'École polytechnique, et le laboratoire LIONS (Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire) du CEA Saclay, sous la direction de Thierry Gacoin (PMC) et David Carrière (LIONS). Elle a été financée par l'ANR (projet DIAMONS ANR-14-CE08-0003).

Ce manuscrit est séparé en 3 chapitres principaux (hors introduction et conclusion générales), indépendants. Il n'y a pas de partie annexe, mais chaque chapitre comporte plusieurs appendices. Certains contiennent les matériels et méthodes, d'autres un approfondissement des méthodologies utilisées. Une feuille de route du traitement des données de diffusion X est placée sur la page suivante. Les références bibliographiques complètes sont listées à la fin de chaque chapitre.

Remerciements

Pour commencer, je voudrais remercier chacun des membres de mon jury, pour le temps passé à examiner mes travaux de thèse. Merci à Olivier Diat et à Olivier Durupthy d'avoir accepté le rôle de rapporteur, Sébastien Teychené, Robert Pansu et Antigoni Alexandrou pour le rôle d'examineur. J'ai énormément apprécié la discussion enrichissante que nous avons pu avoir.

Dans mon jury de thèse figurent également mes deux encadrants, David Carrière et Thierry Gacoin. Merci de m'avoir accordé votre confiance dès le premier jour et de ne l'avoir jamais reprise. David, je te remercie pour tout ce que tu m'as appris à la fois sur les plans scientifique, informatique, Pythonique, diffusionique et politique! J'ai toujours été plutôt impulsif, et côtoyer ta personnalité toujours posée et tranquille m'a énormément changé. Thierry, le spectre de ta culture scientifique m'impressionnera toujours. J'ai appris grâce à toi à quel point il est primordial de constamment rechercher dans quel contexte scientifique on évolue. Grâce à toi, j'ai appris beaucoup sur mes propres valeurs et je t'en remercie. Vos deux personnalités, très complémentaires mais jamais opposées m'ont donné différentes contraintes, et j'ai grandi grâce à votre collaboration. Encore merci pour ces trois (quatre?) belles années avec vous.

Si mes travaux ont pu bien démarrer, c'est aussi en grande partie grâce à mon prédécesseur, Blaise Fleury. Très disponible durant mon stage de M2 pour répondre à la moindre de mes interrogations, c'est grâce à toi que j'ai pu progresser rapidement et aller si loin dans ces problématiques si compliquées. J'ai parcouru la transition amorphe-cristal, comme convenu! Au-delà de cette aide de travail, j'ai énormément appris en partageant ton bureau pendant ces quelques mois, et je ne t'en remercierai jamais assez. J'espère pouvoir te croiser bientôt.

J'aimerais désormais remercier les différents membres de mes deux laboratoires.

Au LIONS (125), je remercie Fabienne et Corinne pour les moments partagés en synchrotron (satanées puces!), Olivier pour m'avoir fourni les bases du Python, Valérie pour m'avoir formé et confié le spectromètre ICP, Élodie B. pour son râlage permanent sur l'état de propreté des pailles. Merci bien sûr à Frédéric, Luc, Antoine, Christophe et Patrick, avec qui discuter autour de la machine à café a toujours été très plaisant. Je remercie Raj, qui a traversé avec moi le borborygme des états amorphes. Tu as désormais d'autres "phénomènes de croissance" dont tu dois t'occuper, toutes mes félicitations et beaucoup de courage! Merci à Baptiste de m'avoir répété que je n'étais qu'un jeune freluquet, à Florian pour avoir perpétré la "vraie chimie" au laboratoire, à Rémy de m'avoir appris tout ce que je sais sur la grimpe. Bon courage à Tobias pour la fin. Je remercie mes deux camarades de promo : Noémi et Pierre. Merci à Noémi d'avoir partagé avec moi bureau, sachets de thé, galères sur LaTeX, et autres. Merci à Pierre d'avoir compris (et partagé!) ma délocalisation au 546 (j'y viens!) et de m'avoir transporté d'un bâtiment à l'autre tant de fois. Bon courage pour Tobias, Ioannis, Irma, Lucien, Bénédicte et Adélaïde.

Au 125 se mélangent les gens biens (le LIONS), et des gens... moins bien (le LCMCE). Merci à tout votre labo d'avoir animé sans relâche les couloirs sombres du 125! Notre guéguerre a toujours été une source intarissable de rires et parfois collaborations. Merci

à Emmanuel et Guillaume pour des discussions toujours fructueuses. Merci à Lidie, Aurélien et Alexia pour votre bonne humeur, et pour m'avoir supporté dans l'open space! Merci à Joëlle pour sa gentillesse au cours de ces années... Je chérirai à jamais ces souvenirs bulgares (j'en profite pour glisser un petit mot à Rali, Ely et Evi ici!). Puisses-tu t'épanouir pleinement à Toulouse! Et puisque je mentionne Toulouse...

Merci Alicia. Je n'ai pas réellement de mot qui permet de décrire la gratitude qui m'emplit lorsque je pense à ton soutien sans relâche pendant trois ans. Les mots sont des armes, les mots sont des dons, les mots ne se gaspillent pas. Comme qui dirait. Merci de m'en avoir autant appris, notamment sur moi-même. Te fréquenter au quotidien est un vrai bonheur, et je souhaite que rien ne brise ce lien si particulier qui nous unit. En gage de mon affection, je dédie à toi et à Pierre Bottero chacune des épigraphes de chapitre. J'espère que tu y verras toute l'intensité de notre lien et de ma gratitude. J'espère aussi qu'elles pourront pousser d'éventuels lecteurs de cette thèse à se plonger dans les livres de Bottero. Ils m'ont apporté au-delà de ce que je croyais être possible.

Dès les premiers mois de ma thèse, j'ai dû intégrer un nouveau bâtiment. Au LIONS (546), merci à Jean-Philippe de nous avoir si bien accueilli. Merci à Sophie, Sandrine et Mickaël pour les discussions toujours palpitantes, à Serge et Fanny d'avoir toujours été présent si besoin (surtout en fin de thèse!). Merci à Aurélie et Josiane de m'avoir montré mon futur, Maxime L. d'avoir été un challenge au quotidien. Merci Laurent pour tous les merveilleux moments que nous partageons, IRL ou pas! Bon courage à Marine, Paul et Gaël qui sont les suivants. Lucie, Marie-Claire, Maxime D. et Flora, à mon échelle vous venez d'arriver, mais je vois déjà que vous formerez une belle équipe. Profitez-en bien! Maxime, je suis fier d'avoir un successeur tel que toi. N'en doute pas trop, d'accord? Merci aussi à mes stagiaires Steven et Marie, puis Maxime, de m'avoir autant apporté. Un petit mot aussi pour les autres stagiaires du 546 : Anouchka, Nolwenn, Noélie, Maria.

Au CEA, je remercie à Thomas et Aninda avec qui j'ai collaboré scientifiquement. Merci aussi au groupe d'étudiants internationaux, avec qui j'ai collaboré moins scientifiquement : merci à Kiarach, Joana, Carolina, Fernando, Shatha, Bianca, Shatha, Oscar, Malik, Anshuman, Rafael, Alberto, Sandra, Alessia, Livia, Monika et tous les autres pour les escapades mentales, ô combien précieuses durant une thèse!

À PMC, je remercie mes co-burettes : Nihel et Elodie Q. dans un premier temps. Merci pour votre accueil, j'espère ne pas avoir trop troublé le bureau gestionnaire! Merci à Mathilde d'avoir rejoint récemment ce bureau, ta bonne humeur m'a grandement aidé en cette fin de thèse! Merci à Rabéi pour son acharnement sur ce sujet et les synthèses de nanos. Je souhaite remercier Éric pour sa patience lorsque nous avons travaillé ensemble sur le MET... et pour la figurine Spyro! Merci à Isabelle et Sandrine de m'avoir tout appris sur la diffraction X. Merci à Jong d'avoir organisé avec ardeur les réunions de groupe "Chi" et "Mie". Merci à Sébastien pour les mesures de RMN du vanadium, ce fut tout une aventure! Merci à Khalid pour m'avoir montré aussi bien comment utiliser une autoclave que comment déranger des thésards dans leur bureau. Merci à Patrice d'être venu chaque matin vérifier si j'allais bien! D'une manière générale, merci à tous les membres du laboratoire pour les discussions toujours fascinantes autour d'un café, d'un repas de Noël, ou d'un barbecue! Merci donc entre autres à Mathis, Christophe, Philippe, Catherine, Jacques, Fouad, Lucio et Fausto. Merci à Hervé, notre dévoué gardien de but...

et de café! Merci à mes prédécesseurs Brendan, Stefan et Adeline de m'avoir toujours aidé. Merci à tous les étudiants dont j'ai croisé le chemin : Marco, Marine, Tim, Hongye, Anaël, Mickaël, Godefroy, Bon-Min, Maria, Francis et Yann. Merci et bravo à Élodie C. d'avoir traversé avec moi cette épreuve. Rétablis bien ton genou, et comme tu le dis si bien toi-même : merci à Sylvain et Julien pour les japonais à volonté! Sylvain, un grand merci pour ta patience durant ma dernière année. Je t'en serai toujours reconnaissant. Tout mon courage pour les suivants : Nicolas, Yannis, Jean-Marie, Perceval, Ivan, Feng, Weichu, Hamza, Alexandre, Capucine et Mathilde. Bonne continuation à tous!

Un grand merci à tous mes amis hors labos de m'avoir soutenu durant ces trois années. En vrac, je remercie donc Lionel, Julien, Laurie, Steeve, Léo, Johanna, Corinne, Doriane, Rémy, Aurélien, Julien, Lauriane (notre escapade washingtono-new-yorkaise m'a fait un bien fou!), Laëtitia, Clément et Kevin. Un grand merci à Rémi qui a pris sa journée uniquement pour venir me voir soutenir! Merci aux amis récents, qui ont été pour moi une bouffée de fraîcheur à l'approche de la date de la soutenance : Chris, Stinson, Oto, Csylv, Fergal, Alpha, Maximelou, Khae, Yollo, SerSloth, Micka, Tacos et les autres. Puisse-t-on survivre tous ensemble longtemps. Satron, je ne t'oublie pas, plein de courage pour la suite. J'espère qu'on se retrouvera dans un laboratoire dans quelques années!

Je remercie aussi tous ceux qui m'ont mené petit à petit vers la merveilleuse voie de la recherche et de l'enseignement. Je remercie donc les professeurs que j'ai eu ainsi que mes camarades étudiants avec qui converser a toujours été enrichissant.

Pour terminer, il me reste une poignée de personnes que j'aimerais remercier. Je les connais depuis ma naissance. Merci à ma tante, mon oncle et mon cousin pour leur présence et leur soutien indéfectible. Ils partagent ma vie, et j'en suis très heureux. Mes chères petites sœurs, Claudia et Inès, je ne sais comment exprimer ma gratitude. J'ai 25 ans passés, je suis docteur, et pourtant je suis incapable de vous remercier. Vous avez été purement et simplement été là, pour moi, pour ma soutenance, et ça me touche en plein cœur. Claudia, je te souhaite de toutes mes forces de poursuivre ta voie dans la recherche, tu le mérites davantage que quiconque. Inès, je te souhaite tout le bonheur possible. Enfin, si mes sœurs se sont montrées présentes pendant ma thèse, que dire de mes parents? Papa, Maman, merci. Vous avez été fantastiques pendant 25 années, et incroyablement formidables à ma soutenance. Malgré mes efforts, je n'arriverai jamais formuler convenablement toute la gratitude que je ressens, j'espère que vous me pardonneriez. C'est grâce à vous que j'ai pu en arriver là. Même si je le dis peu, je suis fier de ma famille. Dans le doute, autant l'écrire.

« Âme de loup, âme de
lumière. »

— Pierre Bottero, *Le Pacte des
Marchombres*, Tome 3 : Ellana,
la prophétie

Table des matières

Table des matières	vii
1 Introduction générale	1
1.1 Le monde nano	2
1.2 Théories classiques - échec de la description des synthèses colloïdales	7
1.2.1 Cas des synthèses en conditions douces : omission de la micro- structure et flux de germination erronés	7
1.2.2 Observation d'états intermédiaires : voie d'amélioration	8
1.3 Problématique générale	11
1.4 Plan du manuscrit	12
1.5 Bibliographie	13
2 Contrôle chimique de la structure des nanoparticules d'YVO₄:Eu	19
2.1 Introduction	20
2.1.1 Synthèse des nanoparticules d'YVO ₄ :Eu. Enjeux, état de l'art, limitations	20
2.1.1.1 Structure des particules d'YVO ₄ :Eu - enjeu majeur pour leurs applications	20
2.1.1.2 Synthèses des nanoparticules d'YVO ₄ :Eu	23
2.1.1.3 Double rôle des ions OH ⁻ lors de la synthèse colloïdale d'YVO ₄ :Eu	25
2.1.2 Nouvelle approche <i>via</i> le taux d'hydroxylation - contrôle de la quantité d'ions OH ⁻ apportés plutôt que du pH	26
2.1.2.1 Avantage double du choix de l'ion métavanadate comme source de vanadium	26
2.1.2.2 Synthèses de nanoparticules d'YVO ₄ :Eu avec le taux d'hydroxylation - nomenclature YV n	27
2.1.2.3 Observations préliminaires par microscopie électro- nique à transmission	28
2.1.3 Hypothèses de travail et plan du chapitre	30
2.1.3.1 Hypothèses de travail	30
2.1.3.2 Plan du chapitre	31
2.2 Caractérisations microstructurales des particules YV2 et YV3 après 12j de mûrissement	32

2.2.1	Diffraction des rayons X d'une poudre nanoparticulaire	32
2.2.1.1	Problématique de l'extraction de longueur de cohérence	33
2.2.1.2	Détermination de longueurs de cohérence par mesure raie par raie de largeurs à mi-hauteur	33
2.2.1.3	Analyse Rietveld	35
2.2.2	Détermination des longueurs de cohérence par diffraction des rayons X sur poudre	38
2.2.2.1	Obtention des échantillons de poudre	38
2.2.2.2	Diffractogrammes pour YV2 et YV3 à 12 jours de réaction	41
2.2.2.3	Estimation d'une longueur de cohérence pour les poudres de nanoparticules YV2 et YV3	42
2.2.3	Diffusion des rayons X aux petits angles à 12j de réaction . .	49
2.2.3.1	Présentation de la technique expérimentale	49
2.2.3.2	Diagrammes de diffusion pour YV2 et YV3 à 12 jours de réaction	51
2.2.3.3	Analyse quantitative des diagrammes de diffusion des nanoparticules YV2 et YV3	52
2.2.4	Conclusion	57
2.3	Microstructure des particules YV2 et YV3 à 24 h de réaction - diffé- rences avec 12j	58
2.3.1	Clichés de microscopie	58
2.3.2	Mesure des domaines de cohérence des poudres YV2 et YV3 à 24 h	58
2.3.3	Analyses microstructurales par diffusion X des nanoparticules YV2 et YV3 à 24 h de réaction	60
2.3.4	Évolutions entre 24 h et 12j pour les nanoparticules YV2 et YV3	61
2.3.5	Conclusion	62
2.4	Impact du taux d'hydroxylation sur la longueur de cohérence des na- noparticules d'YVO ₄ :Eu	63
2.5	Changement de microstructure post-synthèse - transformation de par- ticules YV2 en particules YV3?	65
2.5.1	Ajout d'un équivalent de base dans un échantillon de nanopar- ticules YV2	65
2.5.2	Impact de la température et de la pression sur le mûrissement des nanoparticules d'YVO ₄ :Eu - utilisation d'un autoclave . .	66
2.5.2.1	Mise en autoclave du mélange YV2 et 1 équivalent de soude	67
2.5.2.2	Mise en autoclave de nanoparticules YV2 âgées de 24 h	68
2.5.2.3	Microscopie électronique à transmission des échan- tillons placés en autoclave	69
2.5.3	Conclusion	70
2.6	Mûrissements à des temps extrêmement longs	71

2.6.1	Microscopie des particules YV2 et YV3 après plusieurs mois de réaction	71
2.6.2	Vieillessement des particules d'YVO ₄ :Eu	72
2.6.3	Conclusion	72
2.7	Conclusion du chapitre	73
Appendices		75
2.A	Appendice A - Impact des ions carbonate sur la microstructure des nanoparticules d'YVO ₄ :Eu	75
2.A.1	Synthèses carbonatées YV2C et YV3C pendant 12j	75
2.A.1.1	Présentation des synthèses carbonatées	75
2.A.1.2	Observations des nanoparticules issues de synthèses carbonatées par microscopie électronique	75
2.A.1.3	Mesure des longueurs de cohérence des nanoparticules YV2C et YV3C par diffraction X	76
2.A.1.4	Analyse microstructurale des nanoparticules carbonatées par diffusion X	78
2.A.1.5	Comparaison des synthèses carbonatées aux synthèses non carbonatées	80
2.A.2	Effet bloquant des ions carbonate dès 24 h	80
2.A.2.1	Clichés de microscopie des nanoparticules YV2C et YV3C à 24 h de réaction	81
2.A.2.2	Diffraction des rayons X des poudres carbonatées YV2C et YV3C à 24 h de réaction	81
2.A.2.3	Analyses par diffusion X des nanoparticules YV2C et YV3C à 24 h de réaction	82
2.B	Appendice B - Analyse détaillée des modèles pic-à-pic de Scherrer, Williamson-Hall et Halder-Wagner	85
2.B.1	Élargissement instrumental des raies de diffraction	86
2.B.2	Analyse de Scherrer	87
2.B.3	Tracé de Williamson-Hall	88
2.B.4	Tracé de Halder-Wagner	90
2.B.5	Prise en compte des incertitudes de largeur à mi-hauteur et algorithmes de régression	92
2.B.5.1	Analyse de Scherrer	93
2.B.5.2	Méthode de Williamson-Hall	93
2.B.5.3	Méthode de Halder-Wagner	94
2.C	Appendice C - Protocole de synthèse des nanoparticules d'YVO ₄ :Eu	96
2.C.1	Préparation des solutions de précurseurs	96
2.C.1.1	Solution de terres rares	96
2.C.1.2	Solution de vanadates	96
2.C.2	Mise en contact des deux réactifs	97

2.D	Appendice D - Mesures par diffraction X et observations par microscopie électronique	97
2.D.1	Diffraction X	97
2.D.1.1	Appareil utilisé	97
2.D.1.2	Préparation de la pastille	98
2.D.2	Microscopie électronique à transmission	98
2.D.2.1	Préparation d'une solution de surfactant	98
2.D.2.2	Centrifugations et lavage	98
2.D.2.3	Stabilisation	99
2.D.2.4	Dépôt sur grille MET	99
2.8	Bibliographie	100
3	Études cinétiques microstructurales <i>in situ</i>	105
3.1	Introduction - Aspects cinétiques	106
3.1.1	Étude précédente et hypothèses de travail	106
3.1.1.1	Conclusions établies	106
3.1.1.2	Hypothèses de travail	107
3.1.1.3	Plan du chapitre	108
3.1.2	Suivis cinétiques par diffraction des rayons X de prélèvements lyophilisés	109
3.1.3	Suivis cinétiques par luminescence	110
3.2	La diffusion X aux petits angles en synchrotron	112
3.2.1	Nécessité du rayonnement synchrotron	112
3.2.2	Récapitulatif des données obtenues	112
3.3	Précipités intermédiaires amorphes	113
3.3.1	Désordre à l'échelle atomique - bosse incohérente en régime de diffraction	113
3.3.2	Analyse quantitative des signaux amorphes - tailles et fraction volumique	114
3.3.3	Métastabilité des états amorphes - différents temps d'induction	116
3.4	Synthèse YV2	117
3.4.1	Formation du précipité amorphe - phase d'induction jusqu'à 38 s	119
3.4.1.1	Première mesure à 6 ms - précipité amorphe	119
3.4.1.2	Apparition des pics de Bragg à 38 s de réaction	119
3.4.1.3	Configuration à flux stoppé - biais expérimental	120
3.4.2	Phase de production des nanocristaux YV2	120
3.4.2.1	Extraction de la fraction cristalline - méthode de la combinaison linéaire	121
3.4.2.2	Évolution temporelle de la fraction cristalline - comparaison à la luminescence	121
3.4.2.3	Extraction de la contribution cristalline à l'intensité diffusée	123
3.4.2.4	Formation des grains primaires - germination	124

3.4.2.5	Émergence des nanoparticules - agrégation des grains primaires	127
3.4.2.6	Apparition des domaines cristallins	128
3.4.3	Phase de densification/croissance	129
3.4.4	Comparaison quantitative avec le flux de germination stationnaire	132
3.4.5	Mécanisme de cristallisation - YV2	134
3.5	Synthèse YV2.5	135
3.5.1	Formation du précipité amorphe - phase d'induction jusqu'à 300 s	136
3.5.2	Cristallisation	137
3.5.2.1	Évolution de la fraction cristalline - luminescence et diffusion X	137
3.5.2.2	Diagrammes de diffusion après soustraction de la contribution de l'amorphe - pénurie de signal aux grands angles	138
3.5.2.3	Apparition puis disparition des grains primaires	139
3.5.2.4	Particules	140
3.5.2.5	Apparition des domaines cristallins pour la synthèse YV2.5 - estimation des longueurs de cohérence	141
3.5.3	Conclusions	143
3.5.4	Comparaison quantitative avec le flux de germination stationnaire	143
3.6	Synthèse YV3	144
3.6.1	Formation du précipité amorphe - temps d'induction entre 15 min et 40 min	147
3.6.2	Cristallisation	147
3.6.2.1	Calcul de la fraction cristalline - algorithme de Savitzky-Golay	147
3.6.2.2	Absence des grains primaires nanométriques	150
3.6.2.3	Évolution temporelle des nanoparticules	150
3.6.2.4	Apparition des domaines cristallins - estimation des longueurs de cohérence	152
3.6.3	Mûrissement non observé entre 25 h et 45 h	153
3.6.4	Comparaison quantitative avec le flux de germination stationnaire	153
3.6.5	Conclusion	154
3.7	Conclusion du chapitre	154
3.8	Bilan - Mécanismes de formation des nanoparticules YV n	157
Appendices		159
3.A	Appendice A - Matériels	159
3.A.1	Préparation des précurseurs	159

3.A.2	Faisceau synchrotron	159
3.A.3	Description des montages utilisés	159
3.A.3.1	Configuration à flux stoppé	160
3.A.3.2	Configuration à flux perdu	161
3.A.3.3	Calcul des temps de réaction	162
3.A.3.4	Configuration péristaltique	163
3.A.3.5	Configuration <i>ex situ</i>	165
3.B	Appendice B - Méthodologie du traitement des données de diffusion X	166
3.B.1	Conversion du signal brut 2D en un diagramme de diffusion 1D - Regroupement radial	166
3.B.2	Normalisation et soustraction du solvant	166
3.B.3	Précipité amorphe intermédiaire - Diagramme amorphe de ré- férence	168
3.B.3.1	Calcul de la fraction volumique totale pour chaque diagramme de diffusion	168
3.B.3.2	Apparition des pics de Bragg en régime de diffraction	170
3.B.3.3	Calcul de la fraction volumique amorphe de référence	170
3.B.3.4	Calcul de la fraction cristalline pour chaque dia- gramme de diffusion	170
3.B.3.5	Soustraction de la contribution amorphe pour chaque diagramme de diffusion	171
3.B.3.6	Estimation de domaines de cohérence - Modèle de Scherrer dans l'espace réciproque	171
3.B.4	Modélisation de l'intensité diffusée - Paramètres structuraux .	172
3.B.5	Analyses des contributions - Invariants partiels	174
3.B.5.1	Invariant partiel de la contribution des grains pri- maires - Calcul du nombre de grains primaires	174
3.B.5.2	Analyse de la contribution des nanoparticules - Par- ticules contour	175
3.9	Bibliographie	177
4	Étude de la cinétique chimique	179
4.1	Introduction - réactivité chimique	180
4.1.1	Hypothèses de travail	180
4.1.2	Plan du chapitre	180
4.2	Suivis cinétiques chimiques des réactions de cristallisation	181
4.2.1	Suivis cinétiques chimiques par ICP-MS	181
4.2.1.1	Utilisation de l'ICP-MS	182
4.2.1.2	Présence de trois phases : le surnageant, l'amorphe et le cristal	182
4.2.1.3	Séparation des trois phases en présence	183
4.2.2	Suivi cinétique chimique de la synthèse YV3	183
4.2.2.1	Évolutions des phases surnageant <i>S</i> et amorphe <i>A</i> pour la synthèse YV3	183

4.2.2.2	Formation de la phase cristalline C pour la synthèse YV3	186
4.2.3	Suivi cinétique chimique de la synthèse YV2.5	187
4.2.3.1	Évolutions des phases surnageant S et amorphe A pour la synthèse YV2.5	187
4.2.3.2	Formation de la phase cristalline C pour la synthèse YV2.5	188
4.2.4	Interprétations - Mécanisme général	190
4.2.5	Conclusions	191
4.3	Répartition des ions hydroxyde au sein des deux précurseurs : pré-hydroxylation de l'amorphe	191
4.3.1	Mise en œuvre expérimentale	191
4.3.1.1	Répartition des ions hydroxydes	191
4.3.1.2	Suivis cinétiques par luminescence <i>in situ</i>	192
4.3.2	Suivis cinétiques de luminescence pour des synthèses à 2 hydroxydes répartis	193
4.3.2.1	Inspection qualitative des évolutions de luminescence pour $n_{\text{tot}} = 2$	194
4.3.2.2	Temps courts (< 200 s) : formation de l'amorphe	194
4.3.2.3	Première heure de réaction - cinétiques de cristallisation	195
4.3.3	Suivis cinétiques de luminescence pour des synthèses à 3 hydroxydes répartis	197
4.3.3.1	Inspection qualitative des évolutions de luminescence pour $n_{\text{tot}} = 3$	197
4.3.3.2	Extraction des constantes cinétiques de cristallisation pour $n_{\text{tot}} = 3$	198
4.3.3.3	Cas particulier de la synthèse Y0V3	200
4.3.4	Conclusion	200
4.4	Composition chimique des précurseurs de vanadate Vn - Spéciation du V^V en solution aqueuse	201
4.4.1	Spéciation des vanadates en solution aqueuse - considérations générales	201
4.4.2	Spectroscopie RMN des polymères de vanadate - mesures des précurseurs Vn	202
4.4.2.1	Signal RMN des polyvanadates en solution aqueuse	203
4.4.2.2	Composition de précurseurs vanadatés par spectroscopie RMN	204
4.4.3	Conclusion	206
4.5	Mécanismes chimiques à l'échelle moléculaire	206
4.5.1	Force ionique importante - besoin d'un modèle pertinent	206
4.5.2	Estimation de la quantité d'ions OH^- - Modèle de Truesdell-Jones	207
4.5.3	Recherche d'un mécanisme réactionnel moléculaire	208
4.5.3.1	Évolution de la quantité d'ions OH^- pour les synthèses YV2 et YV3	209

4.5.3.2	Proposition de réactions de condensation - Olation pour YV2, oxolation pour YV3?	210
4.6	Conclusion du chapitre	212
	Appendices	215
4.A	Appendice A - Protocole de séparation du milieu réactionnel pour dosages chimiques par ICP-MS	215
4.A.1	Séparation des phases réactionnelles <i>S</i> , <i>A</i> , <i>C</i>	215
4.A.2	Mesures par ICP-MS	216
4.B	Appendice B - Suivis cinétiques de luminescence avec répartition des hydroxydes	218
4.C	Appendice C - Mesures par RMN du ^{51}V	219
4.D	Appendice D - Modèle de Truesdell-Jones	219
4.7	Bibliographie	221
5	Conclusion générale	223
5.1	Conclusion	224
5.2	Perspectives	225

Chapitre 1

Introduction générale

« Il y a deux réponses à cette question, comme à toutes les questions : celle du poète et celle du savant. Laquelle veux-tu en premier ? »

— Pierre Bottero, *Le Pacte des Marchombres*, Tome 1 : Ellana

1.1	Le monde nano	2
1.2	Théories classiques - échec de la description des synthèses colloïdales	7
1.3	Problématique générale	11
1.4	Plan du manuscrit	12
1.5	Bibliographie	13

1.1 Le monde nano

C'est le 29 décembre 1959 que Richard Feynman prononça son désormais célèbre discours à l'American Physical Society à Caltech, prédisant "there's plenty of room at the bottom".ⁱ Il exprime son souhait de parvenir à explorer l'infiniment petit, jusqu'alors hors de portée. Il imagine manipuler les molécules voire les atomes un à un. Le challenge est de taille, et cette taille est de l'ordre du millionième de millimètre. Les premiers prémices des "nanotechnologies"ⁱ virent le jour à partir des années 1970 avec par exemple la conception des micro-processeurs en 1971.ⁱⁱ

L'un des domaines historiques les plus demandeurs en miniaturisation est l'électronique. En 1981, cela se vérifie par l'invention du microscope à effet tunnel par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer, d'IBM. Elle sera récompensée du prix Nobel de physique en 1986. G. Binnig développa également la microscopie à force atomique en 1985. Ces deux appareils ont un champ d'applications bien plus large que le seul domaine de l'électronique. En conséquence, ils sont considérés aujourd'hui comme les moteurs du développement des nanosciences, opéré dès les années 1990. L'intérêt des chercheurs a connu une croissance linéaire les dix années suivantes, à raison d'environ 2500 publications par an dans le domaine.²

C'est effectivement un tout nouveau pan de recherche qui s'est ouvert avec l'émergence des nanosciences. La réduction de taille est certes bienvenue, mais elle s'accompagne d'effets surprenants. En effet, la sensibilité d'un objet aux effets quantiques est accrue lorsque sa taille est réduite (principe de dualité onde-corpuscule).ⁱⁱⁱ Les "quantum dots" (ou QDs, ou encore "puits quantiques") sont un excellent exemple de l'impact du confinement à échelle nanométrique. En éclairant ces systèmes par de la lumière ultraviolette, on forme une paire électron-trou (ou exciton). La petite taille des QDs (quelques dizaines d'atomes de diamètre) en fait une boîte 3D pour l'exciton : il y a confinement quantique. Ainsi, l'exciton a une forte probabilité de se recombiner en émettant un photon. Ce rayonnement, souvent situé dans le visible (**Figure 1.1a**), est modulé par la taille du QD (**Figure 1.1b**).³

De plus, le rapport surface/volume est décroissant avec la taille (évolution en $1/\text{rayon}$). Un objet de 100 nm de diamètre possède environ 2 % de ses atomes en surface. À 30 nm ce pourcentage passe à 10 %, et à 3 nm de diamètre, cette proportion est de 50 %.⁴ Les nanoparticules possédant une grande proportion d'atomes à leur surface, on

1. R. P. FEYNMAN, *Engineering and Science* **1960**, 23.

2. A. BONACCORSI, G. THOMA, Scientific and Technological Regimes in Nanotechnology : Combinatorial Inventors and Performance, Rapport technologique, LEM working paper series, **2005**.

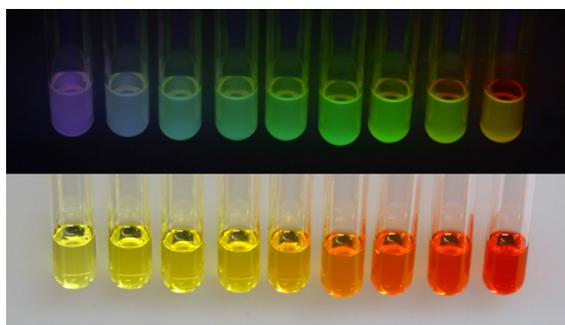
3. W. W. YU, L. QU, W. GUO, X. PENG, *Chem. Mater.* **2003**, 15.

4. A. NEL, T. XIA, L. MÄDLER, N. LI, *Science* **2006**, 311.

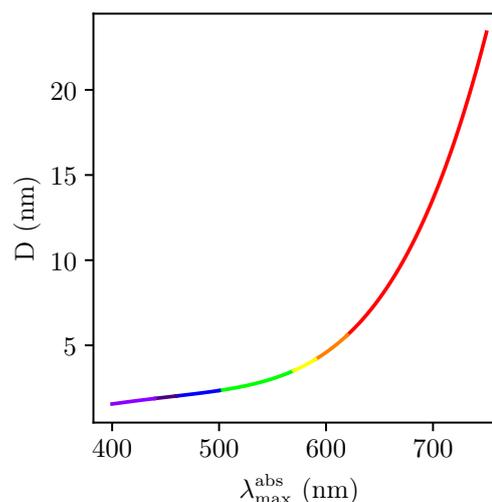
i. Terme employé la première fois en 1974 par Norio Taniguchi.

ii. La finesse de gravure était alors de 10 μm , elle est de 14 nm aujourd'hui, et devrait descendre à 10 nm en 2020!

iii. Un quanton manifeste ses propriétés quantiques lorsque sa longueur d'onde de de Broglie est de l'ordre de sa taille. La constante de Planck étant de l'ordre de 10^{-34} Js, ces effets n'apparaissent que pour des quantons de masse inférieure à 10^{-25} kg, ce qui correspond à des objets de taille nanométrique.



(a) Nanoparticules de CdSe de taille croissante sous irradiation UV (haut) et sans excitation (bas).



(b) Relation empirique entre la taille des nanoparticules de CdSe et leur λ d'excitation.

Figure 1.1 – Exemple de relation taille \leftrightarrow propriétés : les *quantum dots* de CdSe. Photo tirée de https://archive.education.mrsec.wisc.edu/background/quantum_dots/images/blacklight-700.jpg (visité le 21 mars 2019). Graphe tracé à partir de la relation donnée par Yu *et al.*³

dit que l'échelle nanométrique exalte les effets de surface. Les atomes de surface possèdent des liaisons pendantes du fait de leur sous-stœchiométrie.^{iv} C'est pourquoi les surfaces sont appréciées en tant que sièges de réactions chimiques : ce sont des systèmes en configuration hors-équilibre qui auront tendance à réagir rapidement avec les groupements qu'elles rencontrent. Pour des applications en catalyse, on aura donc tout intérêt à obtenir de la matière la plus fragmentée possible.

Ces deux types d'effets, confinement et exaltation de surface, sont inexistantes à notre échelle. Ce constat conduit à une première définition intuitive de ce qu'on appelle "nanoparticules". On peut proposer qu'une nanoparticule doit avoir une taille suffisamment réduite pour que ses propriétés diffèrent significativement de celles du matériau isochimique massif. Pour des raisons de commodité, il est admis qu'une nanoparticule est un objet dont les trois dimensions sont inférieures à 100 nm pour tout composé (norme ISO/TS 80004 – 2 : 2015).^v

Grâce à ces effets, la petite taille rendent les nano-objets *de facto* attractifs pour les applications, mais elle est aussi la première source d'inconvénients. Le contrôle et le

iv. En pratique, cette sous-stœchiométrie est généralement compensée par l'adsorption de gaz (eau ou dioxyde de carbone) à la surface.

v. Cette définition est extensible. Un objet possédant deux dimensions inférieures à 100 nm est appelé nano-bâtonnet, et un objet possédant une seule dimension plus petite que 100 nm sera qualifié de nano-plaquette. Les nano-bâtonnets, les nano-plaquettes et les nanoparticules font tous partie de la famille des nanomatériaux.

suivi des nanoparticules s'avère laborieux, et il paraît impossible d'estimer précisément le nombre de particules circulant aujourd'hui dans l'air, les eaux ou les sols. À titre d'exemple, pour les nanoparticules de silice SiO_2 , la production annuelle est estimée entre 185 000 et 1 400 000 t!⁵

Tableau 1.1 – Production à l'échelle mondiale des différentes nanoparticules produites en 2014. Les valeurs indiquées sont les estimations minimales.⁵

Nanomatériaux	Production mondiale (tonne)
Dioxyde de silicium	185 000
Dioxyde de titane	60 000
Oxyde de zinc	32 000
Nanoargiles	25 000
Oxyde d'aluminium	5000
Nanotubes de carbone	1550
Oxyde de cérium	880
Nanocellulose	400
Oxyde de cuivre	290
Argent	135
Oxyde Antimoine/Étain	120
Oxyde de zirconium	80
Graphene	60
Fullerènes	40
Oxyde de bismuth	35
Oxyde de magnésium	15
Oxyde de fer	9
Oxyde de cobalt	5
Nickel	5
Boîtes quantiques	4.5
Oxyde de manganèse	2
Or	1
Dendrimères	0.3

À l'échelle mondiale, plus de 300 000 t de nanoparticules ont été produites en 2014. Plus de la moitié sont composées de dioxyde de silicium SiO_2 . À la deuxième place de ce classement figurent celles de TiO_2 . Viennent ensuite celles d'oxyde de zinc ZnO . En s'attardant sur ce classement (Tableau 1.1), on s'aperçoit rapidement que les oxydes sont largement majoritaires. En fait, leur tonnage combiné représente plus de 99 % du total!

5. J. PULIT-PROCIAK, M. BANACH, *Open Chem.* **2016**, *14*.

Synthétiser des oxydes métalliques nanométriques requiert souvent de chauffer le milieu réactionnel, d'utiliser des solvants organiques ou des surfactants pour limiter la taille. Un recuit post-synthèse à plusieurs centaines de degrés Celsius peut s'avérer nécessaire pour obtenir les propriétés voulues.⁶

Pour synthétiser les quantités que nous évoquions, les industriels favoriseront les procédés les moins coûteux énergétiquement. De ce point de vue, les synthèses par coprécipitation en conditions douces sont les plus accessibles : il s'agit de mélanger deux réactifs en phase aqueuse à température et pression ambiantes. Les propriétés remarquables de l'eau en font un solvant généralement participatif *via* les processus de condensation (hydrolyse par olation et oxolation) omniprésents. La synthèse de ces nanoparticules par voie douce est économe, mais également très restrictive⁷, ce qui explique que cette voie soit peu plébiscitée. En particulier, la gamme de tailles accessibles par les nanoparticules d'oxydes est limitée : le diamètre de celles-ci dépasse rarement 60 nm.⁸⁻²⁸ Ce constat est

-
6. B. L. CUSHING, V. L. KOLESNICHENKO, C. J. O'CONNOR, *Chem. Rev.* **2004**, *104*.
 7. M. FERNÁNDEZ-GARCÍA, J. A. RODRIGUEZ, *Encycl. Inorg. Chem.* **2009**.
 8. F. ZHANG, S.-W. CHAN, J. E. SPANIER, E. APAK, Q. JIN, R. D. ROBINSON, I. P. HERMAN, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*.
 9. G. MUSCAS, G. SINGH, W. R. GLOMM, R. MATHIEU, P. A. KUMAR, G. CONCAS, E. AGOSTINELLI, D. PEDDIS, *Chem. Mater.* **2015**, *27*.
 10. T. LAN, A. FALLATAH, E. SUITER, S. PADALKAR, *Sensors* **2017**, *17*.
 11. J.-P. JOLIVET, S. CASSAIGNON, C. CHANÉAC, D. CHICHE, O. DURUPHTY, D. PORTEHAULT, *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*.
 12. M. FANG, V. STRÖM, R. T. OLSSON, L. BELOVA, K. V. RAO, *Nanotechnology* **2012**, *23*.
 13. R. HACHANI, M. LOWDELL, M. BIRCHALL, A. HERVAULT, D. MERTZ, S. BEGIN-COLIN, N. T. K. THANH, *Nanoscale* **2016**, *8*.
 14. H. SHARIFI DEHSARI, A. HALDA RIBEIRO, B. ERSÖZ, W. TREMEL, G. JAKOB, K. ASADI, *CrytEngComm* **2017**, *19*.
 15. P. T. PHONG, V. T. K. OANH, T. D. LAM, N. X. PHUC, L. D. TUNG, N. T. K. THANH, D. H. MANH, *J. Electron. Mater.* **2017**, *46*.
 16. V. PATSULA, M. MOSKVIN, S. DUTZ, D. HORÁK, *J. Phys. Chem. Solids* **2016**, *88*.
 17. P. GUARDIA, J. PÉREZ-JUSTE, A. LABARTA, X. BATLLE, L. M. LIZ-MARZÁN, *Chem. Commun.* **2010**, *46*.
 18. M. ABDESSELEM, M. SCHOEFFEL, I. MAURIN, R. RAMODIHARILAFY, G. AUTRET, O. CLÉMENT, P.-L. THARAUX, J.-P. BOILOT, T. GACOIN, C. BOUZIGUES, A. ALEXANDROU, *ACS Nano* **2014**, *8*.
 19. T. D. SCHLADT, T. GRAF, W. TREMEL, *Chem. Mater.* **2009**, *21*.
 20. K. FOMINYKH, J. M. FECKL, J. SICKLINGER, M. DÖBLINGER, S. BÖCKLEIN, J. ZIEGLER, L. PETER, J. RATHOUSKY, E.-W. SCHEIDT, T. BEIN, D. FATTAKHOVA-ROHLFING, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*.
 21. D. TAO, F. WEI, *Mater. Lett.* **2004**, *58*.
 22. J. W. KIM, L. U. KIM, C. K. KIM, *Biomacromolecules* **2007**, *8*.
 23. K. M. REDDY, S. V. MANORAMA, A. R. REDDY, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *78*.
 24. H. D. JANG, S.-K. KIM, S.-J. KIM, *J. Nanoparticle Res.* **2001**, *3*.
 25. K. SUTTIPONPARNIT, J. JIANG, M. SAHU, S. SUVACHITTANONT, T. CHARINPANITKUL, P. BISWAS, *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, *6*.
 26. M. L. KAHN, M. MONGE, V. COLLIÈRE, F. SENOCQ, A. MAISONNAT, B. CHAUDRET, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*.
 27. A. BECHERI, M. DÜRR, P. LO NOSTRO, P. BAGLIONI, *J. Nanoparticle Res.* **2008**, *10*.
 28. R. TREVISAN, G. DELAPEDRA, D. F. MELLO, M. ARL, É. C. SCHMIDT, F. MEDER, M. MONOPOLI, E. CARGNIN-FERREIRA, Z. L. BOUZON, A. S. FISHER, D. SHEEHAN, A. L. DAFRE, *Aquat. Toxicol.* **2014**,

illustré [Tableau 1.2](#). Il n'a pas vocation à être exhaustif mais à donner un aperçu du degré actuel de maîtrise de la taille des nanomatériaux d'oxydes métalliques produits.

Tableau 1.2 – Tailles d'oxydes typiquement synthétisés, de nature chimique et origine diverses. Bien que la plupart des particules relevées soient isotropes, certaines présentent une anisotropie. Les deux dimensions principales sont alors indiquées. La dénomination "milieu aqueux" désigne des protocoles où il y a (i) ajout d'agents complexants, et/ou (ii) chauffage.

Composé	Taille min (nm)	Taille max (nm)	Année	Synthèse	Ref
CeO ₂	4.5 ± 1	12 ± 1	2002	Voie douce	8
CoFe ₂ O ₄	10	18	2015	Solvant organique	9
Cu ₂ O	430 ± 20	965 ± 20	2017	Solvant organique	10
Fe ₃ O ₄	3	12	2010	Milieu aqueux	11
Fe ₃ O ₄	4 ± 1	11 ± 2	2012	Voie douce	12
Fe ₃ O ₄	6 ± 1	14 ± 3	2016	Solvant organique	13
Fe ₃ O ₄	6 ± 1	24 ± 5.5	2017	Solvant organique	14
Fe ₃ O ₄	6 ± 1	22 ± 1	2017	Hydrothermale	15
Fe ₃ O ₄	10	2	2016	Solvant organique	16
Fe ₃ O ₄	13	180	2010	Solvant organique	17
GdVO ₄ :Eu	5 ± 4	13 ± 1 × 26 ± 5	2014	Voie douce	18
Mg(OH) ₂	8 × 22	10 × 30	2010	Milieu aqueux	11
MnO	8 ± 1	22 ± 2	2009	Solvant organique	19
NiO	2.5	5	2014	Solvant organique	20
NiO	30	/	2004	Voie douce	21
SiO ₂	20	50	2007	Solvant organique	22
TiO ₂	5	10	2002	Voie douce	23
TiO ₂	5	11	2010	Milieu aqueux	11
TiO ₂	15	30	2001	Solvant organique	24
TiO ₂	6 ± 1	104	2011	Solvant organique	25
ZnO	4 ± 1	/	2005	Solvant organique	26
ZnO	9 ± 1	21 ± 5	2008	Milieu aqueux	27
ZnO	32 ± 13	30-85	2014	Commerciale	28
ZnO (bât.)	3 ± 1 × 9 ± 4	3 ± 1 × 17 ± 4	2005	Solvant organique	26
ZnO (bât.)	20 × 3 ± 1	120 × 2 ± 1	2005	Solvant organique	26

Le contrôle de taille n'est pas le seul aspect d'intérêt dans le cadre de la synthèse

de nanoparticules : la dispersion en taille, la morphologie des objets formés, leur état d'agglomération ainsi que l'état de surface sont autant d'aspects importants à considérer lors de la fabrication de nanoparticules. Aujourd'hui, il n'existe cependant pas de théorie générale quantitative précise permettant de rationaliser l'ensemble des phénomènes mis en jeu pendant la formation de nano-objets. Les outils théoriques dont on dispose actuellement sont les théories classiques de nucléation (CNT), qui présentent des inconvénients majeurs.

1.2 Théories classiques - échec de la description des synthèses colloïdales

Pour contrôler la taille des particules et expliquer leur formation, ce sont les CNT (théories classiques de nucléation) qui sont généralement utilisées. Le cadre théorique des phénomènes de nucléation existe (modèles de Gibbs, Volmer et Weber, puis Becker et Döring)²⁹, mais elle a été construite à l'origine pour décrire la condensation à partir de réactifs en phase vapeur.³⁰ Dans ces cas, l'accord entre la théorie et l'expérience n'est pas parfait, mais les ordres de grandeur sont généralement bons.³¹⁻³⁴ Ce cadre théorique est en revanche peu adapté aux systèmes physico-chimiques qui nous intéressent : les nanocristaux d'oxydes métalliques synthétisés en conditions douces.

1.2.1 Cas des synthèses en conditions douces : omission de la microstructure et flux de germination erronés

Premièrement, les théories classiques échouent à expliquer la formation de ces composés, car elles négligent toute considération de microstructure (structure interne, surface, agrégation, morphologie) pour ne se concentrer que sur l'aspect de taille.

Considérons donc uniquement la taille des nanoparticules. LaMer a formulé qualitativement la relation entre la taille des nano-objets et leur nombre *via* la vitesse de formation des particules : c'est le flux de germination.³⁵⁻³⁷ À quantité initiale de réactifs égale, si ceux-ci réagissent "vite", on aura un grand nombre de nanoparticules, mais elles seront de petite taille, et réciproquement (**Figure 1.2**). La recombinaison de plusieurs objets en un seul (ou coalescence) est peu observée à température ambiante, les synthèses

29. K. KELTON, A. L. GREER, *Nucleation in Condensed Matter*, 1^{re} éd., **2010**.

30. D. M. MARTÍNEZ, F. T. FERGUSON, R. H. HEIST, J. A. NUTH, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123.

31. D. BRUS, V. ŽDÍMAL, H. UCHTMANN, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131.

32. A. A. MANKA, D. BRUS, A.-P. HYVÄRINEN, H. LIHAVAINEN, J. WÖLK, R. STREY, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132.

33. A. MANKA, H. PATHAK, S. TANIMURA, J. WÖLK, R. STREY, B. E. WYSLOUZIL, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14.

34. B. E. WYSLOUZIL, J. WÖLK, *J. Chem. Phys.* **2016**, 145.

35. V. K. LAMER, R. H. DINEGAR, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72.

36. T. D. SCHLADT, K. SCHNEIDER, H. SCHILD, W. TREMEL, *Dalton Trans.* **2011**, 40.

37. P. W. DUNNE, A. S. MUNN, C. L. STARKEY, T. A. HUDDLE, E. H. LESTER, *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2015**, 373.

par voie colloïdale mènent donc à un grand nombre de nanoparticules de tailles diverses, notamment pour les oxydes synthétisés en conditions douces.^{vi} Le flux de germination est donc un paramètre clef pour le contrôle de la taille dans le cas des synthèses d'oxydes en conditions douces. Il est cependant rarement mesuré, et très mal prédit (entre 10 et 400 ordres de grandeur d'écart entre la théorie et l'expérience^{38,39}). Cet écart considérable suggère que les phénomènes mis en jeu sont incorrectement décrits.

La prédiction du flux de germination est basée sur la comparaison des énergies de l'état initial (ions en solution) et de l'état final attendu (cristal). En particulier, on examine l'évolution du nombre d'amas cristallins de taille N (polymère de N monomères) par ajout ou retrait de monomères. Seule la taille des amas fluctue, toute variation d'ordre local est ignorée par construction. En d'autres termes, tout état intermédiaire amorphe potentiel est ignoré. Dans le cas de la cristallisation d'oxydes en conditions douces, ces états intermédiaires sont pourtant bel et bien observés expérimentalement.

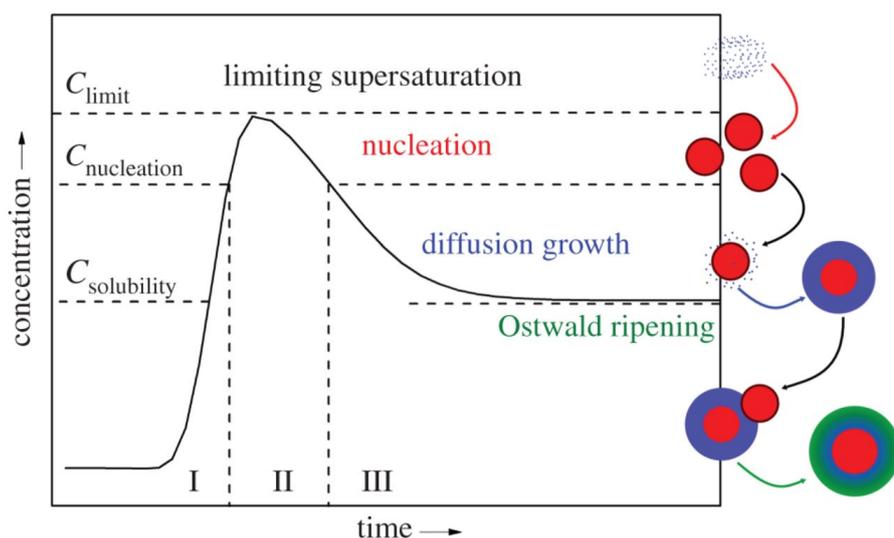


Figure 1.2 – Diagramme du modèle classique de LaMer et Dinegar.³⁵ Image tirée de Dunne *et al.*³⁷

1.2.2 Observation d'états intermédiaires : voie d'amélioration

Parmi les oxydes, le carbonate de calcium CaCO_3 et l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ^{vii} sont des produits récurrents de la biominéralisation (coquilles de mollusques, exosquelettes

38. P. G. VEKILOV, *Nanoscale* **2010**, *2*.

39. W. J. E. M. HABRAKEN, J. TAO, L. J. BRYLKA, H. FRIEDRICH, L. BERTINETTI, A. S. SCHENK, A. VERCH, V. DMITROVIC, P. H. H. BOMANS, P. M. FREDERIK, J. LAVEN, P. VAN DER SCHOOT, B. AICHMAYER, G. DE WITH, J. J. DEYOREO, N. A. J. M. SOMMERDIJK, *Nat. Commun.* **2013**, *4*.

vi. Bien que le mûrissement d'Ostwald conduise à terme à une augmentation de la taille moyenne des nano-objets, *via* des mécanismes de redissolution-reprécipitation.

vii. Où $\text{X} = \{\text{Cl}, \text{F}, \text{OH}\}$.

de crustacés, épines d'oursins pour le premier, os et dents pour le second). La magnétite Fe_3O_4 est produite notamment par les bactéries magnétotactiques pour s'orienter dans l'espace grâce au champ magnétique terrestre. En géosciences, ce sont les zéolites^{viii} qui suscitent beaucoup d'intérêt (applications pour le stockage d'énergie et la catalyse).

L'apparition d'un réseau amorphe intermédiaire est observée pour ces quatre exemples.^{40,41} Un autre exemple d'état réactionnel intermédiaire est la séparation de phase liquide-liquide, observée dans le cas du CaCO_3 ⁴¹, ou encore la formation de germes nanométriques.⁴² Il est aussi question de formation de complexes solvatés de pré-nucléation⁴³, mais il semble y avoir des dissensions à ce sujet parmi la communauté scientifique.⁴¹ Par construction, les théories classiques ne prennent pas en compte ces états intermédiaires, que l'on parvient aujourd'hui à observer. Il est donc fortement possible que cette omission soit l'origine des mauvaises prédictions des théories classiques⁴⁴. Une théorie plus globale, qui permettrait de rendre compte de toutes ces observations, est de plus en plus envisagée. Plutôt que de considérer uniquement la nucléation atome par atome (ou ion par ion), il y aurait cristallisation par d'autres chemins. Les monomères (atomes, ions ou molécules) formeraient donc d'abord des états intermédiaires.^{ix} Ces intermédiaires se convertiraient de proche en proche en nanocristaux, selon des mécanismes encore inconnus.⁴⁵ Cette théorie est très probablement plus générale que les oxydes : des phénomènes analogues ont été observés pour la formation de mésocristaux⁴⁶ (inorganiques et/ou organiques), ou la cristallisation d'énantiomères par attachement orienté spécifique.^{47,48}

Il est aujourd'hui essentiel de faire progresser ces théories générales pour réellement contrôler la fabrication de nanomatériaux à échelle industrielle par des méthodes simples et peu coûteuses. De plus en plus d'efforts sont donc réalisés afin de parvenir à rationaliser ce qui échappe encore à notre connaissance de la coprécipitation en conditions douces. Cette progression nécessite toutefois davantage de données expérimentales sur lesquelles s'appuyer. Or, ce n'est pour l'instant pas le cas : il existe très peu de don-

40. J. BAUMGARTNER, A. DEY, P. H. H. BOMANS, C. LE COADOU, P. FRATZL, N. A. J. M. SOMMERDIJK, D. FAIVRE, *Nat. Mater.* **2013**, 12.

41. P. J. M. SMEETS, A. R. FINNEY, W. J. E. M. HABRAKEN, F. NUDELMAN, F. HEINER, J. LAVEN, J. J. DE YOREO, M. RODGER, N. A. J. M. SOMMERDIJK, *PNAS* **2017**, 114.

42. T. M. STAWSKI, A. E. VAN DRIESSCHE, M. OSSORIO, J. DIEGO RODRIGUEZ-BLANCO, R. BESSELINK, L. G. BENNING, *Nat. Commun.* **2016**, 7.

43. D. GEBAUER, A. VÖLKEL, H. CÖLFEN, *Science* **2008**, 322.

44. J. MERIKANTO, E. ZAPADINSKY, A. LAURI, H. VEHKAMÄKI, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98.

45. 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, *Science* **2015**, 349.

46. H. CÖLFEN, M. ANTONIETTI, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44.

47. C. VIEDMA, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94.

48. C. VIEDMA, J. M. MCBRIDE, B. KAHR, P. CINTAS, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52.

viii. Aluminosilicates ($\text{Si}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_4$) de compositions et structures très diverses, dont les pores peuvent contenir de grandes quantités de cations ou de molécules d'eau.

ix. Gouttes denses, germes, réseaux amorphes ou autre chose? C'est précisément encore à clarifier.

nées quantitatives sur lesquelles s'appuyer avec certitude pour bâtir une théorie générale décrivant la formation de nanocristaux en solution.

Les états intermédiaires discutés sont difficiles à caractériser, car ils sont souvent de taille sub-micronique, instables ou métastables (besoin d'analyses non perturbatives) et se forment rapidement (échelle de la milliseconde). En conséquence, les observations publiées à ce jour sont surtout qualitatives. Elles consistent souvent en l'observation par microscopie électronique (*in situ* ou par cryogénie) de la réaction de cristallisation.^{39,40,49-55} Il s'agit parfois d'expériences de titration chimique conductimétrique en cours de réaction.^{41,43} Ces données ne permettent pas d'extraire l'évolution temporelle du nombre de particules. Par conséquent, il existe au total peu de flux de germination de synthèses colloïdales mesurés, alors que ce paramètre est primordial pour le contrôle de taille.^{38,56}

-
49. R. PENN, J. F. BANFIELD, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, 63.
 50. S. KUMAR, Z. WANG, R. L. PENN, M. TSAPATSIS, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130.
 51. V. M. YUWONO, N. D. BURROWS, J. A. SOLTIS, R. L. PENN, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132.
 52. D. LI, M. H. NIELSEN, J. R. I. LEE, C. FRANDSEN, J. F. BANFIELD, J. J. DE YOREO, *Science* **2012**, 336.
 53. D. LI, F. SOBERANIS, J. FU, W. HOU, J. WU, D. KISAILUS, *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13.
 54. A. I. LUPULESCU, J. D. RIMER, *Science* **2014**, 344.
 55. M. H. NIELSEN, S. ALONI, J. J. DE YOREO, *Science* **2014**, 345.
 56. R. BESSELINK, T. M. STAWSKI, A. E. S. VAN DRIESSCHE, L. G. BENNING, *J. Chem. Phys.* **2016**, 145.

1.3 Problématique générale

La connaissance complète des phénomènes de cristallisation en conditions douces est donc loin d'être acquise, à cause de deux **Problèmes** principaux :

- Pb. 1.1** Les prédictions actuelles ne considèrent que les aspects de taille de particule, et aucun aspect de microstructure (structure interne, surface, agrégation, morphologie).
- Pb. 1.2** Les scénarios de cristallisation actuels précisent mal comment les états intermédiaires réactionnels affectent les structures finales, alors qu'il est maintenant admis qu'ils sont à l'origine de graves désaccords entre prédictions et mesures des flux de germination.

L'objectif principal des travaux présentés par la suite est de parvenir à rationaliser quantitativement la formation de nanoparticules d'oxydes en conditions douces, grâce notamment en établissant dans quelle mesure les états intermédiaires affectent ou non les microstructures finales.

Le système chimique, choisi précisément à ce dessein, devra permettre divers suivis, *in situ*, ni invasifs ni destructifs (les états intermédiaires sont potentiellement instables ou métastables), dans le but de caractériser le passage de l'état initial "ions en solution" à un état final d'équilibre. Un candidat de choix est le vanadate d'yttrium dopé europium $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Ce composé est pertinent pour plusieurs raisons :

- Il cristallise à température ambiante et sa synthèse en conditions douces est déjà bien connue.^{57,58}
- Il possède une microstructure (signature de grains primaires de 2 à 5 nm au sein de particules de 30 nm).⁵⁹
- Sa cristallisation est non-classique, un précipité intermédiaire amorphe se forme rapidement (moins de 0.4 s).^{60,61}
- Sa luminescence rouge sous excitation UV est au premier ordre proportionnelle au volume cristallin, ce qui permettra nos mesures *in situ*.^{62,63}

57. A. HUIGNARD, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, *Chem. Mater.* **2000**, *12*.

58. A. HUIGNARD, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2001**.

59. A. HUIGNARD, V. BUISSETTE, G. LAURENT, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, *Chem. Mater.* **2002**, *14*.

60. B. FLEURY, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2013**.

61. B. FLEURY, M.-A. NEOUZE, J.-M. GUIGNER, N. MENGUY, O. SPALLA, T. GACOIN, D. CARRIÈRE, *ACS Nano* **2014**, *8*.

62. G. MIALON, S. TÜRKCAN, A. ALEXANDROU, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*.

63. G. MIALON, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2009**.

1.4 Plan du manuscrit

Des expériences préliminaires menées au laboratoire (voir [Sous-sous-section 2.1.2.3](#)) indiquaient qu'il était possible de synthétiser des particules d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ monocristallines ou polycristallines par simple contrôle du pH initial d'un des réactifs. Notre premier objectif a donc été de préciser cette différence (DRX, TEM, SAXS/WAXS), afin d'en déduire comment les mécanismes de formation mis en jeu diffèrent.

1. Impact critique des conditions initiales sur les microstructures finales, pour répondre au [Problème 1.1](#).

L'analyse de la microstructure des produits finaux ne permet pas de conclure quant à ces mécanismes. Notre deuxième objectif a donc été de sonder les évolutions structurales (germination, croissance) en cours de cristallisation (SAXS/WAXS sur synchrotron).

2. Mesure des cinétiques de germination/croissance, prédiction analytique de la polycristallinité, et clarification du rôle triple de l'intermédiaire amorphe (réponse au [Problème 1.2](#)).

Nous parvenons à attribuer la bifurcation polycristaux/monocristaux à la compétition entre les cinétiques de germination et croissance, sans toutefois pouvoir expliquer ces cinétiques. La différence entre les cas polycristaux/monocristaux étant purement d'ordre chimique (contrôle du pH initial), nous avons étudié les processus chimiques mis en jeu (ICP-MS, luminescence, pH-métrie).

3. Étude des cinétiques chimiques mises en jeu, impact de la composition chimique de l'amorphe sur ces cinétiques, proposition de mécanismes à l'échelle moléculaire (réponse au [Problème 1.2](#)).

1.5 Bibliographie

1. R. P. FEYNMAN, [There's Plenty of Room at the Bottom](#), *Engineering and Science* **1960**, *23*, 22-36.
2. A. BONACCORSI, G. THOMA, [Scientific and Technological Regimes in Nanotechnology: Combinatorial Inventors and Performance](#), Rapport technologique, LEM working paper series, **2005**.
3. W. W. YU, L. QU, W. GUO, X. PENG, [Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals](#), *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2854-2860.
4. A. NEL, T. XIA, L. MÄDLER, N. LI, [Toxic Potential of Materials at the Nanolevel](#), *Science* **2006**, *311*, 622.
5. J. PULIT-PROCIAK, M. BANACH, [Silver Nanoparticles – a Material of the Future...?](#), *Open Chem.* **2016**, *14*, 76-91.
6. B. L. CUSHING, V. L. KOLESNICHENKO, C. J. O'CONNOR, [Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles](#), *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893-3946.
7. M. FERNÁNDEZ-GARCÍA, J. A. RODRIGUEZ, [Metal Oxide Nanoparticles](#), *Encycl. Inorg. Chem.* **2009**.
8. F. ZHANG, S.-W. CHAN, J. E. SPANIER, E. APAK, Q. JIN, R. D. ROBINSON, I. P. HERMAN, [Cerium Oxide Nanoparticles: Size-Selective Formation and Structure Analysis](#), *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 127-129.
9. G. MUSCAS, G. SINGH, W. R. GLOMM, R. MATHIEU, P. A. KUMAR, G. CONCAS, E. AGOSTINELLI, D. PEDDIS, [Tuning the Size and Shape of Oxide Nanoparticles by Controlling Oxygen Content in the Reaction Environment: Morphological Analysis by Aspect Maps](#), *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1982-1990.
10. T. LAN, A. FALLATAH, E. SUITER, S. PADALKAR, [Size Controlled Copper \(I\) Oxide Nanoparticles Influence Sensitivity of Glucose Biosensor](#), *Sensors* **2017**, *17*, 1944.
11. J.-P. JOLIVET, S. CASSAIGNON, C. CHANÉAC, D. CHICHE, O. DURUPHTY, D. PORTEHAULT, [Design of Metal Oxide Nanoparticles: Control of Size, Shape, Crystalline Structure and Functionalization by Aqueous Chemistry](#), *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*, 40-51.
12. M. FANG, V. STRÖM, R. T. OLSSON, L. BELOVA, K. V. RAO, [Particle Size and Magnetic Properties Dependence on Growth Temperature for Rapid Mixed Co-Precipitated Magnetite Nanoparticles](#), *Nanotechnology* **2012**, *23*, 145601.
13. R. HACHANI, M. LOWDELL, M. BIRCHALL, A. HERVAULT, D. MERTZ, S. BEGIN-COLIN, N. T. K. THANH, [Polyol Synthesis, Functionalisation, and Biocompatibility Studies of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles as Potential MRI Contrast Agents](#), *Nanoscale* **2016**, *8*, 3278-3287.

14. H. SHARIFI DEHSARI, A. HALDA RIBEIRO, B. ERSÖZ, W. TREMEL, G. JAKOB, K. ASADI, [Effect of Precursor Concentration on Size Evolution of Iron Oxide Nanoparticles](#), *CrystEngComm* **2017**, *19*, 6694-6702.
15. P. T. PHONG, V. T. K. OANH, T. D. LAM, N. X. PHUC, L. D. TUNG, N. T. K. THANH, D. H. MANH, [Iron Oxide Nanoparticles: Tunable Size Synthesis and Analysis in Terms of the Core-Shell Structure and Mixed Coercive Model](#), *J. Electron. Mater.* **2017**, *46*, 2533-2539.
16. V. PATSULA, M. MOSKVIN, S. DUTZ, D. HORÁK, [Size-Dependent Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles](#), *J. Phys. Chem. Solids* **2016**, *88*, 24-30.
17. P. GUARDIA, J. PÉREZ-JUSTE, A. LABARTA, X. BATLLE, L. M. LIZ-MARZÁN, [Heating Rate Influence on the Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles: The Case of Decanoic Acid](#), *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6108.
18. M. ABDESSELEM, M. SCHOEFFEL, I. MAURIN, R. RAMODIHARILAFY, G. AUTRET, O. CLÉMENT, P.-L. THARAUX, J.-P. BOILOT, T. GACOIN, C. BOUZIGUES, A. ALEXANDROU, [Multifunctional Rare-Earth Vanadate Nanoparticles: Luminescent Labels, Oxidant Sensors, and MRI Contrast Agents](#), *ACS Nano* **2014**, *8*, 11126-11137.
19. T. D. SCHLADT, T. GRAF, W. TREMEL, [Synthesis and Characterization of Mono-disperse Manganese Oxide Nanoparticles-Evaluation of the Nucleation and Growth Mechanism](#), *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3183-3190.
20. K. FOMINYKH, J. M. FECKL, J. SICKLINGER, M. DÖBLINGER, S. BÖCKLEIN, J. ZIEGLER, L. PETER, J. RATHOUSKY, E.-W. SCHEIDT, T. BEIN, D. FATTA KHOVA-ROHLFING, [Ultrasmall Dispersible Crystalline Nickel Oxide Nanoparticles as High-Performance Catalysts for Electrochemical Water Splitting](#), *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3123-3129.
21. D. TAO, F. WEI, [New Procedure towards Size-Homogeneous and Well-Dispersed Nickel Oxide Nanoparticles of 30 nm](#), *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 3226-3228.
22. J. W. KIM, L. U. KIM, C. K. KIM, [Size Control of Silica Nanoparticles and Their Surface Treatment for Fabrication of Dental Nanocomposites](#), *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 215-222.
23. K. M. REDDY, S. V. MANORAMA, A. R. REDDY, [Bandgap Studies on Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles](#), *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *78*, 239-245.
24. H. D. JANG, S.-K. KIM, S.-J. KIM, [Effect of Particle Size and Phase Composition of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Photocatalytic Properties](#), *J. Nanoparticle Res.* **2001**, *3*, 141-147.
25. K. SUTTIPONPARNIT, J. JIANG, M. SAHU, S. SUVACHITTANONT, T. CHARIN-PANITKUL, P. BISWAS, [Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties](#), *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, *6*, 27.

26. M. L. KAHN, M. MONGE, V. COLLIÈRE, F. SENOCQ, A. MAISONNAT, B. CHAUDRET, [Size- and Shape-Control of Crystalline Zinc Oxide Nanoparticles: A New Organometallic Synthetic Method](#), *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 458-468.
27. A. BECHERI, M. DÜRR, P. LO NOSTRO, P. BAGLIONI, [Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles: Application to Textiles as UV-Absorbers](#), *J. Nanoparticle Res.* **2008**, *10*, 679-689.
28. R. TREVISAN, G. DELAPEDRA, D. F. MELLO, M. ARL, É. C. SCHMIDT, F. MEDER, M. MONOPOLI, E. CARGNIN-FERREIRA, Z. L. BOUZON, A. S. FISHER, D. SHEEHAN, A. L. DAFRE, [Gills Are an Initial Target of Zinc Oxide Nanoparticles in Oysters *Crassostrea Gigas*, Leading to Mitochondrial Disruption and Oxidative Stress](#), *Aquat. Toxicol.* **2014**, *153*, 27-38.
29. K. KELTON, A. L. GREER, [Nucleation in Condensed Matter](#), 1^{re} éd., Pergamon, **2010**.
30. D. M. MARTÍNEZ, F. T. FERGUSON, R. H. HEIST, J. A. NUTH, [Experimental Studies of the Vapor Phase Nucleation of Refractory Compounds. VI. The Condensation of Sodium](#), *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 054323.
31. D. BRUS, V. ŽDÍMAL, H. UCHTMANN, [Homogeneous Nucleation Rate Measurements in Supersaturated Water Vapor II](#), *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 074507.
32. A. A. MANKA, D. BRUS, A.-P. HYVÄRINEN, H. LIHAVAINEN, J. WÖLK, R. STREY, [Homogeneous Water Nucleation in a Laminar Flow Diffusion Chamber](#), *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 244505.
33. A. MANKA, H. PATHAK, S. TANIMURA, J. WÖLK, R. STREY, B. E. WYSLOUZIL, [Freezing Water in No-Man's Land](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4505.
34. B. E. WYSLOUZIL, J. WÖLK, [Overview: Homogeneous Nucleation from the Vapor Phase—The Experimental Science](#), *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 211702.
35. V. K. LAMER, R. H. DINEGAR, [Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols](#), *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847-4854.
36. T. D. SCHLADT, K. SCHNEIDER, H. SCHILD, W. TREMEL, [Synthesis and Bio-Functionalization of Magnetic Nanoparticles for Medical Diagnosis and Treatment](#), *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6315.
37. 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](#), *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2015**, *373*, 20150015.
38. P. G. VEKILOV, [The Two-Step Mechanism of Nucleation of Crystals in Solution](#), *Nanoscale* **2010**, *2*, 2346.

39. W. J. E. M. HABRAKEN, J. TAO, L. J. BRYLKA, H. FRIEDRICH, L. BERTINETTI, A. S. SCHENK, A. VERCH, V. DMITROVIC, P. H. H. BOMANS, P. M. FREDERIK, J. LAVEN, P. VAN DER SCHOOT, B. AICHMAYER, G. DE WITH, J. J. DEYOREO, N. A. J. M. SOMMERDIJK, [Ion-Association Complexes Unite Classical and Non-Classical Theories for the Biomimetic Nucleation of Calcium Phosphate](#), *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1507.
40. J. BAUMGARTNER, A. DEY, P. H. H. BOMANS, C. LE COADOU, P. FRATZL, N. A. J. M. SOMMERDIJK, D. FAIVRE, [Nucleation and Growth of Magnetite from Solution](#), *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 310-314.
41. P. J. M. SMEETS, A. R. FINNEY, W. J. E. M. HABRAKEN, F. NUDELMAN, F. HEINER, J. LAVEN, J. J. DEYOREO, M. RODGER, N. A. J. M. SOMMERDIJK, [A Classical View on Nonclassical Nucleation](#), *PNAS* **2017**, *114*, E7882-E7890.
42. T. M. STAWSKI, A. E. VAN DRIESSCHE, M. OSSORIO, J. DIEGO RODRIGUEZ-BLANCO, R. BESSELINK, L. G. BENNING, [Formation of Calcium Sulfate through the Aggregation of Sub-3 Nanometre Primary Species](#), *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11177.
43. D. GEBAUER, A. VÖLKE, H. CÖLFEN, [Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters](#), *Science* **2008**, *322*, 1819-1822.
44. J. MERIKANTO, E. ZAPADINSKY, A. LAURI, H. VEHKAMÄKI, [Origin of the Failure of Classical Nucleation Theory: Incorrect Description of the Smallest Clusters](#), *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 145702.
45. 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* **2015**, *349*, aaa6760.
46. H. CÖLFEN, M. ANTONIETTI, [Mesocrystals: Inorganic Superstructures Made by Highly Parallel Crystallization and Controlled Alignment](#), *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5576-5591.
47. C. VIEDMA, [Chiral Symmetry Breaking During Crystallization: Complete Chiral Purity Induced by Nonlinear Autocatalysis and Recycling](#), *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 065504.
48. C. VIEDMA, J. M. MCBRIDE, B. KAHR, P. CINTAS, [Enantiomer-Specific Oriented Attachment: Formation of Macroscopic Homochiral Crystal Aggregates from a Racemic System](#), *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10545-10548.
49. R. PENN, J. F. BANFIELD, [Morphology Development and Crystal Growth in Nanocrystalline Aggregates under Hydrothermal Conditions: Insights from Titania](#), *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 1549-1557.
50. S. KUMAR, Z. WANG, R. L. PENN, M. TSAPATSI, [A Structural Resolution Cryo-TEM Study of the Early Stages of MFI Growth](#), *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17284-17286.

51. V. M. YUWONO, N. D. BURROWS, J. A. SOLTIS, R. L. PENN, [Oriented Aggregation: Formation and Transformation of Mesocrystal Intermediates Revealed](#), *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2163-2165.
52. D. LI, M. H. NIELSEN, J. R. I. LEE, C. FRANDBSEN, J. F. BANFIELD, J. J. DE YOREO, [Direction-Specific Interactions Control Crystal Growth by Oriented Attachment](#), *Science* **2012**, *336*, 1014-1018.
53. D. LI, F. SOBERANIS, J. FU, W. HOU, J. WU, D. KISAILUS, [Growth Mechanism of Highly Branched Titanium Dioxide Nanowires via Oriented Attachment](#), *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 422-428.
54. A. I. LUPULESCU, J. D. RIMER, [In Situ Imaging of Silicalite-1 Surface Growth Reveals the Mechanism of Crystallization](#), *Science* **2014**, *344*, 729-732.
55. M. H. NIELSEN, S. ALONI, J. J. DE YOREO, [In Situ TEM Imaging of CaCO₃ Nucleation Reveals Coexistence of Direct and Indirect Pathways](#), *Science* **2014**, *345*, 1158-1162.
56. R. BESSELINK, T. M. STAWSKI, A. E. S. VAN DRIESSCHE, L. G. BENNING, [Not Just Fractal Surfaces, but Surface Fractal Aggregates: Derivation of the Expression for the Structure Factor and Its Applications](#), *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 211908.
57. A. HUIGNARD, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, [Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YVO₄:Eu Phosphors](#), *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1090-1094.
58. A. HUIGNARD, [Nanoparticules de vanadate d'yttrium : synthèse colloïdale et luminescence des ions lanthanides](#), Thèse de doctorat, École polytechnique, **2001**.
59. A. HUIGNARD, V. BUISSETTE, G. LAURENT, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, [Synthesis and Characterizations of YVO₄:Eu Colloids](#), *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2264-2269.
60. B. FLEURY, [Nanoparticules luminescentes d'YVO₄ dopé lanthanides : mécanisme de formation et applications en couches minces](#), Thèse de doctorat, École polytechnique, **2013**.
61. B. FLEURY, M.-A. NEOUZE, J.-M. GUIGNER, N. MENGUY, O. SPALLA, T. GACOIN, D. CARRIÈRE, [Amorphous to Crystal Conversion as a Mechanism Governing the Structure of Luminescent YVO₄:Eu Nanoparticles](#), *ACS Nano* **2014**, *8*, 2602-2608.
62. G. MIALON, S. TÜRKCAN, A. ALEXANDROU, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, [New Insights into Size Effects in Luminescent Oxide Nanocrystals](#), *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18699-18706.
63. G. MIALON, [Monocristaux YVO₄:Ln à l'échelle nanométrique: Mécanismes de fluorescence et "upconversion"](#), Thèse de doctorat, École polytechnique, **2009**.

Chapitre 2

Contrôle chimique de la structure des nanoparticules d'YVO₄:Eu

« N'oublie jamais, celui qui
croit savoir n'apprend plus. »

— Pierre Bottero, Le Pacte des
Marchombres, Tome 1 : Ellana

2.1	Introduction	20
2.2	Caractérisations microstructurales des particules YV2 et YV3 après 12j de mûrissement	32
2.3	Microstructure des particules YV2 et YV3 à 24 h de réaction - diffé- rences avec 12j	58
2.4	Impact du taux d'hydroxylation sur la longueur de cohérence des na- noparticules d'YVO ₄ :Eu	63
2.5	Changement de microstructure post-synthèse - transformation de par- ticules YV2 en particules YV3?	65
2.6	Mûrissements à des temps extrêmement longs	71
2.7	Conclusion du chapitre	73
2.A	Appendice A - Impact des ions carbonate sur la microstructure des nanoparticules d'YVO ₄ :Eu	75
2.B	Appendice B - Analyse détaillée des modèles pic-à-pic de Scherrer, Williamson-Hall et Halder-Wagner	85
2.C	Appendice C - Protocole de synthèse des nanoparticules d'YVO ₄ :Eu	96
2.D	Appendice D - Mesures par diffraction X et observations par micro- scopie électronique	97
2.8	Bibliographie	100

2.1 Introduction

En développant notre problématique générale, nous avons souligné que les aspects microstructuraux (autres que la taille des objets) étaient souvent éludés lors de la description de la cristallisation en conditions douces (**Problème 1.1**). Pour y apporter des éléments de réponse, nous explorons ici la synthèse des nanoparticules d'YVO₄:Eu en faisant varier les paramètres chimiques liés aux solutions de précurseurs. Le contrôle de la quantité d'ions OH⁻ introduits semble nous permettre de former à façon des polycristaux ou des monocristaux. Ces différentes structures ont été obtenues juste avant le début de ces travaux, et nécessitent d'être précisées et complétées : c'est l'enjeu de ce chapitre.

Dans la suite de cette section sera présentée la synthèse colloïdale du composé YVO₄:Eu. Plusieurs synthèses ont été développées par le passé. Elles montrent la difficulté de contrôler finement la structure des particules finales.

Postulant la présence d'ions carbonates impactant nos synthèses, nous étudions un nouveau protocole permettant de s'assurer de leur absence. Nous parvenons à un bon contrôle sur la structure des particules grâce à un paramètre crucial : la quantité initiale d'ions hydroxyde introduits.

2.1.1 Synthèse des nanoparticules d'YVO₄:Eu. Enjeux, état de l'art, limitations

Le vanadate d'yttrium dopé europium YVO₄:Eu a été très apprécié dès les années 1960 pour sa capacité à émettre une forte lumière rouge. Cette propriété a été exploitée à l'aide de tubes à rayons cathodiques pour produire la lumière rouge des téléviseurs couleur par cathodoluminescence.¹ Cette propriété de forte luminescence rouge est conservée à l'échelle nanométrique (sous excitation UV). En termes d'applications, cela rend les nanoparticules inorganiques luminescentes d'YVO₄:Eu potentiellement intéressantes pour l'incorporation dans des matériaux composites ou en tant que sondes biologiques par exemple. Pour ces raisons, le vanadate d'yttrium a été étudié comme potentiel nanoluminophore à partir des années 2000.²

2.1.1.1 Structure des particules d'YVO₄:Eu - enjeu majeur pour leurs applications

Les nanocristaux d'YVO₄:Eu luminescent dans le rouge (longueur d'onde d'émission 620 nm) lorsqu'ils sont éclairés par du rayonnement UV (typiquement 280 nm). Dans ce cas, il s'agit en réalité des groupements vanadate VO₄³⁻ qui absorbent ce rayonnement exciteur. Ils sont ensuite capables de transférer cette énergie à un ion d'europium, qui peut éventuellement se désexciter en émettant un photon rouge. L'efficacité de ce mécanisme de transfert énergétique dépend de la proximité entre les groupements vanadate et les centres émetteurs, optimale dans le cas d'un matériau cristallin sans défaut (densité

1. A. K. LEVINE, F. C. PALILLA, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 5.

2. A. HUIGNARD, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, *Chem. Mater.* **2000**, 12.

maximale). Ainsi, le rendement de luminescence des nanoparticules d'YVO₄:Eu dépend fortement de la qualité cristalline du nanomatériau. La cristallinité représente donc un enjeu supplémentaire lors de la synthèse des particules d'YVO₄:Eu, en plus des enjeux de taille et surface spécifique, propres aux nano-objets de manière générale.

Films minces luminescents Sous forme nanoparticulaire, le composé YVO₄:Eu a été étudié tout d'abord pour des applications en optique intégrée et pour des dispositifs d'affichage. Pour ces applications, l'idée est de fabriquer des revêtements transparents et luminescents sous UV.^{3,4} Dans ce cadre, on cherche à disperser des nanoparticules luminescentes au sein d'un matériau amorphe et transparent, typiquement un film de silice SiO₂. Il y a alors deux contraintes principales pour obtenir l'objet voulu. Premièrement, les nanoparticules doivent être bien dispersées afin de conserver la transparence du matériau. Deuxièmement, les particules doivent avoir un haut rendement d'émission pour que la brillance du matériau soit suffisante. À l'échelle nanométrique, les hauts rendements d'émission sont difficiles à atteindre pour trois raisons^{5,6} : (i) la petite taille des particules limite leur rendement maximal (effet d'indice de réfraction effectif^{7,8}), (ii) les défauts cristallins (inhérents au mode de synthèse à basse température) peuvent réduire le rendement d'émission, (iii) des groupements hydroxyde de surface éteignent la luminescence, baissant encore le rendement d'émission.

Les nanoparticules idéales pour le dépôt en films minces sont donc des objets cristallins sans défaut et très bien dispersées. Enfin, les particules désirées sont de taille suffisamment petite pour être invisibles à l'œil nu, mais suffisamment grande pour avoir un rendement de luminescence satisfaisant. Dans le cas des applications en milieu biologique, c'est plutôt la surface accessible qui est importante.

Applications en milieu biologique Les propriétés de luminescence ont également été exploitées pour des applications en milieux biologiques, notamment dans le cadre d'une collaboration entre les laboratoires PMC et LOB (tous deux de l'École polytechnique). En voici trois exemples.

Marqueurs luminescents par détection de particule unique Tout d'abord, les nanoparticules d'YVO₄:Eu ont été étudiés comme marqueurs biologiques. Il est possible de fonctionnaliser les particules, de sorte à rendre disponible des fonctions amines réactives à la surface des nano-objets d'YVO₄:Eu.ⁱ Les fonctions amines présentes peuvent

-
3. M. YU, J. LIN, Z. WANG, J. FU, S. WANG, H. J. ZHANG, Y. C. HAN, *Chem. Mater.* **2002**, *14*.
 4. G. DANTELLE, B. FLEURY, J.-P. BOILOT, T. GACOIN, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*.
 5. G. MIALON, M. GOHIN, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, *ACS Nano* **2008**, *2*.
 6. G. MIALON, S. TÜRKCAN, A. ALEXANDROU, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*.
 7. R. S. MELTZER, S. P. FEOFILOV, B. TISSUE, H. B. YUAN, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*.
 8. V. LEBIHAN, A. PILLONNET, D. AMANS, G. LEDOUX, O. MARTY, C. DUJARDIN, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*.

i. Cette fonctionnalisation passe par une étape intermédiaire d'enrobage par de la silice fonctionnalisée.

être couplées avec une protéine cible par "cross-linking". La particule sert alors de marqueur luminescent pour la protéine cible. Cette méthode permet d'étudier par luminescence les interactions entre une cellule et une toxine, par exemple.^{9,10} Alors, l'idéal est d'avoir des particules les plus petites possibles pour leur mobilité dans le milieu. Il faut toutefois que leur rendement de luminescence soit suffisamment important pour que la détection soit possible.

Détection d'espèces oxydantes En deuxième lieu, le vanadate d'yttrium dopé europium permet la détection de dérivés réactifs de l'oxygène (DROs).¹¹⁻¹³ Ces composés comportent des groupements peroxydes ou des radicaux oxygénés. Ces composés sont très réactifs chimiquement.ⁱⁱ Bien que ces composés soient naturellement présents dans l'organisme, un excès en DROs peut se révéler symptomatique de divers troubles (cancers, troubles cardio-vasculaires, neurodégénérescence, diabète, vieillissement).¹⁴ La détection de ces espèces oxydantes DROs est donc primordiale à des fins de diagnostics. Pour détecter les DROs, les nanoparticules d'YVO₄:Eu sont un bon candidat. Juste avant mise en contact avec le milieu biologique à tester, les particules d'YVO₄:Eu subissent une photoréduction. Cette étape de photoréduction convertit les dopants Eu^{III} en atomes divalents Eu^{II}, luminescents dans le bleu. On s'attend alors à pas ou peu de luminescence sous excitation UV. Le retour de la luminescence rouge des nanoparticules d'YVO₄:Eu est d'autant plus rapide que la concentration de DROs est élevée, ce qui permet même d'estimer cette concentration.^{15,16} L'efficacité des nanoparticules d'YVO₄:Eu pour cette application dépend alors de plusieurs facteurs. Premièrement, les particules doivent être nanométriques afin de pénétrer sans encombre les milieux cellulaires visés. Deuxièmement, dans l'hypothèse où la photoréduction est favorisée à la surface des particules, on voudra que les atomes d'europium soient accessibles aisément. On privilégiera donc des particules dont la surface accessible est élevée. Troisièmement, le rendement de luminescence doit permettre la détection, ce qui suppose une bonne qualité cristalline des particules.

Agents de contraste pour l'imagerie La matrice vanadate accepte aisément la substitution de l'atome d'yttrium par d'autres terres rares, les rayons ioniques étant très

-
9. D. CASANOVA, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2008**.
 10. G. MIALON, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2009**.
 11. J. SHEN, L.-D. SUN, J.-D. ZHU, L.-H. WEI, H.-F. SUN, C.-H. YAN, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*.
 12. C. BOUZIGUES, T. GACOIN, A. ALEXANDROU, *ACS Nano* **2011**, *5*.
 13. N. DUÉE, C. AMBARD, F. PEREIRA, D. PORTEHAULT, B. VIANA, K. VALLÉ, D. AUTISSIER, C. SANCHEZ, *Chem. Mater.* **2015**, *27*.
 14. P. D. RAY, B.-W. HUANG, Y. TSUJI, *Cell. Signal.* **2012**, *24*.
 15. D. CASANOVA, C. BOUZIGUES, T.-L. NGUYÊN, R. O. RAMODIHARILAFY, L. BOUZHIR-SIMA, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, P.-L. THARAUX, A. ALEXANDROU, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*.
 16. M. SCHOEFFEL, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2012**.

ii. Leur réactivité s'explique par la présence d'électrons non appariés, ou par la présence d'oxygène O^{-I} pour les groupements peroxydes.

proches.¹⁷⁻¹⁹ Parmi ces éléments, le gadolinium est d'intérêt majeur en tant qu'agent de contraste pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM), grâce à sa forte susceptibilité magnétique. Récemment, les nanoparticules de GdVO_4 se sont montrées prometteuses pour cette application.²⁰ L'IRM est une technique non perturbative de visualisation des tissus au sein d'un organisme vivant. Lors d'une analyse par IRM, tous les noyaux d'hydrogène présents (molécules d'eau, molécules organiques) sont excités magnétiquement. Selon le tissu auquel ils appartiennent, leur temps de relaxation sera différent. La mesure locale des temps de relaxation permet donc de délimiter spatialement l'étendue des tissus présents. À partir de cette information, une image 2D en niveaux de gris est construite : on observe ainsi l'intérieur de l'organisme, couche par couche, de profondeur variable. C'est le contraste entre les temps de relaxation qui sera à l'origine du contraste sur l'image obtenue. L'utilisation du gadolinium impacte le temps de relaxation des noyaux d'hydrogène proches.²⁰ Les zones concernées apparaissent en imagerie avec un contraste plus fort. Les nanoparticules de GdVO_4 peuvent remplir ce rôle. La preuve de concept a été publiée en 2014 par Abdesselem *et al.*, montrant le passage des particules de GdVO_4 dans le foie, les reins et la vessie d'une souris.²⁰

Ces particules gadolinées peuvent également être dopées en europium pour la détection de DROs. En plus de ces deux rôles, on peut imaginer fonctionnaliser les particules de $\text{GdVO}_4:\text{Eu}$ (voir ci-dessus), afin de les coupler à des protéines cibles d'intérêt. Les nanoparticules de $\text{GdVO}_4:\text{Eu}$ semblent pouvoir remplir trois rôles simultanés : agent de contraste pour l'IRM, senseur aux DROs, et marqueur biologique. Ce triple potentiel rend le système $\text{GdVO}_4:\text{Eu}$ extrêmement intéressant pour des applications en diagnostic médical. Dans ce cadre, les systèmes devront être (i) de taille contrôlée (ii) de bonne cristallinité pour permettre la détection (iii) à haute surface spécifique pour favoriser les interactions des nanoparticules avec leur environnement.

Pour résumer, dans le cas d'applications pour des dispositifs d'affichage, on souhaite pouvoir synthétiser des nano-objets de très bonne qualité cristalline et de taille contrôlée, avec la plus petite surface exposée possible. Dans le cas d'applications en milieux biologiques, on favorisera la fabrication de particules avec la plus grande surface exposée possible, de taille contrôlée, avec de plus faibles contraintes sur la qualité cristalline.

La structure voulue des particules, *pas seulement la taille*, dépend donc directement de l'application visée, et est de plus critique pour cette application.

2.1.1.2 Synthèses des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

Tout l'enjeu de l'élaboration du nanoluminophore $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ repose sur la capacité à contrôler la structure des particules. Il est fortement probable que la structure recherchée ne soit pas nécessairement le monocristal. Selon l'application visée, il s'agira d'un compromis à trouver entre synthétiser soit des nanomatériaux hautement luminescents,

17. Y. JIA, *J. Solid State Chem.* **1991**, 95.

18. A. HUGNARD, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2001**.

19. B. FLEURY, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2013**.

20. M. ABDESSELEM, M. SCHOEFFEL, I. MAURIN, R. RAMODIHARILAFY, G. AUTRET, O. CLÉMENT, P.-L. THARAUX, J.-P. BOILLOT, T. GACOIN, C. BOUZIGUES, A. ALEXANDROU, *ACS Nano* **2014**, 8.

soit des objets poreux, à forte surface spécifique, plus sensibles à leur environnement. Puisque la luminescence des particules d'YVO₄:Eu est très sensible aux phénomènes d'extinction de surface, augmenter la porosité des particules revient à diminuer le rendement de luminescence. Ces deux contraintes sont donc contradictoires. Le poids à accorder à chacune d'elles dépend de l'application visée : optimiser le rendement de luminescence ou privilégier les interactions avec l'environnement.

Dans les deux cas, la mise en forme la plus pratique est la dispersion colloïdale, permettant à la fois un dépôt simple pour des applications de revêtements transparents d'une part, et une utilisation telle quelle en vue d'injection *in vivo* d'autre part. Dans le but d'obtenir des suspensions colloïdales stables de nanoparticules d'YVO₄:Eu de morphologie contrôlée, de nombreuses voies de synthèse du composé YVO₄:Eu ont été développées.

La voie de synthèse colloïdale Parmi les méthodes possibles pour obtenir des dispersions colloïdales de vanadate d'yttrium dopé europium nanométrique, la voie de synthèse hydrothermale et la voie douce sont les méthodes les plus plébiscitées.^{2,5,6,21-27} La voie de synthèse par chauffage à micro-ondes a été explorée en 2015 par Duée *et al.*¹³ De manière générale, les synthèses hydrothermales permettent d'obtenir des particules en apparence monocristalline (cohérence préservée sur toute la taille de la particule),^{5,6,21,22,25,26} tandis que les synthèses par voie douce (ou micro-ondes) mènent à des objets plutôt polycristallins (inhomogénéités internes de contraste).^{2,13,23,24,27} Quelles que soient les conditions de synthèse, on obtient des nanoparticules mesurant de 10 à 80 nm.

Toutes ces recherches tentent d'évaluer l'influence d'un paramètre de synthèse sur une propriété, par exemple l'impact d'un surfactant sur la taille des nanoparticules^{18,28} ou l'impact de la température (pendant ou après la synthèse) sur la longueur de cohérence^{5,29,30} ou encore l'impact du pH de synthèse sur la longueur de cohérence.¹³

À notre connaissance, peu de travaux se focalisent sur l'analyse détaillée de la structure interne, ou microstructure, des nanoparticules. Celle-ci demeure donc mal connue. Pourtant, dans le cas de nanomatériaux, le lien entre structure et propriétés est critique. Mieux connaître la microstructure des nanoparticules d'YVO₄:Eu pourrait révéler des leviers de contrôle permettant d'orienter cette synthèse selon l'application voulue. Notre positionnement sera de chercher à clarifier cette microstructure.

21. H. WU, H. XU, Q. SU, T. CHEN, M. WU, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*.

22. L. YANHONG, H. GUANGYAN, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*.

23. D. GIAUME, V. BUISSETTE, K. LAHLIL, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, D. CASANOVA, E. BEAUREPAIRE, M.-P. SAUVIAT, A. ALEXANDROU, *Prog. Solid State Chem.* **2005**, *33*.

24. V. BUISSETTE, D. GIAUME, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*.

25. X. WU, Y. TAO, C. SONG, C. MAO, L. DONG, J. ZHU, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*.

26. S. RAY, A. BANERJEE, P. PRAMANIK, *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*.

27. B. FLEURY, M.-A. NEOUZE, J.-M. GUIGNER, N. MENGUY, O. SPALLA, T. GACOIN, D. CARRIÈRE, *ACS Nano* **2014**, *8*.

28. S. KHADEMOLHOSEINI, S. MAZAHERI, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*.

29. G. LI, K. CHAO, H. PENG, K. CHEN, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*.

30. A. P. GYSI, A. E. WILLIAMS-JONES, D. HARLOV, *Chem. Geol.* **2015**, *401*.

Omniprésence du pH Un paramètre de synthèse est systématiquement discuté car intrinsèquement présent : il s'agit du pH. Les tentatives de contrôler le pH ne permettent pas de maîtriser finement les propriétés des particules d'YVO₄:Eu.

Cette problématique du contrôle de pH en cours de synthèse est récurrente. Pourquoi le contrôle du pH est-il à la fois si délicat et si critique ?

2.1.1.3 Double rôle des ions OH⁻ lors de la synthèse colloïdale d'YVO₄:Eu

La synthèse colloïdale par voie douce des nanoparticules d'YVO₄:Eu s'effectue par coprécipitation des ions aqueux Y³⁺, Eu³⁺ et VO₄³⁻. La spéciation des oxydes de vanadium V^V à température et pression ambiantes restreint l'existence de l'ion VO₄³⁻ aux milieux très basiques, soit à pH > 13. Ainsi, l'idée que le pH du milieu réactionnel doit être très basique tout au long de la réaction est directrice pour les voies de synthèse colloïdale du vanadate d'yttrium. Il est toutefois observé que la cristallisation du composé YVO₄:Eu s'accompagne d'une baisse de pH. C'est pourquoi les protocoles rapportés impliquent souvent l'ajout goutte-à-goutte d'une solution de base pour stabiliser le pH. Il subsiste cependant une difficulté : un pH supérieur à 6.5 conduit à la précipitation des ions Y³⁺ et Eu³⁺ en leurs hydroxydes respectifs, Y(OH)₃ et Eu(OH)₃.³¹ La formation de ces hydroxydes est indésirable et a été jugée irréversible.^{18,19,32} Un compromis en terme de pH doit donc être mis en place pour ne pas entraver la cristallisation du composé YVO₄:Eu. Une possibilité est de maintenir le pH à une certaine valeur, ou de le remonter après un certain temps de réaction.^{2,5,6,13,21-27}

On peut anticiper deux effets antagonistes en jeu, qui expliqueraient ces difficultés :

1. la consommation d'ions VO₄³⁻, basiques, conduit à une diminution du pH. En effet, s'il est présent en équilibre dans un milieu et qu'une partie disparaît subitement par précipitation, il y aura formation de nouveaux ions VO₄³⁻ pour compenser cette perte, selon le principe de LeChâtelier. Or, l'ion orthovanadate est l'ion de V^V aqueux le plus basique possible. Pour reformer l'ion VO₄³⁻ et retrouver l'équilibre thermodynamique, il faudra consommer des ions OH⁻ depuis le milieu.



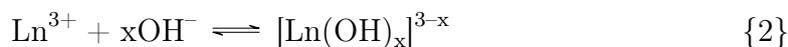
La disparition de l'ion VO₄³⁻ entraîne bien une diminution du pH.

2. à l'inverse, la consommation des ions Ln³⁺ par la cristallisation de LnVO₄ - où Ln désigne indistinctement l'yttrium ou l'euporium - contribue à augmenter le pH du milieu. Les ions d'yttrium et d'euporium ne sont pas seulement sous ces formes simples de cations trivalents. En réalité, ils peuvent se trouver aussi sous forme de [Ln(OH)]²⁺, [Ln(OH)₂]⁺, [Ln(OH)₄]⁻, et Ln(OH)₃ qui précipite, selon la basicité du milieu. La cristallisation du vanadate d'yttrium dopé euporium ne consomme que les espèces Ln³⁺ dans le bilan réactionnel. Quelle que soit leur source, cette consommation relargue des ions OH⁻ dans le milieu, d'où une augmentation du

31. C. BAES, R. MESMER, *The Hydrolysis of Cations*, **1976**.

32. D. GIAUME, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2006**.

pH.



La consommation des cations métalliques Ln^{3+} induit bien une augmentation du pH.

En outre, pour des milieux très basiques (typiquement $\text{pH} > 13$, soit le domaine de prédominance de l'ion VO_4^{3-}), les mesures de pH conventionnelles sont peu précises. Cette imprécision dans le cas de milieux extrêmes provient de la dépendance en échelle logarithmique des concentrations en ions H^+ et OH^- avec le pH. Par exemple, une erreur de 0.1 unité à $\text{pH} = 13$ (soit 0.8 %) entraîne une erreur de plus de 20 % sur la concentration en ions OH^- !

Ces difficultés à contrôler rigoureusement le pH tout au long de la synthèse peuvent expliquer pourquoi le contrôle de la structure du nanomatériau YVO₄:Eu est si ardu. Une piste intéressante pour le développement de synthèses colloïdales de nanoparticules d'YVO₄:Eu est de considérer que le pH est une observable peu précise. Alors, nous avons préféré contrôler très précisément la quantité d'ions hydroxyde apportés au moment du mélange.

2.1.2 Nouvelle approche *via* le taux d'hydroxylation - contrôle de la quantité d'ions OH^- apportés plutôt que du pH

Pour tenter de remédier à ces difficultés de contrôler des propriétés physiques des nanoparticules d'YVO₄:Eu, nous avons choisi, en conditions douces, l'approche suivante. Plutôt que de tenter de contrôler le pH en cours de synthèse (ajout de base en cours de réaction), notre approche consiste à contrôler la quantité d'ions hydroxyde introduite initialement.

2.1.2.1 Avantage double du choix de l'ion métavanadate comme source de vanadium

Au laboratoire, il a été constaté par Blaise Fleury que la provenance du réactif de vanadate Na_3VO_4 avait un impact important sur la qualité cristalline des nanoparticules formées.¹⁹ Selon le flacon dont provenait le réactif, la taille des domaines cristallins pouvait varier du simple au double, de 10 à 20 nm (**Figure 2.1**). Cette observation est importante puisque le rendement de luminescence d'YVO₄:Eu dépend directement de sa qualité cristalline.

Au vu de la basicité de l'ion VO_4^{3-} , la poudre de Na_3VO_4 doit comporter un caractère très basique également. Cette poudre pourrait alors adsorber le CO_2 de l'air. Une possible explication de la mauvaise reproductibilité de la longueur de cohérence pour nos synthèses serait la présence de carbonates sur la surface de la poudre de Na_3VO_4 . L'impact des ions carbonates sur la structure finale des particules est vérifié en fin de chapitre, **Section 2.A**. Il est alors probable que la qualité cristalline des particules soit influencée non seulement par la provenance du sel de Na_3VO_4 , mais surtout par la date d'ouverture du flacon (début de sa possible carbonatation). Nous avons donc un double

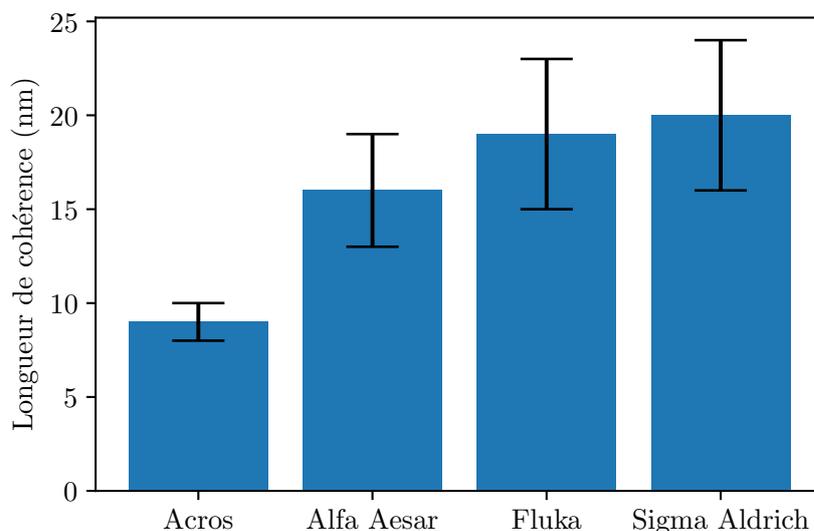
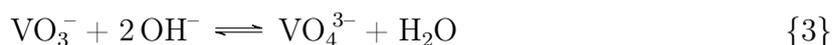


Figure 2.1 – Longueurs de cohérence des particules d'YVO₄:Eu en fonction de la provenance du précurseur de Na₃VO₄.¹⁹

problème : manque de confiance dans le réactif d'orthovanadate, et contrôle fragile du pH en cours de réaction.

Pour y remédier, l'approche, initiée par Marie-Alexandra Néouzeⁱⁱⁱ, est de former l'ion orthovanadate *in situ*, lors de la préparation du précurseur de vanadate. Une source de vanadium (V) alternative est le métavanadate de sodium NaVO₃, dont la poudre a un caractère bien moins basique. Pour le convertir en orthovanadate, on se fie à l'équilibre simplifié suivant :



Ainsi, en partant du sel de métavanadate de sodium NaVO₃ et 2 équivalents molaires de base, on obtient *a priori* la même composition chimique initiale qu'en utilisant directement le Na₃VO₄, tout en s'affranchissant des effets supposés de carbonatation de surface. Cette vision est bien sûr simpliste, la spéciation de l'ion V^V étant très complexe en milieu aqueux. Elle est abordée en détail au [Chapitre 4](#).

2.1.2.2 Synthèses de nanoparticules d'YVO₄:Eu avec le taux d'hydroxylation - nomenclature YVn

Pour synthétiser des nanoparticules d'YVO₄:Eu par coprécipitation, on prépare deux solutions de précurseurs.

Le premier contient les ions yttrium et europium, préparé en dissolvant les masses adaptées de nitrates d'yttrium et d'euporium dans de l'eau distillée de sorte que la concentration totale des cations soit de 0.1 mol L⁻¹. On appelle x le taux de dopage

iii. Alors en poste d'ATER au laboratoire PMC.

initial, défini comme le quotient de la concentration en europium par la concentration totale en cations (Équation 2.1).

$$x = \frac{[\text{Eu}]_{\text{apporté}}}{[\text{Y}]_{\text{apporté}} + [\text{Eu}]_{\text{apporté}}} \quad (2.1)$$

Pour les nanoparticules d'YVO₄:Eu, le rendement de luminescence est maximal pour un taux de dopage de 20 %.¹⁰ Le composant majoritaire de la solution préparée est l'yttrium, le précurseur est donc appelé Y.

Le second précurseur devra contenir 0.1 mol L⁻¹ de vanadium et n équivalents d'ions OH⁻. La source de vanadium est la poudre de NaVO₃ et la source des ions OH⁻ est une solution de soude à 1 mol L⁻¹, préparée fraîchement à partir de soude concentrée et titrée en ampoule. Le taux d'hydroxylation n est alors défini comme le quotient initial entre la quantité d'ions OH⁻ introduite par la quantité de vanadium (Équation 2.2).

$$n = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{apporté}}}{[\text{V}]_{\text{apporté}}} \quad (2.2)$$

Le précurseur ainsi préparé est appelé Vn . Selon la Réaction 3, on anticipe qu'il faut $n \geq 2$ pour que la conversion en orthovanadate soit totale.

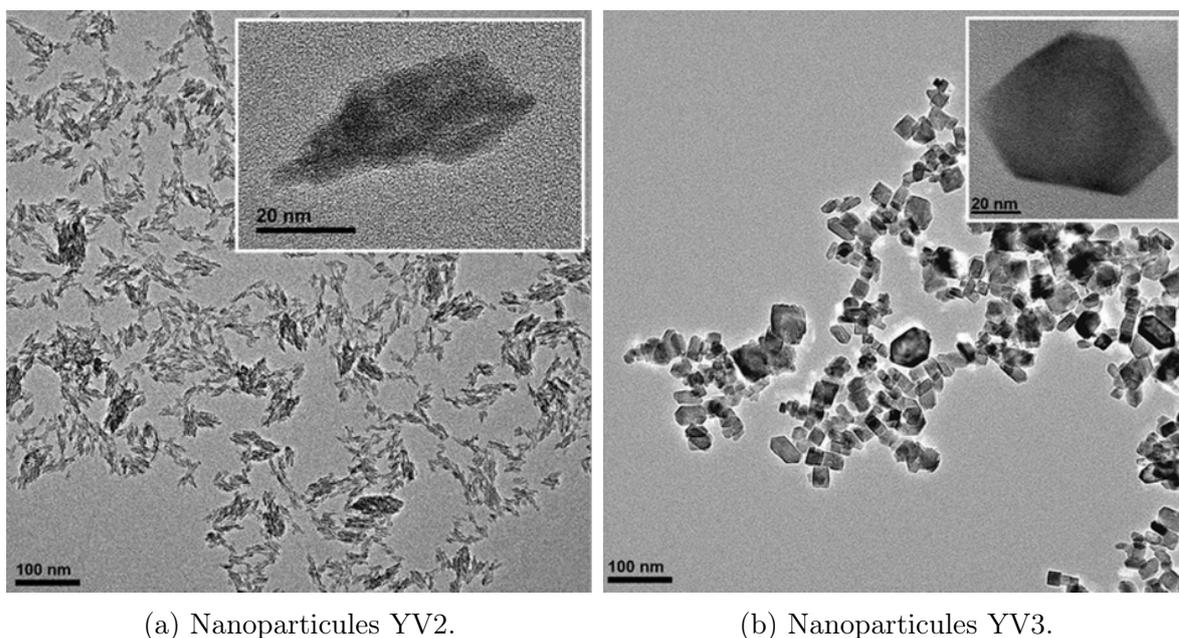
La synthèse des nanoparticules est réalisée en mélangeant un volume égal des précurseurs Y et Vn , voir protocole détaillé Section 2.C. On notera YV n la synthèse correspondante.^{iv} Marie-Alexandra Néouze a synthétisé des particules d'YVO₄:Eu à partir des synthèses YV2 et YV3. Dans le cas YV2, elle obtient des particules polycristallines, et dans le cas YV3, les particules obtenues semblent monocristallines.

2.1.2.3 Observations préliminaires par microscopie électronique à transmission

Pour bien appréhender la différence de structure entre les particules nommées YV2 et les particules YV3, on présente des clichés de microscopie électronique à transmission (Figure 2.2), réalisées par Eric Larquet au laboratoire PMC à partir de solutions stabilisées de ces particules (protocole détaillé en Sous-section 2.D.2). On observe ainsi de nettes différences de morphologie entre les deux échantillons. Ces observations en microscopie, qualitatives et préliminaires, constituent l'état de la connaissance de la structure des nanoparticules YV2 et YV3 au laboratoire au moment du début des travaux présentés par la suite.

Les particules sont très agrégées dans les deux cas YV2 et YV3. Il est rare de trouver une particule isolée. Il reste aujourd'hui très difficile de répartir les nanoparticules d'YVO₄:Eu de manière homogène sur la grille d'observation de microscopie.

iv. L'intérêt de cette notation est double. Le chiffre n permet de rapidement savoir de quelle synthèse il est question. La présence du cation majoritaire dans la notation reflète la potentielle généralisation de ces synthèses à d'autres terres rares, dont la réactivité est similaire : en partant du lanthane, du gadolinium ou de l'ytterbium, on a les synthèses correspondantes LaV n , GdV n , YbV n .



(a) Nanoparticules YV2.

(b) Nanoparticules YV3.

Figure 2.2 – Clichés de microscopie électronique à transmission de nanoparticules issues de synthèse YV2 (gauche) et YV3 (droite) à 12 j de réaction.

On observe pour le cas YV2 que les nanoparticules possèdent des tailles assez variables. Elles présentent une morphologie ovoïde, mesurant de 20 nm à 80 nm de long et 10 nm à 50 nm de large. Cette forme est très similaire à celle décrite auparavant.^{2,13,24} Cette morphologie est très proche de la morphologie des nanoparticules rencontrées dans la littérature, formées en conditions douces à partir de l'orthovanadate de sodium. Au premier ordre, le protocole de synthèse YV2 a permis de retrouver les nanoparticules d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ typiques, déjà connues et bien caractérisées.

L'observation est tout autre pour le cas YV3. Les particules YV3 ont des contours très marqués. Les arêtes et les angles sont assez nets : ce sont des particules facettées. Leurs projections sur le plan de la grille d'observation sont de forme carrée ou hexagonale, en très bon accord avec la forme attendue du cristal d' YVO_4 , dit tétragonale-dipyramidale. Cette forme est caractéristique des cristaux de zircon (ZrSiO_4), de même groupe d'espace que YVO_4 et EuVO_4 .^v La projection de ce solide sur un plan conduit à des carrés ou à des hexagones selon l'axe de projection, ce qui correspond à nos observations par microscopie. Cette forme correspond également à la forme des monocristaux obtenus par synthèse hydrothermale (voir Figure 2.3).^{10,29}

Les particules YV3 mesurent entre 30 nm et 50 nm, elles sont donc moins polydisperses que les particules YV2. Les particules YV3 apparaissent plus sombres que les particules YV2 : leur contraste est plus élevé à même flux d'électrons et même temps

v. Cette prédiction sur la forme se base sur le groupe ponctuel de symétrie auquel appartient le groupe d'espace du cristal étudié. À chaque groupe ponctuel est attribué une classe cristalline selon la nomenclature de Groth. Le vanadate d'yttrium cristallise dans le groupe d'espace $\frac{4}{a}md$, ce qui correspond au groupe ponctuel $\frac{4}{m}mm$, et à la classe ditétragonale-dipyramidale.

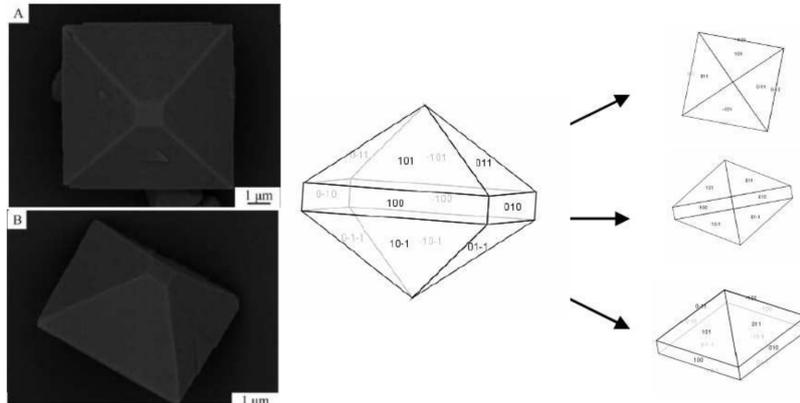


Figure 2.3 – Forme attendue du monocristal d'YVO₄. Figure tirée de la page 64 du manuscrit de thèse de Geneviève Mialon.¹⁰

d'exposition. Cette observation suggère que les particules YV3 sont plus denses. Les nanoparticules YV3 seraient donc de meilleure qualité cristalline, ce qui rejoint l'observation que leur forme est proche de celle du cristal idéal. En résumé, les particules YV3 sont très proches du cristal théorique. Elles sont donc qualifiées de monocristaux par Néouze *et al.*

Dans le cas $n = 2$, on forme donc les particules polycristallines connues, dans le cas $n = 3$ on forme directement des monocristaux.

2.1.3 Hypothèses de travail et plan du chapitre

À ce stade, nous pouvons formuler quelques **Hypothèses**. Ici, nous baptisons d'**Hypothèse** de travail toute proposition raisonnable, au vu des connaissances actuelles, qui sera à confirmer ou infirmer *via* ce travail de thèse.

2.1.3.1 Hypothèses de travail

Polycristaux et monocristaux Les observations précédentes (Figure 2.2) indiquent que le contrôle du taux d'hydroxylation n permet de former des particules polycristallines quand $n = 2$, et monocristallines quand $n = 3$. C'est donc notre première hypothèse de travail, que nous devons confirmer, infirmer, ou nuancer.

Hyp. 2.1 Les particules YV2 sont polycristallines et les particules YV3 sont des monocristaux. Le choix du précurseur de métavanadate est donc bien plus intéressant que le choix de l'orthovanadate : à $n = 2$ on retrouve les polycristaux connus, et pour $n = 3$ on forme des monocristaux.

La microstructure YV2 est intermédiaire La structure YV3, supposée monocristalline, ressemble à un cristal parfait. Thermodynamiquement, c'est certainement un état très stable. On peut alors présumer que la microstructure polycristalline YV2 est en

fait un intermédiaire, dont le mûrissement conduirait à la microstructure monocristalline YV3.

Hyp. 2.2 La microstructure YV2 est un intermédiaire réactionnel de la microstructure YV3, qui est le monocristal parfait stable thermodynamiquement. Le monocristal YV3 serait issu de réarrangements au sein de polycristaux YV2 qui réduisent la surface (et donc l'énergie) du système.

2.1.3.2 Plan du chapitre

Dans un premier temps (Section 2.2), nous avons caractérisé la différence de structure observée entre les deux types de nanoparticules : YV2 et YV3, dopées à 20 % en europium à 12 j de réaction, pour nous assurer d'un avancement maximal. À cette fin, nous utilisons deux techniques d'analyses quantitatives :

- la qualité cristalline est évaluée par la mesure de la longueur de cohérence par diffraction des rayons X (DRX). L'estimation de la longueur de cohérence par DRX a fait l'objet d'un développement méthodologique conséquent (voir Section 2.B), nous permettant de tracer des cristallites moyens en trois dimensions.
- la structure interne des particules d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ est sondée par diffusion X. Nous quantifions leur taille (40 nm), leur porosité et leur surface spécifique. Nous mesurons également *systematiquement* la contribution de grains primaires nanométriques (5 nm).

Nos résultats sont en bon accord avec les observations de microscopie, validant ainsi notre approche. Nous confirmons la différence en structure observée par microscopie, validant l'Hypothèse 2.1. Le caractère monocristallin des particules YV3 est toutefois nuancé.

Dans un deuxième temps (Section 2.3), nous avons étudié les microstructures YV2 et YV3 à 24 h de réaction. En effet, la durée de 12 j est élevée, ce qui justifie de s'intéresser à des temps de réaction plus courts. De plus, d'éventuelles différences à 24 h par rapport aux structures tout juste observées à 12 j pourraient alimenter l'Hypothèse 2.2. Il se pourrait que l'évolution sur 12 j des structures YV2 et YV3 contiennent des indices du contrôle cinétique ou thermodynamique. Les structures que nous obtiendrons ne permettront cependant pas de trancher.

Ensuite, nous examinerons divers moyens (chacun faisant l'objet d'une section dédiée) de tester l'Hypothèse 2.2, sans y parvenir tout à fait.

Dans un troisième temps (Section 2.4), nous avons étudié la variation de la longueur de cohérence avec n , à 24 h de réaction. La longueur de cohérence est sensible à n pour n compris entre 2 et 2.5, suggérant que le contrôle pourrait être de nature thermodynamique.

Dans un quatrième temps (Section 2.5), des traitements hydrothermaux de particules YV2 nous permettent d'obtenir des monocristaux, suggérant que la structure YV2 soit piégée cinétiquement.

Dans un cinquième temps (Section 2.6), nous laissons les particules YV2 et YV3 évoluer sur plusieurs mois. Nous observons alors des évolutions très différentes : les particules

YV2 ne paraissent plus évoluer après 12j tandis que les particules YV3 grossissent fortement, vraisemblablement par des mécanismes de type mûrissement d'Ostwald. Cette observation pourrait suggérer que le contrôle de la microstructure soit thermodynamique, mais à nouveau, un contre-argument acceptable est que la structure YV2 est piégée cinétiquement.

Les analyses structurales proposées ici ont fait l'objet d'un développement méthodologique important, à la fois en DRX (Section 2.B) et en diffusion X (Section 3.B). En appendice, Section 2.A, figure la preuve de l'impact des ions carbonate sur la microstructure des particules d'YVO₄:Eu.

2.2 Caractérisations microstructurales des particules YV2 et YV3 après 12j de mûrissement

Les nanoparticules issues de synthèses YV2 et YV3 ont été caractérisées après 12j de réaction, pour nous assurer d'un avancement maximal.

Les images de microscopie (Figure 2.2) montrent à première vue une différence en morphologie entre nos deux échantillons. Les particules YV2 sont ovoïdes et paraissent inhomogènes. Les particules YV3 sont facettées et ont la forme attendue du cristal.

La qualité cristalline des particules YV2 et YV3 paraît différente également. Cette technique permet d'obtenir des informations concernant la matière cristalline. Pour complètement caractériser les particules, des analyses de diffusion X sont réalisées. On remonte ainsi aux caractéristiques structurales des particules telles que leur taille, leur porosité et leur ratio surface/volume.

Toutes ces informations constituent ce qu'on appellera par la suite la microstructure des particules. Nous allons détailler ici en quoi les microstructures YV2 et YV3 diffèrent et ainsi mettre en évidence notre contrôle chimique de la microstructure des particules d'YVO₄:Eu.

Tout d'abord, nous rechercherons le meilleur modèle d'analyse pour la DRX. Quatre modèles seront appliqués à nos échantillons, ce qui nous permettra de comparer les qualités cristallines des échantillons YV2 et YV3. Ces échantillons seront aussi analysés par diffusion X, ce qui nous permettra de bien caractériser la microstructure des particules YV2 et YV3.

2.2.1 Diffraction des rayons X d'une poudre nanoparticulaire

La diffraction X sur poudre est une technique d'analyse pertinente en sciences des matériaux puisqu'elle permet d'identifier les cristaux en présence. De plus, une analyse quantitative des données de diffraction permet de caractériser précisément la taille des cristaux étudiés. Il existe plusieurs manières d'analyser ces données, la problématique du choix de la méthode adéquate est donc très importante. Pour répondre à cette problématique, nous avons étudié quatre modèles d'analyse.

2.2.1.1 Problématique de l'extraction de longueur de cohérence

En plus de l'identification des phases cristallines, la diffraction des rayons X permet d'appréhender la taille des cristallites présents. En effet, lorsque la taille des cristallites est inférieure à quelques centaines de nm, on observe un élargissement des raies de diffraction.^{vi}

Quantitativement, plusieurs méthodes permettant d'évaluer la taille de ces domaines de cohérences existent. D'une part, la méthode de Scherrer, l'analyse Williamson-Hall, l'analyse Halder-Wagner sont basées sur la mesure de l'élargissement des raies. D'autre part, l'affinement Rietveld est basé sur l'expression analytique de l'intensité diffractée et de paramètres instrumentaux.

Les trois premières méthodes résultent d'un ajustement pic par pic du signal diffracté, tandis que l'analyse de Rietveld consiste en l'analyse du profil global du diffractogramme. Concentrons-nous donc dans un premier temps sur les méthodes de Scherrer, Williamson-Hall et Halder-Wagner. Ces analyses possèdent des noms différents mais utilisent les mêmes paramètres d'entrée. En effet, il s'agit dans tous les cas de mesurer la largeur à mi-hauteur et la position des raies de diffraction.

2.2.1.2 Détermination de longueurs de cohérence par mesure raie par raie de largeurs à mi-hauteur

Les trois méthodes de Scherrer, de Williamson-Hall et de Halder-Wagner sont des modèles de précision croissante permettant d'estimer la longueur de cohérence moyenne L_c au sein de la poudre analysée.

Lorsqu'un cristal est de taille sub-micronique, plus le cristallite est petit, plus ses raies de diffraction sont larges.³³⁻³⁵ En mesurant la largeur à mi-hauteur H pour chacun de ces pics, on peut estimer la longueur de cohérence L_c , définie comme la racine cubique du volume moyen des cristallites en présence^{36,37} :

$$L_c = \sqrt[3]{V_{\text{cristallite}}} \quad (2.3)$$

Les modèles utilisés sont présentés succinctement ici. Ils sont décrits et discutés précisément en appendice de ce chapitre ([Section 2.B](#)).

33. P. SCHERRER, Bestimmung Der Inneren Struktur Und Der Größe von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, dans *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, **1912**.

34. P. SCHERRER, *Nachrichten Von Ges. Wiss. Zu Gött. Math.-Phys. Kl.* **1918**, 1918.

35. F. T. L. MUNIZ, M. A. R. MIRANDA, C. MORILLA DOS SANTOS, J. M. SASAKI, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2016**, 72.

36. A. R. STOKES, A. J. C. WILSON, W. L. BRAGG, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1942**, 38.

37. J. I. LANGFORD, The Use of the Voigt Function in Determining Microstructural Properties from Diffraction Data by Means of Pattern Decomposition, dans *Accuracy in Powder Diffraction II*, NIST Special Publications, **1992**.

vi. Il est important de noter ici que la longueur de cohérence (ou taille de cristallite) ne correspond pas nécessairement à la taille des grains constitutifs de la poudre. C'est le cas seulement pour des monocristaux. Dans le cas le plus général, la taille de cristallite est inférieure à la taille physique du grain.

Méthode de Scherrer En considérant que les cristallites sont de symétrie sphérique, la formule de Scherrer donne :

$$L_c = \frac{K\lambda}{H \cos \theta} \quad (2.4)$$

avec K le facteur de forme, pris égal à 0.9 dans le cadre de l'approximation de cristallites isotropes. H est l'élargissement de raie dû à la taille, θ le demi-angle de diffraction de la raie considérée et λ la longueur d'onde du faisceau X utilisé pour la mesure. L'application de la formule de Scherrer (Équation 2.4) sur chaque raie mesurée permet d'estimer l'épaisseur moyenne des cristallites selon différentes dimensions.

Tracé de Williamson-Hall L'analyse de Scherrer est pertinente comme première approche pour appréhender l'ordre de grandeur de taille des cristallites mais ne prend pas en compte la présence éventuelle de défauts au sein du cristal. Williamson et Hall proposèrent en 1953 que l'élargissement total de raie est dû à la somme de l'élargissement dû à la taille et celui dû aux défauts, avec l'hypothèse simplificatrice que toutes les contributions ont un caractère lorentzien.³⁸ Il en découle l'équation suivante :

$$\frac{H \cos \theta}{\lambda} = \frac{0.9}{L_c} + 4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (2.5)$$

où ε est le taux moyen de déformations présents (dues aux défauts à l'échelle atomique) au sein du matériau. H et θ sont connus, ils résultent de l'ajustement des raies. L'Équation 2.5 est donc une équation de droite dont les paramètres sont inconnus. Le tracé de Williamson-Hall consiste en le report des points, de coordonnées connues, sur un graphe. Une régression linéaire des points expérimentaux permet d'obtenir les paramètres de la droite et d'en déduire la valeur de L_c .

Tracé de Halder-Wagner Le modèle de Halder-Wagner ressemble beaucoup à celui de Williamson-Hall. L'équation de droite associée est la suivante^{39,40} :

$$\left(\frac{H^*}{d^*}\right)^2 = \frac{0.9}{L_c} \frac{H^*}{(d^*)^2} + (2\varepsilon')^2 \quad (2.6)$$

38. G. WILLIAMSON, W. HALL, *Acta Metall.* **1953**, 1.

39. N. C. HALDER, C. N. J. WAGNER, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20.

40. N. C. HALDER, C. N. J. WAGNER, Analysis of the Broadening of Powder Pattern Peaks Using Variance, Integral Breadth, and Fourier Coefficients of the Line Profile, dans *Advances in X-Ray Analysis*, (éd. : G. R. MALLETT, M. J. FAY, W. M. MUELLER), **1966**.

où H^* et d^* sont définis par :

$$H^* = \frac{H \cos \theta}{\lambda} \quad (2.7a)$$

$$d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (2.7b)$$

Par rapport au tracé de Williamson-Hall, ce modèle améliore la fiabilité de l'estimation de L_c pour deux raisons.

Tout d'abord, la pondération des points expérimentaux n'est pas constante. L'impact d'un couple de données sur l'ajustement de l'équation de droite de Halder-Wagner est d'autant plus élevé qu'il correspond à un petit angle de diffraction, et réciproquement. Les données mesurées aux petits angles sont les plus fiables (meilleure sensibilité et souvent plus intenses dans le cas de cristallites nanométriques), ce qui améliore la fiabilité du modèle.

L'établissement du modèle de Halder-Wagner implique la séparation fine de la contribution de taille et de la contribution due aux contraintes dans l'élargissement de raie. C'est la deuxième raison pour laquelle le modèle de Halder-Wagner est plus précis (voir [Sous-section 2.B.4](#)).

Les trois méthodes décrites ci-dessus reposent finalement sur un ajustement numérique des raies observées : à partir du diffractogramme observé, on tente de justifier les élargissements de raie observés par des effets de taille et contraintes. La démarche inverse consisterait à utiliser nos connaissances sur l'échantillon pour modéliser un diffractogramme théorique, et vérifier leur accord. C'est la démarche de l'analyse Rietveld.

2.2.1.3 Analyse Rietveld

Définitions Sans être exhaustives, ces quelques pages visent à présenter les clés essentielles à la compréhension de l'ajustement de Rietveld. Pour conduire une telle démarche, la maille cristalline élémentaire est décrite très précisément. Cette description doit comporter les paramètres de maille attendus, la nature chimique des atomes présents et leur position spatiale dans la maille. Elle doit aussi inclure la multiplicité de la maille et sa symétrie. Cette description nous permet de construire le facteur de structure de la maille considérée :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^J N_j f_j \exp(-2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (2.8)$$

Dans le cristal, les atomes sont présents seulement à des positions particulières, connues. Il s'agit des coordonnées réduites (x_j, y_j, z_j) . Ce triplet peut correspondre à N_j atomes j de même nature chimique, dont le facteur de diffusion atomique est f_j .^{vii}

vii. L'expression du facteur de diffusion atomique est complexe, notamment dans le cas de la prise en compte de la diffusion anormale. Elle ne sera donc pas détaillée ici.

Avec ces connaissances, on simule le diffractogramme attendu correspondant.⁴¹ On ajuste ensuite le diffractogramme simulé à l'expérience en incluant les effets d'élargissements dus à la taille et aux microdéformations. Dans notre cas où une seule phase est présente, l'intensité diffractée se calcule ainsi :

$$I_{\text{calc}}(2\theta) = S \sum_{hkl} m_{hkl} |F_{hkl}|^2 L_{hkl} O_{hkl} A \phi_{hkl}(2\theta) + I_0(2\theta) \quad (2.9)$$

Où m_{hkl} est la multiplicité de la raie (hkl) considérée. Les facteurs L_{hkl} , O_{hkl} et A sont respectivement les corrections de Lorentz (composante magnétique du rayonnement X, ne dépendant que de l'instrument), d'orientation préférentielle des cristallites (ou texture, non considérée ici), et d'absorption du rayonnement X. S est un paramètre d'échelle ajustable (permettant des analyses quantitatives dans le cas où le diagramme comporte plusieurs phases), et I_0 est un polynôme en 2θ modélisant le bruit de fond du diffractogramme. Enfin, ϕ_{hkl} est une fonction de pseudo-Voigt en 2θ (voir [Équation 2.30](#)). C'est la fonction mathématique décrivant la raie (hkl) considérée, aussi appelée profil de raie, que l'on ajustera.

Comme pour tout ajustement, le but de l'affinement Rietveld est de minimiser l'écart entre les données mesurées et la modélisation. On cherche donc à ajuster S et les paramètres des fonctions de pseudo-Voigt ϕ_{hkl} (intensité maximale, position, largeur à mi-hauteur, fraction de composante lorentzienne et gaussienne) de sorte à minimiser χ^2 , défini comme :

$$\chi^2 = \sum_{2\theta} \frac{(I_{\text{calc}}(2\theta) - I_{\text{exp}}(2\theta))^2}{I_{\text{exp}}(2\theta)} \quad (2.10)$$

Les ajustements de Rietveld ont été effectués à l'aide du gratuiciel MAUD développé par Luca Lutterotti.⁴² ^{viii} Ici, le cristallite moyen est modélisé sous la forme d'un ellipsoïde. Pour chaque famille de plans $\{hkl\}$, on obtient une taille associée, ainsi qu'une estimation des microdéformations.

D'un point de vue physique, il est logique que la taille d'un cristallite soit constante selon des plans (hkl) appartenant tous à une même famille de plans $\{hkl\}$.

Dans le cadre de l'analyse de Rietveld, le modèle impose que les raies résultant des réflexions causées par des plans cristallographiques (hkl) appartenant à la même famille de plans $\{hkl\}$ ont le même élargissement. Par exemple, les raies (200) et (400) conduiront à la même estimation de longueur de cohérence et microdéformations.

L'obtention d'une taille de cohérence pour toutes les raies nous a permis de tracer à trois dimensions le cristallite moyen observé.^{ix}

41. R. A. YOUNG, Introduction to the Rietveld Method, dans *The Rietveld Method*, **1993**.

42. L. LUTTEROTTI, P. SCARDI, *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, 23.

viii. Est plutôt stable sous UNIX (Mac/Linux). Utilisateurs de Windows, armez-vous de patience!

ix. Ce n'est pas le cas pour les analyses précédentes. Le fait que certaines familles de plans $\{hkl\}$ ne soient pas observées conduirait à l'obtention de solides tronqués.

Tracé du cristallite moyen à trois dimensions Pour réaliser ce tracé, on calcule pour chaque raie (hkl) les coordonnées de deux points. Ces deux points sont les extrémités du segment défini de la manière suivante :

- sa longueur est la taille observée selon la raie (hkl) considérée,
- le segment doit avoir pour milieu l'origine du repère orthonormal,
- le segment est parallèle au vecteur $h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$, où \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} sont les vecteurs construisant la maille élémentaire étudiée.

Si par exemple la longueur de cohérence mesurée pour la raie (200) est de 20 nm, alors les extrémités du segment auront les coordonnées $(10, 0, 0)$ et $(-10, 0, 0)$.

À ce stade, nous devons également prendre en compte la symétrie cristalline. En effet, la symétrie de la maille cause une dégénérescence des raies : elles peuvent avoir une multiplicité plus grande que 1. Dans ce cas, le tracé à trois dimensions du cristallite sera incomplet si on ne prend pas en compte la symétrie de la maille cristalline. Considérons la raie (200) , dans le cas de la maille du vanadate d'yttrium. Celle-ci est tétragonale, les directions cristallographiques \vec{a} et \vec{b} sont donc équivalentes. Ainsi, la raie (200) et (020) sont confondues. Si la longueur de cohérence de cette famille de plans est toujours de 20 nm, on aboutit au couple de points supplémentaire : $(0, 10, 0)$ et $(0, -10, 0)$.

Dans le cas plus général, pour prendre en compte la symétrie de la maille, il est nécessaire d'établir les positions équivalentes par symétrie à un point de coordonnées quelconques (x, y, z) . Pour cela, il faut utiliser le groupe ponctuel de symétrie (GPS) auquel appartient le groupe d'espace de la maille cristalline étudiée. Par exemple, le vanadate d'yttrium cristallise dans le groupe d'espace $4_1/amd$, ce qui correspond au groupe ponctuel de symétrie $4/mmm$, de multiplicité 16. Ainsi, un point de coordonnées quelconques (x, y, z) aura les 16 positions équivalentes suivantes :

$$(x, y, z) \xrightarrow{\frac{4}{m}mmm} \begin{matrix} (x, y, z), & (x, y, -z), & (x, -y, z), & (x, -y, -z), \\ (-x, y, z), & (-x, y, -z), & (-x, -y, z), & (-x, -y, -z), \\ (y, x, z), & (y, x, -z), & (-y, x, z), & (-y, x, -z), \\ (y, -x, z), & (y, -x, -z), & (-y, -x, z), & (-y, -x, -z) \end{matrix}$$

On retrouve bien les 4 positions $(10, 0, 0)$, $(-10, 0, 0)$, $(0, 10, 0)$, et $(0, -10, 0)$ de notre exemple.

En revanche, le logiciel MAUD utilisé ne fournit pas directement d'incertitude à nos mesures de tailles. Celles-ci seront donc à prendre avec précaution, par exemple en les comparant aux valeurs obtenues grâce aux analyses pic-à-pic. Une des perspectives de notre travail sera de répéter les analyses de Rietveld avec un outil numérique permettant de retrouver facilement les incertitudes.

Les quatre modèles présentés à cette section seront appliqués aux poudres issues des synthèses YV2 et YV3, à la recherche de la manière la plus adaptée de décrire notre système. La sous-section suivante présente les résultats obtenus.

2.2.2 Détermination des longueurs de cohérence par diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X sur poudre permet de caractériser la matière cristalline du système. La poudre n'est cependant pas l'état dans lequel se trouvent les nanoparticules après synthèse. En effet, nos synthèses produisent une solution colloïdale. Les nanoparticules sont en suspension dans l'eau. Comment obtenir une poudre à partir de cette suspension ?

2.2.2.1 Obtention des échantillons de poudre

Pour retirer toute l'eau présente et obtenir une poudre de nanoparticules, nous avons expérimenté trois méthodes dans le but de conserver au mieux l'état de cristallinité des particules au cours de leur séchage.

Séchage à l'étuve La plus simple consiste en un séchage à l'étuve. Après synthèse, on réalise une centrifugation. Le surnageant est jeté et le culot est placé à l'étuve à 80 °C pour plusieurs heures, jusqu'à obtenir un solide entièrement sec. Un léger broyage de ce solide donnera la poudre à analyser par diffraction des rayons X. Bien que cette méthode soit la plus simple à mettre en œuvre, nous nous sommes aperçus que le séchage à 80 °C change l'état de cristallinité du solide (Figure 2.5).

Trempe et lyophilisation Pour éviter cette altération due à la température, on peut réaliser une trempe suivie d'une lyophilisation. La solution colloïdale est plongée dans un ballon contenant de l'azote liquide jusqu'à solidification du produit sur les parois du ballon. Le récipient est ensuite placé dans un lyophilisateur pour plusieurs heures. L'eau contenue dans le solide sera sublimée, ne laissant qu'un solide entièrement sec, très poreux, que l'on broiera légèrement. Cette méthode possède un inconvénient. Il y a des ions spectateurs dans le milieu, qui proviennent des sels utilisés pour la préparation des précurseurs : les ions Na⁺ présents dans le précurseur de vanadium, et les ions NO₃⁻ provenant du précurseur contenant les ions yttrium et europium. Ces ions cristallisent en formant du NaNO₃. Cette phase restera présente dans la poudre, et représentera du signal indésirable de diffraction (Figure 2.4).

Centrifugations à l'éthanol/acétone Pour s'affranchir du NaNO₃, on utilise une troisième méthode de séchage. On mélange un volume égal V_0 de solution colloïdale et d'éthanol. Le mélange est centrifugé (3 min à 11 363 g), le surnageant est jeté. Le solide est dispersé dans un volume $2V_0$ d'éthanol. On réalise une deuxième centrifugation (5 min à 11 363 g), jette le surnageant, et disperse le produit résultant dans $2V_0$ acétone. On réalise une dernière centrifugation (5 min à 11 363 g), dont on jettera le surnageant. Le solide résultant sera mis à sécher sous hotte à température ambiante. Un léger broyage du solide sec^x permettra d'obtenir la poudre à analyser. Cette procédure permet bien

x. À réaliser sous hotte également, car des vapeurs d'acétone se dégageront de la poudre lors du broyage.

de conserver l'état de cristallinité du système, comme illustré [Figure 2.5](#).

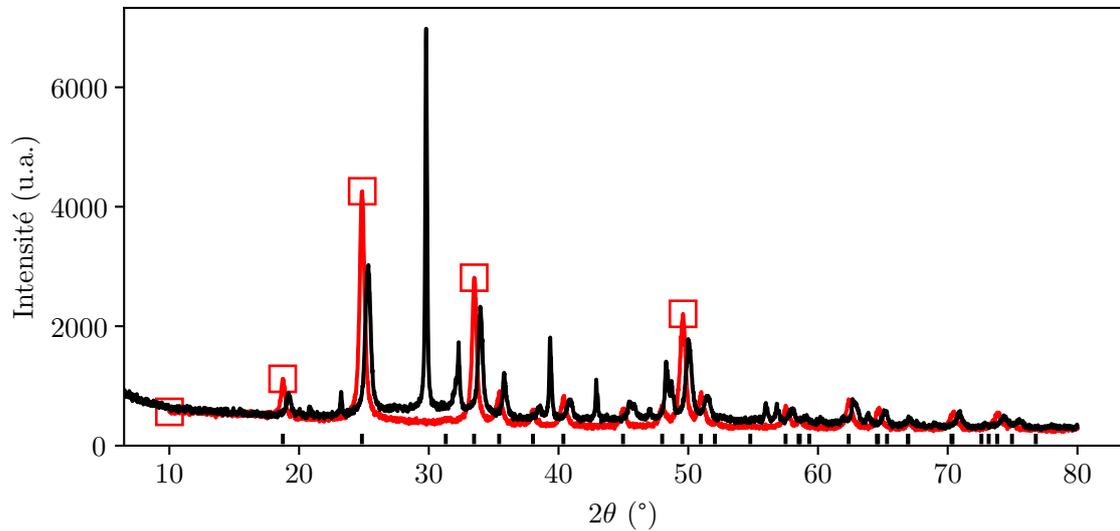


Figure 2.4 – (—) : exemple de diffractogramme obtenu (YV3, 24 h) à partir du protocole de lyophilisation : présence de NaNO_3 indésirable. (-□-) : diagramme YV3 à 12 j. Les tirets en bas de la figure indiquent les pics attribués à $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

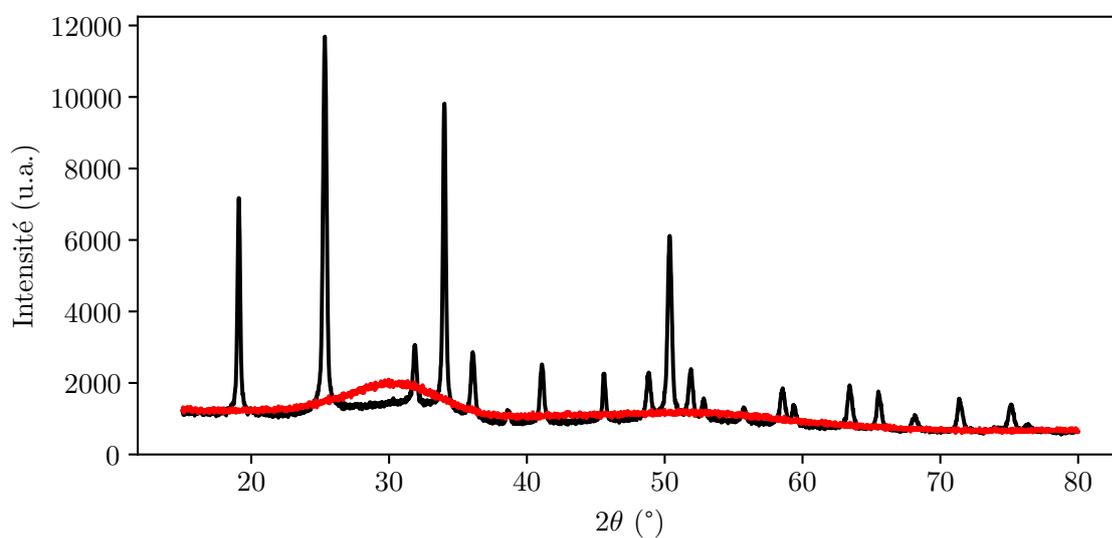


Figure 2.5 – Diffractogrammes mesurés pour des poudres de vanadate d'ytterbium YbVO₄. Les prélèvements ont été réalisés à des temps de réaction inférieurs à la minute. (—) : diffractogramme de la poudre obtenue après séchage une nuit à l'étuve, (—) : diffractogramme de la poudre obtenue avec le protocole de centrifugations avec éthanol et acétone. Ce signal, composé de deux larges bosses vers 30° et 50° est caractéristique de l'amorphe intermédiaire dans le cas de YVO₄.

Nous avons réalisé une synthèse de nanoparticules YbV3^{xi} et effectué deux prélèvements juste après mélange. Un des deux prélèvements a été transformé en poudre par séchage à l'étuve (tracé en noir), le second a été transformé en poudre par le protocole de centrifugations éthanol/acétone (tracé en rouge). La **Figure 2.5** montre bien que l'état amorphe du système a pu être conservé avec les centrifugations, tandis que le séchage à l'étuve a induit la cristallisation du composé YbVO₄.

Un dernier aspect à considérer est la problématique de conservation de la poudre. À température ambiante, son état de cristallinité peut évoluer sur plusieurs jours. Pour éviter tout biais, nous avons choisi de (i) procéder à l'analyse par diffraction dès l'obtention de la poudre (ii) conserver tout échantillon d'intérêt à des températures inférieures à -15 °C en prévision d'une éventuelle analyse subséquente.

En utilisant ce troisième et dernier protocole avec l'éthanol et l'acétone, les poudres issues de synthèses YV2 et YV3 ont été obtenues après 12 j de réaction. Ces deux échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X.

2.2.2.2 Diffractogrammes pour YV2 et YV3 à 12 jours de réaction

Les diffractogrammes de poudre des synthèses YV2 et YV3 sont présentés **Figure 2.6**. Qualitativement, les diffractogrammes ont la forme attendue : le nombre et la position des pics est conforme au diffractogramme du massif. De même, les intensités relatives paraissent à première vue respecter la hiérarchie connue.⁴³⁻⁴⁵

Les deux diffractogrammes diffèrent cependant. Le diffractogramme de l'échantillon YV2 possède des pics assez larges et peu intenses. Certaines raies sont si larges qu'elles se recouvrent complètement, à $2\theta = 50^\circ$ par exemple. À l'opposé, les pics du diffractogramme de l'échantillon YV3 sont très fins et plus intenses, ce qui permet de résoudre ce triplet de raies situé à 50° . Cette différence de largeur de raies provient d'une différence de qualité cristalline au niveau des nanoparticules.

Qualitativement, plus les domaines cristallins sont étendus, plus les pics mesurés sont fins, et inversement. On s'attend donc à ce que la taille des domaines de cohérence pour l'échantillon YV3 soit supérieure à la taille de cohérence pour l'échantillon YV2.

Pour le vérifier et le quantifier, les méthodes présentées précédemment en **Sous-section 2.2.1** ont été appliquées aux données obtenues dans nos études.

43. W. O. MILLIGAN, L. M. WATT, H. H. RACHFORD, *J. Phys. Colloid Chem.* **1949**, 53.

44. W. O. MILLIGAN, L. W. VERNON, *J. Phys. Chem.* **1952**, 56.

45. J. A. BAGLIO, G. GASHUROV, *Acta Crystallogr. B* **1968**, 24.

xi. Synthèse réalisée à partir du mélange d'un précurseur V3 classique et d'un précurseur formé par dissolution de nitrate d'ytterbium Yb(NO₃)₃ dans de l'eau déionisée. Ces expériences avaient été menées au départ pour réaliser des expériences de diffraction totale sur la ligne CRISTAL à SOLEIL, en juillet 2016. L'ytterbium avait été préféré à l'yttrium et l'euprotium en raison de sa meilleure section efficace d'absorption X. Le traitement de ces données est toujours en cours.

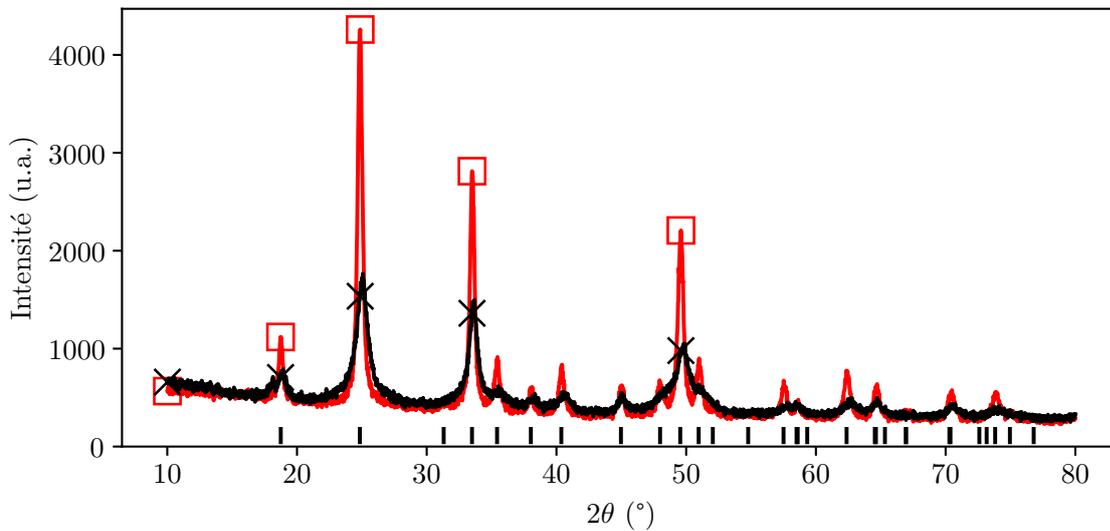


Figure 2.6 – Diffractogrammes mesurés pour les échantillons YV2 et YV3, à 12j de réaction. (✕) : diffractogramme de YV2, (□) : diffractogramme YV3.

2.2.2.3 Estimation d'une longueur de cohérence pour les poudres de nanoparticules YV2 et YV3

La [Sous-section 2.2.1](#) présente plusieurs modèles permettant d'estimer la longueur de cohérence cristalline L_c au sein d'une poudre. C'est un paramètre primordial pour caractériser un matériau car il rend compte de la qualité cristalline de celui-ci. Du point de vue méthodologique, nous recherchons donc la méthode la plus adaptée à cette étude.

Application de la méthode de Scherrer Chaque raie observée possède une largeur à mi-hauteur caractéristique. En appliquant l'[Équation 2.4](#), la mesure de largeur permet d'estimer la taille de cohérence selon la direction considérée. Pour l'estimation de la taille de domaine cohérent, les raies les plus isolées ont été sélectionnées. Numériquement, certaines raies possèdent une largeur à mi-hauteur très différente (par un facteur 10 ou plus) des autres largeurs mesurées. Il s'agit généralement de raies situées aux grands angles, pour lesquelles l'erreur de mesure est importante. Ces raies ont donc été écartées. Parmi les pics restants, ceux pour lesquels l'erreur relative sur la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 10% ont été sélectionnées. Cette erreur est déterminée par le logiciel d'ajustement, et n'est qu'une estimation numérique de l'accord de l'ajustement avec les données mesurées.

L'analyse de Scherrer a ainsi été effectuée sur 7 raies pour le diffractogramme de l'échantillon YV2. La moyenne arithmétique des tailles de cohérence mesurée est de 10.4 ± 0.5 nm.

La même analyse a été effectuée sur 9 raies (raies supplémentaires : (220) et (321)) pour le diffractogramme de l'échantillon YV3. La longueur de cohérence moyenne vaut 23.7 ± 0.6 nm. Les domaines cristallins sont deux fois plus étendus dans le cas YV3

que dans le cas YV2. Les différentes longueurs de cohérence observées selon différentes directions cristallographiques sont toutefois très dispersées, ce qui est la signature de cristallites anisotropes.

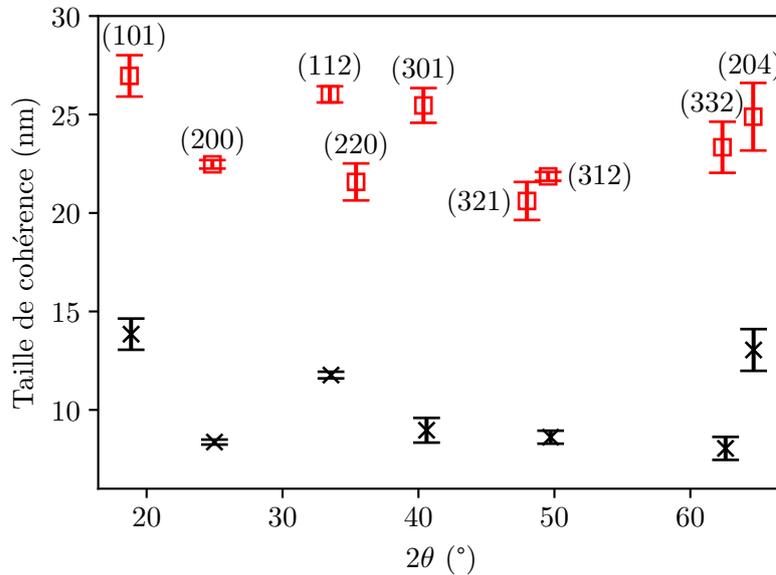


Figure 2.7 – Résultats des analyses Scherrer. (✕) : YV2 et (□) : YV3, à 12 j de réaction.

Application de la méthode de Williamson-Hall En utilisant la deuxième procédure décrite en [Sous-sous-section 2.2.1.2](#), la méthode de Williamson-Hall a été appliquée (voir détails de la méthode en [Sous-section 2.B.3](#)). Nous avons utilisé les mêmes raies de diffraction et les mêmes largeurs à mi-hauteur qu’au paragraphe précédent.

On obtient ainsi une longueur de cohérence de 11 ± 9 nm pour l’échantillon YV2. Les microdéformations associées sont de 0.2 ± 0.5 %. Le coefficient de détermination de la régression linéaire R^2 est de 2.4 %. Cette valeur est extrêmement faible, ce qui signifie que la variance des données est très mal expliquée par la régression linéaire effectuée. L’erreur relative sur les microdéformations est supérieure à 1. La taille de cohérence est en revanche en bon accord avec la taille trouvée précédemment par l’analyse Scherrer.

Pour l’échantillon YV3, la longueur de cohérence obtenue est de 23 ± 5 nm, avec des microdéformations associées de -0.01 ± 0.08 %. Le coefficient de détermination R^2 est négatif, ce qui signifie que le modèle linéaire décrit moins bien la variabilité des données que les données elles-mêmes.

En conclusion, l’analyse de Williamson-Hall est très mal adaptée à nos études. Les points sont très dispersés, même en prenant en compte les incertitudes sur ces points, ce qui ne permet pas d’obtenir une régression linéaire satisfaisante. On montre aussi que les taux de microdéformations mesurés sont faibles, traduisant essentiellement un effet de taille dans l’élargissement des raies.

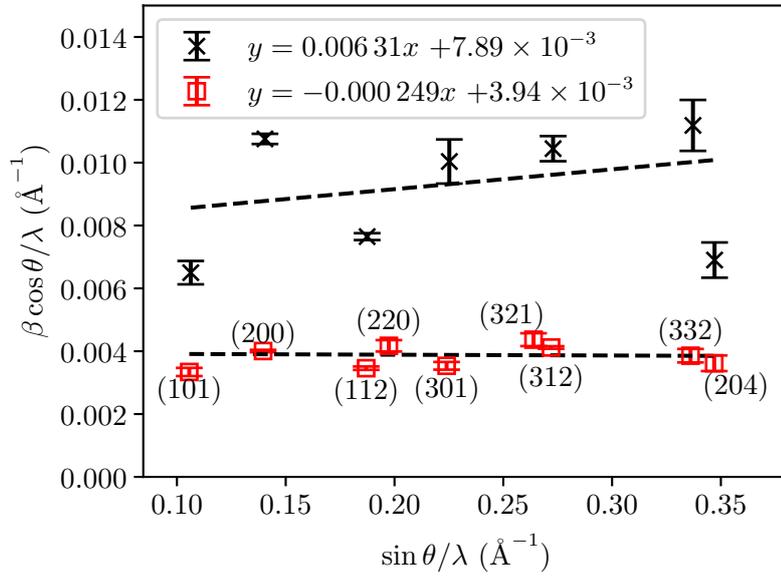


Figure 2.8 – Tracés de Williamson-Hall. (✕) : YV2 et (□) : YV3, à 12j de réaction.

Application de la méthode de Halder-Wagner La méthode de Halder-Wagner (Sous-sous-section 2.2.1.2) a été appliquée aux mêmes jeux de données (Figure 2.9). Les résultats obtenus avec nos trois modèles sont compilés Tableau 2.1.

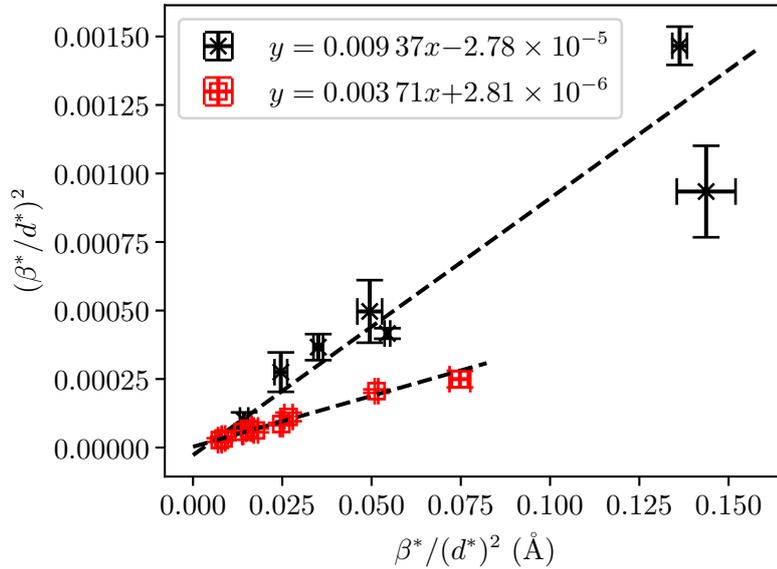


Figure 2.9 – Tracés de Halder-Wagner. YV2 (✕) et YV3 (□), à 12j de réaction.

Pour l'échantillon YV2, on obtient une taille de cohérence de 9.6 ± 2.8 nm. L'ordonnée à l'origine obtenue b_{HW} est négative, elle est de $(-2.8 \pm 17.2) \times 10^{-5} \text{\AA}^{-1}$. Ce résultat

est *a priori* en contradiction avec le modèle utilisé : on devrait obtenir une ordonnée à l'origine supérieure ou égale à 0. Pour pallier cette difficulté, on peut majorer ce paramètre. En supposant que le paramètre b_{HW} suive une distribution normale, sa valeur maximale est de $14.4 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$, à 95 % de confiance. En utilisant cette approche, on en déduit que la valeur maximale des microdéformations est de 0.6 %.

Pour l'échantillon YV3, la taille de domaine cohérent vaut $24 \pm 3 \text{ nm}$. Les microdéformations associées sont de $0.10 \pm 0.14 \%$, soit de l'ordre de 0.1 à 0.2 %. Pour les deux échantillons étudiés, la variance résiduelle normalisée est inférieure à 1×10^{-4} .^{xii} Les ajustements sont donc de très bonne qualité.

Tableau 2.1 – Longueurs de cohérence moyennes et microdéformations des particules YV2 et YV3, après 12 j de réaction.

Échantillon	YV2	YV3
Nombre de raies exploitées	7	9
L_c selon Scherrer (nm)	10.4 ± 0.5	23.7 ± 0.6
L_c selon Williamson-Hall (nm)	11 ± 9	23 ± 5
Microdéformations moyennes (%)	0.2 ± 0.5	-0.01 ± 0.08
Coefficient R^2 (%)	2.4	< 0
L_c selon Halder-Wagner (nm)	10 ± 3	24 ± 3
Microdéformations moyennes (%)	< 0.6	0.10 ± 0.14
Variance résiduelle normalisée	4×10^{-4}	1.4×10^{-5}

En résumé Le modèle de Halder-Wagner conduit à des estimations de tailles de cohérence du même ordre de grandeur qu'avec l'analyse Scherrer, avec des microdéformations associées plutôt faibles : on confirme que l'élargissement des raies est plutôt dû aux effets de taille. Le modèle de Williamson-Hall est quant à lui inadapté à notre système.

La taille de cohérence est de l'ordre de 10 nm pour les nanoparticules YV2, et de 24 nm pour les nanoparticules YV3.

Le modèle de Halder-Wagner semble être le modèle le plus fiable pour une analyse pic-à-pic. Ces analyses sont toutefois incomplètes car certaines raies ne peuvent être étudiées. Pour tenter d'appréhender avec plus de détail la qualité cristalline de nos deux échantillons, nous avons effectué des affinements Rietveld, grâce au logiciel MAUD.

Analyses Rietveld L'accord entre la modélisation Rietveld (voir [Sous-sous-section 2.2.1.3](#)) et expérience est présenté ci-dessous, [Figure 2.10](#).

xii. Il n'est pas possible d'estimer de coefficient R^2 dans le cas du modèle de Halder-Wagner. Voir [Sous-section 2.B.4](#).

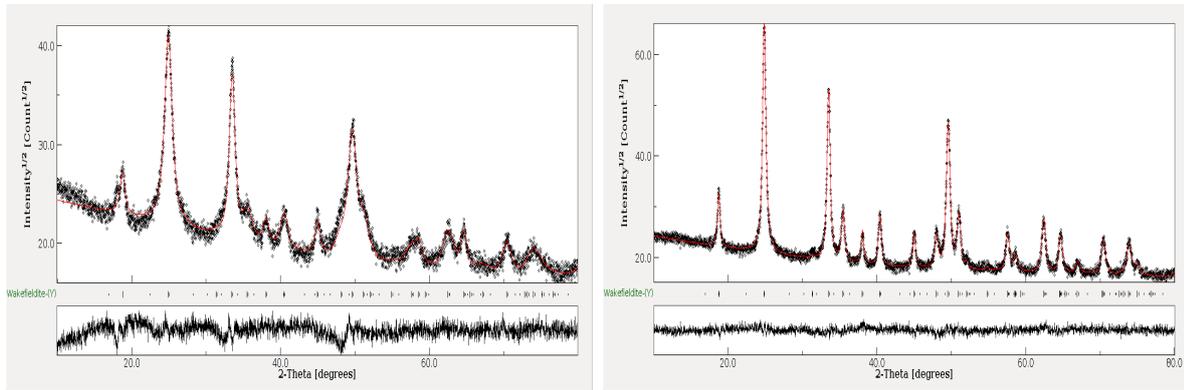


Figure 2.10 – Modélisations Rietveld des diffractogrammes de poudres issues des synthèses YV2 (gauche) et YV3 (droite), après 12 j de réaction. Les données expérimentales sont tracées en noir (—), les données modélisées en rouge (—). En bas sont tracés les résidus.

Facteurs R Pour évaluer la qualité de l’ajustement, quatre paramètres sont fréquemment utilisés^{41,46,47} :

- R_w correspond à la racine carrée du quotient de χ^2 (Équation 2.10) par la somme des intensités mesurées, indiquant la qualité de l’ajustement. Pour que l’ajustement soit acceptable, ce paramètre devrait être inférieur à 15 %.
- R_{exp} est la plus petite valeur de R_w possible au vu du modèle considéré.
- $GOF = R_w/R_{exp}$ représente la qualité de l’ajustement par rapport au modèle utilisé. Un ajustement correct donne une valeur de GOF inférieure à 2 (et jamais inférieure à 1).
- R_B indique l’accord entre les intensités mesurées des pics de Bragg et les intensités calculées. Il évalue la qualité du modèle structural, et ne devrait pas excéder 20 % dans le cas d’un ajustement satisfaisant.

Dans nos cas, les facteurs R_w , R_{exp} , GOF , et R_B sont respectivement de 6.2 %, 4.6 %, 1.4, et 4.9 % pour l’ajustement de la poudre issue des nanoparticules YV2, et de 5.3 %, 4.6 %, 1.2, et 4.2 % pour le cas YV3. Les deux ajustements sont donc satisfaisants. Nous pouvons exploiter les données structurales extraites : la longueur de cohérence extraite pour chaque plan cristallographique (hkl) nous permet de tracer des cristallites tridimensionnels moyens.

Tracés des cristallites moyens Pour chaque famille de plans $\{hkl\}$ pour lesquelles les réflexions sont autorisées par la symétrie de la maille étudiée, la taille de cohérence associée permet de tracer en trois dimensions la forme du cristallite mesuré.

46. H. M. RIETVELD, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2.

47. S. TUSSEAU-NENEZ, B. ROUSSIÈRE, N. BARRÉ-BOSCHER, A. GOTTEBERG, S. CORRADETTI, A. ANDRIGHETTO, M. CHEIKH MHAMED, S. ESSABAA, H. FRANBERG-DELAHAYE, J. GRINYER, L. JOANNY, C. LAU, J. LE LANNIC, M. RAYNAUD, A. SAÏD, T. STORA, O. TOUGAIT, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **2016**, 370.

Le cas qui nous intéresse est celui du vanadate d'yttrium. Sa maille est de symétrie tétragonale. On peut donc s'attendre à ce que le cristallite moyen présente lui aussi cette anisotropie axiale. Le solide anisotrope le plus simple à décrire est l'ellipsoïde de révolution. Nous faisons donc l'hypothèse ici que les cristallites des nanoparticules d' YVO_4 :Eu sont de forme ellipsoïdale. L'ellipsoïde sera doté d'une longueur (grand axe) et d'une largeur (petit axe). Les données obtenues sont présentées dans le [Tableau 2.2](#). Dans notre cas, on obtient systématiquement des ellipsoïdes allongés plutôt que des ellipsoïdes aplatis. La longueur de cohérence moyenne est calculée comme la racine cubique du volume de l'ellipsoïde modélisé ([Équation 2.3](#)). Les microdéformations moyennes sont calculées comme la moyenne arithmétique des contraintes présentes pour chaque raie de diffraction.

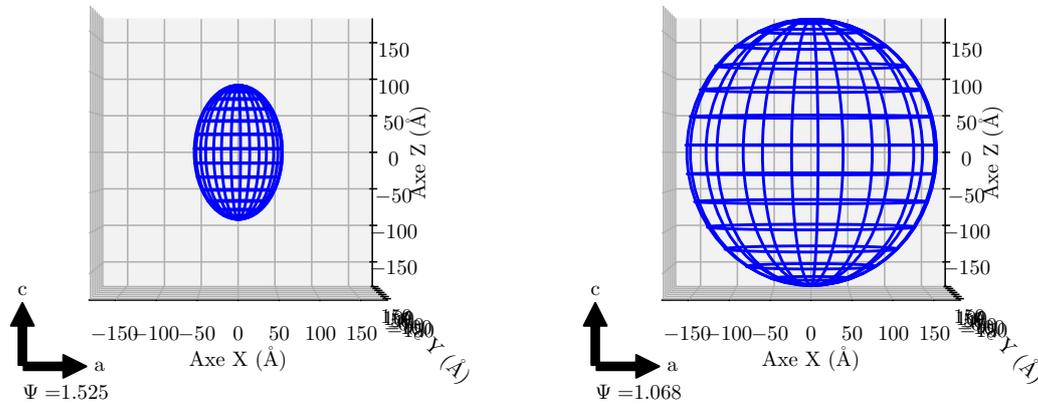
Tableau 2.2 – Paramètres extraits de l'affinement Rietveld (par le logiciel MAUD) des diffractogrammes des poudres obtenues en séchant les produits des synthèses YV2 et YV3, après 12 j de réaction.

Échantillon	YV2	YV3
$\langle L_c \rangle = \sqrt[3]{V_{\text{cristallite}}}$ (nm)	10.6	26.7
Microdéformations moyennes $\langle \varepsilon \rangle$ (%)	0.51	0.16
Longueur L de l'ellipsoïde (nm)	17.4	34.6
Largeur l de l'ellipsoïde (nm)	11.4	32.4
Anisotropie ($\psi = L/l$) du cristallite	1.525	1.068
Nombre de mailles	≈ 3700	$\approx 60\,000$

Le cristallite moyen observé pour la poudre provenant de l'échantillon YV2 a une longueur de cohérence moyenne de 10.6 nm. Le cristallite moyen peut-être décrit comme un ellipsoïde de révolution oblong de 17 nm de long et 11 nm de large. L'anisotropie de ce cristallite ψ est donc supérieure à 1.5 pour l'échantillon YV2. Ce cristallite est donc très anisotrope, ce qui rappelle la forme générale des nanoparticules de vanadate d'yttrium, résultant de l'assemblage de plusieurs de ces cristallites (voir les images de microscopie [Figure 2.2a](#)). La taille de cristallite est très inférieure aux tailles de particules mesurées. Ainsi, les nanoparticules YV2 semblent polycristallines par nature.

Pour l'échantillon YV3, la longueur de cohérence moyenne mesurée est de 26.7 nm. Le cristallite correspondant est décrit comme un ellipsoïde de révolution oblong de longueur 35 nm et largeur 32 nm. L'anisotropie de cristallite ψ est donc ici très proche de 1, le cristallite YV3 est donc plutôt isotrope. Les images de microscopie électronique ([Figure 2.2b](#)) montrent des particules assez isotropes de l'ordre de 40 nm de diamètre. Cette description et la description du cristallite moyen sont en assez bon accord, ce qui signifierait que les nanoparticules YV3 ont un caractère plutôt monocristallin.

Les valeurs obtenues par les différentes méthodes sont toutes en très bon accord. La modélisation Rietveld des cristallites par des ellipsoïdes de révolution est donc satisfaisante.



(a) Cristallite moyen pour l'échantillon YV2 à 12j de réaction. (b) Cristallite moyen pour l'échantillon YV3 à 12j de réaction.

Figure 2.11 – Cristallites tridimensionnels tirés de l'affinement Rietveld, de forme supposée ellipsoïdale. Les projections ici sont selon le plan (xOz) , équivalente au plan (yOz) .

Comparaison des quatre modèles Par rapport aux analyses pic-à-pic utilisées précédemment, les valeurs de longueur de cohérence moyenne obtenues sont en assez bon accord, l'ordre de grandeur étant systématiquement identique. Le fait que l'écart entre les méthodes employées soit peu variable renforce la confiance qu'on peut avoir en ceux-ci. Il serait toutefois intéressant de renforcer nos conclusions tirées des affinements Rietveld, en particulier de confirmer cet effet d'anisotropie de cristallite, qui pourrait indiquer une différence de mode de croissance cristalline. Dans un cas où on pourrait trancher de ce point de vue, l'analyse de Rietveld semble être systématiquement la bonne manière de calculer des domaines de cohérence. Dans le cas contraire, le modèle de Halder-Wagner est le meilleur modèle. Une première estimation grâce à la formule de Scherrer semble toutefois pertinente dans tous les cas de figure afin de fixer les résultats attendus.

Conclusion Pour conclure, les nanoparticules issues d'une synthèse YV2 ont un fort caractère polycristallin et anisotrope, alors que les nanoparticules issues d'une synthèse YV3 paraissent plus monocristallines et isotropes. La diffraction des rayons X n'a permis de caractériser que l'ordre à l'échelle atomique. Pour décrire entièrement les particules étudiées, des mesures de tailles sont nécessaires. La diffusion des rayons X aux petits angles est une technique de choix pour ce type d'analyse.

2.2.3 Diffusion des rayons X aux petits angles à 12 j de réaction

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS^{xiii}) est une alternative intéressante à la microscopie pour la détermination de taille, car c'est une mesure globale (pas de sélection d'une partie de l'échantillon, estimation de taille à l'échelle macroscopique), et en principe non perturbative. Alors que la DRX donne des informations sur l'ordre cristallin de la matière, la diffusion X permet de glaner des informations structurales à des échelles plus larges, du nanomètre au micron, et n'est pas restreinte à l'étude de cristaux. En plus de la taille, on obtient également des données quantitatives : rendement, porosité, ratio surface/volume.

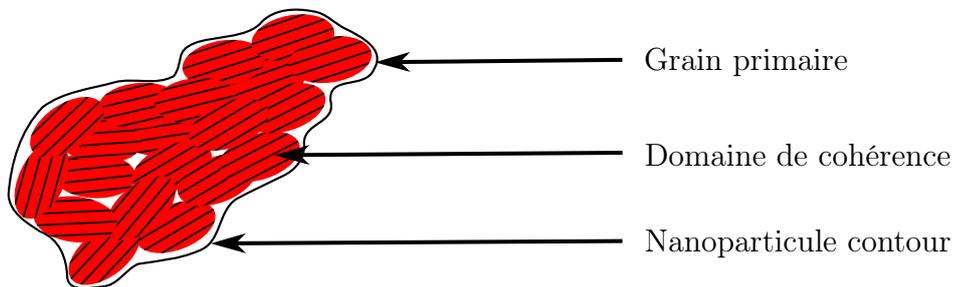


Figure 2.12 – Schéma d'une nanoparticule doublement structurée et cristalline.

2.2.3.1 Présentation de la technique expérimentale

La diffusion X repose sur le phénomène de diffusion élastique : en envoyant un faisceau X sur un échantillon, les photons X sont déviés, *diffusés*, d'un certain angle, θ .^{xiv} Cette diffusion est directement liée à la taille de l'objet diffusant. Plus celui-ci est grand, plus la déviation sera petite : elle est de l'ordre du micro-radian pour des objets micrométriques. Plutôt que d'utiliser directement l'angle de diffusion, on préfère travailler dans l'espace réciproque. Pour cela, il est commode de se référer au vecteur d'onde de diffusion \vec{q} . En effet, sa norme est indépendante de la longueur d'onde du faisceau X utilisé, λ , et ne dépend que de l'angle de diffusion, θ . \vec{q} est défini comme $\vec{k}_i - \vec{k}_f$, où \vec{k}_i est le vecteur d'onde du faisceau incident et \vec{k}_f est le vecteur d'onde du faisceau diffusé. La norme de \vec{q} , notée q , est reliée à l'angle de diffusion θ selon l'Équation 2.11.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (2.11)$$

q est homogène à l'inverse d'une longueur. Dans la suite, il sera exprimé en \AA^{-1} . La gamme de q mesurée est généralement comprise entre $1 \times 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$ et 1\AA^{-1} . Pour un

xiii. Abrégé en tant que SAXS pour "Small Angles X-ray Scattering". Selon la gamme d'angle mesurée, on pourra parler de WAXS aux angles plus larges (Wide Angles X-ray Scattering) ou d'USAXS aux angles très petits (pour UltraSmall Angles X-ray Scattering). Comme le phénomène physique mis en jeu est finalement identique, on préférera ici l'abréviation générique SAXS.

xiv. Cet angle est défini de la même manière que le demi-angle de diffraction en DRX.

rayonnement X de longueur d'onde 1.54 Å^{xv}, cela correspond environ à des angles compris entre 0.007° et 7°.

La mesure de la diffusion X d'un échantillon consiste en l'illumination de l'échantillon par des photons X. Après diffusion, les photons sont collectés sur un détecteur bidimensionnel. Ce détecteur est divisé en une multitude de pixels, qui produisent un signal s'ils sont éclairés par un photon X. Le comptage des photons reçus pour chaque pixel est la mesure brute du signal de diffusion. Par rapport à la position d'arrivée attendue s'il n'y avait aucune diffusion, chaque pixel est situé à une certaine distance de cette position. On peut ainsi attribuer une norme de vecteur d'onde de diffusion, q , à chaque pixel. Pour un pixel donné, on note N le nombre de photons reçus au cours de l'acquisition et N_0 le nombre total de photons collectés. Alors, la probabilité p de diffuser le faisceau X selon une direction donnée q est reliée à N et N_0 par :

$$p(q) = \frac{N(q)}{N_0} \quad (2.12)$$

L'intensité diffusée I est définie comme la probabilité p de diffuser selon q , normalisée par l'épaisseur de l'échantillon δx et par l'angle solide du détecteur $\Delta\Omega$:

$$I(q) = \frac{p(q)}{\delta x \Delta\Omega} \quad (2.13)$$

En utilisant un calibrant et en retirant le signal de diffusion de l'eau pure, on obtient ainsi l'intensité diffusée absolue, I_{abs} , en fonction de q .^{xvi} Cette intensité absolue est extrêmement intéressante pour remonter à la structure du matériau, puisqu'elle est reliée à sa longueur de diffusion ρ (proportionnelle à sa densité électronique μ , voir [Équation 3.36](#)) :

$$I_{abs}(q) = \frac{1}{V} |\hat{\rho}(q)|^2 \quad (2.14)$$

avec :

$$\hat{\rho}(q) = TF[\rho(r)] = \int \exp(-iqr) \rho(r) d^3r \quad (2.15)$$

La technique est non perturbative et adaptable à l'état de l'échantillon (solide, liquide). Parvenir à mesurer ces données de diffusion X en intensité absolue est primordial, car cela nous permettra de caractériser très précisément la microstructure de l'échantillon étudié (voir [Section 3.B](#)).^{xvii}

Nous avons analysé les mêmes échantillons que ceux qui ont été déposés sur grille TEM ([Figure 2.2](#)) : les solutions stabilisées de nanoparticules YV2 et YV3, à 12 j de

xv. Il s'agit de la longueur d'onde d'émission K_α du cuivre, qui est la radiation X la plus utilisée en diffraction X.

xvi. Cette intensité est aussi connue sous le nom de densité de section efficace différentielle de diffusion par unité de volume d'échantillon.

xvii. L'obtention d'un signal de bonne qualité est cependant subordonnée à la présence d'un contraste conséquent en termes de densité d'électrons entre le solvant et le soluté.

réaction.

2.2.3.2 Diagrammes de diffusion pour YV2 et YV3 à 12 jours de réaction

Nous avons réalisé des mesures de diffusion X pour les échantillons YV2 et YV3 sur la ligne de lumière ID02 du synchrotron de l'ESRF à Grenoble. La [Figure 2.13](#) présente les diagrammes de diffusion obtenus, à partir des solutions stabilisées de particules (mêmes échantillons que pour la microscopie, voir préparation en [Sous-section 2.D.2](#)).

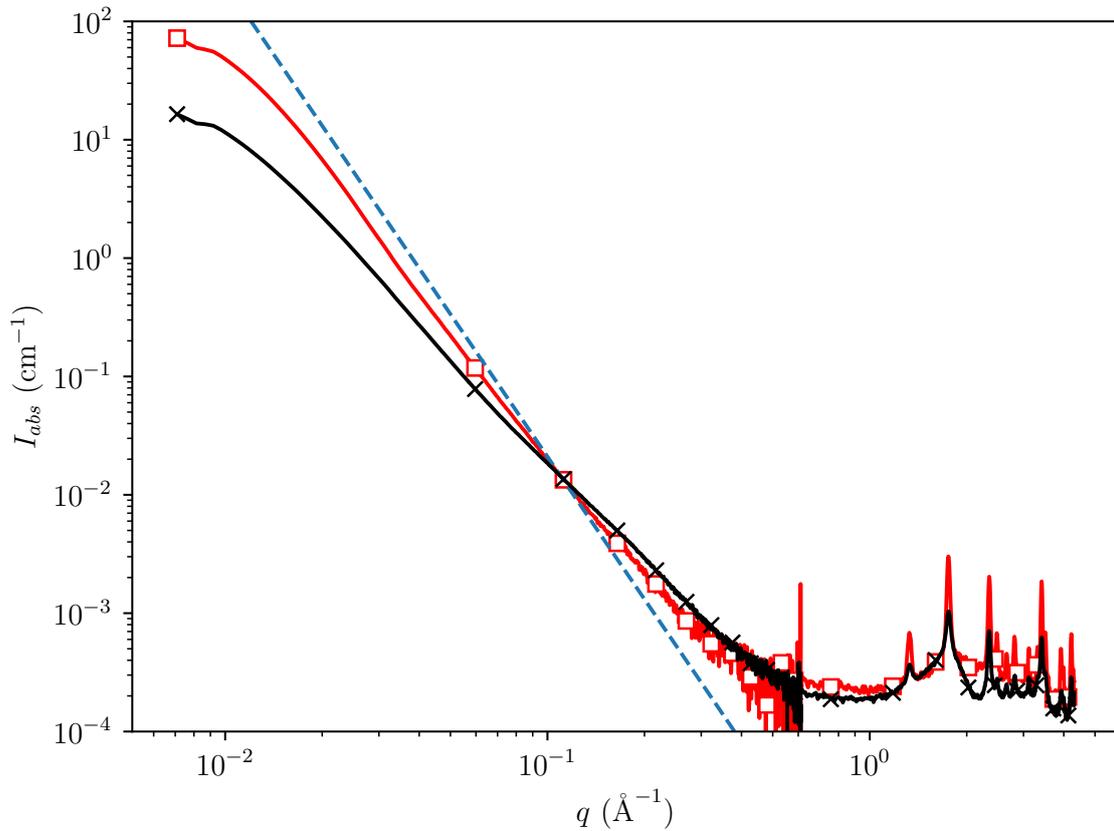


Figure 2.13 – Diagrammes de diffusion X aux petits angles mesurés pour les échantillons YV2 et YV3, à 12 j de réaction. (✕) : diagramme de l'échantillon YV2, (□) : diagramme correspondant à l'échantillon YV3. La droite en pointillés (- - -) est d'équation $I \propto q^{-4}$.

D'un point de vue qualitatif, on peut déjà appréhender la structure des nanoparticules grâce à une inspection visuelle des diagrammes de diffusion. En tout premier lieu, on note la présence de signal en forme de pics lorsque $q > 1 \text{ \AA}^{-1}$. Ce signal correspond au signal de diffraction X, de façon analogue aux diffractogrammes étudiés précédemment ([Sous-section 2.2.2](#)).

Ensuite, on observe dans les deux cas une inflexion du signal à $q \approx 1 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, qui décroît rapidement quand q augmente. Ce signal est le signal de diffusion des nano-

particules de vanadate d'yttrium dans l'échantillon. Le signal de diffusion commence à décroître selon une loi de puissance (ou loi de Porod) dès que $qR \gg 1$. La position de cette décroissance permet d'approximer la taille des objets étudiés. À $q = 1 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, cela correspond à des objets d'environ 20 nm de diamètre, ce qui est la taille attendue des nanoparticules d'YVO₄:Eu. La décroissance du signal est aussi intéressante à examiner qualitativement dans un premier temps.

La droite tracée en pointillés bleus sur la [Figure 2.13](#) suit une décroissance en q^{-4} , loi de Porod caractéristique d'un échantillon possédant une interface nette avec son environnement.⁴⁸ On remarque que dans les deux cas la décroissance du signal est moins importante que q^{-4} . On en conclut que les particules ne sont pas parfaitement lisses. Il faut un niveau de description supplémentaire. Les particules possèdent donc la signature d'entités plus petites : les grains primaires. Cette interprétation est compatible avec les descriptions connues de la structure interne des nanoparticules d'YVO₄:Eu (voir images de microscopie [Figure 2.2](#)).²⁷

Pour décrire plus en détail le signal de diffusion des nanoparticules et en extraire des informations structurales, une analyse quantitative est nécessaire.

2.2.3.3 Analyse quantitative des diagrammes de diffusion des nanoparticules YV2 et YV3

Pour rendre compte de l'intensité diffusée, les données sont traitées en les ajustant par la méthode des moindres carrés au modèle unifié de Beaucage.⁴⁹ C'est un modèle semi-empirique. Dans le cas des données présentées ci-dessus, l'intensité mesurée a été ajustée par un modèle comprenant deux échelles de tailles (des grains primaires et des particules, respectivement lignes 3 et 2 de l'[Équation 2.16](#)), conformément aux descriptions existantes. Une contribution rendant compte de l'agrégation en solution a été ajoutée (ligne 1 de l'[Équation 2.16](#)). La fonction utilisée est alors :

$$\begin{aligned}
 I_{abs}(q) = & \frac{B_0}{q^{p_0}} \exp\left(\frac{-(qR_{g_1})^2}{3}\right) \\
 & + G_1 \exp\left(\frac{-(qR_{g_1})^2}{3}\right) + \frac{B_1}{q_1^{*p_1}} \exp\left(\frac{-(qR_{g_2})^2}{3}\right) \\
 & + G_2 \exp\left(\frac{-(qR_{g_2})^2}{3}\right) + \frac{B_2}{q_2^{*p_2}} \\
 & + Inc
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

avec

$$q_i^* = \frac{q}{\operatorname{erf}\left(\frac{qR_{g_i}}{\sqrt{6}}\right)^3} \tag{2.17}$$

48. T. ZEMB, P. LINDNER, Neutrons, X-Rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter, **2002**.

49. G. BEAUCAGE, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*.

où erf est la fonction d'erreur de Gauss :

$$\operatorname{erf}(q) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^q \exp(-x^2) dx \quad (2.18)$$

Le paragraphe suivant entend décomposer le modèle présenté ci-dessus (voir aussi [Sous-section 3.B.4](#) ainsi que la [Section 3.B](#) pour la méthode complète du traitement des données SAXS). Pour commencer, tout objet diffusant possède deux régimes limites. Aux petits angles, dans la limite $q \rightarrow 0$, la diffusion suit un régime de Guinier, avec $I_{\text{Guinier}} \propto \exp(-(qR_g)^2)$. Aux grands angles, quand $q \rightarrow \infty$, on entre dans le régime en loi de puissance de Porod, et $I_{\text{Porod}} \propto q^{-p}$. Le modèle unifié de Beaucage rassemble ces deux cas limites pour modéliser le signal de diffusion sur une large gamme de q . Aux angles intermédiaires, le régime en loi de puissance de Porod est atténué à l'aide de q^* , qui écraserait autrement le régime de Guinier. C'est ainsi que l'on a fabriqué la contribution 1 (ligne 2 de l'[Équation 2.16](#), signal attribué aux nanoparticules) et la contribution 2 (ligne 3 de l'[Équation 2.16](#), signal attribué aux grains primaires). Le passage de la contribution 1 à la contribution 2 est assuré par une atténuation du régime de Porod de la contribution 1 (qui autrement écraserait le Guinier de la contribution 2). La zéroième contribution (ligne 1 de l'[Équation 2.16](#)) rend compte de l'agrégation en solution. Elle est incomplète, on l'a donc modélisée uniquement par son régime de Porod atténué (pour assurer le passage contribution 0 \rightarrow contribution 1). On ne pourra pas tirer de paramètre structural de cette contribution. Enfin, la ligne 4 de l'[Équation 2.16](#), *Inc*, rend compte du signal de diffusion des ions en solution, supposé constant. L'ajustement du signal de diffusion nous permet d'estimer les constantes des différents régimes, G , R_g , B , p et d'en déduire différents paramètres structuraux caractérisant nos échantillons.

La première taille (deuxième ligne de l'[Équation 2.16](#)) mise en jeu (R_{g_1}) est donc celle des nanoparticules, dont la taille est supposée être de l'ordre de 20 nm de diamètre. La seconde taille (troisième ligne de l'[Équation 2.16](#)) est la contribution apportée par une entité plus petite, de quelques nanomètres (R_{g_2}). Cette petite entité sera baptisée de grain primaire, ou plus simplement grain dans la suite. Aucune supposition quant à la forme des objets n'est effectuée.

L'ajustement permet de séparer les contributions de chaque objet diffusant. Pour chaque contribution, sa taille caractéristique est fournie par la position du signal considéré. Formellement, le modèle donne les rayons de giration des objets diffusants. Le rayon de giration d'un solide est défini comme l'écart-type des distances entre les points du solide à son centre de masse. Les diamètres D_i indiqués dans ce manuscrit sont dans le cadre où l'on approxime les objets comme monodisperses et sphériques, selon l'[Équation 2.19](#).

$$D_i = 2\sqrt{\frac{5}{3}}R_{g_i} \quad (2.19)$$

La fraction volumique totale d'objets diffusants ϕ est obtenue par le théorème de

l'invariant⁵⁰ :

$$Q = \int_0^\infty I(q)q^2 dq = 2\pi^2(\Delta\rho)^2\phi(1-\phi) \quad (2.20)$$

où $\Delta\rho$ est le contraste de densité de longueur de diffusion électronique (voir calcul [Équation 3.36](#) et [Équation 3.37](#)). En pratique, l'intégration jusqu'à $q = 0$ et $q \rightarrow \infty$ est effectuée sur le modèle présenté [Équation 2.16](#). De même, la fraction volumique de grains primaires ϕ_2 est obtenue par intégration sur la contribution des grains primaires à l'intensité diffusée, I_{abs} . Cette contribution est celle attribuée à la troisième ligne du modèle présenté [Équation 2.16](#).

Le calcul de la porosité κ (ou de la compacité τ) nécessite un intermédiaire de calcul : la particule contour. Son signal de diffusion est supposé égal à celui de la contribution 1 à laquelle on retire le facteur exponentiel d'atténuation dû aux grains primaires :

$$I_{\text{contour}}(q) = G_1 \exp\left(\frac{-(qR_{g1})^2}{3}\right) + \frac{B_1}{q_1^{*p_1}} \quad (2.21)$$

Le théorème de l'invariant ([Équation 2.20](#)) appliqué à ce signal de diffusion nous donne l'invariant de contour Q_1^* . L'invariant de contour est relié à la fraction volumique de particule contour ϕ_1^* par :

$$\phi_1^* = \left(\frac{Q_1^*}{Q_{\text{tot}}} \frac{1 - \phi_{\text{tot}}}{\phi_{\text{tot}}} + 1\right)^{-1} \quad (2.22)$$

On en déduit la porosité κ grâce à sa définition :

$$\kappa = 1 - \frac{\phi_1^*}{\phi_{\text{tot}}} \quad (2.23)$$

L'aire spécifique σ est donnée par :

$$\sigma = \frac{B_2}{2\pi(\Delta\rho)^2\phi_1^*} \quad (2.24)$$

La proportion de grains primaires α est donnée par :

$$\alpha = \frac{\phi_2}{\phi_{\text{tot}}} \quad (2.25)$$

Le nombre de grains par particule N est donné par :

$$N = \frac{\phi_2^2}{(\phi_1^*\tau)^2} \frac{G_1}{G_2} \quad (2.26)$$

Le nombre de cristallites par particule N_{crist} est défini par le ratio du volume d'un

50. O. SPALLA, General Theorems in Small-Angle Scattering, dans *Neutrons, X-Rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, North-Holland delta series, **2002**.

crystallite (V_{crist} , mesuré par DRX en [Sous-sous-section 2.2.2.3](#)) par le volume d'une particule V_1 dans l'hypothèse où toute la matière a cristallisé :

$$N_{\text{crist}} = \frac{V_1}{V_{\text{crist}}} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{D_{\text{NP}}}{L_c} \right)^3 \quad (2.27)$$

Les résultats sont regroupés dans le [Tableau 2.3](#) ci-dessous. Ils permettent de préciser la microstructure des particules.

Tableau 2.3 – Paramètres extraits du traitement des données de diffusion X des échantillons YV2 et YV3 à 12 j de réaction. La longueur de cohérence moyenne extraite par DRX est rappelée ici.

Échantillon	YV2	YV3
Diamètre des nanoparticules D_{NP} (nm)	42.6	41.6
Diamètre des grains primaires D_{GP} (nm)	4.2	5.2
Porosité des nanoparticules κ (%)	0	0
Proportion de grains primaires par particule α (%)	61.3	26.3
Aire spécifique σ (\AA^{-1})	0.25	0.07
Nombre de grains par particule N	358	134
Longueur de cohérence par Rietveld $\langle L_c \rangle$ (nm)	10.6	26.7
Nombre de cristallites par particule N_{crist}	34	2

Microstructure YV2 Les nanoparticules type YV2 sont bien doublement structurées : $\alpha = 60\%$ de la matière cristalline est sous forme de grains primaires, de $D_{\text{GP}} = 4.2$ nm de diamètre. Les particules mesurent $D_{\text{NP}} = 42.6$ nm et sont non poreuses ($\kappa = 0$). La présence de ces grains primaires est donc interprétée comme de la rugosité de surface.^{xviii} L'intérieur des particules est dense, mais leur surface présente des inhomogénéités. En diffraction X, nous avons déterminé la taille de cohérence des cristallites YV2 : $L_c = 10.6$ nm d'après l'analyse de Rietveld. Cette valeur constitue un intermédiaire entre les deux tailles précédentes : $D_{\text{GP}} < L_c < D_{\text{NP}}$. L'implication de ce résultat est double : premièrement, les grains sont constitutifs des cristallites. Ils sont donc eux aussi cristallins. De plus, puisqu'ils forment un ensemble cristallin également, alors cela signifie qu'ils se lient de manière orientée, de sorte à propager l'ordre cristallin au-delà de leur taille physique individuelle. Cette découverte pourrait être le témoin de l'histoire de la formation des particules YV2, où des grains primaires auraient partiellement coalescé. Ensuite, le nombre de cristallites par particule $N_{\text{crist}} = 34$, ce qui souligne bien le caractère polycristallin des particules YV2. On peut interpréter ce nombre assez élevé comme

xviii. Ces caractéristiques sont également présentes dans les fractales de surface. Nous étudions actuellement la possibilité que les particules YV2 soient en fait des fractales de surface. Notre conclusion figurera dans une publication scientifique future, mais ne sera pas discutée dans ce manuscrit.

indicateur de la présence d'un grand nombre de défauts au sein de la particule (joints de grains). La surface spécifique σ vaut 0.25 \AA^{-1} , soit $580 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ si la masse volumique des particules est celle du massif. La valeur mesurée par BET pour des particules brutes est de l'ordre de $200 \text{ à } 330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^{5,51} Notre valeur est supérieure à ces valeurs reportées mais est du même ordre de grandeur. Ce désaccord peut s'expliquer en considérant que le BET mesure la surface accessible au diazote N_2 des poudres obtenues (après séchage de la suspension colloïdale donc), tandis que la diffusion X permet d'obtenir une mesure *in situ* de la surface totale développée. Des porosités internes dans le cas YV2 ne seraient donc pas mesurées par BET, mais seraient mesurées par SAXS, expliquant cette différence.

Finalement, la particule YV2 typique est structurée de la manière suivante. Environ 35% des atomes forment des grains primaires, mesurant 4 nm de diamètre. Des cristallites de 10.6 nm sont présents. La nanoparticule YV2 est formée d'environ 15 entités cristallines ainsi formées (voir [Figure 2.14a](#)).

Microstructure YV3 Examinons désormais la microstructure des nanoparticules YV3. Elles sont également doublement structurées, et mesurent $D_{\text{NP}} = 41 \text{ nm}$ de diamètre. Leur porosité est nulle également : $\kappa = 0$. La taille de grain primaire D_{GP} est de 5 nm. Elles sont proches des particules YV2 en ce sens. En revanche, on estime que les particules YV3 contiennent $N_{\text{crist}} = 2$ cristallites. Ce résultat suggère que les particules YV3 sont quasiment monocristallines, et contiennent au mieux deux cristallites par particule. Les particules YV3 comportent $\alpha = 26\%$ de matière contenue dans les grains primaires. Comme pour les particules YV2, une grande quantité de la matière cristalline n'est donc pas contenue dans les grains primaires. Ces grains sont à nouveau à interpréter comme de la rugosité résiduelle de surface. Cette interprétation est cohérente avec la valeur mesurée de surface spécifique σ de $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ce qui correspond à des valeurs déjà reportées pour des particules recuites, de structure proche du monocristal.^{5,51}

La particule YV3 est donc proche du monocristal parfait, puisque la longueur de cohérence et la taille de particule se corrélaient bien : $L_c \approx 1.5D_{\text{NP}}$. Bien que la particule YV3 typique soit dense, il subsiste des traces de nanostructure en tant que rugosité en surface. La microstructure YV3 peut donc être décrite comme possédant un cœur dense, cristallin, et une surface encore légèrement rugueuse et non totalement facettée.

Finalement, grâce à la combinaison des analyses par diffraction des rayons X et par diffusion des rayons X aux petits angles, nous sommes en mesure d'établir très précisément la microstructure de l'échantillon étudié. Ainsi, on montre que les particules YV2 sont composées de grains primaires. De plus, elles sont polycristallines. Dans le cas YV3, la particule et le cristallite sont de taille comparable : les nanoparticules YV3 sont donc quasiment monocristallines. Malgré cette propriété, on mesure l'existence de grains primaires. Leur présence est attribuée à de la rugosité de surface résiduelle (voir [Figure 2.14](#)).

51. L. YANG, G. LI, W. HU, M. ZHAO, L. SUN, J. ZHENG, T. YAN, L. LI, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011.

Ces premiers résultats montrent qu'il est possible de contrôler chimiquement sans difficulté la microstructure des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Pour obtenir ces résultats, nous avons utilisé un protocole par lequel on forme l'ion VO_4^{3-} *in situ*, plutôt que de l'obtenir en dissolvant de l'orthovanadate de sodium Na_3VO_4 .

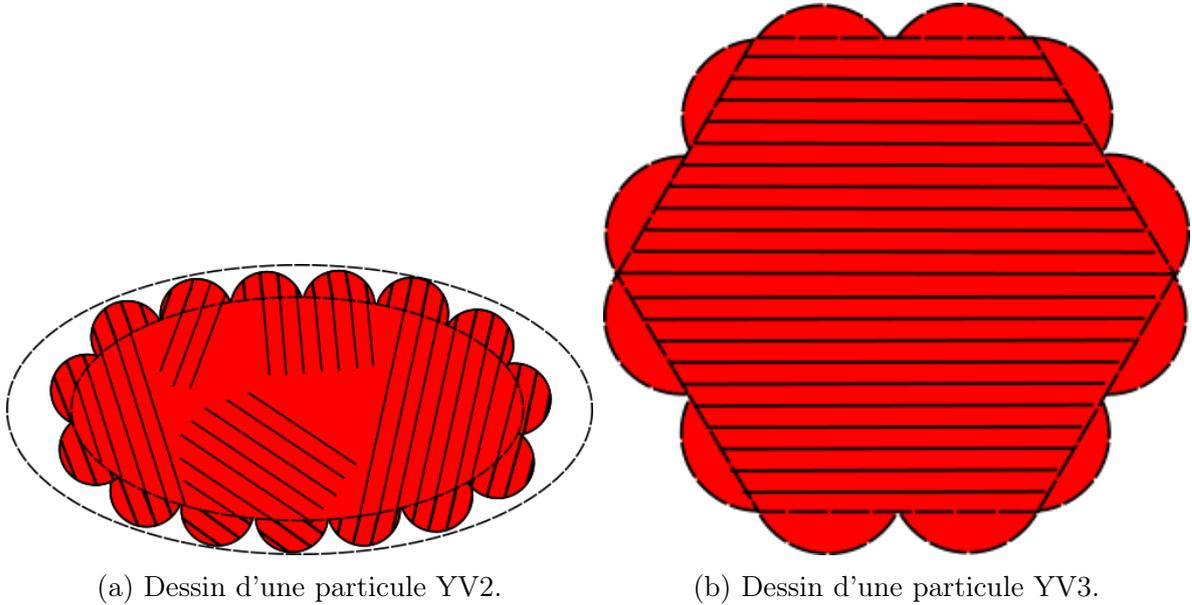


Figure 2.14 – Dessins de particules YV2 et YV3 imaginés à partir des paramètres structuraux extraits par diffusion X.

2.2.4 Conclusion

Nos analyses ont mis en évidence que les nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ comportent trois tailles caractéristiques à étudier. Il y a d'abord deux tailles physiques, la taille de grain primaire et la taille de la nanoparticule. La troisième taille est la taille de cristallite, ou longueur de cohérence. La taille du domaine cohérent est systématiquement comprise entre la taille de grain et la taille de particule. Ce constat suggère que la formation des cristaux de vanadate d'yttrium ne suit pas le mécanisme classique de croissance monomère par monomère, mais plutôt par agrégation orientée des grains primaires. Ce système chimique est donc bien un bon candidat pour l'étude des mécanismes de formation de nanocristaux en solution.

En particulier, le contrôle fin de la composition chimique de l'état initial *via* le taux d'hydroxylation n permet de contrôler la microstructure des particules finales. On peut obtenir deux microstructures très différentes. La première microstructure ($n = 2$) est polycristalline et ovoïde, ce qui rappelle les particules obtenues traditionnellement. La seconde microstructure ($n = 3$) possède un fort caractère monocristallin. Les particules obtenues sont facettées. Ce type de structure est une nouveauté dans le cadre de synthèses réalisées par voie douce et sans additif. On nuance toutefois l'aspect monocris-

tallin évoqué dans l'**Hypothèse 2.1**, puisque les particules YV3 conservent la signature des grains primaires et que leur longueur de cohérence est plus petite que leur taille.

Les caractérisations microstructurales ont ici été effectuées à 12 j de réaction pour s'assurer d'un avancement maximal. Cependant, ce temps est tout de même plutôt élevé et contraignant. Il est plus commode de réaliser des synthèses de nanoparticules sur des échelles de temps plus courtes, par exemple 24 h. Pour cette raison et pour tenter de confirmer ou infirmer l'**Hypothèse 2.2** (la structure YV2 est intermédiaire de la structure YV3), nous avons réalisé les mêmes analyses à 24 h de réaction.

2.3 Microstructure des particules YV2 et YV3 à 24 h de réaction - différences avec 12 j

Nous venons de caractériser la différence en microstructure entre les nanoparticules YV2 et YV3 à 12 jours de réaction. C'est un temps de réaction plutôt long. Cette section montre que la différence structurale est déjà présente à 24 h, bien que nous observerons des différences par rapport aux microstructures observées à 12 j (**Section 2.2**). Les données obtenues pour cette section et pour la section précédente sont issues des mêmes échantillons de nanoparticules.

2.3.1 Clichés de microscopie

Des clichés de microscopie typiques de particules YV2 et YV3 à 24 h, stabilisées vis-à-vis de l'agrégation par ajout de polyanion (**Sous-section 2.D.2**), sont présentés **Figure 2.15**. Dès 24 h, les morphologies des particules YV2 et YV3 sont proches des morphologies observées à 12 j (**Figure 2.2**). Les particules YV2 sont ovoïdes et inhomogènes en contraste. Les particules YV3 sont quant à elles plus isotropes et plus homogènes en contraste, mais elles ne sont pas encore facettées.

Les clichés permettent d'apercevoir la qualité cristalline des nanoparticules YV2 et YV3 à 24 h. Les particules YV2 paraissent déjà très polycristallines, tandis que les particules YV3 semblent posséder un caractère monocristallin avec une importante rugosité de surface. Pour préciser cette observation, la diffraction des rayons X a été effectuée sur la poudre obtenue à partir de ces échantillons.

2.3.2 Mesure des domaines de cohérence des poudres YV2 et YV3 à 24 h

Les diffractogrammes des échantillons YV2 et YV3 à 24 h de réaction sont présentés **Figure 2.16**.

Les raies de diffraction pour l'échantillon YV2 sont plus larges et moins intenses que les raies pour l'échantillon YV3. On s'attend donc à ce que la longueur de cohérence pour YV3 soit supérieure à la taille des cristallites YV2.

Les analyses quantitatives montrent que la longueur de cohérence des cristallites YV2 est de l'ordre de 9 nm. Les microdéformations sont estimées inférieures à 0.4 %. L'analyse

2.3. Microstructure des particules YV2 et YV3 à 24 h de réaction - différences avec 12 j

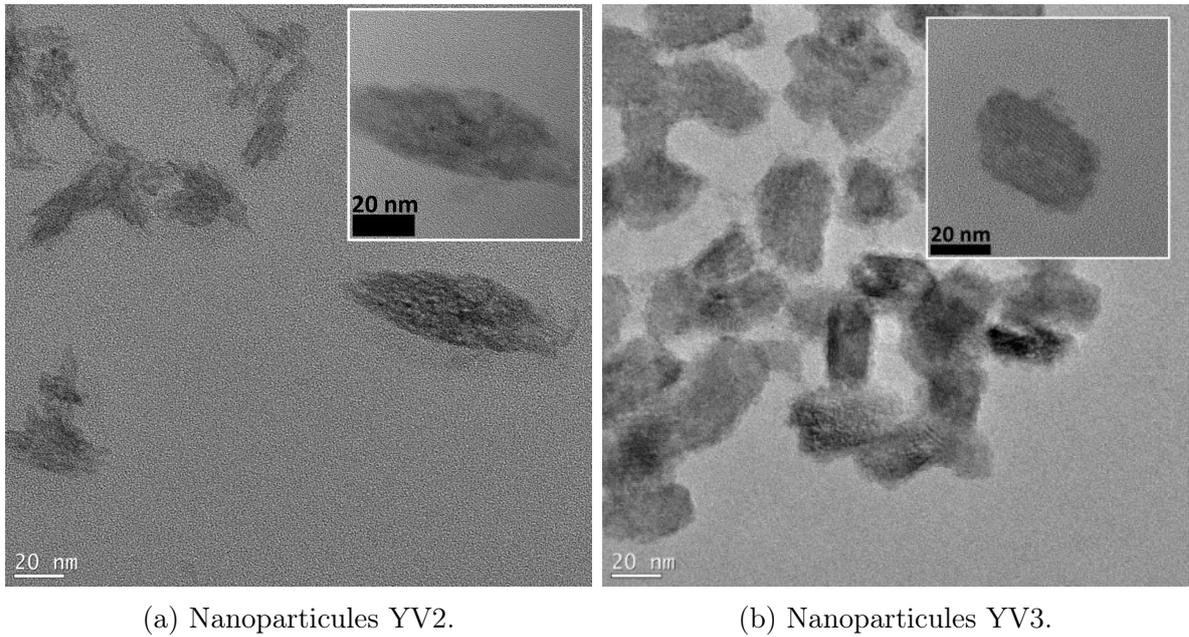


Figure 2.15 – Clichés de microscopie électronique à transmission de nanoparticules issues de synthèse YV2 (gauche) et YV3 (droite) à 24 h de réaction.

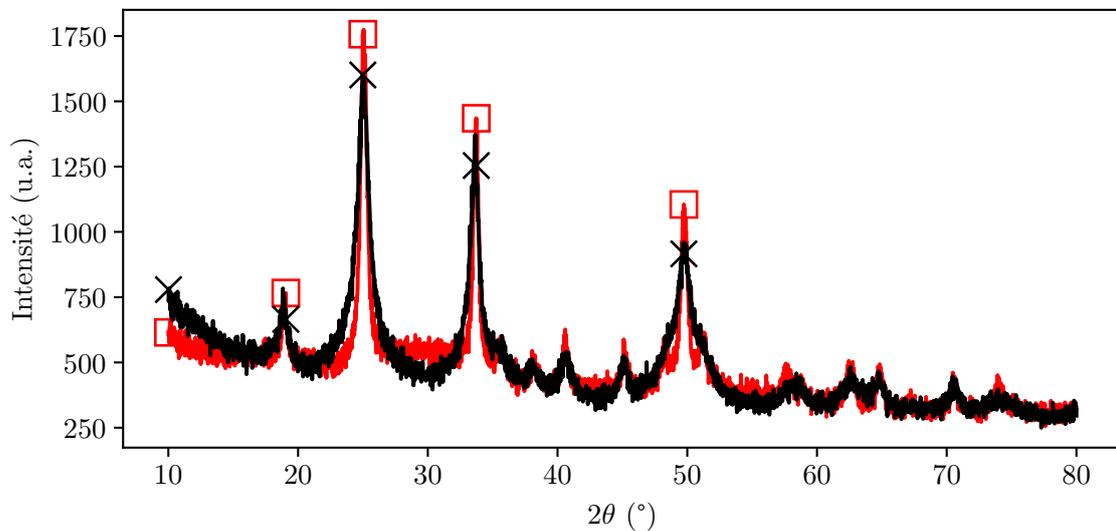


Figure 2.16 – Diffractogrammes mesurés pour les échantillons YV2 et YV3, à 24 h de réaction. (⊗) : YV2, (⊠) : YV3.

de Rietveld révèle que l'anisotropie du cristallite YV2 est de 1.53. Ces trois valeurs sont très proches des valeurs obtenues à 12 j de réaction (Tableau 2.2). Il y a donc très peu d'évolution de la structure cristalline pour les particules YV2.

Pour l'échantillon YV3, la longueur de cohérence est estimée à 18.4 nm. À 12 j, le

crystallite YV3 mesure 26.7 nm (**Figure 2.6**), soit une augmentation de plus de 45 % en taille. Cela représente un facteur 3 en volume. Les microdéformations sont estimées à 0.2 % à 24 h, et à 0.16 % à 12 j. Ces deux valeurs sont assez proches. L'anisotropie du cristallite YV3 est de 1.35 à 24 h, alors qu'elle est de 1.07 à 12 j. L'anisotropie s'efface au cours de la croissance cristalline et du facettage, pendant les 12 j de réaction. Ce résultat suggère que la croissance des cristaux d'YVO₄:Eu suit des mécanismes différents selon l'échelle de temps considérée. Pour les synthèses YV3, à des temps plus courts que 24 h, certaines directions cristallographiques sont privilégiées pour la croissance cristalline. Ce phénomène s'estomperait au cours des 12 j.

Pour résumer, les cristallites YV2 évoluent très peu de 24 h à 12 j, tandis que les cristallites YV3 croissent fortement. Pendant cette croissance, les cristaux YV3 deviennent isotropes et se facettent. Pour complètement caractériser les microstructures des échantillons YV2 et YV3 à 24 h, des mesures de diffusion X aux petits angles ont été réalisées.

2.3.3 Analyses microstructurales par diffusion X des nanoparticules YV2 et YV3 à 24 h de réaction

Les signaux SAXS des nanoparticules YV2 et YV3, mesurés à 24 h de réaction sur des échantillons stabilisés (**Sous-section 2.D.2**), sont présentés **Figure 2.17**. Les mesures ont été réalisées sur ID02 à l'ESRF.

Tableau 2.4 – Paramètres extraits du traitement des données de diffusion X des échantillons YV2 et YV3 à 24 h de réaction.

Échantillon	YV2	YV2 (12j)	YV3	YV3 (12j)
Diamètre des particules D_{NP} (nm)	43.0	42.6	43.2	41.6
Diamètre des grains D_{GP} (nm)	3.5	4.2	5.2	5.2
Porosité des nanoparticules κ (%)	26.5	0	8.1	0
Proportion de grains primaires α (%)	41.7	61.3	30.4	26.3
Aire spécifique σ (\AA^{-1})	0.2	0.25	0.09	0.07
Nombre de grains par particule N	208	358	110	134
Longueur de cohérence $\langle L_c \rangle$ (nm)	9	10.6	18.4	26.7
Anisotropie de cristallite ψ (nm)	1.53	1.53	1.35	1.07
Nombre de cristallites par particule N_{crist}	42	34	6	2

L'analyse des données de diffusion conduit à l'obtention des paramètres présentés **Tableau 2.4**. Dans les deux cas, on note toujours la présence non négligeable de rugosité nanométrique de surface, qui se manifeste par la signature de grains primaires. À 24 h de réaction, les tailles de particule et de grain pour YV2 et YV3 sont proches. Les particules sont ici poreuses (alors qu'elles sont denses à 12 j). La porosité des particules YV2 est 3 fois plus importante que la porosité des particules YV3 (26 % pour YV2, 8 % pour YV3). Cette différence de porosité se reflète dans la granularité des particules,

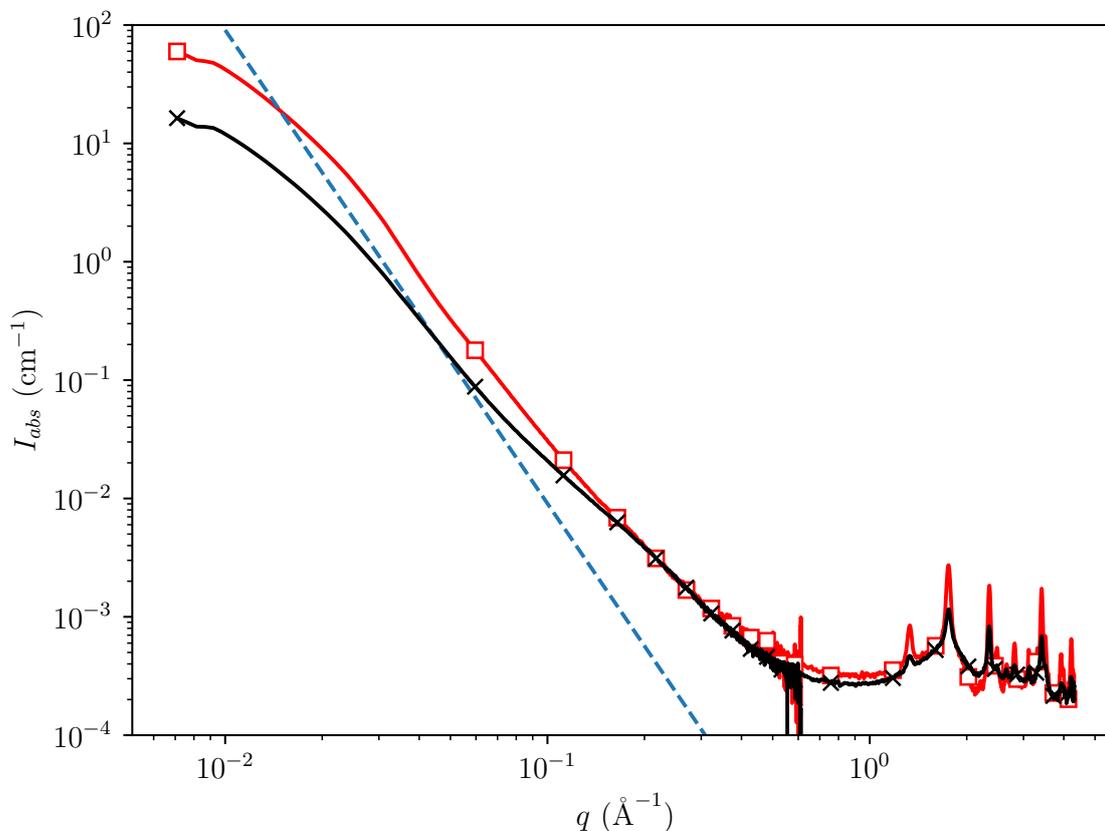


Figure 2.17 – Diagrammes de diffusion X aux petits angles mesurés pour les échantillons YV2 et YV3, à 24 h de réaction. (\times) : diagramme de l'échantillon YV2, (\square) : le diagramme correspondant à l'échantillon YV3. La droite en pointillés (---) : est d'équation $I \propto q^{-4}$.

puisque l'on retrouve une quantité plus importante de grains primaires parmi les particules YV2 (40 %) que parmi les particules YV3 (30 %). La surface spécifique des particules YV2 est deux fois supérieure à celle des particules YV3 (0.2 \AA^{-1} pour YV2, 0.1 \AA^{-1} pour YV3). De même, dès 24 h, le caractère polycristallin des particules YV2 est observé (42 cristallites par particule). Les nanoparticules YV3 sont moins polycristallines (6 cristallites par particule). Ainsi, les différences structurales entre les microstructures YV2 et YV3 sont déjà présentes à 24 h : la structure YV2 est polycristalline, et la structure YV3 présente déjà un caractère plutôt monocristallin, avec une porosité plus faible d'un facteur 3, et une surface spécifique plus faible d'un facteur 2.

2.3.4 Évolutions entre 24 h et 12 j pour les nanoparticules YV2 et YV3

Dans le cadre de l'**Hypothèse 2.2** (YV2 est intermédiaire de YV3), on a cherché à savoir si la différence de structure YV2/YV3 s'exprime déjà à 24 h de réaction. Nous

avons donc sondé l'état structural des particules YV2 et YV3 à 24 h. On retrouve effectivement dès 24 h des différences notables de microstructure : les particules YV2 sont plus polycristallines (avec une longueur de cohérence plus faible), plus rugueuses, et plus poreuses que les particules YV3.

La porosité présente à 24 h de réaction pour les deux échantillons disparaît après 12 j de réaction, bien que les tailles n'aient pas évolué dans ce laps de temps.

Pour les particules YV2, cette porosité est gommée et s'accompagne d'une augmentation de la proportion et du nombre de grains primaires par particule. Ce constat suggère que la formation des particules YV2 n'est pas totalement achevée à 24 h. Entre 24 h et 12 j, il doit y avoir des réarrangements structuraux qui conduisent à l'obtention de particules non poreuses, mais rugueuses en surface. La surface spécifique mesurée à 24 h pour YV2 est inférieure à la surface spécifique mesurée à 12 j de réaction, ce qui est contre-intuitif. Les surfaces spécifiques discutées sont faibles (0.2 \AA^{-1} contre 0.25 \AA^{-1}), leur ordre de grandeur est probablement correct. Retenons donc que les réarrangements structuraux de densification sont principalement des réarrangements de volume, à l'intérieur de la particule. La surface n'est pas affectée.

Dans le cas des particules YV3, on observe le phénomène inverse. Non seulement la porosité diminue entre 24 h et 12 j, mais avec elle le nombre de cristallites par particule. De plus, le volume du cristallite moyen est multiplié par 3. Les cristallites présents au sein de la particule fusionneraient donc en un seul, de taille comparable à la taille de la particule. De manière cohérente, la proportion de grains primaires à l'intérieur de la particule diminue. Troisièmement, les particules YV3 observées à 12 j présentent des facettes qui rappellent la forme du monocristal attendu.

Nous observons donc dans les deux cas YV2 et YV3 des réarrangements structuraux importants entre 24 h et 12 j. Dans les deux cas, la porosité s'estompe et la surface spécifique diminue. De plus, le nombre de cristallites tend à diminuer, suggérant que les joints de grains entre cristallites disparaissent. Ces réarrangements ont lieu à l'échelle de la nanoparticule.

Usuellement, des mécanismes de mûrissement ont lieu dans le cas des nanoparticules en suspension colloïdale. Les particules les plus petites peuvent se dissoudre progressivement. La matière qui les constituait rejoint alors des particules plus grosses. On obtient alors *in fine* des particules plus grosses conjointement avec la disparition des particules les plus petites : c'est le mûrissement d'Ostwald. Ce n'est pas tout à fait ce que nous observons ici : les tailles des particules n'évoluent pas. Les réarrangements observés entre 24 h et 12 j peuvent être attribués à des mécanismes de mûrissement type mûrissement d'Ostwald, mais qui auraient lieu à l'échelle des grains primaires, confinés au sein de la nanoparticule (voir [Figure 2.18](#)). On pourrait qualifier cette étape de mûrissement intraparticulaire par densification.

2.3.5 Conclusion

Finalement, la différence de structure entre les nanoparticules YV2 et YV3 apparaît dès 24 h. La longueur de cohérence des cristallites YV2 est 1.7 fois inférieure à celle des particules YV3, avec un caractère polycristallin beaucoup plus marqué (34 cristallites

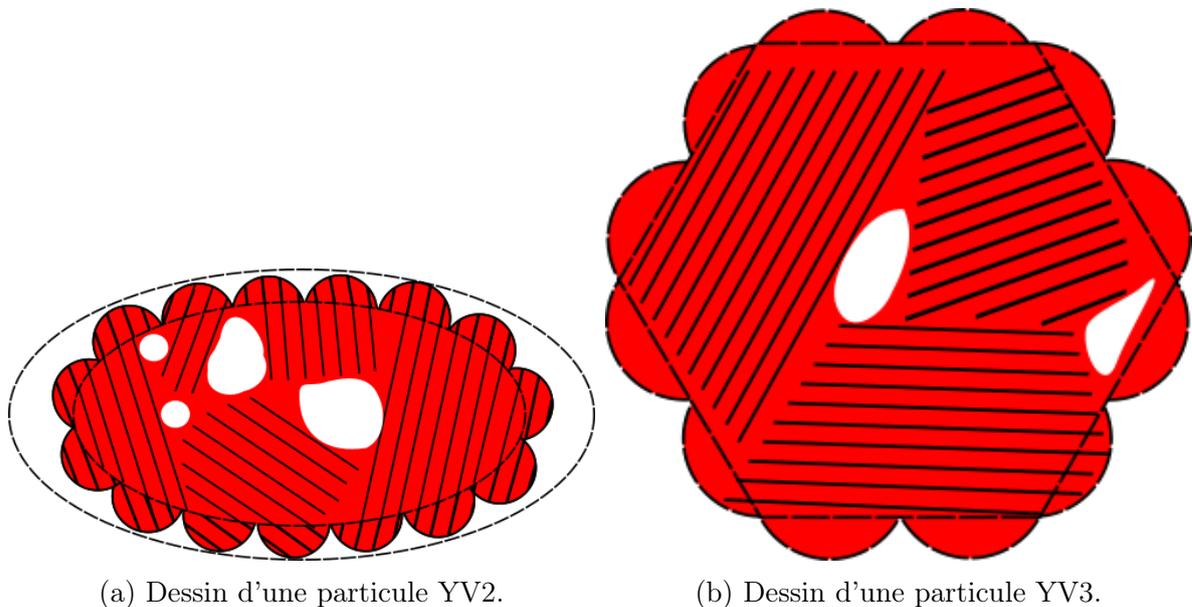


Figure 2.18 – Dessins de particules YV2 et YV3, à 24 h de réaction, imaginés à partir des paramètres structuraux extraits par diffusion X.

par particule pour YV2, 6 pour YV3). La porosité des particules YV2 est trois fois supérieure à la porosité des particules YV3, et la surface spécifique des particules YV2 est deux fois supérieure à celle des particules YV3.

L'intérieur des particules se densifie par la suite, lors d'une étape de mûrissement. Ce constat est essentiel puisqu'il nous permet d'appréhender différentes structures possibles sans avoir à attendre 12 j de réaction.

Bien que la différence de structure soit mesurable dès 24 h, on ne saurait toutefois dire avec certitude si la structure YV2 est intermédiaire de la structure YV3 ou non. Pour alimenter l'[Hypothèse 2.2](#), nous avons mesuré l'impact de n sur la longueur de cohérence des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

2.4 Impact du taux d'hydroxylation sur la longueur de cohérence des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

Pour appréhender la nature de la transition de structure, plusieurs taux d'hydroxylation n ont été étudiés. Des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ont été synthétisées avec différents taux d'hydroxylation n . La diffraction des rayons X sur poudre a été effectuée après 24 h de réaction. Les longueurs de cohérence ont été estimées par la méthode de Scherrer ([Équation 2.4](#)). La moyenne arithmétique de ces longueurs est présentée en fonction de n sur la [Figure 2.19](#).

Ces expériences ont été menées avant la mise en place du protocole de séchage par centrifugation. Pour cette raison, les poudres dont la longueur de cohérence est présentée ici ont été préparées par la technique de lyophilisation décrite en [Sous-sous-section 2.2.2.1](#).

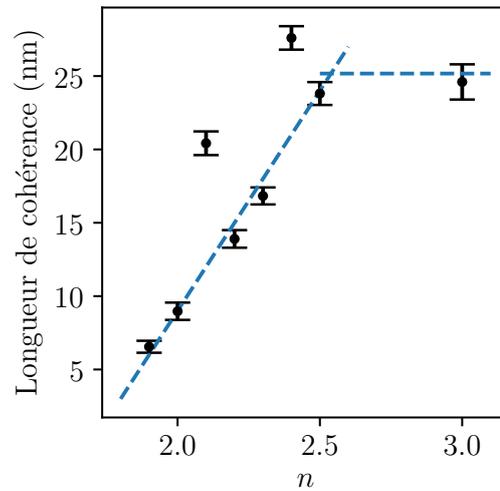


Figure 2.19 – Moyennes arithmétiques des longueurs de cohérence estimées par le modèle de Scherrer, pour différents taux d’hydroxylation n , à 24 h de réaction. Les droites en pointillés (---) illustrent les deux régimes observés. Pour $n < 2.5$, la longueur de cohérence augmente linéairement. Un effet de saturation est observé pour $n \geq 2.5$.

Le séchage par trempe/lyophilisation n’est pas idéal car du nitrate de sodium résiduel NaNO₃ se trouve dans la poudre analysée aux rayons X. Après lyophilisation, tout le NaNO₃ présent se trouve sous forme cristalline, à tel point que son signal de diffraction est plus intense que celui du YVO₄:Eu (cf [Figure 2.4](#)). Les analyses Rietveld en sont rendues très difficiles. De plus, au-delà de $\theta = 40^\circ$, les raies de diffraction des deux composés en présence se recouvrent systématiquement. Cela restreint l’analyse de taille de cohérence à seulement 3 raies. Pour tenter d’évaluer raisonnablement une taille de cristallite, nous nous sommes donc contentés de l’analyse de Scherrer ici.

La [Figure 2.19](#) montre qu’il y a deux régimes d’évolution de la longueur de cohérence avec n . Tout d’abord, cette évolution suit une augmentation linéaire avec n , passant de 6.6 nm pour $n = 1.9$ à 24 nm lorsque $n = 2.5$. Les longueurs de cohérence mesurées à $n = 2.1$ et $n = 2.4$ sont élevées par rapport à cette évolution linéaire, mais cela semble relever de l’erreur expérimentale. Lorsque $n > 2.5$, on ne note plus d’évolution de la longueur de cohérence : celle-ci paraît fixée à environ 25 nm pour toute valeur de n comprise entre 2.5 et 3. Il faudrait toutefois confirmer cette observation en réalisant la même expérience pour des valeurs de n comprises entre 2.5 et 3.

À 24 h de réaction, on peut retenir que la longueur de cohérence attendue est de l’ordre de 9 nm pour $n = 2$. Si n est supérieur à 2 (respectivement inférieur), la longueur de cohérence augmente (respectivement diminue) d’environ 3 nm par 0.1 unité d’écart, et est majorée à 25 nm à 24 h de réaction. On a donc un continuum de tailles de cohérence possibles.

Un résultat annexe intéressant est la possibilité de synthétiser des nanocristaux même pour $n < 2$, puisque la synthèse YV1.9 a donné naissance à des cristaux. L’aspect de

la solution colloïdale des nanoparticules YV1.9 avait une teinte jaune, indicatrice de la présence de vanadium en milieu acide. La limite théorique pour obtenir des cristaux est atteinte quand la longueur de cohérence devient nulle. Si on extrapole la tendance observée, la longueur de cohérence est attendue égale à 0 pour $n \approx 1.7$. Bien que nous n'ayons pas effectué ce travail, il pourrait être intéressant de s'intéresser également aux microstructures des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ synthétisées à $n < 2$.

Les tailles de cristallites mesurés à n variable ne sont cependant pas définitives, à cause des évolutions observables à 12 j.

En admettant que la microstructure des particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ soit prédéterminée par n , ces évolutions sur plusieurs jours laissent penser qu'il est possible de réorienter la microstructure des particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ en cours de réaction. On devrait donc pouvoir transformer un échantillon de nanoparticules YV2, polycristallines, en des particules de type YV3 d'aspect monocristallin.

2.5 Changement de microstructure post-synthèse - transformation de particules YV2 en particules YV3 ?

Les deux microstructures YV2 et YV3 sont différentes. Intuitivement, il semble toutefois naturel de dire de la microstructure YV3, de caractère monocristallin, que c'est l'état thermodynamiquement le plus stable. Alors il doit être possible de transformer un échantillon de particules YV2 en particules YV3 en accélérant le mûrissement par exemple par chauffage. Pour le vérifier, nous avons tenté de transformer la microstructure de particules YV2, après synthèse.

2.5.1 Ajout d'un équivalent de base dans un échantillon de nanoparticules YV2

L'idée la plus simple à réaliser consiste à ajouter un équivalent de soude NaOH dans un échantillon contenant des nanoparticules issues d'une synthèse YV2. Cette idée a été réalisée sous deux conditions : à température ambiante, et à 80 °C, en étuve. Nous avons laissé ces échantillons évoluer pendant un mois.

Les deux échantillons ont été réduits en poudre et analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont présentés [Figure 2.20](#).

Les deux diffractogrammes présentés se superposent presque parfaitement. On s'attend à obtenir des longueurs de cohérence identiques. De plus, le triplet situé vers 50° n'est pas très bien résolu. On s'attend donc à ce que la qualité cristalline de ces échantillons soit proche de la qualité cristalline de la poudre YV2.

Quantitativement, la taille de cohérence pour l'échantillon qui a évolué à température ambiante (diffractogramme noir) est estimée à 11 nm par analyse Scherrer, tandis que la taille de cristallite moyen pour l'échantillon ayant évolué à 80 °C est estimée à 12 nm par la même méthode. Ces deux valeurs sont effectivement très proches. Elles sont également

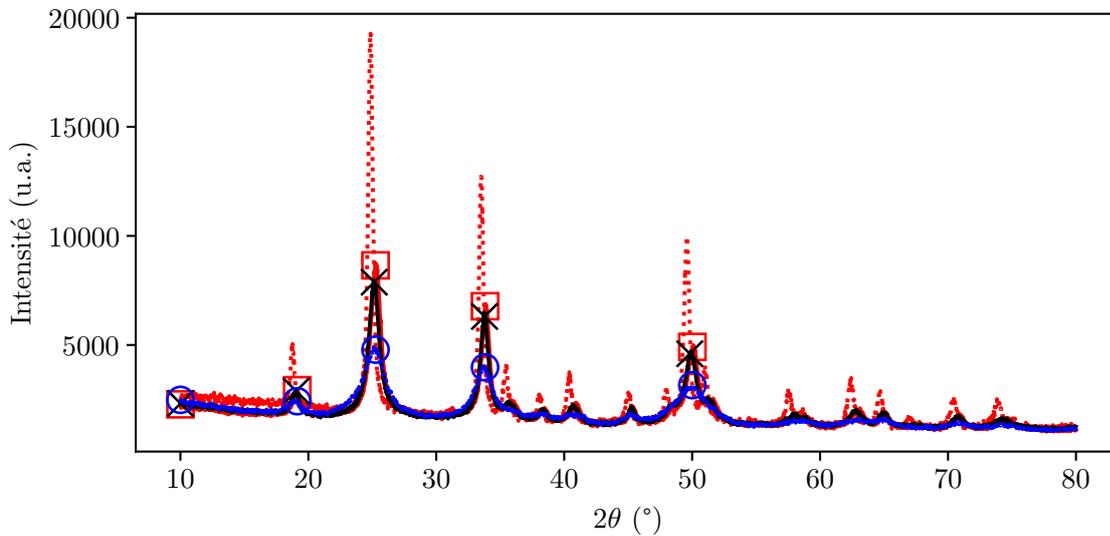


Figure 2.20 – Diffractogrammes mesurés pour un échantillon YV2, auxquels on a ajouté un équivalent molaire de NaOH. (—×—) : diffractogramme mesuré après un mois de vieillissement à température ambiante. (—□—) : diffractogramme mesuré après un mois de vieillissement à 80 °C. Références : (—○—) : diffractogramme YV2 à 24 h, (.....) : diffractogramme YV3 à 12 j.

proches de 10.6 nm, la valeur de la taille de cohérence mesurée pour l'échantillon YV2 à 12 j. Par conséquent, elles diffèrent aussi par un facteur 2 de la longueur de cohérence pour YV3 à 12 j, estimée à 26 nm.

On en déduit que l'ajout d'un équivalent de soude à un échantillon de nanoparticules YV2 déjà existantes n'est pas suffisant pour permettre de transformer les polycristaux en des particules plus monocristallines, de type YV3. Cet ajout n'est d'ailleurs suffisant ni à température ambiante, ni à 80 °C. La structure YV2 ne semble donc pas être un intermédiaire de la structure YV3, la différenciation de microstructure ayant plutôt lieu au niveau du mécanisme de formation des particules.

Nous avons souhaité appliquer des conditions plus extrêmes à ces nanoparticules. Nous avons donc eu recours à un autoclave.

2.5.2 Impact de la température et de la pression sur le mûrissement des nanoparticules d'YVO₄:Eu - utilisation d'un autoclave

Un autoclave est un récipient hermétique et très résistant permettant d'obtenir des conditions de température et pression relativement élevées. En particulier, un autoclave permet de chauffer de l'eau liquide bien au-delà de 100 °C.

En effet, au début du chauffage, l'eau rejoint la phase vapeur au-dessus du liquide. Ainsi, la quantité de matière de gaz présent au-dessus du liquide augmente, causant une

augmentation de la pression, puisque le volume libre est fixé. On atteint ainsi typiquement des pressions de l'ordre de 50 bar. Plus la pression augmente, plus la température d'ébullition augmente. À 50 bar, la température d'ébullition de l'eau est d'environ 250 °C, ce qui nous permet bien de chauffer au-delà de 100 °C.

Ici, les expériences de mise en autoclave ont été réalisées avec l'aide de Khalid Lahlil du laboratoire PMC. Nous avons fixé la température à 250 °C. La pression à l'intérieur de l'autoclave était alors de 40 bar.

2.5.2.1 Mise en autoclave du mélange YV2 et 1 équivalent de soude

En tant que test préliminaire, nous avons utilisé l'échantillon étudié précédemment (en [Sous-section 2.5.1](#)). Il s'agit donc d'une solution colloïdale contenant le produit d'une réaction YV2 conduite pendant 24 h auquel a été ajouté un équivalent molaire de NaOH et laissé vieillir un mois. Cet échantillon a été placé en autoclave pendant 24 h, puis durant 24 h supplémentaires. Après refroidissement, une portion des échantillons a été réduite en poudre pour analyse de diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus après 24 h et 48 h d'autoclave sont présentés [Figure 2.21](#).

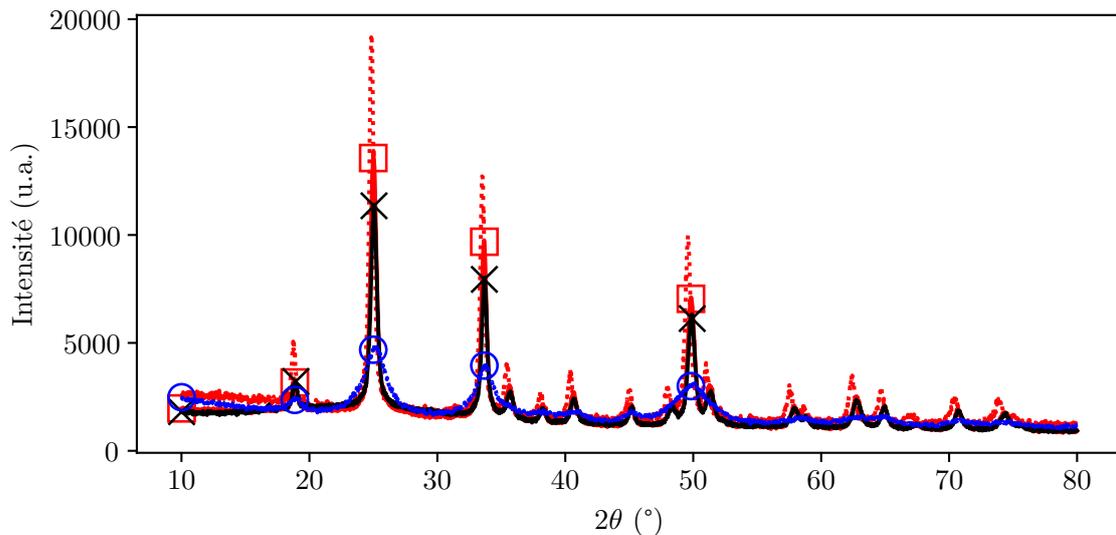


Figure 2.21 – Diffractogrammes mesurés pour un échantillon YV2, auxquels on a ajouté un équivalent molaire de NaOH, vieilli un mois à température ambiante, puis placé en autoclave. (×) : diffractogramme mesuré après un jour d'autoclave. (□) : diffractogramme mesuré après deux jours d'autoclave (250 °C, 40 bar). Références : (○) : diffractogramme YV2 à 24 h, (.....) : diffractogramme YV3 à 12 j.

Les deux diffractogrammes sont donc obtenus après 24 h et 48 h d'autoclave. Ils paraissent très similaires. Le triplet situé vers 50° est résolu dans les deux cas, ce qui indique que la qualité cristalline des poudres est plutôt bonne. En effet, l'analyse de Scherrer indique que les valeurs de cohérence sont de 19 nm et 16.5 nm après 24 h et 48 h

d'autoclave, respectivement. La longueur de cohérence est plus petite après 48 h alors que le temps passé en autoclave est plus important, mais elle se situe dans la marge d'erreur expérimentale. Ainsi, on retiendra qu'après 24 h d'autoclave, la longueur de cohérence de l'échantillon comportant des nanoparticules YV2 et un équivalent de soude a doublé, passant de 11 nm à une valeur de l'ordre de 20 nm.

Pour vérifier si l'impact de l'ajout de la soude est primordial, un échantillon YV2 simple, âgé de 24 h, a été placé en autoclave et a été porté à 250 °C pendant 24 h.

2.5.2.2 Mise en autoclave de nanoparticules YV2 âgées de 24 h

Une synthèse YV2 a été réalisée. Après 24 h de réaction, les nanoparticules ont été placées en autoclave, à 250 °C et sous une pression de 40 bar, pour une durée de 24 h.

Une fraction de l'échantillon a été réduite en poudre juste avant d'être placée en autoclave, puis après le chauffage en autoclave. Le signal de diffraction X de ces poudres est présenté Figure 2.22.

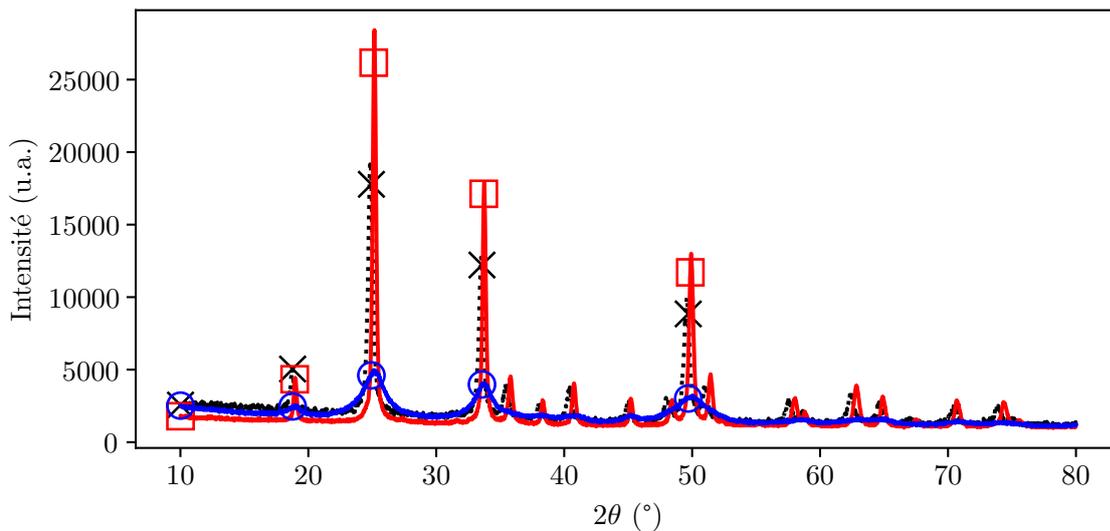


Figure 2.22 – Diffractogrammes mesurés pour un échantillon YV2. (—○—) : diffractogramme mesuré avant d'être placé en autoclave. (—□—) : diffractogramme mesuré après un jour d'autoclave à 250 °C. (·×·) : diffractogramme de YV3 à 12 j.

L'impact sur la qualité cristalline est incontestable. Les raies de la poudre obtenue à partir de l'échantillon placé en autoclave (Figure 2.22, rouge) sont extrêmement fines, et leur intensité est très élevée. On s'attend à ce que la longueur de cohérence de cet échantillon soit très importante. À l'opposé, la poudre YV2 servant de témoin possède des raies très larges et peu intenses.

Les longueurs de cohérence calculées par analyse Scherrer valent 7 nm pour l'échantillon YV2 témoin, et 40 nm pour l'échantillon YV2 placé en autoclave. L'impact du chauffage en autoclave a donc été plus important pour l'échantillon plus jeune, et sans

2.5. Changement de microstructure post-synthèse - transformation de particules YV2 en particules YV3 ?

ajout de soude. Ces expériences n'ont été réalisées qu'une seule fois, aussi il conviendra de vérifier que cette conclusion est juste.

Il est toutefois certain que l'autoclave a permis de grandement augmenter la taille de domaine cohérent parmi les nanoparticules YV2. C'est un résultat intéressant car placer un échantillon en autoclave est un procédé relativement simple à mettre en œuvre. En revanche, il serait exagéré d'affirmer que nous avons réalisé la transformation des particules YV2 en particules YV3. La morphologie des nanoparticules en sortie d'autoclave n'est pas tout à fait identique à la morphologie des nanoparticules YV3, comme le montrent les images de microscopie électronique (Figure 2.23).

2.5.2.3 Microscopie électronique à transmission des échantillons placés en autoclave

L'impact d'un chauffage en autoclave sur la qualité cristalline des nanoparticules a été étudié pour deux échantillons. Le premier est une synthèse YV2 à laquelle un équivalent de soude a été ajouté après 24 h de réaction, puis laissé évoluer un mois. Le deuxième est un échantillon YV2 non altéré.

La longueur de cohérence, mesurée par diffraction X, est multipliée par deux dans le premier cas et par quatre dans le second. Cependant, cette mesure seule ne permet pas de décrire de manière satisfaisante la microstructure des nanoparticules examinées. Pour compléter la connaissance de ces systèmes, ils ont été observés par microscopie électronique à transmission. Des clichés typiques sont présentés Figure 2.23.

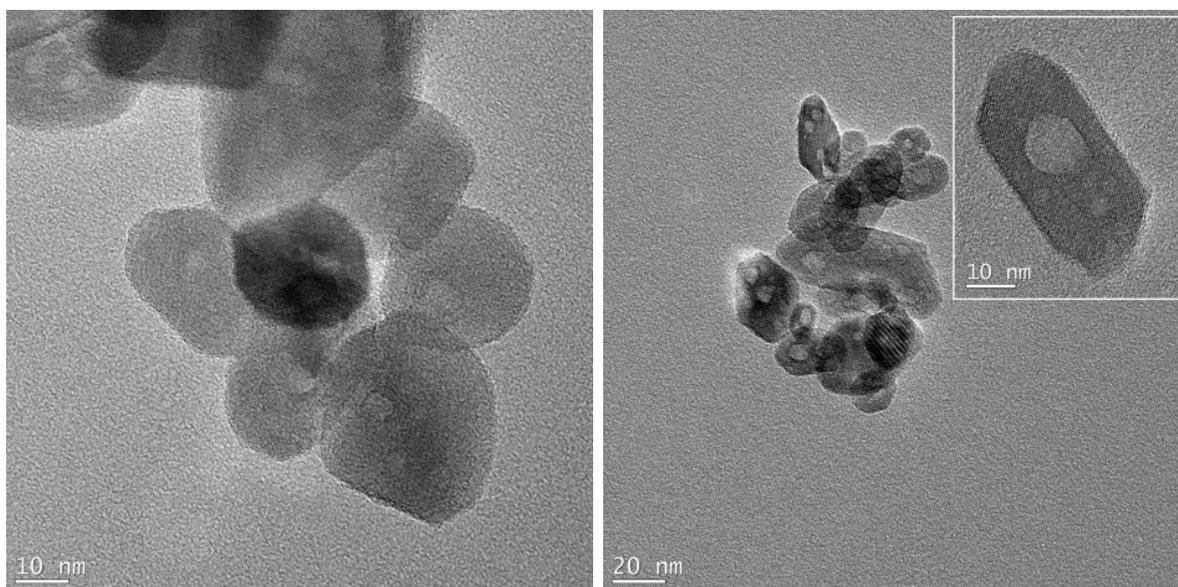


Figure 2.23 – Clichés de microscopie électronique à transmission de nanoparticules placées en autoclave (250 °C, 40 bar). À gauche, échantillon YV2 vieilli un mois avec un équivalent de soude (grossissement $\times 200\,000$), à droite échantillon YV2 non altéré (grossissement $\times 100\,000$, insert à $\times 200\,000$).

Les particules sont toujours agrégées. Elles sont aussi d'une qualité cristalline remarquable, puisqu'on parvient à observer les plans de diffraction pour la plupart d'entre elles. Elles comportent toutefois des différences de forme. On note également la présence d'un trou.

L'image de gauche montre les nanoparticules obtenues après chauffage à l'autoclave d'un échantillon YV2 auquel un équivalent de soude avait été ajouté. Les particules observées sont de forme ronde. Elles paraissent isotropes, et ne possèdent pas de facettes malgré leur monocristallinité apparente. Cette morphologie est donc différente de la morphologie des nanoparticules YV3, qui sont facettées.

Le cliché de droite présente les nanoparticules observées après chauffage à l'autoclave d'un échantillon YV2 simple. Les objets observés sont assez anisotropes. À titre d'exemple, la particule isolée placée en insert mesure 30 nm de long et 15 nm de large. Ces particules ne sont pas entièrement facettées, mais elles présentent quelques arêtes rectilignes. On pourrait les qualifier de semi-facettées.

Les trous observés avaient déjà été remarqués par Geneviève Mialon au cours de sa thèse.¹⁰ Elle étudiait alors l'impact d'un recuit sur la microstructure des particules d'YVO₄:Eu. Son interprétation était la suivante. Cette cavité apparente résulterait de la fusion des porosités internes à la particule, qui n'auraient pas pu s'échapper à la surface. Cette interprétation pourrait également expliquer nos observations.

Finalement, on n'a pas réellement obtenu des particules YV3 avec l'autoclave : nous obtenons bien des monocristaux, mais ceux-ci ne sont pas facettés ni isotropes. Les microstructures paraissent donc bel et bien fixées, et une fois le chemin réactionnel choisi par le taux d'hydroxylation n , il est très difficile de le modifier complètement.

Une méthode existante permettant la conversion de nanoparticules type YV2 en particules YV3 serait la technique de recuit protégé développée par Geneviève Mialon, bien que dans ce cas aussi le facettage ne soit pas complet.⁵ De plus, il s'agit d'un traitement très lourd. Le protocole nécessite d'encapsuler les nanoparticules par une enveloppe de silice, puis de porter l'ensemble à 900 °C. La couche protectrice de silice doit ensuite être dissoute par de l'acide fluorhydrique HF. La dureté de ce traitement reflète bien à quel point les états microstructuraux sont difficiles à altérer alors que leur différence initiale, le taux d'hydroxylation n , est plutôt simple.

2.5.3 Conclusion

Dans cette section, nous avons tenté de modifier la structure post-synthèse des nanoparticules YVO₄:Eu avec un succès mitigé. Les polycristaux YV2 ont été transformés en monocristaux, mais leur morphologie n'est pas tout à fait identique à celle des particules YV3. Il est donc possible de se rapprocher de la structure YV3 à partir de la structure YV2, mais les conditions de température et pression sont drastiques, suggérant que la structure YV2 soit cinétiquement piégée. C'est une première indication que la microstructure des nanoparticules d'YVO₄:Eu est gouvernée par des arguments cinétiques plutôt que par un contrôle thermodynamique.

Dans ce cadre, le point de référence a été implicitement fixé à 12 j. En réalité, il est délicat d'affirmer que 12 jours de réaction est l'avancement maximal, puisque nos

observons des évolutions structurales à des temps bien plus longs, de l'ordre de plusieurs mois.

2.6 Mûrissements à des temps extrêmement longs

Les différences de structure entre YV2 et YV3 proviennent d'une différence de composition chimique initiale par le taux d'hydroxylation n . Sur des temps suffisamment longs, on s'attend à ce que les deux microstructures YV2 et YV3 finissent par se ressembler. Cela confirmerait l'**Hypothèse 2.2** et renforcerait l'idée que le contrôle cinétique est prépondérant sur le contrôle thermodynamique.

2.6.1 Microscopie des particules YV2 et YV3 après plusieurs mois de réaction

Après plusieurs mois, les microstructures des particules YV2 et YV3 sont différentes des microstructures observées **Section 2.2**, à 12j de réaction. Les observations réalisées par microscopie plusieurs mois après synthèse sont présentées **Figure 2.24**.

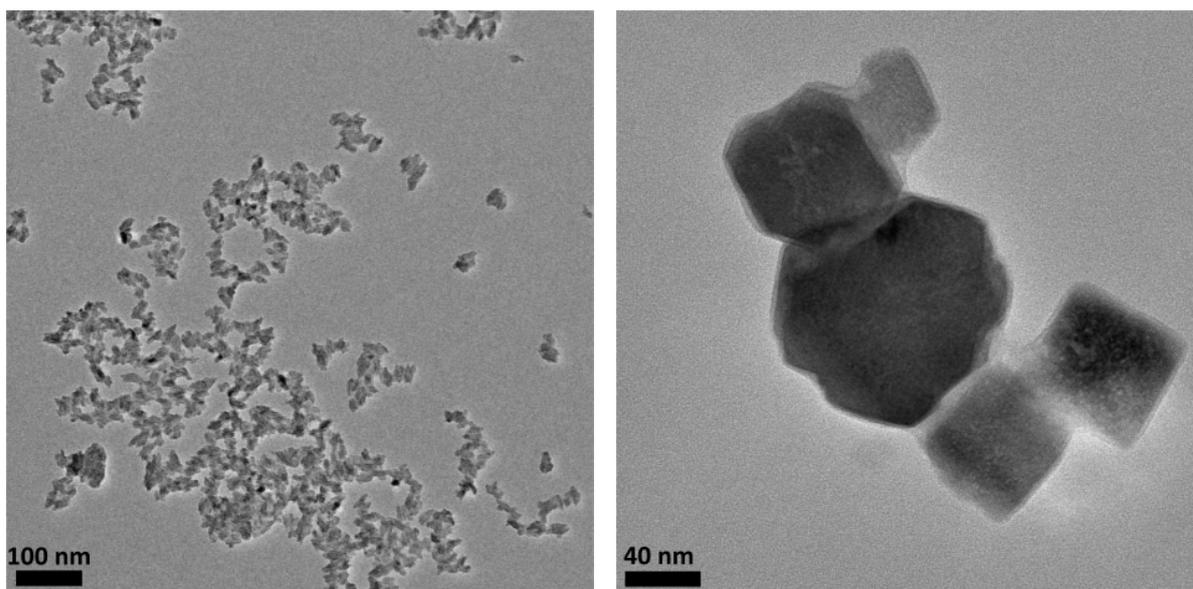


Figure 2.24 – Clichés de microscopie électronique à transmission de nanoparticules âgées de plusieurs mois. À gauche, particules YV2, à droite nanoparticules YV3.

La morphologie des particules YV2 ne paraît pas avoir beaucoup évolué. Les nanoparticules sont toujours anisotropes et organisées en agrégats massifs. Le contraste à l'intérieur de chaque particule paraît toutefois plus homogène, plus uniforme.

Les nanoparticules YV3 ont bien évolué. Leur taille est encore supérieure, on observe fréquemment des objets de taille supérieure à 100 nm. Les particules YV3 présentent

toujours des contours nets, des facettes. Certaines particules paraissent cependant comporter des inhomogénéités, comme des porosités résiduelles. Ces observations sont compatibles avec des mécanismes de mûrissement type mûrissement d'Ostwald.

Ces observations sont qualitatives mais posent la problématique de la conservation des nanoparticules d'YVO₄:Eu sur des échelles de temps de l'ordre de plusieurs mois. En effet, les modifications à temps très longs ont en fait des conséquences sur les propriétés de luminescence des nano-objets. Or, il s'agit de leur application principale, il est donc primordial d'avoir connaissance de ce phénomène.

2.6.2 Vieillessement des particules d'YVO₄:Eu

Pour appréhender l'évolution de la luminescence sur des échelles de temps très longues, un suivi de l'évolution de la luminescence a été réalisé pendant 52 j par Marie Darcheville et Steven Werner, alors stagiaires au sein de l'équipe de recherche. Les suivis ont été effectués pour les synthèses YV2 et YV3, et sont présentés [Figure 2.25a](#).

La [Figure 2.25a](#) présente le rapport entre l'intégration de l'intensité de luminescence et l'intégrale d'un signal de référence afin de normaliser le signal à la puissance de la lampe d'illumination. Les échantillons de référence sont des échantillons de nanoparticules YV2 ou YV3 (selon le signal à comparer), âgés de deux ans. Jusqu'au temps maximal de mesure, 52 j, soit presque deux mois, la luminescence augmente.

Cette augmentation peut être due à une augmentation de la fraction cristalline sur ces échelles de temps. Toutefois, il est aussi possible que cette observation soit due à la disparition de défauts. Pour trancher, nous avons sondé directement le volume cristallin par diffusion X.

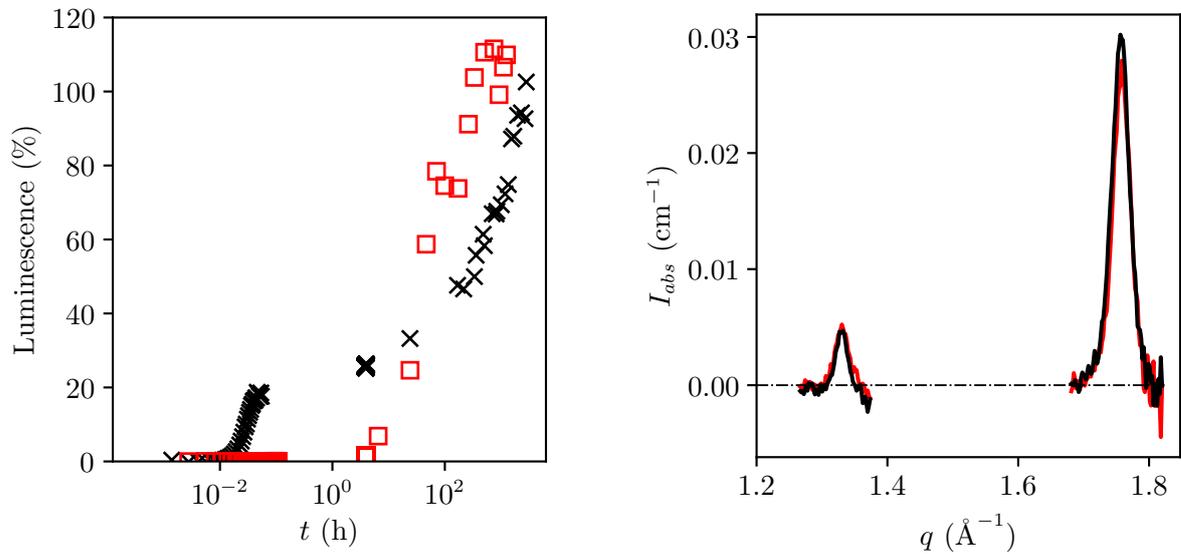
Pour la synthèse YV2.5, l'intensité absolue de diffusion X d'un échantillon âgé de 16 h a été comparé à l'intensité absolue pour un échantillon âgé de 35 j ([Figure 2.25b](#)).

D'après les mesures de diffusion X, les signaux normalisés à $q > 1 \text{ \AA}^{-1}$ sont identiques. Ce signal correspond au régime de diffraction pour YVO₄:Eu. Ainsi, la fraction cristalline présente n'a pas évolué sur cette période, alors que le rendement de luminescence a été multiplié par deux. On conclut donc que l'augmentation de luminescence est due à la disparition de défauts. Il y aurait donc eu des réarrangements locaux de sorte à gommer les défauts présents.

2.6.3 Conclusion

Finalemment, caractériser indubitablement un état final est délicat, à cause des échelles de temps sur lesquelles ont lieu certaines évolutions. Les évolutions observées ne sont pas négligeables, cependant en pratique les échelles de temps mises en jeu rendent ces évolutions inexploitable. Dans le cas YV3, nous observons des évolutions de type mûrissement d'Ostwald, tandis que la structure YV2 n'évolue pas. Encore une fois, elle semble figée. Il demeure possible que la structure YV2 soit bloquée cinétiquement ([Hypothèse 2.2](#)).

Ces évolutions ont eu lieu car les nanoparticules ont été laissées en contact avec leur surnageant de départ. Il est probable que la redispersion des nanoparticules d'YVO₄:Eu



(a) Évolutions de la luminescence aux temps très longs pour les synthèses YV2 (— \times) et YV3 (— \square). Le temps maximal de suivi est de 52 j.

(b) Évolution du signal de diffusion X pour une synthèse YV2.5. (—) : signal de particules âgées de 16 h, (—) : signal de particules âgées de 35 j.

Figure 2.25 – Étude du mûrissement aux temps très longs : exemples de la luminescence pour YV2 et YV3, exemple du signal de diffraction pour YV2.5.

dans de l'eau déminéralisée (pH neutre, force ionique faible) stoppe ces mûrissements, permettant la conservation des particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sur des temps très longs. Il conviendra toutefois de s'en assurer.

2.7 Conclusion du chapitre

Devant les difficultés à contrôler précisément le pH, très basique, avant synthèse et en cours de synthèse, nous avons utilisé un protocole original pour former des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. L'idée de ce protocole est de contrôler finement la quantité d'ions OH^- introduits dans le milieu, plutôt que le pH. Entre autres, nous avons étudié les cas où on introduit 2 ou 3 équivalents molaires d'ions OH^- dans l'état initial. Les particules correspondantes ont ensuite été caractérisées à plusieurs échelles par des analyses en TEM, DRX et SAXS.

Ce nombre d'équivalents, appelé n ou encore taux d'hydroxylation, s'avère être un paramètre de contrôle primordial orientant la microstructure des particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. En effet, dans le cas où $n = 2$, on obtient des particules polycristallines, tandis que la synthèse $n = 3$ produit des nano-objets quasi-monocristallins, et des qualités cristallines intermédiaires à des n intermédiaires. En particulier, un résultat remarquable est la possibilité de former des particules facettées monocristallines à température ambiante,

sans traitement thermique post-synthèse. On nuance, mais valide l'[Hypothèse 2.1](#) selon laquelle la synthèse $n = 3$ donnerait des monocristaux.

Ces différences en structure sont présentes à tous les instants de réaction sondés jusqu'ici. Nous avons montré par exemple que les particules YV2 et YV3 étaient de microstructure différentes à 12 j, mais surtout dès 24 h, ainsi qu'à plusieurs mois. Il est même apparemment très difficile de complètement convertir des nanoparticules de microstructure YV2, polycristallines, en des particules YV3, facettées et monocristallines.

Finalement, l'ajout d'un équivalent de NaOH avant formation des particules d'YVO₄:Eu conduit à une remarquable bifurcation de microstructure. La possibilité d'orienter simplement et aussi profondément la microstructure des particules est extrêmement intéressante en termes d'applications : les particules YV3 sont de bons candidats pour la fabrication de matériaux composites, tandis que les particules YV2 sont prometteuses pour les applications en milieu biologique. Cependant, les raisons de cette bifurcation restent inconnues. De plus, il existe probablement une grande quantité de microstructures possibles encore non découvertes. Par exemple, nous avons également démontré l'effet bloquant des ions carbonate (voir [Section 2.A](#)). On obtient des particules extrêmement granuleuses. La taille de cohérence est alors limitée à la taille d'un ou deux grains primaires.

Une autre découverte d'importance concerne la manière d'appréhender notre système. Celui-ci comporte en fait trois tailles caractéristiques. En effet, les nanoparticules d'YVO₄:Eu sont systématiquement composées de grains primaires. Ces grains ont une taille nanométrique, inférieure à la longueur de cohérence. Ce résultat signifie que les cristallites seraient formés par la réunion de plusieurs grains primaires, cristallins, qui propageraient leur cristallinité au-delà de leur taille physique. C'est directement en désaccord avec les hypothèses de base de la théorie classique de nucléation, qui suppose que les cristallites sont les objets les plus petits en présence. De plus, cette taille de cohérence est elle-même inférieure à la taille des nanoparticules, ce qui suggère la présence de défauts au sein des particules. Ces trois tailles ainsi que leur hiérarchie sont des témoins très importants de l'histoire de la formation des nano-objets. Enfin, nos caractérisations quantitatives permettent de décrire très précisément, à l'échelle nanométrique, quelle est la microstructure (porosité, surface spécifique, proportion de grains primaires) des nanoparticules.

Cet atout sera primordial pour l'examen de la formation des nanoparticules d'YVO₄:Eu. En effet, nous n'avons pas pu trancher pour l'[Hypothèse 2.2](#) (la structure YV2 serait intermédiaire de la structure YV3). Pour l'heure, il reste possible que la microstructure YV2 soit un intermédiaire de la réaction YV3. Pour répondre à cette question, nous devons examiner les mécanismes de formation de ces structures YV2 et YV3 à des temps plus courts. L'observation précise de ces mécanismes nous permettra d'élaborer des scénarios de formation précis et surtout quantitatifs. Cet apport quantitatif alimentera les théories de formation des nanoparticules, dans l'espoir de comprendre l'origine des défauts des théories actuelles. Ces observations, réalisées notamment par diffusion X *in situ* en synchrotron, font l'objet du chapitre suivant.

2.A Appendice A - Impact des ions carbonate sur la microstructure des nanoparticules d'YVO₄:Eu

2.A.1 Synthèses carbonatées YV2C et YV3C pendant 12 j

Les résultats précédents montrent l'impact du taux d'hydroxylation initial, n , sur la microstructure finale des particules d'YVO₄:Eu. Initialement, ce protocole a pour origine la volonté de s'affranchir de la présence de potentiels ions carbonates. Pour démontrer l'utilité d'un tel protocole, nous avons réalisé des synthèses carbonatées.

2.A.1.1 Présentation des synthèses carbonatées

Pour réaliser les synthèses dites carbonatées, on ajoute des ions carbonates à la concentration de 0.1 mol L^{-1} . La source choisie d'ions carbonates est la poudre de carbonate de sodium Na₂CO₃. Ainsi, pour une synthèse carbonatée, les précurseurs suivants sont préparés :

- le premier précurseur contient 0.08 mol L^{-1} d'ions Y³⁺ et 0.02 mol L^{-1} d'ions Eu³⁺. Le précurseur est noté Y.
- le deuxième précurseur contient 0.1 mol L^{-1} de vanadium, 0.1 mol L^{-1} d'ions carbonate, et n équivalents de soude. Le précurseur est noté VnC.

En mélangeant ces deux précurseurs avec $n = 2$ puis $n = 3$, on obtient les nanoparticules appelées YV2C et YV3C respectivement. Les mélanges ont été laissés sous agitation durant 12 j. La microstructure des particules a ensuite été étudiée de la même manière que précédemment, pour les synthèses non carbonatées (Section 2.2). Des observations en microscopie électronique ainsi que des analyses par diffraction et diffusion X ont donc été réalisées.

2.A.1.2 Observations des nanoparticules issues de synthèses carbonatées par microscopie électronique

Les particules issues de synthèses YV2C et YV3C ont été déposées sur grille pour observation en microscopie électronique. La Figure 2.26 présente des clichés typiques des observations effectuées.

Les nanoparticules YV2C (Figure 2.26, gauche) paraissent isotropes. Elles mesurent 40 nm de diamètre. Les particules sont mal dispersées, et toujours assez agrégées. À l'intérieur des particules on observe un grand nombre d'inhomogénéités de contraste. Cette observation suggère une très forte granularité des particules YV2C : elles paraissent comporter un grand nombre de grains primaires.

Les particules YV3C (Figure 2.26, droite) sont assez anisotropes. En moyenne, elles mesurent 80 nm de long et 40 nm de large. À nouveau, on observe beaucoup d'inhomogénéités de contraste, ce qui suggère une grande proportion de grains primaires à l'intérieur des nanoparticules YV3C.

Les deux types de particules, YV2C et YV3C, paraissent très fragmentées. On anticipe que l'impact de cette fragmentation sur la longueur de cohérence soit critique.

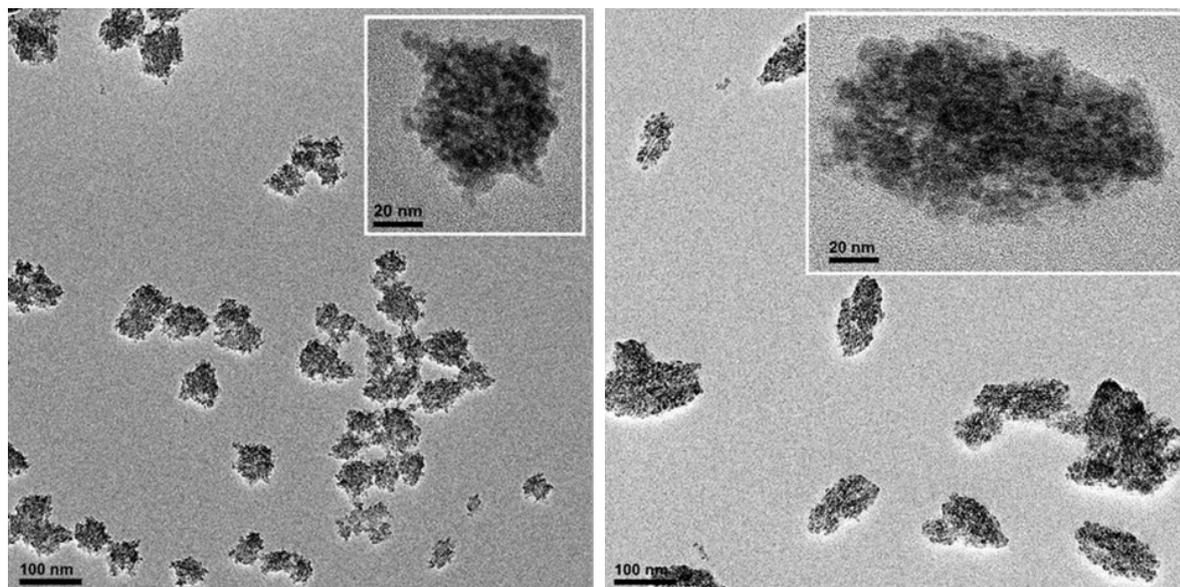


Figure 2.26 – Clichés de microscopie électronique à transmission de nanoparticules issues de synthèse YV2C (gauche) et YV3C (droite) à 12 j de réaction.

2.A.1.3 Mesure des longueurs de cohérence des nanoparticules YV2C et YV3C par diffraction X

Les échantillons YV2C et YV3C ont été réduits en poudre. Le signal de diffraction de ces poudres est présenté Figure 2.27 (voir Figure 2.6 pour les équivalents non carbonatés).

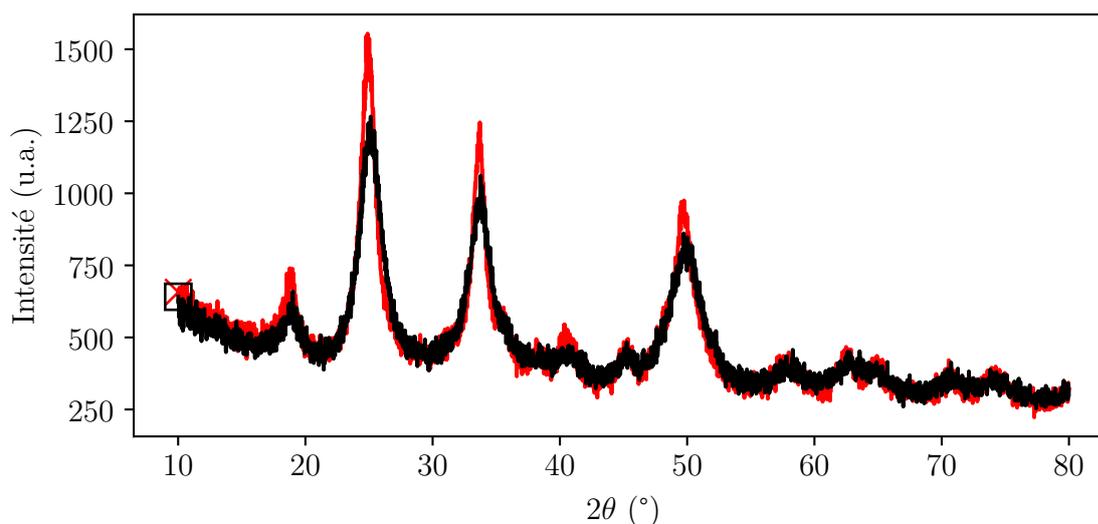


Figure 2.27 – Diffractogrammes mesurés pour les échantillons YV2C et YV3C, à 12 j de réaction. (—✕—) : diffractogramme de YV2C, (—□—) : diffractogramme YV3C.

Les deux diffractogrammes sont similaires. Les raies sont très larges dans les deux cas, bien que les raies du diffractogramme YV3C paraissent légèrement plus fines. On s'attend donc à ce que la longueur de cohérence de la poudre YV3C soit supérieure à la longueur de cohérence pour l'échantillon YV2C.

Les analyses de Scherrer, Williamson-Hall, et Halder-Wagner ont été réalisées sur ces diffractogrammes. Les résultats sont présentés dans le [Tableau 2.5](#) ci-dessous.

Tableau 2.5 – Résultats des analyses des diffractogrammes sur poudre des échantillons YV2C et YV3C, à 12 j de réaction.

Échantillon	YV2C	YV3C
Nombre de raies exploitées	4	4
L_c selon Scherrer (nm)	4.4 ± 0.3	6.9 ± 0.3
L_c selon Williamson-Hall (nm)	9.8 ± 2.1	8.7 ± 2.0
Microdéformations moyennes (%)	1.6 ± 0.2	0.38 ± 0.26
Coefficient R^2 (%)	67	16
L_c selon Halder-Wagner (nm)	4.5 ± 2.0	6.6 ± 1.7
Microdéformations moyennes (%)	0.8 ± 3.0	<1
Variance résiduelle normalisée	1.7×10^{-3}	4.3×10^{-4}

Les raies expérimentales sont très larges, ce qui se reflète dans les valeurs de longueurs de cohérence obtenues. Les tailles de cohérence obtenues par analyse de Williamson-Hall sont très différentes des valeurs obtenues par Scherrer et Halder-Wagner. Ce n'est pas le cas avec les analyses Williamson-Hall. Ces deux arguments permettent de conclure que le modèle de Williamson-Hall est de nouveau très mal adapté à nos données. On retiendra donc surtout les résultats des analyses de Scherrer et de Halder-Wagner : la longueur de cohérence des nanoparticules YV2C à 12 j est de 4.5 nm, celle des particules YV3C est de 7 nm.

Le cristallite moyen pour YV2C mesure donc environ 4 à 5 nm, avec des contraintes de l'ordre de 1 %. Le cristallite moyen pour YV3C est légèrement plus étendu et mesure entre 6 et 7 nm, avec des microdéformations de l'ordre de 1 % également. Les analyses Rietveld ont aussi été réalisées, les résultats sont présentés ci-dessous ([Tableau 2.6](#))

Les analyses Rietveld donnent des longueurs de cohérence de 6 et 9 nm, respectivement, pour les échantillons YV2C et YV3C. L'ordre de grandeur de taille est en bon accord avec les résultats donnés par l'analyse de Halder-Wagner. Les deux cristallites ont une quantité proche de microdéformations, de l'ordre de 1 %, et des anisotropies proches.

Pour les synthèses carbonatées YV2C et YV3C, la valeur de la longueur de cohérence est très petite, ce qui suggère une forte polycristallinité des particules. Pour compléter cette description microstructurale, les nanoparticules YV2C et YV3C ont été analysées par diffusion des rayons X aux petits angles.

Tableau 2.6 – Paramètres extraits de l'affinement Rietveld (par le logiciel MAUD) des diffractogrammes des poudres obtenues en séchant les produits des synthèses YV2C et YV3C, après 12j de réaction.

Échantillon	YV2C	YV3C
Longueur de cohérence moyenne (nm)	5.7	8.8
Microdéformations moyennes (%)	1.2	0.6
Longueur L de l'ellipsoïde (nm)	8.4	12
Largeur l de l'ellipsoïde (nm)	6.4	10.6
Anisotropie (L/l) du cristallite	1.3	1.15
Nombre de mailles	560	2130

2.A.1.4 Analyse microstructurale des nanoparticules carbonatées par diffusion X

Les diagrammes de diffusion des nanoparticules YV2C et YV3C (particules stabilisées, voir [Sous-section 2.D.2](#)) à 12j de réaction ont été mesurés à l'ESRF (ligne de lumière ID02) et sont présentés [Figure 2.28](#).

Dans les deux cas, on observe une première inflexion vers $1 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, ainsi qu'une deuxième contribution vers 0.2 \AA^{-1} . Ce signal est la signature des grains primaires, beaucoup plus marquée dans les échantillons YV2C et YV3C que pour les nanoparticules non carbonatées, YV2 et YV3 ([Figure 2.13](#)). On s'attend donc à ce que la contribution de ces grains soit importante ici. Les données de diffusion X ont été traitées de la même manière que les données précédentes (voir [Sous-sous-section 2.2.3.3](#)). Les résultats de ces analyses sont présentés [Tableau 2.7](#).

Tableau 2.7 – Paramètres extraits du traitement des données de diffusion X des échantillons YV2C et YV3C à 12j de réaction.

Échantillon	YV2C	YV3C
Diamètre des nanoparticules D_{NP} (nm)	62.7	53.3
Diamètre des grains primaires D_{GP} (nm)	4.2	4.4
Porosité des nanoparticules κ (%)	54	42
Proportion de grains primaires par particule α (%)	34	44
Aire spécifique σ (\AA^{-1})	0.09	0.15
Nombre de grains par particule N	107	129
Longueur de cohérence par Rietveld $\langle L_c \rangle$ (nm)	5.7	8.8
Nombre de cristallites par particule N_{crist}	320	67

D'après les analyses effectuées, les particules YV2C sont très poreuses : plus de 50 % du volume de la particule contour est constitué de solvant (eau). Elles mesurent environ

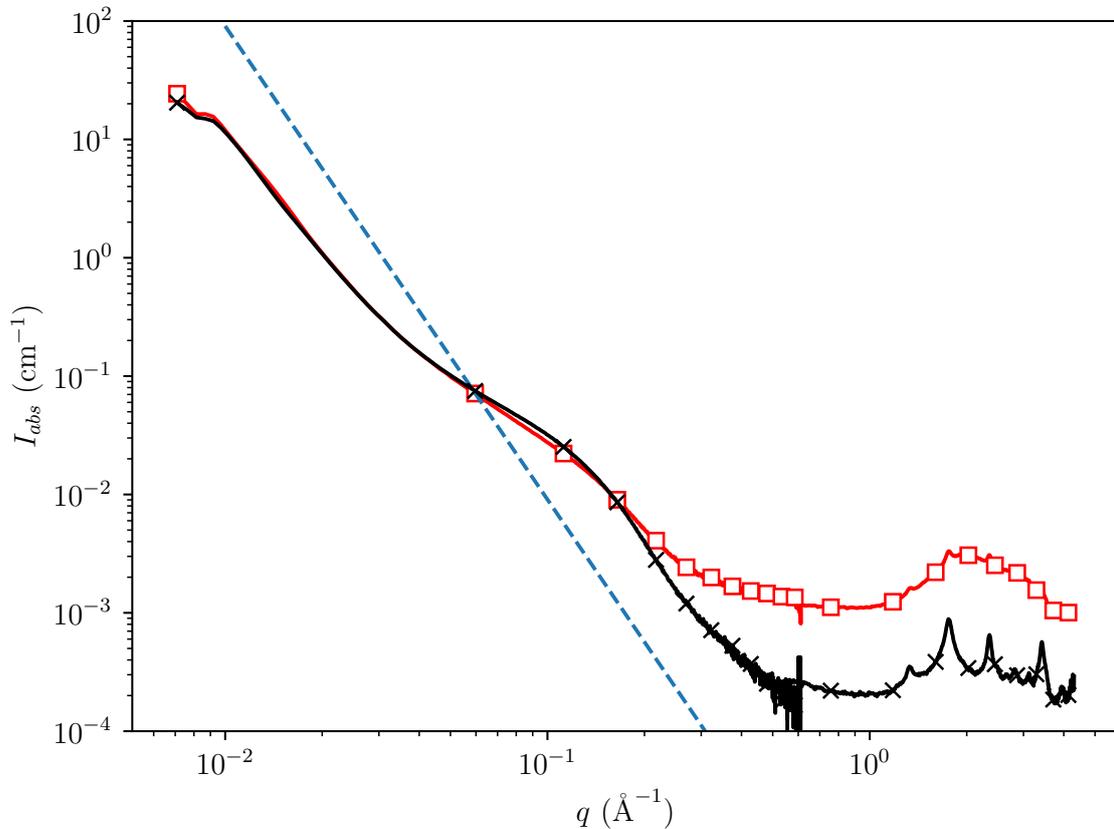


Figure 2.28 – Diagrammes de diffusion X aux petits angles mesurés pour les échantillons YV2C et YV3C, à 12 j de réaction. (✕) : diagramme de l'échantillon YV2C, (□) : diagramme correspondant à l'échantillon YV3C. La droite en pointillés est d'équation $I \propto q^{-4}$.

60 nm de diamètre, et 34 % de cette matière cristalline est détectée sous forme de grains primaires dont le diamètre mesure 4 nm, ce qui est l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence mesurée par DRX. Une particule YV2C est donc finalement un agglomérat poreux de cristallites orientés aléatoirement (voir Figure 2.29a).

Pour les particules YV3C, la porosité est toujours très importante (42 %). Elles mesurent environ 53 nm de diamètre, et comportent 44 % de grains primaires de 4.4 nm de diamètre. Il y a environ 130 grains primaires par particule, et 70 cristallites par particule. Ainsi, un cristallite comporte la signature d'environ deux grains primaires (voir Figure 2.29b). À ceci près, la microstructure des particules YV3C est finalement très proche de la microstructure YV2C.

Pour résumer, les microstructures YV2C et YV3C sont très similaires : la taille de cristallite est diminuée par rapport aux synthèses non carbonatées. La porosité des particules est aussi plus importante. Il semble donc que la présence des ions carbonate empêche les nanoparticules d'être denses.

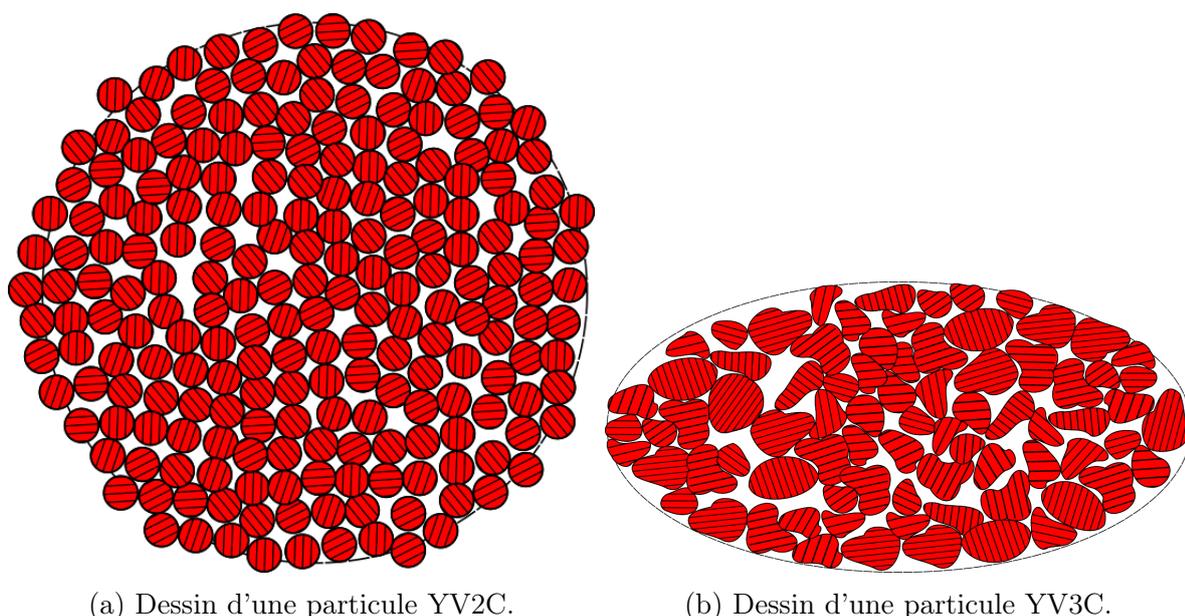


Figure 2.29 – Dessins de particules YV2 et YV3 imaginés à partir des paramètres structuraux extraits par diffusion X.

2.A.1.5 Comparaison des synthèses carbonatées aux synthèses non carbonatées

Le passage d'une synthèse YV2 à YV2C cause une diminution de la taille de cohérence d'un facteur presque 2. De même, le passage de la synthèse YV3 à YV3C entraîne une diminution d'un facteur 3. Les ions carbonates bloquent donc la croissance cristalline. La carbonatation n'impacte pas la taille de grain primaire, et modérément la taille de la nanoparticule résultante. La porosité des particules est très importante dans le cas des synthèses carbonatées, ce qui pourrait témoigner d'une potentielle difficulté des nanoparticules à se densifier autant que leurs analogues YV n non carbonatées.

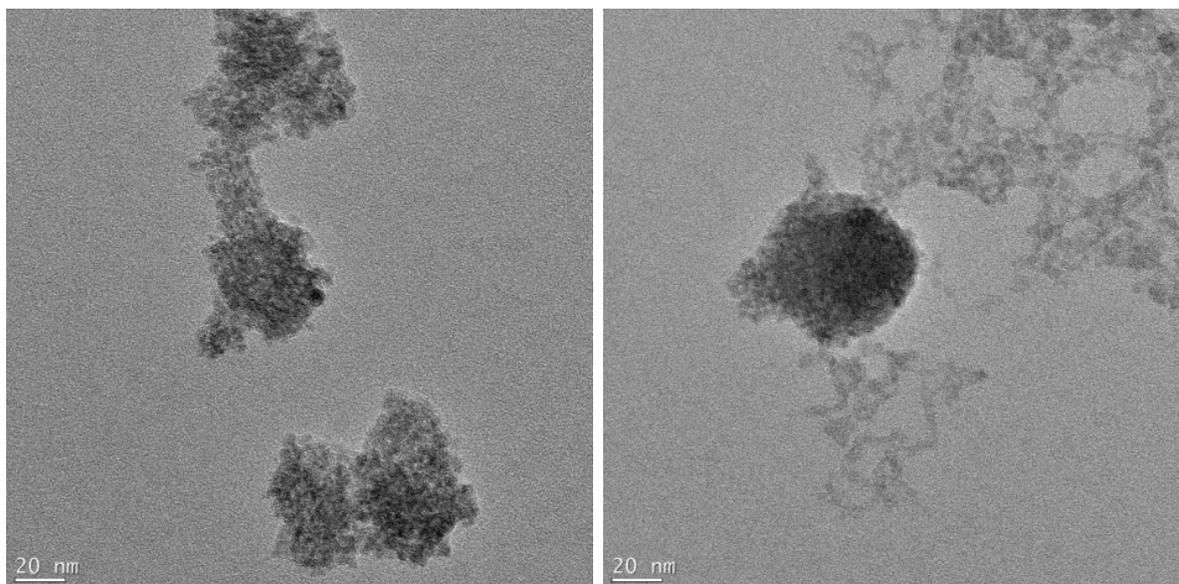
Finalement, on a bien montré l'impact important des ions carbonate sur la synthèse des nanoparticules d'YVO₄:Eu. De la même manière que pour le taux d'hydroxylation n , il est légitime de s'interroger sur l'impact de la carbonatation à des temps plus facilement accessibles que 12 j. Ainsi, les mêmes caractérisations ont été réalisées pour des nanoparticules issues de synthèses YV2C et YV3C à 24 h de réaction.

2.A.2 Effet bloquant des ions carbonate dès 24 h

Les échantillons YV2C et YV3C présentés en [Sous-section 2.A.1](#) ont également été examinés à 24 h, afin de caractériser les évolutions potentielles.

2.A.2.1 Clichés de microscopie des nanoparticules YV2C et YV3C à 24 h de réaction

La [Figure 2.30](#) présente les clichés de microscopie électronique à transmission typiques obtenus par examen des échantillons YV2C et YV3C âgés de 24 h.



(a) Nanoparticules YV2C.

(b) Nanoparticules YV3C.

Figure 2.30 – Clichés de microscopie électronique à transmission de nanoparticules issues de synthèse YV2C (gauche) et YV3C (droite) à 24 h de réaction.

Les clichés des nanoparticules YV2C à 24 h ([Figure 2.30a](#)) ressemblent fortement aux clichés pris à 12 j de réaction ([Figure 2.26](#)) : les particules sont agrégées et semblent présenter une granularité très importante. En revanche, les clichés réalisés pour l'échantillon YV3C à 24 h présentent peu de particules. Elles paraissent appartenir à un réseau extrêmement poreux de matière dont le contraste est très faible. Il s'agit en fait d'un réseau totalement amorphe, comme le montrera la diffraction des rayons X.

2.A.2.2 Diffraction des rayons X des poudres carbonatées YV2C et YV3C à 24 h de réaction

Les diffractogrammes des poudres issues des échantillons YV2C et YV3C à 24 h de réaction sont présentés [Figure 2.31](#) (voir [Figure 2.16](#) pour les équivalents non carbonatés).

Le diffractogramme de poudre de l'échantillon YV2C est présenté en noir sur la [Figure 2.31](#). Ses pics sont très larges, et très peu intenses. On s'attend à avoir une très faible longueur de cohérence. En effet, on mesure une taille de domaine de cohérence de l'ordre de 7 nm. La longueur de cohérence est de 5.7 nm à 12 j, ce qui indique que la croissance cristalline est terminée dès 24 h, aux erreurs expérimentales près.

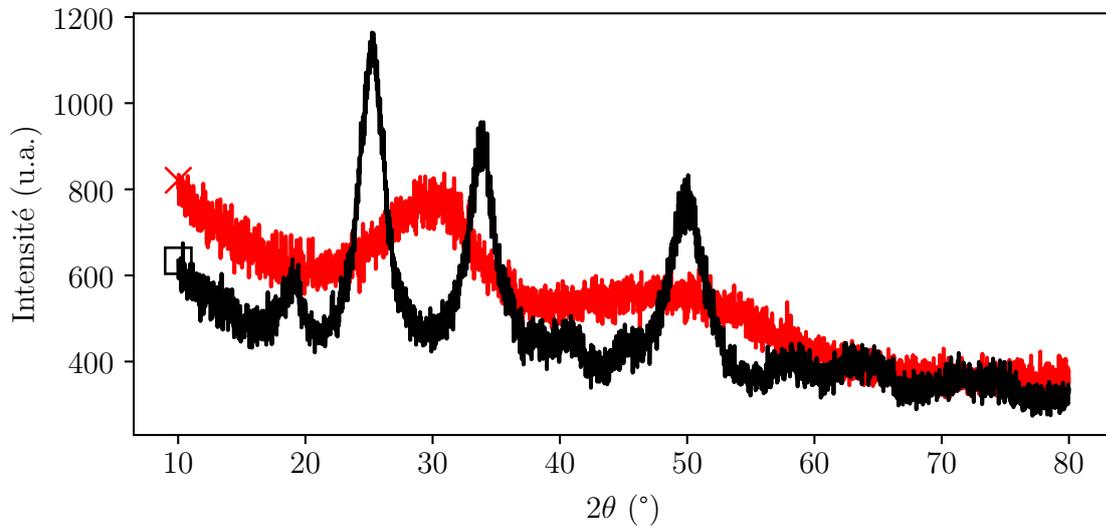


Figure 2.31 – Diffractogrammes mesurés pour les échantillons YV2C et YV3C, à 24 h de réaction. (\square) : diffractogramme YV2C, (\times) : diffractogramme YV3C.

Le diffractogramme de poudre de l'échantillon YV3C représente le cas extrême d'une faible longueur de cohérence. Ce diffractogramme ne présente aucun pic. À la place des raies de diffraction se trouvent deux signaux extrêmement larges centrés autour de 30° et 50° respectivement. Il s'agit du signal de diffraction d'un matériau amorphe, dont la cohérence est limitée à des courtes distances (quelques liaisons atomiques).

L'impact de la carbonatation sur la qualité cristalline des particules est donc très important à 24 h de réaction. La réaction de cristallisation est très affectée par rapport aux synthèses non carbonatées. Elle n'a pas démarré à 24 h pour la synthèse YV3C. On obtient pour la synthèse YV2C une taille de cohérence plus faible, de 7 nm (contre 10.6 nm pour YV2). Pour compléter la microstructure de ces nano-objets YV2C et YV3C à 24 h de réaction, leurs signaux en diffusion X ont également été étudiés.

2.A.2.3 Analyses par diffusion X des nanoparticules YV2C et YV3C à 24 h de réaction

Les signaux en SAXS (mesures réalisées sur ID02 à l'ESRF) des échantillons YV2C et YV3C pris à 24 h de réaction sont présentés [Figure 2.32](#) (particules stabilisées, voir [Sous-section 2.D.2](#)), et les paramètres physiques résultant des analyses des diagrammes de diffusion [Tableau 2.8](#) (voir [Figure 2.17](#) pour les équivalents non carbonatés).

Pour l'échantillon YV2C, la taille de particule est de 52.6 nm à 24 h et de 63 nm à 12 j. Au cours de ces douze jours, la porosité des particules YV2C diminue et leur proportion de grains primaire augmente, ce qui indique que des réarrangements structuraux ont lieu. De plus, le nombre de grains par particule augmente de 67 à 107. Ces évolutions ont lieu à qualité cristallite environ constante : la longueur de cohérence moyenne est de 7 nm à

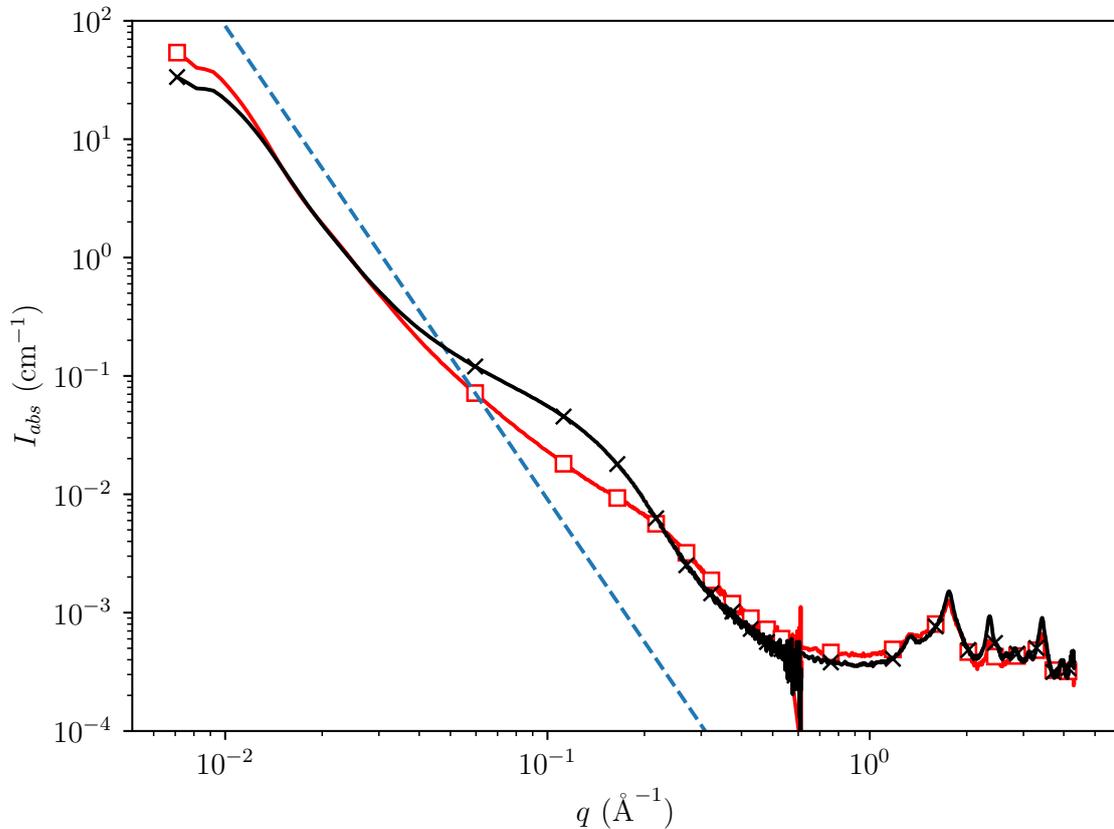


Figure 2.32 – Diagrammes de diffusion X aux petits angles mesurés pour les échantillons YV2C et YV3C, à 24 h de réaction. (×) : diagramme de l'échantillon YV2C, (□) : diagramme correspondant à l'échantillon YV3C. La droite en pointillés est d'équation $I \propto q^{-4}$.

Tableau 2.8 – Paramètres extraits du traitement des données de diffusion X des échantillons YV2C et YV3C à 24 h de réaction.

Échantillon	YV2C	YV3C
Diamètre des nanoparticules D_{NP}	51	62
Diamètre des grains primaires D_{GP} (nm)	3.8	3.5
Porosité des nanoparticules κ (%)	61	46
Proportion de grains primaires α (%)	29.4	35.4
Aire spécifique σ (\AA^{-1})	0.08	0.19
Nombre de grains par particule N	67	807
Longueur de cohérence par Rietveld $\langle L_c \rangle$ (nm)	7	0
Nombre de cristallites par particule N_{crist}	420	/

24 h, puis de 6 nm à 12 j. Ces résultats sont compatibles avec de simples réarrangements structuraux.

En ce qui concerne l'échantillon YV3C, il est plus difficile de conclure. Premièrement, le diagramme de diffusion de l'échantillon YV3C à 24 h de réaction (Figure 2.32, rouge) présente des pics à $q > 1 \text{ \AA}^{-1}$. Cette région est la région de diffraction pour notre système, aussi ces pics correspondent au signal de cristaux présents dans l'échantillon. Cette observation est en contradiction directe avec le résultat de la sous-section précédente : les nanoparticules YV3C sont pleinement amorphes à 24 h de réaction. Les analyses de diffusion X ont toutes été réalisées simultanément. Cette observation pourrait donc s'expliquer par une mauvaise capacité de notre part à stopper la réaction de cristallisation. Il est donc difficile d'attribuer correctement le signal réel des particules à 24 h. Ensuite, la taille de particule à 24 h (62 nm) est supérieure à la taille de particules à 12 j (53 nm), ce qui semble contre-intuitif. La porosité des nanoparticules YV3C est peu altérée, et la proportion de grain primaires augmente légèrement, passant de 35 % à 44 % au cours de ces 12 j, ce qui ne paraît pas être significatif. Le nombre de grains par particule est très différent entre 12 j et 24 h, passant de 800 à 130. La diminution du nombre de grains primaires par particule pourrait indiquer que ceux-ci sont directement utilisés pour former les cristallites. Lors de la formation d'un cristallite de taille supérieure à celle des grains primaires, les interfaces entre ceux-ci seraient effacées, d'où une diminution de leur nombre en diffusion X.

Pour résumer, dans le cas où $n = 2$, la microstructure est déjà presque définitive dès les premières 24 h de réaction. Les deux microstructures YV2 et YV2C évoluent marginalement sur 12 j. À l'opposé, les nanoparticules YV3 et YV3C évoluent grandement.

2.B Appendice B - Analyse détaillée des modèles pic-à-pic de Scherrer, Williamson-Hall et Halder-Wagner

Cette section vise à détailler en profondeur les différents modèles que l'on peut utiliser pour extraire des informations à partir d'un diffractogramme d'une poudre nanoparticulaire.

Une raie de diffraction possède un profil "en cloche" : elle est très intense autour d'une position précise, x_0 . Cette intensité chute lorsqu'on s'éloigne de cette position x_0 , et est rapidement nulle.

Un signal mesuré résulte généralement d'un produit de convolution d'une fonction lorentzienne L par une fonction gaussienne G .^{xix} C'est le profil de Voigt, V . Leurs expressions sont présentées ci-dessous.

$$L(x) \propto \frac{1}{(x - x_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.28a)$$

$$G(x) \propto \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.28b)$$

$$V(x) = (L * G)(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x - t)G(t) dt \quad (2.29)$$

Dans ces fonctions, x_0 est le centre du pic considéré. Γ est la largeur à mi-hauteur de la fonction lorentzienne. σ est l'écart-type de la fonction gaussienne, et est directement proportionnel à sa largeur à mi-hauteur. Le produit de convolution, noté V , est une opération mathématique complexe et délicate à implémenter dans des ordinateurs en raison du temps de calcul qu'elle nécessite. C'est pourquoi le profil de Voigt est très souvent approximé.

Dans les résultats que nous présentons, il sera modélisé à l'aide du gratuit WinPlotr par une fonction de pseudo-Voigt modifiée : la fonction de Thompson-Cox-Hastings.⁵²⁻⁵⁴

$$TCH(\Delta 2\theta) = I_{\max} \left[\eta \frac{2}{\pi\Gamma} \frac{1}{1 + 4\left(\frac{\Delta 2\theta}{\Gamma}\right)^2} + (1 - \eta) \frac{2}{\Gamma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-4 \ln 2 \left(\frac{\Delta 2\theta}{\Gamma}\right)^2\right) \right] \quad (2.30)$$

52. P. THOMPSON, D. E. COX, J. B. HASTINGS, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20.

53. D. COX, J. HASTINGS, W. THOMLINSON, C. PREWITT, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **1983**, 208.

54. J. B. HASTINGS, W. THOMLINSON, D. E. COX, *J. Appl. Crystallogr.* **1984**, 17.

xix. Dans le domaine de la spectroscopie par exemple, ces élargissements proviennent du fait que les atomes ou molécules ne sont jamais au repos (température non nulle). Les niveaux d'énergie sondés ne sont jamais fixes, ils sont distribués autour de leur véritable valeur. C'est une origine de l'élargissement lorentzien. La contribution gaussienne est attribuée à l'effet Doppler qu'imposent les molécules en mouvement au rayonnement mesuré.

où I_{\max} est le maximum du pic considéré, et $\Delta 2\theta = 2\theta - 2\theta_0$ est la position relative par rapport au centre de la raie étudiée. Cette fonction permet de modéliser chacune des raies observées. On obtient ainsi pour chaque raie un couple de données (position, largeur à mi-hauteur). Chaque raie observée provient de la réflexion du faisceau X incident par un plan cristallographique (hkl) spécifique : on peut donc aussi indexer ces indices à chaque pic du diffractogramme.

Finalement, chaque raie est dotée d'une position 2θ , d'une largeur à mi-hauteur mesurée H , et d'une attribution en termes d'indices de Miller (hkl) .

2.B.1 Élargissement instrumental des raies de diffraction

La réalisation de la mesure du diffractogramme sur poudre engendre intrinsèquement un certain élargissement des pics observés. C'est pourquoi il faut réaliser une mesure dite de référence à l'aide d'une poudre de cristal qui permettra de calibrer l'instrument. Il est coutume d'utiliser de l'hexaborure de lanthane LaB₆. Ici nous avons utilisé du LaB₆ de référence SRM 660a.^{xx} Dans ce cas, l'élargissement observé sera entièrement attribué à l'instrument.

Après avoir obtenu ce diffractogramme de référence, on peut mesurer directement la largeur à mi-hauteur de chacune des raies. Il est possible d'extrapoler cet élargissement instrumental pour tout 2θ par une fonction de Caglioti^{46,55}, selon l'Équation 2.31 :

$$H_{\text{instrument}}(\theta) = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{\frac{1}{2}} \quad (2.31)$$

$H_{\text{instrument}}$ représente la largeur à mi-hauteur attribuée à l'instrument pour un demi-angle de diffraction θ donné. U , V , et W sont les paramètres à ajuster grâce aux données expérimentales du diffractogramme de calibration.

Une fois l'élargissement instrumental connu, il faudra le prendre en compte de manière adéquate pour extraire l'élargissement réel causé par l'échantillon étudié. Ceci est très difficile à réaliser si on n'utilise pas certaines hypothèses. Bien qu'aucune interprétation concernant la forme des raies de diffraction n'ait été formulée à ce stade, il est commode d'estimer qu'elles sont toutes lorentziennes ou toutes gaussiennes.

En effet, dans le cas où toutes les raies sont lorentziennes, alors la largeur à mi-hauteur mesurée $H_{L,\text{mes}}$ est simplement la somme de la largeur à mi-hauteur de l'échantillon H_L et de la largeur à mi-hauteur de l'instrument $H_{L,\text{ins}}$ (Équation 2.32a). Si toutes les raies sont gaussiennes, alors le carré de la largeur à mi-hauteur mesurée $H_{G,\text{mes}}$ est égal à la somme des carrés des largeurs de l'échantillon H_G et de l'instrument, $H_{G,\text{ins}}$ (Équation 2.32b).

55. G. CAGLIOTI, A. PAOLETTI, F. RICCI, *Nucl. Instrum.* **1958**, 3.

xx. Composé de référence vendu par le NIST, des États-Unis (National Institute of Standards & Technology).

$$H_{L, \text{mes}} = H_L + H_{L, \text{ins}} \quad (2.32a)$$

$$H_{G, \text{mes}}^2 = H_G^2 + H_{G, \text{ins}}^2 \quad (2.32b)$$

En inversant les expressions [Équation 2.32](#), on calcule l'élargissement expérimental recherché, qui sera à utiliser dans les modèles d'analyse microstructurale : le modèle de Scherrer, le tracé de Williamson-Hall, ou le tracé de Halder-Wagner.

2.B.2 Analyse de Scherrer

Scherrer a montré au début des années 1910 que les raies de diffraction étaient sensibles à un élargissement supplémentaire lorsque la taille du domaine cristallin était suffisamment petite.³³ Cet effet intervient typiquement pour des tailles inférieures à 200 nm³⁵. La formule de Scherrer ([Équation 2.33](#)) est une première approche quantitative utilisant cet élargissement pour estimer la taille de domaine de cohérence. Cette taille est définie comme la racine cubique du volume du cristallite. Ici, on suppose que la taille du domaine cristallin L_c est inversement proportionnelle à la largeur intégrale des raies de diffraction. La largeur intégrale d'une raie est définie comme la largeur d'un rectangle de même aire et même hauteur que cette raie.

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.33)$$

Dans cette [Équation 2.33](#), θ est le demi-angle de diffraction, β est sa largeur intégrale en radian, et λ est la longueur d'onde du faisceau X incident. K est un facteur numérique dépendant de plusieurs facteurs. K dépend des indices de Miller (hkl) de la raie considérée. Cette "constante de Scherrer" dépend également de la forme du domaine attendu, de la symétrie cristalline, et de la distribution en taille. Par exemple, considérons le cas d'une poudre idéale comportant des cristallites de forme et symétrie cubiques, tous de même taille. Alors dans ce cas, pour la raie (100), K vaudrait exactement 1. Cet exemple illustre la difficulté d'obtenir rigoureusement la valeur numérique de K .

Dans le cas particulier où les cristallites sont de forme sphérique, K ne dépend plus des indices de Miller (hkl). Sa valeur numérique devient environ 1.0747, en supposant qu'ils soient tous de la même taille.^{xxi} Dans le cas plus général, la valeur de K est souvent comprise entre 0.6 et 2. Le calcul rigoureux de ce paramètre K se révèle fastidieux dans les cas où la forme du cristallite considéré n'est pas simple. Pour cette raison, et parce qu'il est difficile de mesurer rigoureusement la largeur intégrale d'une raie, il existe un consensus dans la littérature.

En effet, pratiquement il est préférable de mesurer des largeurs à mi-hauteur de raie plutôt que des largeurs intégrales. Cette mesure est techniquement simple à tel point

xxi. Sa valeur exacte est $\frac{4}{3} \sqrt[3]{\frac{\pi}{6}}$.

qu'elle serait réalisable sans outil numérique. Choisir la largeur à mi-hauteur plutôt que la largeur intégrale influe cependant l'estimation de K .

Langford *et al.* ont publié en 1978 des calculs numériques de valeurs de K , réalisés en utilisant la largeur à mi-hauteur des raies plutôt que la largeur intégrale. Ils ont réalisé ces calculs pour différentes raies (hkl) et pour des cristallites de différentes formes (cubique, tétraédrique, et octaédrique). Ils montrent que la valeur de K varie assez peu autour de 0.9. Par exemple, compilons les 10 premières valeurs de K qu'ils ont obtenu, pour chacune des formes géométriques considérées. La moyenne de ces 30 valeurs vaut 0.880, avec un écart-type de 0.05. Ainsi, en utilisant la largeur à mi-hauteur plutôt que la largeur intégrale, prendre la valeur de 0.9 pour K quelle que soit la forme du cristallite ou la raie (hkl) considérée est une bonne approximation.⁵⁶ C'est pourquoi cette valeur est largement utilisée⁵⁷, et c'est celle que nous utiliserons par la suite. La formule de Scherrer devient alors :

$$L_c = \frac{0.9\lambda}{H \cos \theta} \quad (2.34)$$

Où H est la largeur à mi-hauteur de la raie étudiée. Pour obtenir H , il reste à prendre en compte l'élargissement intrinsèque à la mesure.

Cette prise en compte est également une problématique à part entière. En pratique, nous devons déconvoluer l'élargissement instrumental de l'élargissement causé par l'échantillon. Les développements limités des queues de raie possèdent souvent un terme dominant inversement proportionnel au carré de l'éloignement du centre du pic.^{37,58,59} Cette propriété correspond bien à un profil lorentzien (voir [Équation 2.28a](#)). Il est donc souvent plus approprié de considérer que l'élargissement de raie dû aux effets de taille des domaines de cohérence sont d'origine lorentzienne, donc d'utiliser l'[Équation 2.32a](#) pour calculer H .

On obtient finalement pour chaque raie sa position, son indexation en termes d'indices de Miller, et un ordre de grandeur de la taille de cohérence selon cette direction cristallographique. On peut alors tenter d'en tirer des familles de plans cristallins $\{hkl\}$ privilégiées, qui seraient systématiquement plus étendues que d'autres.

2.B.3 Tracé de Williamson-Hall

L'analyse de Scherrer propose que l'élargissement des pics de diffraction soit dû uniquement à la taille des cristallites. Dans un cristal non parfait, des défauts sont présents : macles, dislocations, joints de grains, etc. L'analyse de Williamson-Hall vise à les prendre

56. J. I. LANGFORD, A. J. C. WILSON, *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, 11.

57. D.-M. SMILGIES, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42.

58. A. C. VERMEULEN, R. DELHEZ, T. DE KEIJSER, E. J. MITTEMEIJER, A Correction for Truncation of Powder Diffraction Line Profiles, dans *European Powder Diffraction EPDIC 1*, Materials Science Forum, **1991**.

59. R. DELHEZ, T. H. DE KEIJSER, J. I. LANGFORD, D. LOUËR, E. J. MITTEMEIJER, E. J. SONNEVELD, Crystal Imperfection Broadening and Peak Shape in the Rietveld Method, dans *The Rietveld Method*, **1993**.

en compte. Ces défauts sont regroupés sous le terme générique de microdéformations. La méthode proposée par Williamson et Hall permet de déconvoluer les deux effets : taille et microdéformation.³⁸ Cette méthode impose de considérer que tous les pics sont purement lorentziens. Cela permet d'une part de soustraire aisément la contribution expérimentale (Équation 2.35a), et d'autre part d'écrire que la largeur intégrale de l'échantillon β est la somme de la largeur intégrale due à l'effet de taille β_{taille} et de la largeur intégrale dû aux microdéformations $\beta_{\text{contraintes}}$ (Équation 2.35b). Alors :

$$\beta = \beta_{\text{mes}} - \beta_{\text{ins}} \quad (2.35a)$$

$$\beta = \beta_{\text{taille}} + \beta_{\text{contraintes}} \quad (2.35b)$$

Les microdéformations ε et l'élargissement $\beta_{\text{contraintes}}$ qu'elles engendrent sont liées par la relation suivante⁶⁰ :

$$\beta_{\text{contraintes}} = 4\varepsilon \tan \theta \quad (2.36)$$

Les microdéformations sont représentées par le paramètre ε , défini comme la somme des contraintes mécaniques subies par la maille cristalline élémentaire. Dans le cas isotrope le plus simple, ce paramètre est de la forme $\varepsilon = |\Delta a|/a$, où a est un paramètre de la maille, et Δa est l'écart à l'idéalité des positions des atomes dans la maille. La paramètre ε est donc sans unité et généralement de l'ordre de la fraction de %. L'élargissement attribué aux effets de taille, β_{taille} , est calculé avec la formule de Scherrer (Équation 2.33). L'Équation 2.35b devient alors :

$$\beta = \frac{K\lambda}{L_c \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (2.37)$$

Soit, en multipliant de chaque côté par $\frac{\cos \theta}{\lambda}$:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{L_c} + 4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (2.38)$$

L'Équation 2.38 suppose de travailler avec des largeurs intégrales. À nouveau, on préfère travailler avec les largeurs à mi-hauteur. Avec les mêmes considérations que précédemment avec la formule de Scherrer (voir Sous-section 2.B.2), on obtient :

$$\frac{H \cos \theta}{\lambda} = \frac{0.9}{L_c} + 4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (2.39)$$

Autrement dit :

$$y = \frac{0.9}{L_c} + 4\varepsilon x \quad (2.40)$$

60. A. R. STOKES, A. J. C. WILSON, *Proc. Phys. Soc.* **1944**, 56.

Cette équation est l'équation d'une droite dont les points sont d'abscisse $x = \frac{\sin\theta}{\lambda}$ et d'ordonnée $y = \frac{H \cos\theta}{\lambda}$. En effectuant la régression linéaire des couples de points $(x_{\text{WH}}, y_{\text{WH}})$, on obtient les paramètres de cette droite. Sa pente est inversement proportionnelle aux microdéformations, ε , et son ordonnée à l'origine est proportionnelle à la taille de domaine cohérent, L_c .

Pour ce tracé, les abscisses des points sont proportionnelles à $\sin\theta$, elles sont donc croissantes avec θ .^{xxii} Les points apparaissent de gauche à droite dans l'ordre d'apparition des raies sur le diffractogramme expérimental. On peut réindexer aisément les indices (hkl) à chaque point. Ceci permet d'étudier l'existence de familles de plans $\{hkl\}$ qui seraient soit moins déformées que les autres, soit de longueur de cohérence plus grande.

Le tracé de Williamson-Hall possède des inconvénients. Tout d'abord, pour évaluer la taille du domaine de cohérence, il faut examiner l'ordonnée à l'origine de la droite modélisée. C'est un paramètre moins fiable qu'une pente.

De plus, sa fiabilité est relative. Pour évaluer la qualité de la prédiction d'une régression linéaire, on utilise le coefficient de détermination R^2 . Ce coefficient est la proportion de variance dans le jeu de données expliquée par la régression linéaire. Sa définition mathématique est la suivante :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=0}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{fit}})^2}{\sum_{i=0}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{moy}})^2} \quad (2.41)$$

avec $y_{i,\text{exp}}$ l'ordonnée expérimentale mesurée et reportée sur le tracé, $y_{i,\text{fit}}$ l'ordonnée calculée grâce au modèle. Enfin, $y_{i,\text{moy}}$ est la moyenne arithmétique de tous les $\{y_{i,\text{exp}}\}$. Dans un cas idéal, la totalité de la variance du système est expliquée par la régression linéaire, et R^2 vaut 1. Plus R^2 est faible, moins l'approximation linéaire est valable pour modéliser l'évolution étudiée.

Nous nous sommes aperçus que le coefficient de détermination R^2 était plutôt mauvais, en ce qui concerne les études que nous avons réalisées sur les nanocristaux de vanadate d'yttrium. Selon les échantillons, il pouvait valoir moins de 5%. Au mieux, il était de l'ordre de 70%. L'utilisation du modèle de Williamson-Hall revient à implicitement supposer que le cristallite est isotrope. Nos valeurs de R^2 suggèrent donc que ce modèle isotrope est inadapté à nos cristallites d'YVO₄:Eu.

Pour améliorer la qualité des ajustements, nous avons également examiné le modèle de Halder-Wagner, décrit ci-après.

2.B.4 Tracé de Halder-Wagner

Le modèle de Halder-Wagner ressemble beaucoup au modèle de Williamson-Hall et constitue une alternative à celui-ci. Au lieu de supposer que les profils de raie sont tous lorentziens, on suppose ici que les raies mesurées ont un profil de Voigt quelconque.

xxii. En toute rigueur, ceci n'est vrai que pour $\theta < \frac{\pi}{2}$, soit $2\theta < \pi$. C'est *a priori* le cas pour des mesures de diffraction sur poudre conventionnelles, la valeur de 2θ dépassant rarement 90°.

C'est intéressant pour le développement du modèle, mais complique la prise en compte de la contribution instrumentale. Les raies ne sont jamais modélisées comme des vrais profils de Voigt, on doit donc choisir une manière de soustraire cette contribution instrumentale. Par souci de cohérence avec la méthode de Scherrer et le modèle de Williamson-Hall, nous avons choisi de directement soustraire la contribution de l'instrument, conformément à l'Équation 2.35a.

Dans le cas du profil de Voigt, Halder et Wagner considèrent que l'élargissement dû à la taille est purement lorentzien, et que l'élargissement dû aux microdéformations est purement de nature gaussienne.³⁹ On a donc :

$$\beta_L = \beta_{\text{taille}} = \frac{K\lambda}{L_c \cos \theta} \quad (2.42a)$$

$$\beta_G = \beta_{\text{contraintes}} = 4\varepsilon \tan \theta \quad (2.42b)$$

Ces deux contributions sont liées à l'élargissement total de la raie, en forme de profil de Voigt. Le modèle de Halder-Wagner approxime cet élargissement total par la relation suivante⁴⁰ (Équation 2.43) :

$$\beta^2 \approx \beta\beta_L + \beta_G^2 \quad (2.43)$$

En remplaçant β_L et β_G par leurs expressions dans l'Équation 2.43 et en multipliant des deux côtés par $\left(\frac{\cos \theta}{\lambda}\right)^2$, on a :

$$\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \frac{K}{L_c} \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} + 16\varepsilon^2 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 \quad (2.44)$$

On définit ensuite β^* et d^* par :

$$\beta^* = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} \quad (2.45a)$$

$$d^* = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (2.45b)$$

L'Équation 2.44 devient alors :

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = \frac{K}{L_c} \cdot \frac{\beta^*}{(d^*)^2} + (2\varepsilon)^2 \quad (2.46)$$

Cette équation suppose à nouveau de travailler avec des largeurs intégrales. L'équation de Halder-Wagner adaptée aux largeurs à mi-hauteur est :

$$\left(\frac{H^*}{d^*}\right)^2 = \frac{0.9}{L_c} \frac{H^*}{(d^*)^2} + (2\varepsilon')^2 \quad (2.47)$$

Ici, H^* est défini de manière analogue à β^* (Équation 2.45a). Dans le cadre de l'Équation 2.47, $\varepsilon' = \varepsilon \frac{0.9}{K}$. Le ratio $0.9/K$ étant *a priori* proche de 1, on peut raisonnablement approximer ε' par ε . L'Équation 2.47 est l'équation d'une droite dont les points sont d'abscisse $x_{\text{HW}} = \frac{H^*}{(d^*)^2}$ et d'ordonnée $y_{\text{HW}} = \left(\frac{H^*}{d^*}\right)^2$. La régression des couples de points expérimentaux $(x_{\text{HW}}, y_{\text{HW}})$ permet de calculer les paramètres de cette droite. Sa pente est inversement proportionnelle à la taille des domaines de cohérence, et son ordonnée à l'origine est liée aux microdéformations présentes.

Pour ce tracé, l'abscisse des points est proportionnelle à $1/(\tan \theta \sin \theta)$. La fonction tangente et la fonction sinus sont toutes les deux croissantes entre 0° et 90° . L'abscisse des points est donc décroissante avec θ . Ainsi, à largeur à mi-hauteur égale, l'ordre d'apparition des différents points est strictement inverse à l'ordre d'apparition des raies sur le diffractogramme : elles apparaissent de droite à gauche. Cette particularité est doublement intéressante.

Premièrement, à cause de la variation de cette fonction $1/(\tan \theta \sin \theta)$, les points correspondant aux angles les plus élevés tendent à avoir des abscisses proches entre elles, et de plus en plus proches de 0 quand l'angle θ augmente. C'est intéressant car les raies mesurées aux angles les plus élevés sont les moins fiables. Elles sont souvent très peu intenses, entraînant dans nos cas une erreur importante sur cette largeur. Le fait de grouper ces points incertains représente donc un gain de précision vis-à-vis de la fiabilité de la régression.

À l'inverse, les raies mesurées aux angles les plus petits sont les plus intéressantes. Elles sont intenses et sont souvent les raies les plus fines, où l'incertitude sur la largeur est la plus basse. À bas angles, l'abscisse des points est donc relativement élevée, ce qui permet l'obtention d'une pente plus précise.

À titre d'exemple, considérons un pic mesuré à $2\theta = 20^\circ$ sur un diffractogramme. Son abscisse de Halder-Wagner relative vaudra $1/(\tan 10^\circ \sin 10^\circ)$, soit 33. Si cette raie était mesurée à $2\theta = 40^\circ$, l'abscisse correspondante serait 8. À $2\theta = 60^\circ$, l'abscisse serait de 3.5, pour $2\theta = 80^\circ$, elle vaudrait 2. On constate effectivement que les raies à angles élevés ont des abscisses proches, et sont petites en comparaison aux abscisses provenant de raies dont la position est à angle plus faible.

Pour résumer, le tracé de Halder-Wagner est intéressant car il module l'importance de certains points expérimentaux : les points correspondants aux raies les plus fiables (petits angles) ont une pondération plus importante pour l'estimation d'une longueur de cohérence que les raies les moins fiables (raies larges et peu intenses mesurées à grands angles). En conséquence, la fiabilité de la régression est nettement meilleure qu'avec la méthode de Williamson-Hall. La méthode de Halder-Wagner est donc une alternative très avantageuse à celle, plus répandue, de Williamson-Hall.

2.B.5 Prise en compte des incertitudes de largeur à mi-hauteur et algorithmes de régression

Lors de l'ajustement des raies de diffraction par l'outil numérique, on obtient pour chaque raie la position du centre de la raie, θ , ainsi que sa largeur à mi-hauteur, H . On

obtient également les écarts-types pour ces deux grandeurs, respectivement σ_θ et σ_H .

De manière générale, l'incertitude relative sur la position de la raie, σ_θ/θ , est souvent très faible. Dans le cadre de nos mesures sur des nanomatériaux, elle est inférieure à 0.1%. Elle est donc négligeable. L'incertitude sur la largeur de raie H doit en revanche être prise en compte dans les analyses.

2.B.5.1 Analyse de Scherrer

Dans le cas de la méthode de Scherrer, la longueur de cohérence L_c d'une raie (hkl) est inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur mesurée, H . Il vient directement :

$$\sigma_{L_c, \text{Sch}} = \frac{\sigma_H}{H^2} \frac{0.9\lambda}{\cos \theta} = \frac{\sigma_H}{H} L_c \quad (2.48)$$

2.B.5.2 Méthode de Williamson-Hall

La méthode de Williamson-Hall est moins directe. On doit d'abord calculer pour chaque raie les couples de points $(x_{\text{WH}}, y_{\text{WH}})$ (voir [Équation 2.40](#)). Dans ce cadre, x_{WH} ne dépend pas de H , son incertitude est donc considérée comme nulle. y_{WH} est proportionnel à H , son incertitude relative est donc égale à celle de H :

$$\sigma_{y, \text{WH}} = \frac{\sigma_H \cos \theta}{\lambda} = \frac{\sigma_H}{H} y_{\text{WH}} \quad (2.49)$$

On dispose donc de deux jeux de points, $\{x_{\text{WH}}\}$ et $\{y_{\text{WH}}\}$, et on cherche à déterminer les paramètres de la droite passant par les points de coordonnées $(x_{\text{WH}}, y_{\text{WH}})$. Comme seul le deuxième d'entre eux possède des incertitudes associées, on peut réaliser numériquement une régression linéaire ordinaire (OLS). Cette régression linéaire a pour résultat la pente a_{WH} et l'ordonnée à l'origine b_{WH} de la droite recherchée. On disposera également de leurs incertitudes associées, notées $\sigma_{a, \text{WH}}$ et $\sigma_{b, \text{WH}}$.

Étant donné que L_c $_{\text{WH}}$ est inversement proportionnel à l'ordonnée à l'origine obtenue, b_{WH} , selon l'[Équation 2.40](#), on a :

$$\sigma_{L_c, \text{WH}} = 0.9 \frac{\sigma_{b, \text{WH}}}{b_{\text{WH}}^2} \quad (2.50)$$

La valeur de microdéformations ε est directement proportionnelle à la pente obtenue, a_{WH} . On en déduit l'incertitude sur les microdéformations, σ_ε :

$$\sigma_{\varepsilon, \text{WH}} = \frac{\sigma_{a, \text{WH}}}{4} \quad (2.51)$$

2.B.5.3 Méthode de Halder-Wagner

La méthode de Halder-Wagner complexifie le problème. À nouveau, une étape intermédiaire (Équation 2.47) nécessite de calculer des valeurs intermédiaires. On calcule ainsi les jeux de points $\{x_{\text{HW}}\}$ et $\{y_{\text{HW}}\}$. Dans ce cadre, les abscisses $\{x_{\text{HW}}\}$ sont directement proportionnelles à H . Les ordonnées $\{y_{\text{HW}}\}$ sont proportionnelles à H^2 . On a donc :

$$\sigma_{x,\text{HW}} = \frac{\sigma_H \cos \theta}{\lambda(d^*)^2} = \frac{\sigma_H}{H} x_{\text{HW}} \quad (2.52a)$$

$$\sigma_{y,\text{HW}} = \frac{2H\sigma_H \cos \theta}{\lambda(d^*)^2} = 2\frac{\sigma_H}{H} y_{\text{HW}} \quad (2.52b)$$

Comme précédemment, on recherche la droite qui permet de satisfaire au mieux les couples $(x_{\text{HW}}, y_{\text{HW}})$. Cependant, dans ce cas, les deux jeux de données possèdent des incertitudes associées. Ces incertitudes ont une influence sur les paramètres de la droite recherchée, car elles pondèrent différemment les différentes données expérimentales selon leur fiabilité. Ainsi il est nécessaire de les prendre en compte, à la fois selon y_{HW} (barres d'erreurs verticales) et selon x_{HW} (barres d'erreurs horizontales). La régression linéaire ordinaire ne permet pas cette approche. On doit alors avoir recours à la régression à distance orthogonale (ODR), de nature quadratique.⁶¹⁻⁶⁴

Cette méthode numérique permet l'obtention des paramètres de la droite d'ajustement ainsi que de leurs incertitudes. On obtient donc a_{HW} , $\sigma_{a,\text{HW}}$, b_{HW} et $\sigma_{b,\text{HW}}$. Étant donné que la longueur de cohérence est ici proportionnelle à la pente recherchée, son incertitude vaut :

$$\sigma_{L_c,\text{HW}} = 0.9 \frac{\sigma_{a,\text{HW}}}{a_{\text{HW}}^2} \quad (2.53)$$

La valeur de microdéformation est proportionnelle à la racine carrée de l'ordonnée à l'origine obtenue, b_{HW} . D'où :

$$\sigma_{\varepsilon,\text{HW}} = \frac{\sigma_{b,\text{HW}}}{4\sqrt{b_{\text{HW}}}} \quad (2.54)$$

Pour évaluer la qualité de l'ajustement, nous ne pouvons utiliser le coefficient de détermination R^2 , comme pour le cas précédent. Ce coefficient R^2 n'est valide que dans le cas d'une approche linéaire, où les jeux de données ont des erreurs relatives uniquement selon une dimension. Ce n'est pas le cas dans le cadre du modèle de Halder-Wagner, où la régression est de nature quadratique.

61. P. T. BOGGS, C. H. SPIEGELMAN, J. R. DONALDSON, R. B. SCHNABEL, *J. Econom.* **1988**, 38.

62. P. T. BOGGS, J. R. DONALDSON, R. h. BYRD, R. B. SCHNABEL, *ACM Trans. Math. Softw.* **1989**, 15.

63. P. T. BOGGS, J. E. ROGERS, Orthogonal Distance Regression, dans *Statistical Analysis of Measurement Error Models and Applications : Proceedings of the AMS-IMS-SIAM Joint Summer Research Conference Held June 10-16, 1989*, Contemporary Mathematics, **1990**.

64. J. POCH, I. VILLAESCUSA, *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57.

L'algorithme de régression à distance orthogonale développé par Boggs *et al.*⁶¹⁻⁶³ utilise un paramètre statistique, la variance résiduelle normalisée : c'est le ratio entre le paramètre χ_{red}^2 et le nombre de degrés de libertés du système. χ_{red}^2 est défini comme la somme des carrés des écarts entre la prédiction et les données expérimentales, avec une pondération par les incertitudes. Cependant, dans le cas d'un modèle linéaire (type $y = ax + b$), il n'y a qu'une seule variable. Ce calcul revient finalement à utiliser R^2 : ce n'est pas approprié ici.

De plus, l'utilisation du paramètre χ_{red}^2 dans le cadre d'un algorithme de régression non linéaire (ici quadratique) est discutable.⁶⁵ Pour appréhender la stabilité des ajustements, il est plutôt recommandé d'utiliser des méthodes plus manuelles pour vérifier la confiance qu'on peut accorder à l'ajustement.

Une première idée est de réaliser les mêmes ajustements en retirant progressivement des points de données. Une deuxième idée, dans le cas où le nombre de données est très réduit, est de procéder à des tirages aléatoires de jeux de données. Il s'agit de remplacer le jeu de données expérimentales par un jeu de données de même taille composé uniquement de données mesurées, mais réparties de manière aléatoire. Ainsi, au lieu d'apparaître une fois seulement, une même donnée peut apparaître plusieurs fois ou pas du tout. En réalisant et comparant des ajustements effectués sur un grand nombre de ces tirages aléatoires, on appréhende mieux la stabilité des ajustements.

Toutefois dans nos cas, le modèle de Halder-Wagner ne laisse pas de doute. En effet, les variances résiduelles obtenues sont systématiquement inférieures à 0.1 %, et nos résultats sont proches des résultats obtenus par analyse de Scherrer. Pour obtenir des longueurs de cohérence moyennes avec le modèle de Halder-Wagner, on peut donc se contenter de cette vérification.

65. R. ANDRAE, T. SCHULZE-HARTUNG, P. MELCHIOR, *ArXiv E-Prints* **2010**.

2.C Appendice C - Protocole de synthèse des nanoparticules d'YVO₄:Eu

Cette section est une description détaillée de la mise en œuvre de la synthèse des nanoparticules d'YVO₄:Eu. Cette synthèse comporte tout d'abord une première étape de préparation des réactifs, suivie par une étape de mélange.

2.C.1 Préparation des solutions de précurseurs

Il y a deux réactifs : la solution comportant les terres rares (Y³⁺, Eu³⁺) d'une part et la solution de vanadates d'autre part. La concentration nominale des précurseurs de départ est de 0.1 mol L⁻¹.

2.C.1.1 Solution de terres rares

La préparation de la solution de terre rares dépend du volume de solution de précurseur voulue, et du taux de dopage en europium visé. Pour préparer 100 mL d'une solution de précurseur de terres rares avec un dopage en europium de 20 % :

1. Peser, à l'aide d'une balance à poudres, 0.86 g de nitrate d'europium pentahydraté Eu(NO₃)₃·5 H₂O, 99.9 % de pureté, acheté chez Sigma Aldrich (Merck aujourd'hui), référence 207918. Numéro CAS : 63026-01-7.
2. Peser, à l'aide d'une balance à poudres, 3.06 g de nitrate d'yttrium hexahydraté Y(NO₃)₃·6 H₂O, 99.8 % de pureté, acheté chez Sigma Aldrich (Merck aujourd'hui), référence 237957. Numéro CAS : 13494-98-9.
3. Verser les poudres dans une fiole jaugée de 100 mL, à l'aide d'un entonnoir à poudres et d'eau milli-Q (résistivité de 18.2 MΩ cm). Compléter avec cette eau jusqu'au trait de jauge de la fiole.

Après utilisation, replacer les flacons des poudres de nitrates d'yttrium et europium dans un dessiccateur : le nitrate d'yttrium en particulier est très hygroscopique. Y refaire le vide.

2.C.1.2 Solution de vanadates

La préparation du précurseur de vanadate nécessite de disposer d'une solution de soude NaOH à 1 mol L⁻¹ âgée de moins de trois mois. Pour préparer la solution de soude à 1 mol L⁻¹ :

1. Employer une ampoule concentrée de soude NaOH (provenance : Merck Millipore, référence 109956).
2. La soude concentrée dans cette ampoule doit être versée dans une fiole jaugée de 1 L (voir mode d'emploi sur l'emballage de l'ampoule).
3. Compléter avec de l'eau milli-Q jusqu'au trait de jauge.

La solution obtenue est une solution de 1 L de soude NaOH à 1 mol L^{-1} . La préparation du précurseur de vanadate est alors possible. On vise alors une solution de même molarité (0.1 mol L^{-1}) et même volume (100 mL) que le précurseur de terres rares. Dans ce cadre, le précurseur de vanadate est préparé ainsi :

1. Peser, à l'aide d'une balance à poudres, 1.22 g de métavanadate de sodium NaVO_3 , 99.9 % de pureté, acheté chez Sigma Aldrich (Merck aujourd'hui), référence 590088. Numéro CAS : 13718-26-8.
2. Dans le cas de la préparation d'un précurseur carbonaté VnC , peser également 1.06 g de poudre de carbonate de sodium Na_2CO_3 , 99.0 % de pureté, acheté chez Sigma Aldrich (Merck aujourd'hui), référence S7795. Numéro CAS : 497-19-8.
3. Verser la(les) poudre(s) dans une fiole jaugée de 100 mL, à l'aide d'un entonnoir à poudres et d'eau milli-Q, en veillant à ne pas verser trop d'eau dans un premier temps.
4. Selon le taux d'hydroxylation n visé, ajouter $n \times 10 \text{ mL}$ de la solution de soude à 1 mol L^{-1} préparée précédemment.
5. Compléter avec de l'eau milli-Q jusqu'au trait de jauge.

Après utilisation, replacer le flacon de métavanadate de sodium dans un dessiccateur.

2.C.2 Mise en contact des deux réactifs

Insérer un barreau aimanté propre dans un réacteur en polyéthylène. Ce réacteur est un collecteur d'échantillons droit avec bouchon à vis. (Provenance VWR, capacité de 40 mL, référence VWR 216-1806). Démarrer l'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique.

Pour préparer 20 mL de suspension colloïdale, prélever 10 mL de chacun des deux précurseurs préparés. Une possibilité est de disposer de deux éprouvettes dans lesquelles on dispose les deux réactifs. Verser rapidement et simultanément le contenu des deux éprouvettes dans le réacteur. La réaction de synthèse des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ est lancée.

2.D Appendice D - Mesures par diffraction X et observations par microscopie électronique

2.D.1 Diffraction X

2.D.1.1 Appareil utilisé

Les diagrammes de diffraction par rayons X sont obtenus *via* un diffractomètre Philips (PANalytical aujourd'hui) X'Pert, émettant à la raie $K_{\alpha_{1,2}}$ du cuivre ($\lambda(K_{\alpha_1}) = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda(K_{\alpha_2}) = 1.5444 \text{ \AA}$, $\frac{I(K_{\alpha_2})}{I(K_{\alpha_1})} = 0.5$, raie K_{β} filtrée avec un filtre au Ni), équipé d'un détecteur linéaire X'Celerator. La chambre d'acquisition est à géométrie Bragg-Brentano. Pour les deux jeux de fentes de Soller (faisceau incident et faisceau diffracté),

les fentes sont espacées de 0.02 rad. Les deux fentes d'anti-diffusion sont d'ouverture 1°. La fente de divergence est d'ouverture 1/2°. Pour s'assurer que le faisceau incident soit dirigé vers le centre de l'échantillon pour tout angle θ , on utilise un masque d'ouverture latérale 10 mm. Les diagrammes sont enregistrés pour $2\theta = 10$ à 80° , avec un pas de 0.02° .

2.D.1.2 Préparation de la pastille

Les mesures de diffraction sont réalisées sur des pastilles de poudre. La poudre est obtenue par séchage de la solution colloïdale, idéalement après plusieurs centrifugations avec de l'éthanol et acétone (3 min, 5 min et 5 min à 11 363 g, voir [Sous-section 2.2.2.1](#)). Le solide obtenu au fond du tube de centrifugation est récupéré dans un mortier et broyé sous hotte (à cause des vapeurs d'acétone) à l'aide d'un pilon. La poudre est ensuite déposée sur une pastille de silice amorphe. La poudre est aplanie à l'aide d'une lame de microscope optique.

2.D.2 Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est réalisée sur un microscope JEOL JEM-2010F, équipé d'un canon électronique à effet de champ, opérant à une tension de 200 kV. Les images sont enregistrées avec une caméra Gatan US4000.

2.D.2.1 Préparation d'une solution de surfactant

Les clichés de microscopie ont été réalisés à partir de solutions dites stabilisées. La stabilisation s'effectue à l'aide d'un surfactant. Son rôle est d'empêcher la floculation et la sédimentation des nanoparticules. Dans ce manuscrit, les images présentées ont été réalisées à partir de solutions stabilisées à l'aide de polyacrylate de sodium (PAA). Toutefois, des observations non présentées semblent indiquer que les particules seraient mieux dispersées lorsqu'on utilise du polyphosphate de sodium (PP) plutôt que du PAA. Par souci d'exhaustivité, la préparation des deux solutions de surfactants sont détaillées ci-dessous.

Préparation de la solution de PAA Le sel de NaPAA est acheté chez Sigma-Aldrich (Merck aujourd'hui, référence 323667, numéro CAS : 9033-79-8). Pour préparer 100 mL de solution à 80 mmol L^{-1} , dissoudre 14.4 g de PAA dans de l'eau milliQ, dans une fiole jaugée. Ajuster le pH à environ 8.5 par ajout de solution ammoniacale.

Préparation de la solution de PP Le sel de NaPP provient de chez Rhodia (Numéro CAS : 10361-03-2). Dissoudre 4 g de sel dans 100 mL d'eau milliQ.

2.D.2.2 Centrifugations et lavage

1. Centrifuger 12.5 mL de solution colloïdale initiale ($[\text{YVO}_4:\text{Eu}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$) à 11 363 g pour 20 min (Centrifugeuse Sigma 3K10, Rotor 12150 H).

2. Jeter le surnageant et disperser le solide récupéré dans 25 mL d'eau milliQ.
3. Recommencer les étapes 1 et 2, deux fois. $[\text{YVO}_4:\text{Eu}]_{\text{max}} = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ dans nos conditions.

La solution obtenue est dite lavée.

2.D.2.3 Stabilisation

1. Prélever 1 mL de la solution lavée, à verser dans un pilulier. Sonifier (Ultrasonic Processor, Bioblock Scientific, 130 W) pendant 2 min (il est judicieux de fixer le pilulier avec de l'adhésif double-face). Amplitude de travail : 60 %.
2. Ajouter 25 μL de la solution de PAA (ou de PP).
3. Sonifier à nouveau pendant 2 min.

La solution obtenue est dite stabilisée.

2.D.2.4 Dépôt sur grille MET

1. Ioniser positivement (effluveur Electron Microscopy Science, $I = 25 \mu\text{A}$, $P = 5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$) la grille (Agar Scientific, S160 200 Mesh Copper) pendant 30 secondes.
2. Déposer une goutte (10 μL) de la solution stabilisée sur un morceau de parafilm. Déposer deux gouttes d'eau milliQ de même volume que la première goutte près de celle-ci.
3. À l'aide d'une pince, déposer la grille sur la première goutte (échantillon), la face au carbone doit être en contact avec le liquide. Laisser la diffusion avoir lieu pendant une minute.
4. Placer la grille sur la deuxième goutte (eau milliQ), laisser diffuser pendant 30 s.
5. Placer la grille sur la troisième goutte (eau milliQ), laisser diffuser pendant 30 s.
6. Retirer l'excès d'eau avec du papier absorbant, laisser une mince couche d'eau à la surface de la grille. Laisser sécher à l'air.

La grille est prête pour observation.

2.8 Bibliographie

1. A. K. LEVINE, F. C. PALILLA, [A New, Highly Efficient Red-emitting Cathodoluminescent Phosphor \(YVO₄:Eu\) for Color Television](#), *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *5*, 118-120.
2. A. HUIGNARD, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, [Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YVO₄:Eu Phosphors](#), *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1090-1094.
3. M. YU, J. LIN, Z. WANG, J. FU, S. WANG, H. J. ZHANG, Y. C. HAN, [Fabrication, Patterning, and Optical Properties of Nanocrystalline YVO₄:A \(A = Eu³⁺, Dy³⁺, Sm³⁺, Er³⁺\) Phosphor Films via Sol-Gel Soft Lithography](#), *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2224-2231.
4. G. DANTELLE, B. FLEURY, J.-P. BOILOT, T. GACOIN, [How to Prepare the Brightest Luminescent Coatings?](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 11315-11320.
5. G. MIALON, M. GOHIN, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, [High Temperature Strategy for Oxide Nanoparticle Synthesis](#), *ACS Nano* **2008**, *2*, 2505-2512.
6. G. MIALON, S. TÜRKCAN, A. ALEXANDROU, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, [New Insights into Size Effects in Luminescent Oxide Nanocrystals](#), *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18699-18706.
7. R. S. MELTZER, S. P. FEOFILOV, B. TISSUE, H. B. YUAN, [Dependence of Fluorescence Lifetimes of Y₂O₃:Eu³⁺ Nanoparticles on the Surrounding Medium](#), *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, R14012-R14015.
8. V. LEBIHAN, A. PILLONNET, D. AMANS, G. LEDOUX, O. MARTY, C. DUJARDIN, [Critical Dimension Where the Macroscopic Definition of Refractive Index Can Be Applied at a Nanometric Scale](#), *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 113405.
9. D. CASANOVA, [Interaction toxine-cellule étudiée par imagerie individuelle de nanoparticules d'oxyde fluorescentes](#), Thèse de doctorat, École polytechnique, **2008**.
10. G. MIALON, [Monocristaux YVO₄:Ln à l'échelle nanométrique: Mécanismes de fluorescence et "upconversion"](#), Thèse de doctorat, École polytechnique, **2009**.
11. J. SHEN, L.-D. SUN, J.-D. ZHU, L.-H. WEI, H.-F. SUN, C.-H. YAN, [Biocompatible Bright YVO₄:Eu Nanoparticles as Versatile Optical Bioprobes](#), *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3708-3714.
12. C. BOUZIGUES, T. GACOIN, A. ALEXANDROU, [Biological Applications of Rare-Earth Based Nanoparticles](#), *ACS Nano* **2011**, *5*, 8488-8505.
13. N. DUÉE, C. AMBARD, F. PEREIRA, D. PORTEHAULT, B. VIANA, K. VALLÉ, D. AUTISSIER, C. SANCHEZ, [New Synthesis Strategies for Luminescent YVO₄:Eu and EuVO₄ Nanoparticles with H₂O₂ Selective Sensing Properties](#), *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5198-5205.
14. P. D. RAY, B.-W. HUANG, Y. TSUJI, [Reactive Oxygen Species \(ROS\) Homeostasis and Redox Regulation in Cellular Signaling](#), *Cell. Signal.* **2012**, *24*, 981-990.

15. D. CASANOVA, C. BOUZIGUES, T.-L. NGUYÊN, R. O. RAMODIHARILAFY, L. BOUZHIR-SIMA, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, P.-L. THARAUX, A. ALEXANDROU, [Single Europium-Doped Nanoparticles Measure Temporal Pattern of Reactive Oxygen Species Production inside Cells](#), *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 581-585.
16. M. SCHOEFFEL, [Multifunctional Rare Earth Vanadate Nanoparticles: Luminescent Labels, Oxidant Sensors and Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents](#), Thèse de doctorat, École polytechnique, **2012**.
17. Y. JIA, [Crystal Radii and Effective Ionic Radii of the Rare Earth Ions](#), *J. Solid State Chem.* **1991**, *95*, 184-187.
18. A. HUIGNARD, [Nanoparticules de vanadate d'yttrium : synthèse colloïdale et luminescence des ions lanthanides](#), Thèse de doctorat, École polytechnique, **2001**.
19. B. FLEURY, [Nanoparticules luminescentes d'YVO₄ dopé lanthanides : mécanisme de formation et applications en couches minces](#), Thèse de doctorat, École polytechnique, **2013**.
20. M. ABDESSELEM, M. SCHOEFFEL, I. MAURIN, R. RAMODIHARILAFY, G. AUTRET, O. CLÉMENT, P.-L. THARAUX, J.-P. BOILOT, T. GACOIN, C. BOUZIGUES, A. ALEXANDROU, [Multifunctional Rare-Earth Vanadate Nanoparticles: Luminescent Labels, Oxidant Sensors, and MRI Contrast Agents](#), *ACS Nano* **2014**, *8*, 11126-11137.
21. H. WU, H. XU, Q. SU, T. CHEN, M. WU, [Size- and Shape-Tailored Hydrothermal Synthesis of YVO₄ Crystals in Ultra-Wide pH Range Conditions](#), *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1223-1228.
22. L. YANHONG, H. GUANGYAN, [Synthesis and Luminescence Properties of Nanocrystalline YVO₄:Eu³⁺](#), *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 645-649.
23. D. GIAUME, V. BUISSETTE, K. LAHLIL, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, D. CASANOVA, E. BEAUREPAIRE, M.-P. SAUVIAT, A. ALEXANDROU, [Emission Properties and Applications of Nanostructured Luminescent Oxide Nanoparticles](#), *Prog. Solid State Chem.* **2005**, *33*, 99-106.
24. V. BUISSETTE, D. GIAUME, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, [Aqueous Routes to Lanthanide-Doped Oxide Nanophosphors](#), *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 529-539.
25. X. WU, Y. TAO, C. SONG, C. MAO, L. DONG, J. ZHU, [Morphological Control and Luminescent Properties of YVO₄:Eu Nanocrystals](#), *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15791-15796.
26. S. RAY, A. BANERJEE, P. PRAMANIK, [A Novel Rock-like Nanoarchitecture of YVO₄:Eu³⁺ Phosphor: Selective Synthesis, Characterization, and Luminescence Behavior](#), *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 259-267.
27. B. FLEURY, M.-A. NEOUZE, J.-M. GUIGNER, N. MENGUY, O. SPALLA, T. GACOIN, D. CARRIÈRE, [Amorphous to Crystal Conversion as a Mechanism Governing the Structure of Luminescent YVO₄:Eu Nanoparticles](#), *ACS Nano* **2014**, *8*, 2602-2608.

28. S. KHADEMOLHOSEINI, S. MAZAHERI, Morphology-Controlled Synthesis of Yttrium Vanadate Nanoparticles with the Aid of Different Surfactants and Its Photocatalyst Application, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 2221-2226.
29. G. LI, K. CHAO, H. PENG, K. CHEN, Hydrothermal Synthesis and Characterization of YVO₄ and YVO₄:Eu³⁺ Nanobelts and Polyhedral Micron Crystals, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6228-6231.
30. A. P. GYSI, A. E. WILLIAMS-JONES, D. HARLOV, The Solubility of Xenotime-(Y) and Other HREE Phosphates (DyPO₄, ErPO₄ and YbPO₄) in Aqueous Solutions from 100 to 250°C and P_{sat}, *Chem. Geol.* **2015**, *401*, 83-95.
31. C. BAES, R. MESMER, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, **1976**.
32. D. GIAUME, Nanoparticules d'orthovanadate d'yttrium : fonctionnalisation et application comme sondes luminescentes pour la biologie, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2006**.
33. P. SCHERRER, Bestimmung Der Inneren Struktur Und Der Größe von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, dans *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1912**, p. 387-409.
34. P. SCHERRER, Bestimmung Der Größe Und Der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, *Nachrichten Von Ges. Wiss. Zu Gött. Math.-Phys. Kl.* **1918**, *1918*, 98-100.
35. F. T. L. MUNIZ, M. A. R. MIRANDA, C. MORILLA DOS SANTOS, J. M. SASAKI, The Scherrer Equation and the Dynamical Theory of X-Ray Diffraction, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2016**, *72*, 385-390.
36. A. R. STOKES, A. J. C. WILSON, W. L. BRAGG, A Method of Calculating the Integral Breadths of Debye-Scherrer Lines, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **1942**, *38*, 313.
37. J. I. LANGFORD, The Use of the Voigt Function in Determining Microstructural Properties from Diffraction Data by Means of Pattern Decomposition, dans *Accuracy in Powder Diffraction II*, NIST Special Publications, NIST, Gaithersburg, MD, **1992**, p. 110-126.
38. G. WILLIAMSON, W. HALL, X-Ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram, *Acta Metall.* **1953**, *1*, 22-31.
39. N. C. HALDER, C. N. J. WAGNER, Separation of Particle Size and Lattice Strain in Integral Breadth Measurements, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 312-313.
40. N. C. HALDER, C. N. J. WAGNER, Analysis of the Broadening of Powder Pattern Peaks Using Variance, Integral Breadth, and Fourier Coefficients of the Line Profile, dans *Advances in X-Ray Analysis*, (éd. : G. R. MALLETT, M. J. FAY, W. M. MUELLER), Springer US, Boston, MA, **1966**, p. 91-102.
41. R. A. YOUNG, Introduction to the Rietveld Method, dans *The Rietveld Method*, Oxford University Press, **1993**, p. 1-38.

42. L. LUTTEROTTI, P. SCARDI, [Simultaneous Structure and Size–Strain Refinement by the Rietveld Method](#), *J. Appl. Crystallogr.* **1990**, *23*, 246-252.
43. W. O. MILLIGAN, L. M. WATT, H. H. RACHFORD, [X-Ray Diffraction Studies on Heavy Metal Orthovanadates](#), *J. Phys. Colloid Chem.* **1949**, *53*, 227-234.
44. W. O. MILLIGAN, L. W. VERNON, [Crystal Structure of Heavy Metal Orthovanadates](#), *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 145-147.
45. J. A. BAGLIO, G. GASHUROV, [A Refinement of the Crystal Structure of Yttrium Vanadate](#), *Acta Crystallogr. B* **1968**, *24*, 292-293.
46. H. M. RIETVELD, [A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures](#), *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65-71.
47. S. TUSSEAU-NENEZ, B. ROUSSIÈRE, N. BARRÉ-BOSCHER, A. GOTTBORG, S. CORRADETTI, A. ANDRIGHETTO, M. CHEIKH MHAMED, S. ESSABAA, H. FRANBERG-DELAHAYE, J. GRINYER, L. JOANNY, C. LAU, J. LE LANNIC, M. RAYNAUD, A. SAÏD, T. STORA, O. TOUGAIT, [Characterization of Uranium Carbide Target Materials to Produce Neutron-Rich Radioactive Beams](#), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **2016**, *370*, 19-31.
48. T. ZEMB, P. LINDNER, [Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter](#), Elsevier, **2002**.
49. G. BEAUCAGE, [Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering](#), *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 717-728.
50. O. SPALLA, [General Theorems in Small-Angle Scattering](#), dans *Neutrons, X-Rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, North-Holland delta series, Elsevier, **2002**.
51. L. YANG, G. LI, W. HU, M. ZHAO, L. SUN, J. ZHENG, T. YAN, L. LI, [Control Over the Crystallinity and Defect Chemistry of YVO₄ Nanocrystals for Optimum Photocatalytic Property](#), *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2211-2220.
52. P. THOMPSON, D. E. COX, J. B. HASTINGS, [Rietveld Refinement of Debye–Scherrer Synchrotron X-Ray Data from Al₂O₃](#), *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 79-83.
53. D. COX, J. HASTINGS, W. THOMLINSON, C. PREWITT, [Application of Synchrotron Radiation to High Resolution Powder Diffraction and Rietveld Refinement](#), *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **1983**, *208*, 573-578.
54. J. B. HASTINGS, W. THOMLINSON, D. E. COX, [Synchrotron X-Ray Powder Diffraction](#), *J. Appl. Crystallogr.* **1984**, *17*, 85-95.
55. G. CAGLIOTI, A. PAOLETTI, F. RICCI, [Choice of Collimators for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction](#), *Nucl. Instrum.* **1958**, *3*, 223-228.
56. J. I. LANGFORD, A. J. C. WILSON, [Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size](#), *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, *11*, 102-113.

57. D.-M. SMILGIES, [Scherrer Grain-Size Analysis Adapted to Grazing-Incidence Scattering with Area Detectors](#), *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 1030-1034.
58. A. C. VERMEULEN, R. DELHEZ, T. DE KEIJSER, E. J. MITTEMEIJER, [A Correction for Truncation of Powder Diffraction Line Profiles](#), dans *European Powder Diffraction EPDIC 1*, Materials Science Forum, Trans Tech Publications, **1991**, p. 119-124.
59. R. DELHEZ, T. H. DE KEIJSER, J. I. LANGFORD, D. LOUËR, E. J. MITTEMEIJER, E. J. SONNEVELD, [Crystal Imperfection Broadening and Peak Shape in the Rietveld Method](#), dans *The Rietveld Method*, Oxford University Press, **1993**, p. 132-166.
60. A. R. STOKES, A. J. C. WILSON, [The Diffraction of X Rays by Distorted Crystal Aggregates - I](#), *Proc. Phys. Soc.* **1944**, *56*, 174-181.
61. P. T. BOGGS, C. H. SPIEGELMAN, J. R. DONALDSON, R. B. SCHNABEL, [A Computational Examination Of Orthogonal Distance Regression](#), *J. Econom.* **1988**, *38*, 169-201.
62. P. T. BOGGS, J. R. DONALDSON, R. h. BYRD, R. B. SCHNABEL, [Algorithm 676 ODRPACK: Software for Weighted Orthogonal Distance Regression](#), *ACM Trans. Math. Softw.* **1989**, *15*, 348-364.
63. P. T. BOGGS, J. E. ROGERS, [Orthogonal Distance Regression](#), dans *Statistical Analysis of Measurement Error Models and Applications : Proceedings of the AMS-IMS-SIAM Joint Summer Research Conference Held June 10-16, 1989*, Contemporary Mathematics, **1990**, p. 16.
64. J. POCH, I. VILLAESCUSA, [Orthogonal Distance Regression: A Good Alternative to Least Squares for Modeling Sorption Data](#), *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 490-499.
65. R. ANDRAE, T. SCHULZE-HARTUNG, P. MELCHIOR, [Dos and Don'ts of Reduced Chi-Squared](#), *ArXiv E-Prints* **2010**.

Chapitre 3

Études cinétiques microstructurales *in situ*

« La vie est une question.
La voie du marchombre est tout
à la fois
La réponse du savant et celle du
poète. »

— Pierre Bottero, Le Pacte des
Marchombres, Tome 1 : Ellana

3.1	Introduction - Aspects cinétiques	106
3.2	La diffusion X aux petits angles en synchrotron	112
3.3	Précipités intermédiaires amorphes	113
3.4	Synthèse YV2	117
3.5	Synthèse YV2.5	135
3.6	Synthèse YV3	144
3.7	Conclusion du chapitre	154
3.8	Bilan - Mécanismes de formation des nanoparticules YV n	157
3.A	Appendice A - Matériels	159
3.B	Appendice B - Méthodologie du traitement des données de diffusion X	166
3.9	Bibliographie	177

3.1 Introduction - Aspects cinétiques

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré la possibilité de modifier radicalement la structure des nanoparticules d'YVO₄:Eu assez aisément. Ces particules sont synthétisées par coprécipitation en conditions douces d'un réactif cationique et un réactif anionique. On peut modifier le pH du réactif anionique en y ajoutant un certain nombre n d'équivalents molaires en base. On a alors montré qu'en augmentant $n = 2$ à $n = 3$, on passe d'une structure polycristalline à une structure quasiment monocristalline. Les nanoparticules issues de telles synthèses sont appelées particules YV2 ou YV3.

L'impact du taux d'hydroxylation n dans notre nouveau protocole de synthèse des particules d'YVO₄:Eu est considérable. n influe la structure des nano-objets dès 24 h et jusqu'à plusieurs mois. Puisque les microstructures sont fixées dès les premières 24 h, clarifier l'impact de n requiert d'examiner les temps de réaction plus courts. Une première approche consiste à réaliser un suivi cinétique de la formation des cristaux d'YVO₄:Eu, à des temps plus courts que 24 h. Ce type d'étude a déjà été réalisé avant le début de ces travaux de thèse, et publié en 2014. L'examen minutieux des conclusions alors établies nous permet de dresser le contexte dans lequel nous pourrions évoluer.

3.1.1 Étude précédente et hypothèses de travail

3.1.1.1 Conclusions établies

Fleury *et al.* ont publié en 2014 un suivi double de la formation des nanocristaux d'YVO₄:Eu : en diffusion X et luminescence.¹ Il s'avère donc possible de suivre simultanément à la fois l'augmentation de luminescence et le signal de diffusion X. C'est primordial car cela permet de s'assurer que les différentes données mesurées sont cohérentes entre elles et avec les interprétations.

Au-delà de ces détails techniques, ils montrent qu'il se forme tout d'abord un précipité amorphe, à des temps plus courts que 400 ms. En effet, en régime de diffraction X ($q > 1 \text{ \AA}^{-1}$), le signal mesuré ne présente pas les pics de Bragg attendus, mais plutôt une large bosse. De plus, ce précipité amorphe est doublement structuré. Il est décrit comme comportant des nanoparticules amorphes de taille 0.5 nm groupées en agrégats fractals de 15 nm. Le signal de diffusion X mesuré est constant pendant 135 s. Cet amorphe ressemble donc à un intermédiaire réactionnel métastable.

Les évolutions mesurées après 135 s de réaction montrent l'apparition des pics de Bragg : c'est la cristallisation. L'intégrale du signal de luminescence est multipliée par 50 en 10 min de réaction, ce qui confirme que les objets formés sont cristallins. Par diffusion X, on observe que la cristallisation s'effectue par la formation de grains primaires de quelques nm regroupés en particules de l'ordre de 30 nm. Ces deux tailles n'évoluent pas au cours de l'heure de cristallisation.

1. B. FLEURY, M.-A. NEOUZE, J.-M. GUIGNER, N. MENGUY, O. SPALLA, T. GACOIN, D. CARRIÈRE, *ACS Nano* **2014**, *8*.

En supposant une géométrie sphérique, ils estiment que la cadence initiale de production des grains primaires est de $9 \times 10^{17} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En divisant cette quantité par le nombre d'Avogadro, le nombre de moles de grains primaires produites s'écrit : $1.5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La cristallisation observée est finalement qualifiée de "pop-corn", ce qualificatif reflétant la propension des grains primaires d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ à se former brusquement (rapidement après un certain temps d'induction) et à la taille fixée de quelques nm.

Il y a donc trois conclusions principales à retenir, qui nous permettront d'établir nos hypothèses. Premièrement, la réaction de formation des cristaux d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ possède un état intermédiaire amorphe structuré, qui semble métastable (durée de vie de l'ordre de deux minutes). Ensuite, la formation des cristaux d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ suit un schéma réactionnel de type "pop-corn". Il n'y a pas de phénomène de croissance, ni de coalescence. Enfin, une première estimation du flux de germination d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ est de $1.5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Les mesures présentées ci-dessus résultent d'une synthèse de nanoparticules d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ dont la microstructure n'était pas très bien contrôlée : le protocole de synthèse utilisant le taux d'hydroxylation n n'existait pas. La source de vanadium était un précurseur préparé par dissolution d'orthovanadate de sodium Na_3VO_4 dans de l'eau. On peut donc postuler la présence de carbonates au sein du milieu réactionnel de Fleury *et al* (voir [Sous-sous-section 2.1.2.1](#)).

3.1.1.2 Hypothèses de travail

Trois cinétiques structurales à considérer On s'attend à ce que les théories classiques soient mises en défaut pour la synthèse de nanoparticules d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ en conditions douces : la présence d'un précipité intermédiaire amorphe, le fractionnement des cristallites en grains primaires et la formation des particules par agrégation de grains primaires sont toutes des observations en contradiction directe avec ces théories classiques (voir [Chapitre 1](#)). Ce sont des observations non spécifiques à notre système : des précipités amorphes ont par exemple été observés dans le cas de synthèses analogues de nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 en conditions douces.²

Ces observations motivent la recherche d'une théorie plus générale permettant de rationaliser l'ensemble de ces phénomènes. Cette théorie devra prendre en compte les états intermédiaires et estimer correctement les flux de germination. La problématique de compréhension de la différence de structure entre nos particules YV2 et YV3 est donc très pertinente dans cette démarche, car nous disposons de deux cas critiques :

- les particules YV2 sont très divisées en grains primaires nanométriques.
- les particules YV3 ont un caractère plutôt monocristallin, mais présentent la signature des grains primaires nanométriques.

Cette différence en structure provient probablement d'une différence de mécanisme de précipitation. La microstructure de nos nanoparticules YV2 ressemble fortement à la microstructure des particules suivies par Fleury *et al*. Si nous réalisons un suivi de la réaction YV2 avec les mêmes analyses, nous obtiendrons probablement le même genre de

2. J. BAUMGARTNER, A. DEY, P. H. H. BOMANS, C. LE COADOU, P. FRATZL, N. A. J. M. SOMMERDIJK, D. FAIVRE, *Nat. Mater.* **2013**, 12.

résultats. Admettons dans ce cadre que la formation des particules YV2 est grossièrement connue. Pour expliquer la formation des particules YV3, on peut alors formuler deux possibilités :

- la formation des particules YV3 passe par un état intermédiaire type YV2, avec une grande quantité de grains primaires. Alors les cristallites YV3 se forment par coalescence de grains primaires jusqu'à former des particules monocristallines.

ou

- la formation des particules YV3 diffère très tôt de la formation des particules YV2. La germination dans le cas YV3 serait très lente. On aurait peu de grains primaires, qui pourraient croître en des particules monocristallines.

Il y a alors éventuellement trois cinétiques structurales à mettre en regard : une cinétique de germination, une cinétique de croissance et une cinétique de coalescence. Dans le premier scénario, c'est la cinétique de coalescence qui est très différente entre les cas YV2 et YV3 (prépondérante dans le cas YV3), les cinétiques de germination et croissance étant très proches. Dans le scénario 2, la germination est prépondérante par rapport à la croissance pour YV2, et c'est l'inverse pour YV3. La recherche du scénario approprié constitue le cœur de cette étude structurale.

Hyp. 3.1 Les analyses par diffusion X nous permettront d'estimer trois cinétiques : germination, croissance, et coalescence. La prépondérance de l'une ou l'autre explique les différences de microstructure entre YV2 (germination dominante) et YV3 (croissance dominante).

Précipité amorphe La simple présence d'un précipité amorphe vient bouleverser les théories classiques de nucléation. Quel que soit le mécanisme choisi, la formation de cet amorphe est donc une étape-clé dans la synthèse des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Dans le cas étudié par Fleury *et al.*, cet état amorphe a une certaine durée de vie, qui représente un temps d'induction pour la cristallisation. En mesurant l'augmentation de luminescence en cours de réaction YV2 et YV3 (voir [Sous-section 3.1.3](#)), nous observons également des temps d'induction. Cette observation suggère qu'un précipité amorphe est formé dans les deux cas. Cet amorphe pourrait être la clé de la différenciation de structure entre les réactions YV2 et YV3. On imagine que si les précipités amorphes YV2 et YV3 sont très différents en structure, ils vont gouverner la cristallisation vers différentes microstructures.

Hyp. 3.2 La différence de structure entre YV2 et YV3 provient de la formation de deux états intermédiaires amorphes distincts.

3.1.1.3 Plan du chapitre

Pour répondre à nos interrogations, nous avons réalisé des suivis de trois synthèses. La formation des cristaux d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ a été suivie dans les cas $n = 2$, $n = 2.5$ et $n = 3$, notamment par diffusion X *in situ* sur synchrotron, à des temps de réaction aussi courts que 6 ms.

Nous montrerons tout d'abord que ce temps très court nous permet d'examiner la structure de l'amorphe, mais nous ne pourrons pas témoigner de sa formation : il est déjà formé et stationnaire à 6 ms ! Un précipité amorphe de structure similaire sera mesuré pour chaque n , invalidant au moins en partie l'**Hypothèse 3.2**.

Ensuite, ces trois suivis seront décrits, chacun dans une section dédiée. Nous observerons l'apparition des grains primaires, des particules, et de la longueur de cohérence pour les trois valeurs de n ci-dessus. On pourra ainsi tester la validité de l'**Hypothèse 3.1** (le contrôle de la microstructure se joue en confrontant les cinétiques de germination, de croissance et de coalescence).

3.1.2 Suivis cinétiques par diffraction des rayons X de prélèvements lyophilisés

Une première étude de la croissance cristalline peut être effectuée par des analyses de diffraction X à différents temps de réaction. Cette méthode a été employée pour suivre l'évolution de la longueur de cohérence pour la synthèse YV3. Cette étude a été réalisée par prélèvements réguliers puis trempe à l'azote liquide. Le solide formé a ensuite été lyophilisé. La poudre obtenue après lyophilisation a été analysée par diffraction des rayons X. À l'instar des résultats présentés en **Section 2.4**, les diffractogrammes obtenus contiennent du signal indésirable provenant du NaNO_3 résiduel, ce qui restreint nos analyses (cf. **Sous-sous-section 2.2.2.1** et **Figure 2.4**). En conséquence, les tailles de cristallite ont été déterminées par analyse de Scherrer (**Équation 2.4**) effectuée sur les 3 premières raies de diffraction du vanadate d'yttrium.

Dans le cas de la synthèse YV3, l'évolution de la taille de cohérence a été mesurée jusqu'à 24 h. Les résultats obtenus sont présentés **Figure 3.1**.

Pour couvrir entièrement la plage temporelle de 24 h, deux synthèses YV3 ont été réalisées en parallèle. Les longueurs de cohérence sont présentées avec un symbole caractéristique de l'échantillon étudié.

Le premier prélèvement a été effectué quelques secondes après mélange. Le diffractogramme de la poudre obtenue contient uniquement du signal amorphe, la longueur de cohérence a donc été fixée à 0 nm. Au point de mesure suivant, réalisé à $t = 2$ h, la longueur de cohérence vaut 19 nm. Ensuite, à $t \geq 4$ h, la longueur de cohérence semble fixée autour de 22.3 nm (droite pointillés). En raisonnant en terme de volume, le cristallite moyen observé à 2 h de réaction représente 62 % du volume du cristallite moyen observé à $t \geq 4$ h. Finalement, la majorité des événements de croissance cristalline ont lieu avant les deux premières heures de réaction, et elle semble ne durer que quelques heures au total.

On obtient donc une première indication des temps de réaction mis en jeu (typiquement plus de 2 h pour YV3), très supérieurs à ceux rapportés par Fleury *et al.* L'**Hypothèse 3.1** du contrôle de la microstructure par la cinétique paraît raisonnable, mais elle doit être précisée. En effet, la détermination des longueurs de cohérence par DRX est une mesure de la somme de la croissance et la coalescence cristalline, mais on

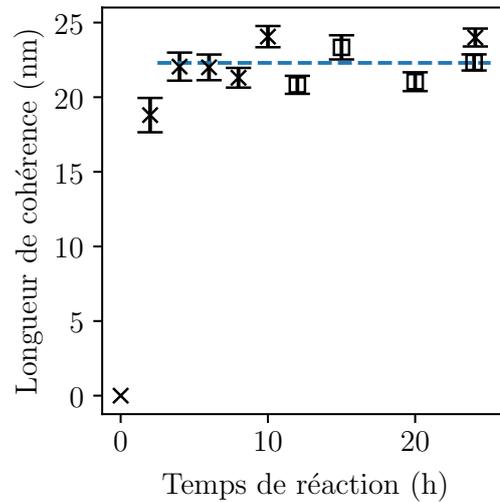


Figure 3.1 – Longueurs de cohérence moyennes, selon le modèle de Scherrer, mesurées par diffraction des rayons X pour une synthèse YV3, à différents temps de réaction. Cette étude a été réalisée avec deux échantillons différents, d'où la présence de symboles pour les distinguer.

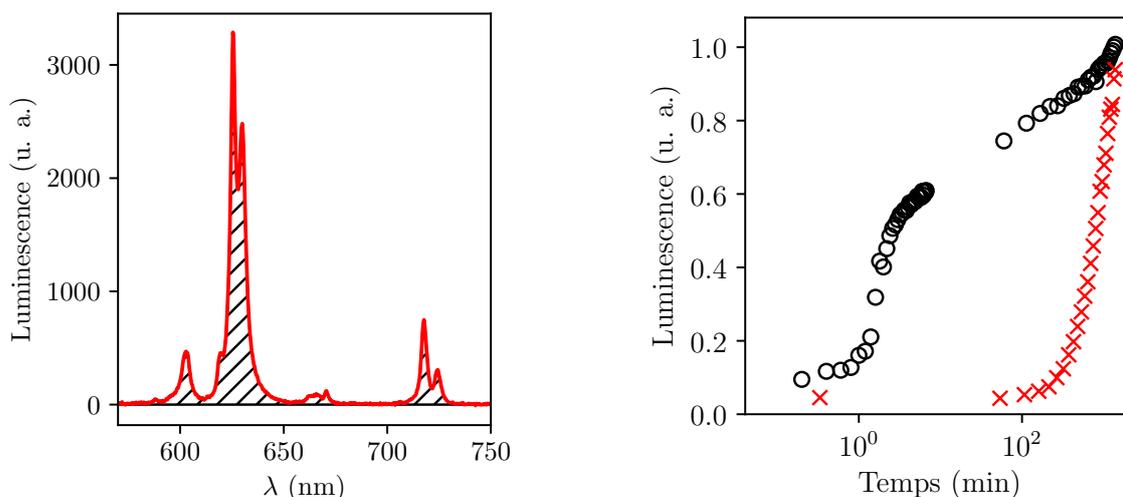
ne peut pas les séparer. De plus, cette mesure ne permet pas de statuer sur les flux de germination mis en jeu. Ces expériences ne permettent pas de tester l'**Hypothèse 3.1**.

3.1.3 Suivis cinétiques par luminescence

Lorsqu'il est dopé en europium, le vanadate d'yttrium possède une luminescence de couleur rouge sous excitation UV.³ Au premier ordre, l'intensité de cette luminescence est proportionnelle à la fraction cristalline présente : l'ion europium solvato n'est pas luminescent sous excitation UV. La matrice vanadate est capable d'absorber le rayonnement UV excitateur et de le transmettre aux atomes d'europium, qui se désexcitent en émettant éventuellement un photon de couleur rouge. Dans ce cadre, la mesure de luminescence est donc une mesure de la qualité cristalline du nanomatériau. Dans ce chapitre, le taux de dopage en europium est fixé à 5%.

La mesure de la luminescence a été réalisée directement en laboratoire en cours de réaction (voir **Section 2.C** pour le protocole de synthèse) pour les synthèses YV2 et YV3 (**Figure 3.2**). Le signal mesuré est une intensité de luminescence en fonction de la longueur d'onde émise, λ . Pour réaliser une intégration sur une variable proportionnelle à l'énergie, on préfère utiliser le nombre d'onde, σ . Ce nombre d'onde est égal à l'inverse de la longueur d'onde λ . Sur la **Figure 3.2b**, l'intégrale de luminescence est normalisée par le dernier spectre mesuré, à 24 h.

3. A. HUGNARD, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2001**.



(a) Spectre d'émission d'une solution de nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ (dopage 5 % en Eu), éclairées par une lampe UV au deutérium (200 à 400 nm).

(b) Intégration en nombre d'onde du signal de luminescence à différents temps de réaction, (\circ) : YV2, (\times) : YV3. L'intégrale est normalisée par le dernier spectre mesuré, à 24 h.

Figure 3.2 – Méthodologie du calcul de la fraction cristalline.

$$A = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} I(\sigma) d\sigma = \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \frac{I(\lambda)}{\lambda^2} d\lambda \quad (3.1)$$

Ces suivis de luminescence nous donnent une première indication qualitative sur les cinétiques de germination et croissance. Pour la synthèse YV2, la cristallisation débute dès la première minute de réaction. Dans le cas YV3, l'augmentation brusque de luminescence a lieu à 240 min de réaction. Dans les deux cas, il y aurait donc manifestement un temps mort, un *temps d'induction*, avant que la cristallisation ne démarre. Le flux de germination J est d'autant plus élevé que le temps d'induction est faible : plus la barrière énergétique de germination est élevée, plus le temps nécessaire pour la franchir la première fois est élevé. On s'attend donc à $J(\text{YV2}) > J(\text{YV3})$.

La luminescence permet de préciser les différentes cinétiques observées par diffraction X. La réaction de cristallisation possède un temps caractéristique de l'ordre de la minute dans le cas YV2. Pour $n = 3$, ce temps caractéristique est plutôt de l'ordre de quelques heures. Ces observations restent semi-quantitatives, car sont au mieux reliées au volume total de cristal. On mesure une cinétique combinée de germination et de croissance. Pour caractériser la microstructure des particules, la diffusion X reste la technique d'analyse privilégiée.

3.2 La diffusion X aux petits angles en synchrotron

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent ([Sous-sous-section 2.2.3.3](#)), la diffusion des rayons X aux petits angles permet d'obtenir des informations structurales quantitatives sur l'échantillon analysé. C'est une technique particulièrement intéressante pour notre problématique car on peut réussir à mesurer, *in situ*, le nombre et la taille des objets formés au cours du temps : grains primaires et particules, nous permettant de vérifier l'[Hypothèse 3.1](#) (la microstructure s'explique par la compétition germination/croissance). Aux grands angles, on passe en régime de diffraction. On mesure alors également des informations sur l'ordre atomique. En début de réaction, nous caractériserons alors le précipité amorphe, nous permettant de tester l'[Hypothèse 3.2](#) (impact de la structure de l'amorphe sur la structure des particules).

3.2.1 Nécessité du rayonnement synchrotron

La diffusion X mesure quantitativement la norme de la transformée de Fourier de la densité électronique de l'échantillon, c'est pourquoi elle est si puissante. Malheureusement, c'est une technique difficile à mettre en place, et donc peu répandue. Elle est de plus assez peu sensible : les temps d'acquisitions typiques sont de l'ordre de 30 min minimum, voire une heure. Dans certains cas, nous verrons que la cristallisation a lieu sur une période de l'ordre de quelques minutes. La diffusion X est donc une technique dont la résolution temporelle ne convient pas pour sonder l'évolution de la structure au laboratoire.

En revanche, le rayonnement synchrotron permet cette analyse.ⁱ Un faisceau X issu du rayonnement synchrotron est bien plus brillant qu'un faisceau X classique, réduisant les temps d'acquisition nécessaires : on passe ainsi de 30 min à environ 50 ms. On a alors une résolution temporelle confortable pour mesurer la naissance des grains primaires, des particules, et des domaines cohérents d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ lors d'une synthèse par voie douce.

Nous avons utilisé deux montages expérimentaux. Un appareil commercial appelé "mélangeur à flux stoppé" permet d'accéder à des temps de réaction allant de 6 ms à quelques minutes. Le deuxième montage, appelé "configuration péristaltique", a été réalisé par nos soins à l'aide de connectiques HPLC de marque Upchurch[®] et permet d'accéder à des temps de réaction allant de 10 s à 1 h. Les données présentées dans la suite de ce chapitre ont été mesurées en décembre 2015, sur les lignes de lumière SWING à SOLEIL et ID02 à l'ESRF.

3.2.2 Récapitulatif des données obtenues

Nous disposons du suivi cinétique des signaux de diffusion X de différentes synthèses de nanoparticules d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$, toutes préparées à partir de précurseurs à 0.1 mol L^{-1} , et de dopage en europium égal à 5 %. Les différentes synthèses sont nommées $\text{YV}n$, où n

i. L'inconvénient majeur devient alors la disponibilité du rayonnement synchrotron : au mieux quelques jours par semestre. Pour ne pas perdre de temps de faisceau, un relais assurant l'utilisation continue du faisceau entre jour et nuit est généralement mis en place.

représente le nombre d'équivalents molaires en NaOH initial avant réaction. Les trois synthèses YV2, YV2.5 et YV3 ont été étudiées à des temps de réaction différents :

- la synthèse YV2 a été suivie grâce au mélangeur à flux stoppé entre 6 ms et plusieurs minutes (diffusion X, luminescence en géométrie à transmission). Elle a également été suivie en configuration péristaltique, de 10 s à 1 h de réaction (diffusion X à SWING/SOLEIL, pH, luminescence en géométrie à réflexion, Raman).
- la synthèse YV2.5 n'a été suivie qu'en configuration péristaltique, de 10 s à 1 h de réaction (diffusion X à SWING/SOLEIL, pH, luminescence en géométrie à réflexion, Raman).
- la synthèse YV3 a d'abord été suivie en configuration à flux stoppé, de 6 ms à quelques minutes de réaction (diffusion X à SWING/SOLEIL). Des suivis à temps plus longs ont été réalisés à l'ESRF par mesures *ex situ*. Les temps de réaction sondés vont de 3 min à presque 2 j de réaction (diffusion X, pH).

Chaque diagramme de diffusion présenté résulte de l'association de mesures de diffusion effectuées en configuration dite "SAXS" (bas angles, distance échantillon-détecteur élevée), et "WAXS" (angles élevés, courte distance échantillon-détecteur). Pour chaque diagramme, les données SAXS et WAXS en intensité absolue ont été obtenues indépendamment (normalisation, soustraction), puis juxtaposées telles quelles. On remarquera l'excellent accord systématique dans la région de recouvrement de gamme de q , de 7.2×10^{-2} à $1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$.ⁱⁱ

3.3 Précipités intermédiaires amorphes

La première hypothèse que nous allons tester est l'existence d'un précipité amorphe pour chaque n étudié ainsi que leurs différences structurales ([Hypothèse 3.2](#)).

3.3.1 Désordre à l'échelle atomique - bosse incohérente en régime de diffraction

Ici, nous avons mesuré le signal de diffusion X de 2.5×10^{-3} à 3 \AA^{-1} (sauf dans le cas YV3 : le q_{\min} était de $7.5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$). Dans le cas du composé $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, on entre dans le régime de diffraction à partir d'environ 1 \AA^{-1} : au delà de cette valeur, le signal mesuré est analogue à celui que l'on aurait mesuré avec un diffractomètre à poudres. À des temps suffisamment courts, la [Figure 3.3a](#) montre que nous mesurons le signal d'une large bosse amorphe à profil gaussien dans cette région. Elle s'étend de 1.5 à 2.5 \AA^{-1} . C'est en bon accord avec les résultats qu'avait obtenu précédemment Blaise Fleury lors de mesures analogues : c'est bien le signal de diffraction X de cet état intermédiaire amorphe.^{1,4}

4. B. FLEURY, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2013**.

ii. Cet accord ne concerne que les synthèses YV2 et YV2.5, réalisées à SWING, à SOLEIL. L'intégralité du diagramme de diffusion est mesuré en une seule fois sur la ligne de lumière ID02 de l'ESRF. Les données mesurées pour la synthèse YV3 n'ont donc pas été l'objet de ce groupement.

À $q < 1 \text{ \AA}^{-1}$, on mesure aux mêmes temps de réaction un signal de diffusion de plusieurs ordres de grandeur plus intense que celui de l'eau, solvant. C'est donc le signal de diffusion du précipité amorphe formé. Ce signal est très proche pour les trois synthèses étudiées, pour $n = \{2, 2.5, 3\}$, comme illustré **Figure 3.3a**. Les structures de ces trois précipités amorphes sont donc probablement très semblables.

On observe deux inflexions sur le diagramme de diffusion, respectivement à $q \approx 5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ et $q \approx 0.4 \text{ \AA}^{-1}$. Ces inflexions correspondent aux signatures de deux contributions à des tailles bien séparées, de l'ordre de 25 nm et 3 nm de large respectivement, d'après l'**Équation 3.2**. Les objets de 25 nm sont donc constitués de petits objets de 3 nm.

$$D \approx 2 \times \frac{2\pi}{q} \quad (3.2)$$

Entre ces deux tailles, le signal de diffusion X décroît selon une loi de puissance $I \propto q^{-p}$. On a $p = 3.1$ dans le cas de la synthèse YV2, 3.0 pour $n = 2.5$ et 2.7 pour le cas YV3. Ces trois valeurs d'exposant sont proches de (ou supérieurs à) 3, caractéristique d'amas fractals surfaciques.⁵ Ces fractales de surface sont des agrégats denses dont la surface développée S , regardée avec une résolution r (longueur de la règle de mesure), varie en loi de puissance :

$$S(r) \propto \left(\frac{r}{R_2} \right)^{p-4} \quad (3.3)$$

où $3 \leq p < 4$ est caractéristique de la rugosité de l'amas. Pour une surface parfaitement lisse, $p = 4$, et $p \rightarrow 3$ pour des surfaces très rugueuses. R_2 est la longueur caractéristique des composants de l'amas, ici les grains primaires amorphes (diamètre de sphère équivalente 1.1 nm).

Enfin, à des angles plus petits que $5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, le signal n'est pas constant, ce qui est la signature d'une couche de structuration supplémentaire, de taille caractéristique supérieure au micron. Nous ne pourrions pas la caractériser entièrement, faute d'une gamme expérimentale de q suffisamment basse en angle.

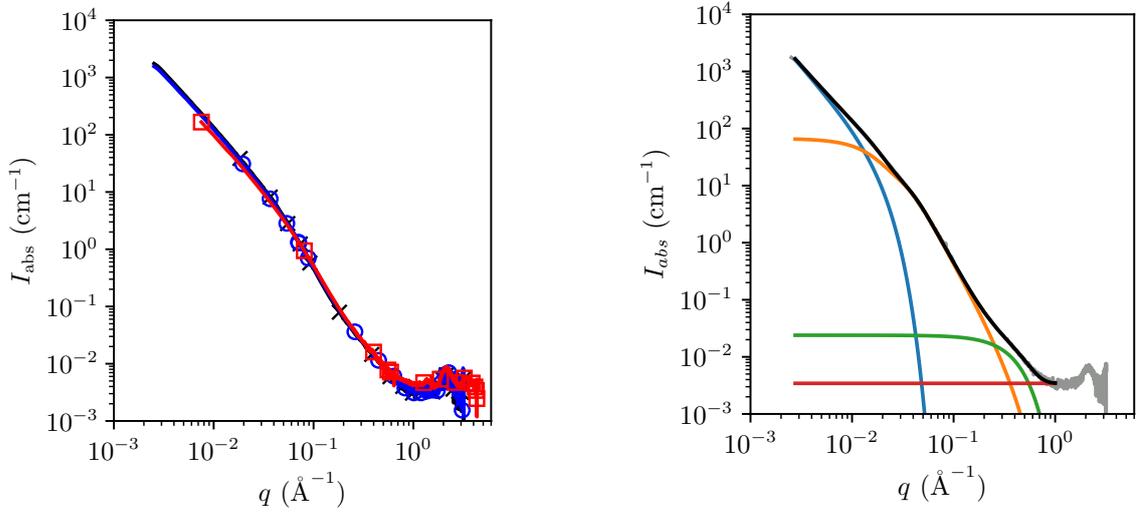
C'est une première observation qualitative importante : le précipité amorphe est un réseau *fractal* constitué de petites entités amorphes mesurant environ 1 nm de diamètre, regroupées en objets plus larges, de 25 nm. Ces particules amorphes larges sont elles-mêmes groupées en agrégats, de taille inconnue mais probablement supérieure au micron.ⁱⁱⁱ

3.3.2 Analyse quantitative des signaux amorphes - tailles et fraction volumique

Le signal de diffusion mesuré avant toute cristallisation permet de caractériser la structure du précipité amorphe. Pour cela, le signal de diffusion est ajusté au modèle

5. R. BESSELINK, T. M. STAWSKI, A. E. S. VAN DRIESCHE, L. G. BENNING, *J. Chem. Phys.* **2016**, 145.

iii. $q_{\min} = 2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, soit $D_{\text{agrégats}} > 0.6 \text{ \mu m}$.



(a) Amorphes des synthèses YV2 (\times), YV2.5 (\circ) et YV3 (\square).

(b) Modélisation décomposée du signal de diffusion du précipité amorphe pour YV2. (—) : données mesurées, (—) : intensité calculée. En couleurs, les quatre contributions du modèle utilisé (voir Équation 3.4)

Figure 3.3 – Structure des précipités amorphes.

unifié de Beaucage (défini Équation 3.4, voir détails Sous-section 3.B.4) par la méthode des moindres carrés grâce à un script écrit par nos soins en langage Python2.7. Les différentes contributions de cette modélisation sont présentées Figure 3.3b.

$$\begin{aligned}
 I_{abs}(q) = & \frac{B_0}{q^{p_0}} \exp\left(\frac{-(qR_{g_1})^2}{3}\right) \\
 & + G_1 \exp\left(\frac{-(qR_{g_1})^2}{3}\right) + \frac{B_1}{q_1^{*p_1}} \exp\left(\frac{-(qR_{g_2})^2}{3}\right) \\
 & + G_2 \exp\left(\frac{-(qR_{g_2})^2}{3}\right) + \frac{B_2}{q_2^{*p_2}} \\
 & + Inc
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

D'après nos observations, le précipité amorphe possède deux tailles physiques caractéristiques. Nous avons donc incorporé deux contributions dans la modélisation de l'intensité diffusée. Il s'agit des contributions 1 et 2, lignes 2 et 3 de l'Équation 3.4, attribuées aux particules et aux grains primaires respectivement. Chacune de ces contributions possède un régime de Guinier (diffusion à $qR \ll 1$) et un régime de Porod (diffusion à $qR \gg 1$). La troisième contribution, Inc , est une constante nous permettant

de prendre en compte la diffusion des ions en solution, à $q \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$. Le modèle comporte également une zéroième contribution (ligne 1), qui rend compte de la tendance des particules à s'agréger.

La taille la plus grande est de 25 nm, tandis que la petite taille est estimée à 1.2 nm. Ces tailles sont très proches de celles mesurées en fin de réaction pour les particules cristallines (grains de 2.5 nm, particule de 20 à 50 nm), suggérant que la structure du réseau amorphe est déterminante pour le devenir des nanocristaux d'YVO₄:Eu.

L'intégration du diagramme de diffusion permet de remonter à la fraction de réactifs contenue dans le précipité amorphe grâce au théorème de l'invariant.^{6,7} Dans le cas d'un mélange biphasique soluté-solvant, celui-ci s'écrit :

$$Q = \int_0^\infty I(q)q^2 dq = 2\pi^2(\Delta\rho)^2\phi(1 - \phi) \quad (3.5)$$

Où $\Delta\rho$ est le contraste de densité de longueur de diffusion électronique entre le solvant et le soluté, et ϕ la fraction volumique de soluté. Ici, le soluté est le précipité amorphe, et le solvant est l'eau. Le calcul de Q nécessite d'intégrer les données de diffusion de 0 à l'infini. On ne dispose cependant pas de mesures sur une telle gamme de q . C'est pourquoi on réalise un premier ajustement des données mesurées, en utilisant le modèle présenté [Équation 3.4](#). Il permettra l'extrapolation des données à $q \rightarrow 0$ et à $q \rightarrow \infty$. Grâce à cette extrapolation, on peut réaliser l'intégration numérique sur $[0, +\infty[$, et en déduire Q .

En considérant que la densité électronique du précipité amorphe est égale à celle du cristal, on a :

$$\Delta\rho^{\text{amorphe}} \approx \Delta\rho^{\text{cristal}} = 24.08 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \quad (3.6)$$

L'[Équation 3.5](#) nous donne alors la fraction volumique d'amorphe, ϕ_{amorphe} . Elle vaut environ 80 % de la fraction volumique attendue dans les trois cas (voir [Figure 3.9a](#) pour YV2, [Figure 3.22a](#) pour YV2.5, et [Figure 3.33a](#) pour YV3), ce qui prouve que ce précipité amorphe prend une place très importante dans le mécanisme de formation des nanoparticules. On peut le qualifier de matrice réactive destinée à la cristallisation d'YVO₄:Eu.

3.3.3 Métastabilité des états amorphes - différents temps d'induction

Le [Tableau 3.1](#) regroupe les paramètres physiques observés pour les différents amorphes. Les rayons de giration sont extraits par le modèle de Beaucage ([Équation 3.4](#)) puis sont convertis en diamètres en supposant une géométrie sphérique. Structuralement, ils sont similaires (double structure systématiquement présente) et comportent la majorité (plus de 75 %) des réactifs. Il apparaît difficile de considérer que la différence de

6. G. POROD, General Theory, dans *Small Angle X-Ray Scattering*, **1982**.

7. O. SPALLA, General Theorems in Small-Angle Scattering, dans *Neutrons, X-Rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, North-Holland delta series, **2002**.

Tableau 3.1 – Récapitulatif des caractéristiques des amorphes YV2, YV2.5 et YV3 (tailles données dans l’approximation sphères monodisperses).

Paramètre physique	YV2	YV2.5	YV3
Temps d’induction	38 s	5 min	≈ 20 min
Diamètre de particule amorphe (nm)	24.8	25.4	31.0
Diamètre de grain primaire amorphe (nm)	1.1	1.1	1.2
Ordre de décroissance du régime de Porod	3.1	3.0	2.7
Quantité de réactifs (%)	74	77	80

microstructure entre YV2 et YV3 soit due à une différence de structure dans l’amorphe. L’**Hypothèse 3.2** est invalidée ici. Le schéma **Figure 3.4** est une proposition de structure de cet amorphe.

Bien que la structure des états amorphes semble indépendante de n , la durée de vie de ceux-ci est dépendante de ce paramètre. Cette durée de vie, ou temps d’induction, est estimée en examinant les diagrammes de diffusion à $q > 1 \text{ \AA}^{-1}$. Le temps d’induction est alors défini comme le moment où apparaissent les pics de Bragg. Ce temps d’induction est de 38 s pour la synthèse YV2 (**Figure 3.7**). Il est de 300 s pour la synthèse YV2.5 (**Figure 3.21**), et est compris entre 15 min et 40 min pour la synthèse YV3 (voir **Figure 3.30**).

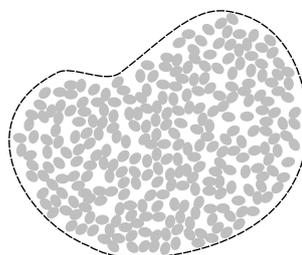


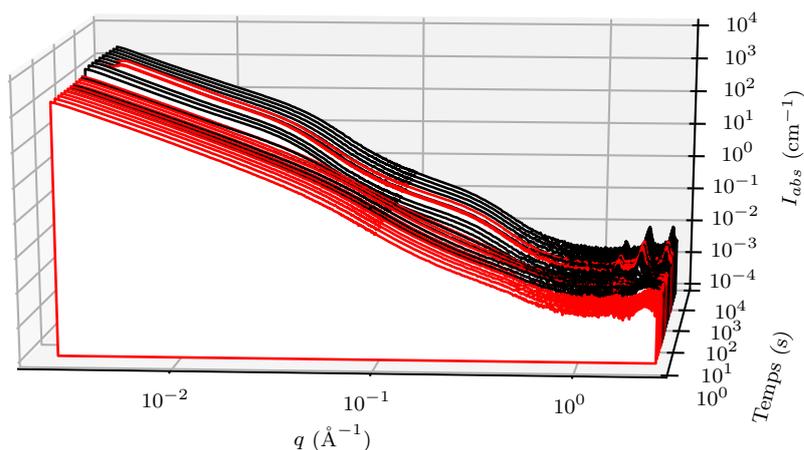
Figure 3.4 – Schéma d’une particule amorphe, de diamètre 25 nm et composée de petits grains amorphes (●) de 1.2 nm. (---) : contour de la particule amorphe initiale.

3.4 Synthèse YV2

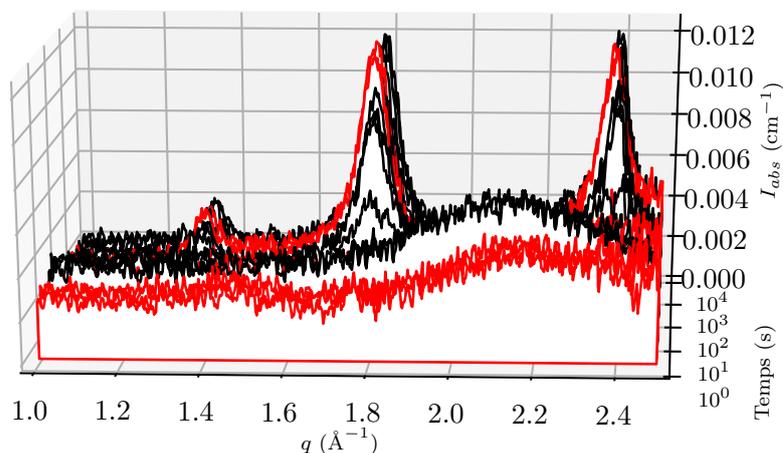
La réaction de cristallisation YV2 a été observée en diffusion X grâce à plusieurs configurations expérimentales. Les temps de réaction de 6 millisecondes à quelques minutes ont été observés grâce au dispositif à flux stoppé/flux perdu. Ensuite, cette synthèse a été observée à l’aide du montage péristaltique, nous permettant d’accéder à des temps de réaction de 10 s jusqu’à 1 h, à raison d’une mesure par seconde. Toutes ces observations résultent bien de la conduite de plusieurs synthèses type YV2, toutes réalisées à partir des mêmes solutions de précurseurs. Les données de diffusion en intensité absolue ont été compilées et sont présentées en fonction de q et du temps de réaction, en **Figure 3.5**.

3. ÉTUDES CINÉTIQUES MICROSTRUCTURALES *in situ*

La **Figure 3.5a** ci-dessus montre l'évolution temporelle des données de diffusion X pour la synthèse YV2 pour toute la gamme de q expérimentale (données SAXS). La **Figure 3.5b** présente un agrandissement de la région de diffraction (WAXS), à $q > 1 \text{ \AA}^{-1}$.



(a) SAXS pour YV2.



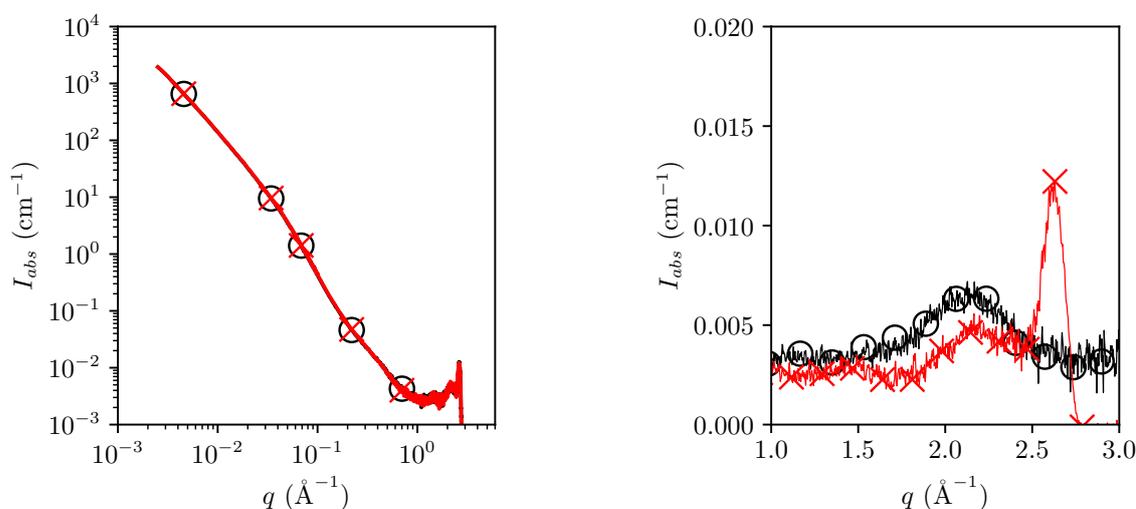
(b) WAXS pour YV2.

Figure 3.5 – Évolution temporelle des données de diffusion X pour la synthèse YV2, à des temps de réaction compris entre 1.025 s et 1 h. Ces données sont mesurées avec différentes configurations. (—) : données mesurées grâce à l'appareil à flux stoppé. (—) : données mesurées grâce à la configuration péristaltique.

3.4.1 Formation du précipité amorphe - phase d'induction jusqu'à 38 s

3.4.1.1 Première mesure à 6 ms - précipité amorphe

Le temps minimal de réaction présenté [Figure 3.5](#) est de 1.025 s, pour des raisons de visibilité. Les signaux de diffusion mesurés à 6 ms et 1.025 s sont comparés [Figure 3.6a](#). Le précipité amorphe apparaît dès 6 ms de réaction, et n'évolue pas jusqu'à 1.025 s, ni pendant plusieurs dizaines de secondes ([Figure 3.5](#)).



(a) Comparaison du signal SAXS de l'amorphe entre 6 ms (○) et 1.025 s (×) pour la synthèse YV2.

(b) Comparaison du signal WAXS (régime de diffraction) de l'amorphe à 10 s, en configuration péristaltique (○) et configuration à flux stoppé (×).

Figure 3.6 – Gauche : Apparition de l'amorphe dès 6 ms. Droite : signal de mauvaise qualité en régime de diffraction avec la configuration à flux stoppé ($q_{max} \approx 2.3 \text{ \AA}^{-1}$ et soustraction trop importante).

Dès 6 ms, on mesure un signal de diffraction amorphe sous la forme d'une large bosse, située aux alentours de 2.1 \AA^{-1} . Au même temps de réaction, on mesure un signal SAXS non négligeable. Par exemple, à $q = 1 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, l'intensité de diffusion vaut de l'ordre de $1 \times 10^2 \text{ \AA}^{-1}$. L'intensité de diffusion est donc 4 ordres de grandeurs supérieure à l'intensité de diffusion de l'eau, attendue à $1.62 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ à 25 °C. Ces deux arguments (bosse amorphe en WAXS et signal non négligeable en SAXS) sont la signature du précipité amorphe, formé avant notre premier point de mesure.

3.4.1.2 Apparition des pics de Bragg à 38 s de réaction

Le signal WAXS montre l'émergence des pics de Bragg. Ils sont attendus aux positions de 1.35 \AA^{-1} , 1.79 \AA^{-1} et 2.39 \AA^{-1} (voir [Sous-sous-section 3.B.3.2](#)). Les tout premiers pics,

très larges et peu intenses, sont détectables à 38 s de réaction (Figure 3.7).

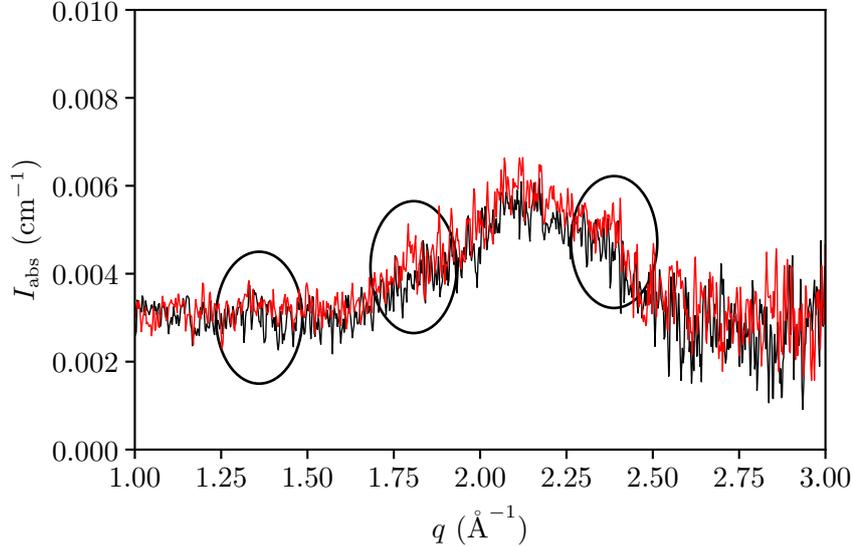


Figure 3.7 – Données de diffusion en régime de diffraction à 36 s (—) et 38 s (—) : apparition des pics de Bragg pour YV2.

3.4.1.3 Configuration à flux stoppé - biais expérimental

En configuration à flux stoppé/perdu, le signal amorphe est observé dès les premiers instants (6 ms). En SAXS, ce signal est identique à celui mesuré par la configuration péristaltique.

En revanche, le signal en régime de diffraction WAXS est de très mauvaise qualité (Figure 3.6b). Quantifier la fraction cristalline est donc difficile avec la configuration à flux stoppé. On retiendra donc que la configuration péristaltique est la plus adaptée pour observer la réaction de cristallisation au vu des échelles de temps mises en jeu. L'appareil à flux stoppé est donc *in fine* intéressant plutôt pour observer d'éventuelles évolutions au sein du précipité amorphe, à des temps compris entre quelques ms et une dizaine de secondes. Bien que de telles évolutions ne soient pas mesurées ici, dans le cadre de la synthèse YV2, notons que (i) nous avons tout de même la preuve que son temps de formation est inférieur à 6 ms, (ii) nous avons pu mesurer des évolutions dans le cas de synthèses réalisées avec des précurseurs dilués.^{iv}

Examinons désormais les temps de réaction supérieurs à 38 s.

3.4.2 Phase de production des nanocristaux YV2

En régime de diffraction, à $q > 1 \text{ \AA}^{-1}$, les données mesurées nous permettent d'extraire l'évolution temporelle de la fraction cristalline par comparaison d'un diagramme

iv. Ces données sont à un stade peu avancé du traitement, et ne seront donc pas discutées.

à l'instant t à deux diagrammes de référence : l'un pour l'amorphe, l'autre pour des particules cristallisées.

3.4.2.1 Extraction de la fraction cristalline - méthode de la combinaison linéaire

Le signal de diffraction amorphe de référence est obtenu en moyennant les signaux de diffraction antérieurs à 38 s. Le diagramme de diffraction ne présente plus de signal amorphe caractéristique centré à 2.1 \AA^{-1} aux temps de réaction les plus élevés. On n'observe plus d'amorphe, on suppose que la matière est uniquement sous forme cristalline. En moyennant plusieurs de ces diagrammes, on obtient un diagramme de diffraction purement cristallin de référence. Chaque diagramme intermédiaire est considéré comme une combinaison linéaire de ces deux références :

$$I(q > 1) = \alpha I_{\text{crist}}^{\text{ref}}(q > 1) + \beta I_{\text{amorphe}}^{\text{ref}}(q > 1) \quad (3.7)$$

Les coefficients de cette combinaison linéaire sont directement proportionnels aux fractions volumiques cristalline et amorphe, évaluées à l'aide du signal WAXS, selon :

$$\phi_{\text{crist}}^{\text{WAXS}} = \alpha \phi_{\text{crist}}^{\text{ref}} = \alpha \phi_{\text{tot}}^{\text{ref}} \quad (3.8a)$$

$$\phi_{\text{amorphe}}^{\text{WAXS}} = \beta \phi_{\text{amorphe}}^{\text{ref}} \quad (3.8b)$$

où l'on suppose que le diagramme de référence ne contient pas d'amorphe, et en principe $\alpha + \beta = 1$. Les références sont présentées [Figure 3.8a](#), et un exemple de résultat de combinaison linéaire est présenté [Figure 3.8b](#).

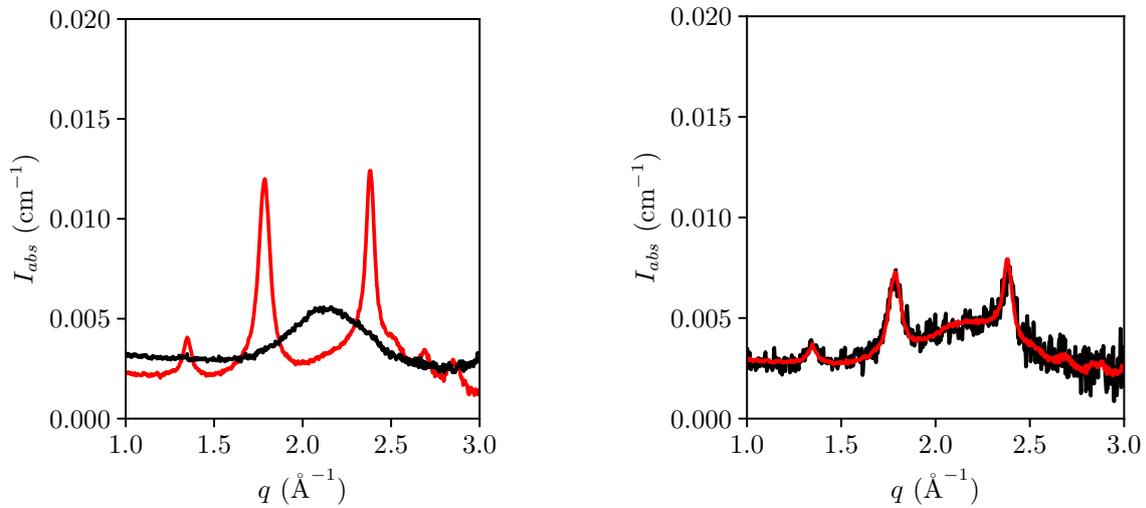
3.4.2.2 Évolution temporelle de la fraction cristalline - comparaison à la luminescence

La fraction cristalline attendue ϕ_{max} est de 2.4106×10^{-3} ([Équation 3.41](#)). En cours de réaction, la fraction cristalline $\phi_{\text{crist}}^{\text{WAXS}}$ est calculée selon l'[Équation 3.8a](#) et présentée [Figure 3.9a](#) (ronds bleus). Son évolution est en très bon accord avec :

- celle de l'intégrale de luminescence (rouge, calculée avec l'[Équation 3.1](#)),
- l'évolution de la fraction cristalline $\phi_{\text{crist}}^{\text{SAXS}}$ calculée *a posteriori* à partir de l'intégration du signal de diffusion cristallin (croix bleues). Cette dernière fraction est calculée à partir de l'invariant de l'intensité cristalline ([Équation 3.5](#), intensité cristalline calculée à partir de l'[Équation 3.9](#)).
- l'hypothèse selon laquelle $\alpha + \beta = 1$. C'est en pratique le cas, sans renormalisation supplémentaire.

Cet accord valide notre approche d'extraction de la fraction cristalline par combinaison linéaire : l'hypothèse que 100% de l'amorphe est converti en cristal après 1 h est raisonnable.

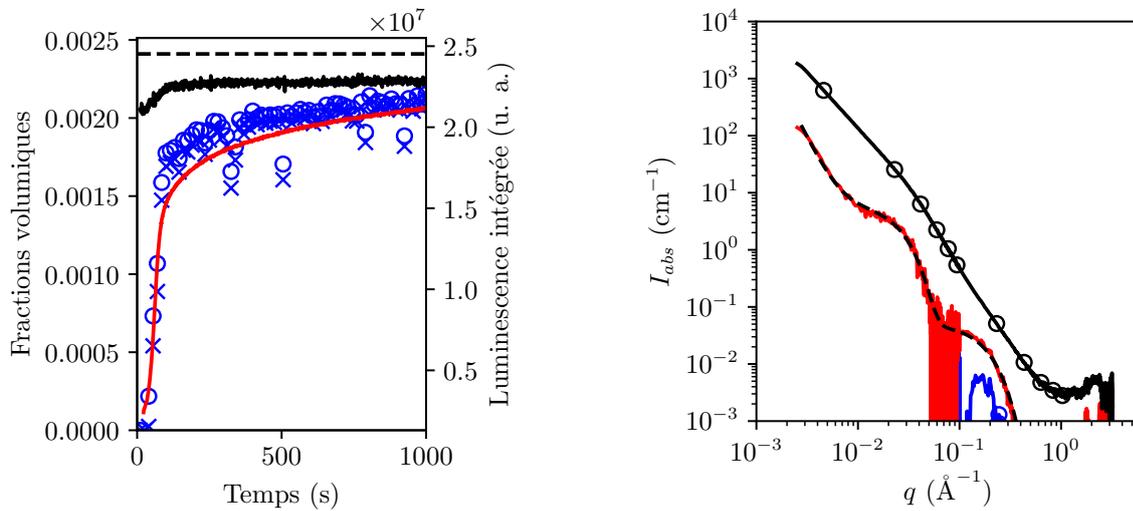
3. ÉTUDES CINÉTIQUES MICROSTRUCTURALES *in situ*



(a) Diagrammes de référence en régime de diffraction, obtenus à partir des moyennes. (—) : référence amorphe, (—) : référence cristalline.

(b) Combinaison linéaire (—) du régime de diffraction, à 60 s de réaction. (—) : données mesurées. 40 % du signal est d'origine cristalline.

Figure 3.8 – Méthodologie du calcul de la fraction cristalline.



(a) Fractions volumiques, attendue (---), totale (—), cristalline obtenue par analyse des régimes de diffraction WAXS (\circ), cristalline obtenue par intégration du signal cristallin SAXS en (\times). (—) : évolution de la luminescence.

(b) (—) : signaux de diffusion pris à 38 s et 46 s. Ils se superposent. (—) : contribution cristalline à 38 s (8 % de cristaux), (—) : contribution cristalline à 46 s (20 % de cristaux). (---) : modélisation de la contribution cristalline à 46 s.

Figure 3.9 – Signal de diffusion cristalline : calcul et traitement.

3.4.2.3 Extraction de la contribution cristalline à l'intensité diffusée

À partir de la fraction cristalline, la contribution cristalline du signal de diffusion X a été calculée à partir de l'Équation 3.9 ci-dessous.

$$I_{\text{crist}}(q) = I_{\text{tot}}(q) - \frac{\phi_{\text{tot}} - \phi_{\text{crist}}}{\phi_{\text{amorphe}}^{\text{ref}}} I_{\text{amorphe}}(q) \quad (3.9)$$

Début de la cristallisation Le signal cristallin est d'intensité non négligeable seulement à partir de 46 s de réaction, comme illustré Figure 3.9b. La cristallisation démarre pourtant à 38 s (Figure 3.7). Ce désaccord provient probablement d'une surestimation du signal d'amorphe aux temps de réaction compris entre 38 s et 46 s. Ce signal peut être surestimé pour trois raisons :

- l'utilisation d'une combinaison linéaire suppose qu'il n'y a pas d'interférence entre le rayonnement diffusé par l'amorphe et par le cristal.
- la proportion d'amorphe β (obtenue par la combinaison linéaire) est surestimée. Cette hypothèse est peu probable étant donné que α est correctement estimé (voir la Sous-sous-section 3.4.2.2 précédente), et que l'on retrouve $\alpha + \beta \approx 1$.
- le signal d'amorphe serait surestimé car la densité électronique de l'amorphe est surestimée : elle est ici considérée égale à celle du cristal. Nos résultats du Chapitre 4 indiquent que la totalité des réactifs est contenue dans l'amorphe pour YV2. Sa fraction volumique serait donc supérieure ou égale à ϕ_{max} : le précipité amorphe occupe certainement un volume plus important (sinon, ce serait du cristal!), donc une fraction volumique plus élevée à ϕ_{max} . Dans ce cadre, on peut estimer le contraste *maximal* de densité de longueur de diffusion électronique de l'amorphe $\Delta\rho_{\text{max}}^{\text{amorphe}}$ à partir de ϕ_{max} (Équation 3.5). Cette valeur est estimée à $22.15 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, soit une densité électronique moins de 6 % inférieure à la densité électronique du cristal $\Delta\rho^{\text{cristal}}$. C'est donc tout à fait recevable.

Le plus probable est que la densité électronique d'amorphe $\Delta\rho^{\text{amorphe}}$ utilisée soit trop importante, à 6 % près. Comme la fraction volumique initiale d'amorphe nous est inconnue et qu'elle diminue au cours de la cristallisation, le calcul exact de $\Delta\rho^{\text{amorphe}}$ est difficile : nous avons ici utilisé la valeur du cristal, $\Delta\rho^{\text{cristal}}$.

Le signal de diffusion cristalline a été modélisé de la même manière que le signal total (Équation 3.4). Les paramètres de la modélisation nous permettent de caractériser structurellement le système durant la conversion de l'amorphe en cristal.

Signal de diffusion à 46 s Lorsque la contribution des cristaux est mesurable, à $t = 46 \text{ s}$, le signal de diffusion X comporte déjà deux contributions, à $3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ et 0.2 \AA^{-1} . La contribution située à 0.2 \AA^{-1} correspond à des objets mesurant environ 2.6 nm de diamètre. Il s'agit des grains primaires. À $3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, on observe une autre oscillation, d'objets mesurant 10 nm de diamètre : les nanoparticules. La porosité des particules (Équation 3.15 et Équation 3.14) est alors très élevée, de plus de 90 %. On peut imaginer les particules comme composées de quelques grains primaires cristallins,

à peine liés entre eux, et englués au sein d'une matrice réactive amorphe (Figure 3.10). Cette matrice est ensuite consommée pour former la matière cristalline, sous forme de grains et de particules. Ces deux contributions resteront présentes tout au long de l'heure de réaction, comme illustré Figure 3.11. Examinons d'abord la formation des grains primaires.

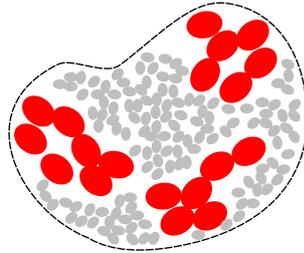


Figure 3.10 – Germination des 19 premiers grains primaires (●) cristallins (2.5 nm), formant par juxtaposition des particules (10 nm) très poreuses ($\geq 90\%$). (---) : contour de la particule amorphe initiale, (●) : grains primaires amorphes (1.1 nm).

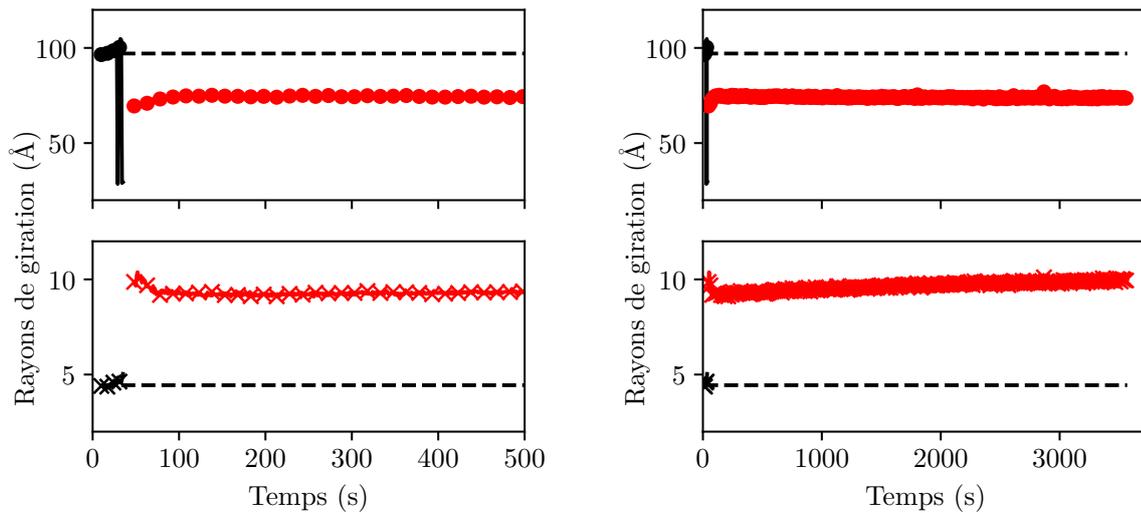


Figure 3.11 – Évolution temporelle des rayons de giration mesurés pour la synthèse YV2. La discontinuité à 48s marque le démarrage de la cristallisation. (○) : particules amorphes, (×) : grains primaires amorphes, (○) : particules cristallines, (×) : grains primaires cristallins.

3.4.2.4 Formation des grains primaires - germination

Grains primaires cristallins nanométriques de taille fixée Les grains primaires sont nanométriques (2.6 nm), de taille inférieure à celle des domaines de cohérence (L_c de 7 nm dès quelques minutes, voir [Sous-sous-section 3.4.2.6](#)). Nous avons déjà réalisé

cette observation au [Chapitre 2](#). Cette mesure suggère que ces grains représentent une sous-unité des cristallites observés. Ils seront donc supposés monocristallins dans la suite.

Les grains primaires formés sont de taille constante, conformément au mécanisme "pop-corn" (voir [Figure 3.11](#), figure de gauche en bas). Leur rayon de giration (10 \AA) correspond à une sphère équivalente de diamètre 2.5 nm . Ils ont un volume de l'ordre de 4000 \AA^3 . Pour aller plus loin dans l'appréhension de leur géométrie, on peut supposer qu'ils ont la forme d'un ellipsoïde de révolution allongé, en accord avec la symétrie tétragonale de la maille cristalline. En supposant que les grains primaires soient monodisperses, leur rayon de giration de 10 \AA correspondrait à des ellipsoïdes mesurant 3.6 nm de long et 1.8 nm de large.

Indépendamment de ces considérations géométriques, le volume du grain primaire correspond au volume d'environ 12.5 mailles cristallines, soit 50 groupements formulaires $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

Estimation du flux de germination - grains primaires non indépendants

Après modélisation de l'intensité de diffusion cristalline grâce au modèle unifié de Beaucage ([Équation 3.4](#)), il existe deux possibilités pour calculer le nombre de grains primaires par unité de volume de solution (voir [Sous-sous-section 3.B.5.1](#)).

Premier cas - Hypothèse grains primaires indépendants

Dans un cas, on utilise (i) la fraction volumique issue de l'invariant restreint à la contribution des grains primaires, ϕ_2 (ii) et l'extrapolation du régime de Guinier des grains primaires à $q = 0$, G_2 , pour en déduire \bar{n}_2 .

Ce modèle n'est valable que dans le cas de grains primaires indépendants, compatible avec un mécanisme de germination homogène.

$$\bar{n}_2 = \frac{\phi_2^2 (\Delta\rho)^2}{G_2} \quad (3.10)$$

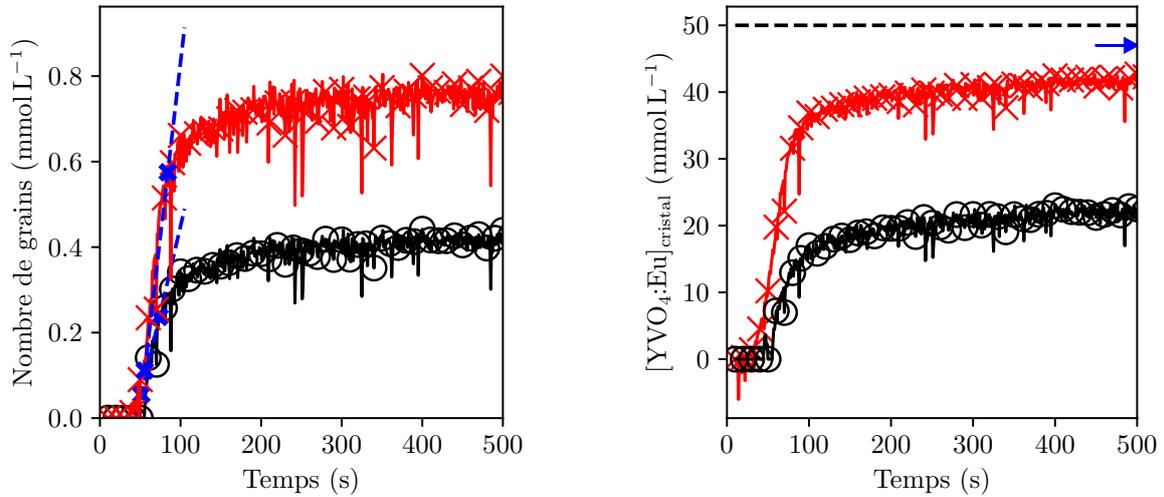
Deuxième cas - Hypothèse où toute la matière est contenue dans des grains primaires

Une hypothèse alternative est de considérer que toute la matière cristallisée appartient aux grains primaires. L'évaluation du nombre de grains primaires devient alors :

$$\bar{n}_2^* = \frac{(\phi_{\text{crist}}^{\text{SAXS}})^2 (\Delta\rho)^2}{G_2} \quad (3.11)$$

La [Figure 3.12a](#) présente les évolutions du nombre de grains primaires en fonction du temps, calculées selon les deux méthodes décrites ci-dessus. Qualitativement, on observe dans les deux cas une augmentation rapide du nombre de grains primaires entre 46 s et 84 s . Quantitativement, il y a un facteur 2 entre nos deux estimations. Tentons de les discriminer pour conserver la plus plausible.

Ces évolutions ne sont pas linéaires : on observe une phase de germination à flux constant pendant 38 s dans les deux cas. Les flux de germination mesurés sont de



(a) Évolution temporelle du nombre de grains primaires. (○) : dans le cas de grains primaires supposés indépendants (Équation 3.10), (×) : dans l'hypothèse où toute la matière cristalline appartient à des grains primaires (Équation 3.11).

(b) (○) : évolution de la quantité d'YVO₄:Eu appartenant aux grains primaires (hypothèse grains primaires indépendants), (×) : évolution de la quantité d'YVO₄:Eu cristallin en croix rouges (hypothèse où toute la matière cristalline appartient aux grains primaires). La flèche représente la quantité d'YVO₄:Eu cristallin à 1 h.

Figure 3.12 – Caractérisation de la germination des grains primaires nanométriques pour la synthèse YV2.

8.1 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ dans le cas où les grains primaires sont considérés comme indépendants, et de 16.3 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ dans le cas où toute la matière cristalline est comprise dans les grains primaires.

Il y a donc une différence d'un facteur 2 entre les deux cas limites. Lors d'un phénomène de germination (formation de germes), il semble plus naturel de considérer que la totalité de la matière cristallisée rejoint les grains primaires. Le flux de germination stationnaire retenu est donc de 16.3 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. Ce choix suggère que les grains ne sont pas indépendants : la germination aurait lieu de manière secondaire, à la surface de grains existants (et non pas homogène).

Un argument supplémentaire est le suivant. Le volume d'une maille cristalline d'YVO₄:Eu est d'environ 320 Å³, et comporte 4 groupements formulaires YVO₄:Eu. On peut donc estimer le volume d'une unité formulaire à 80 Å³. Diviser la fraction volumique cristalline ϕ_{crist} par ce volume unitaire et le nombre d'Avogadro permet d'estimer l'évolution de la molarité d'YVO₄:Eu cristallin :

$$[\text{YVO}_4:\text{Eu}]_{\text{cristal}} = \frac{\phi_{\text{crist}}}{80 \times 10^{-27} \mathcal{N}_A} \quad (3.12)$$

En considérant qu'un grain primaire contient 50 groupements formulaires $\text{YVO}_4\text{:Eu}$, on estime qu'environ 45 % seulement de la matière cristalline est détectée sous forme de grains primaires indépendants, comme illustré **Figure 3.12b**. Cette proportion semble plutôt faible. L'autre hypothèse, de germination secondaire, est donc la plus plausible, mais à confirmer.

Durant le régime linéaire de germination, la vitesse de production totale en $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ cristallin est estimée à $0.87 \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, avec un flux de germination de grains primaires de $16.3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La cristallisation se poursuit jusqu'à 300 s environ, où un régime stationnaire semble être atteint. Voyons désormais comment la formation des nanoparticules est liée à la germination des grains primaires.

3.4.2.5 Émergence des nanoparticules - agrégation des grains primaires

Durant la période stationnaire de germination, de 46 s à 84 s, la taille des particules augmente et passe de 10 nm à environ 20 nm (**Figure 3.11**, en haut à gauche). Pour évaluer leur nombre, nous utilisons une particule "contour", fictive (voir le détail des calculs en **Sous-sous-section 3.B.5.2**). Il s'agit d'une enveloppe de la particule réelle. Elle est modélisée à l'aide des paramètres issus de la modélisation de l'intensité cristalline, selon l'équation :

$$I_1^*(q) = G_1 \exp\left(\frac{-(qR_{g1})^2}{3}\right) + \frac{B_1}{q_1^{*p_1}} \quad (3.13)$$

On peut alors calculer l'invariant de ces particules contour, Q_1^* (**Équation 3.14**). La fraction volumique des particules contour ϕ^* est alors donnée par :

$$\phi^* = \left(\frac{Q_1^*}{Q_{\text{tot}}} \frac{1 - \phi_{\text{tot}}}{\phi_{\text{tot}}} + 1\right)^{-1} \quad (3.14)$$

La compacité des particules, τ , et son complémentaire κ , la porosité, sont définis par :

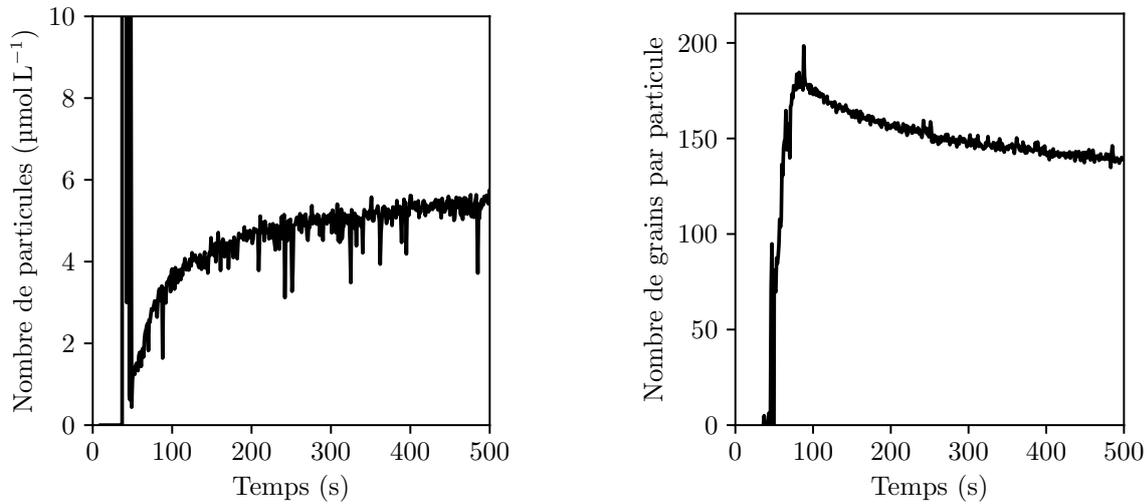
$$\tau = \frac{\phi_{\text{tot}}}{\phi^*} = 1 - \kappa \quad (3.15)$$

Enfin, on en déduit le nombre de particules par unité de volume de solution (supposées indépendantes : le facteur de structure interparticulaire est supposé égal à 1), \bar{n}_1 , par :

$$\bar{n}_1 = \frac{\phi^{*2}(\Delta\rho)^2\tau^2}{G_1} \quad (3.16)$$

De 46 à 84 s, le nombre de particules \bar{n}_1 (**Figure 3.25a**) évalué avec l'**Équation 3.16**, augmente au cours de la réaction, mais moins rapidement que le nombre de grains primaires. Par conséquent, le nombre de grains primaires par particule ($N = \bar{n}_2^*/\bar{n}_1$) augmente. Il passe de 70 à 180. Ces observations sont présentées ci-dessous, **Figure 3.13**.

Au terme de cette phase de germination, les particules mesurent 20 nm, et sont encore très poreuses, à 75 %. Elles comportent en tout environ 70 % de la fraction de



(a) Évolution temporelle du nombre de particules (Équation 3.16).

(b) Évolution du nombre de grains primaires par particule.

Figure 3.13 – Apparition des nanoparticules pour la synthèse YV2.

matière condensée, le reste étant encore sous forme amorphe (Figure 3.14). Cette matière amorphe résiduelle sera consommée dans l’heure qui suivra, durant la phase de mûrissement (voir Sous-section 3.4.3).

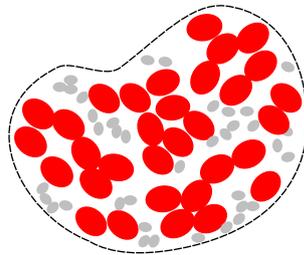


Figure 3.14 – Fin de la phase de germination : les 32 grains primaires (●, 2.5 nm), forment des particules (20 nm), poreuses ($\geq 70\%$). (---) : contour de la particule amorphe initiale, (●) : grains primaires amorphes (1.1 nm).

Pour discriminer si la germination a lieu de manière homogène ou secondaire, nous pouvons déterminer les longueurs de cohérence cristallines.

3.4.2.6 Apparition des domaines cristallins

Dès 38 s de réaction, on observe trois pics de Bragg émerger du signal de l’amorphe (cf. Figure 3.7). En utilisant l’équation de Scherrer adaptée à l’espace réciproque (Équation 3.17, voir détails Sous-sous-section 3.B.3.6), on peut relier leur largeur à mi-hauteur

Δq à la longueur de cohérence L_c selon les directions cristallines (101), (200) et (112) :

$$L_c = 0.9 \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (3.17)$$

Les résultats obtenus sont présentés **Figure 3.15**.

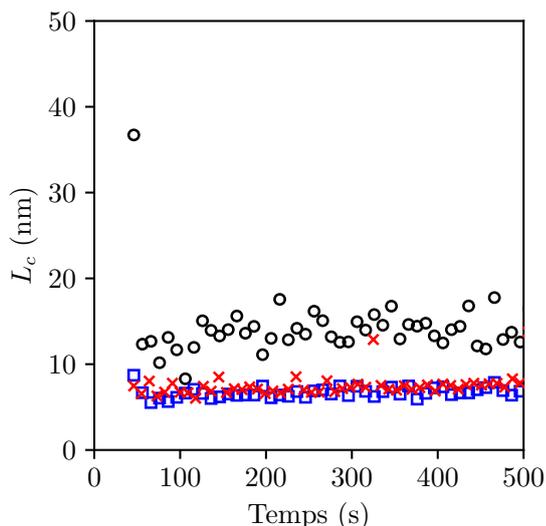


Figure 3.15 – Évolution temporelle des longueurs de cohérence (évaluées selon l'Équation 3.17) pour YV2, (\circ) : selon (101), (\times) : selon (200), (\square) : selon (112).

D'après ce calcul, les longueurs de cohérence sont fixées dès les 50 premières secondes de réaction. Elles sont respectivement de 15 nm, 8 nm et 7 nm pour les raies (101), (200), (112). L'estimation de la longueur de cohérence selon la raie (101) est deux fois supérieure aux longueurs de cohérence des deux autres raies. Ce résultat est compatible avec nos mesures de longueurs de cohérence du **Chapitre 2** précédent, selon lesquelles la croissance cristalline est précisément favorisée selon (101).

Retenons que la longueur de cohérence est de l'ordre de 10 nm dès le départ. C'est une taille supérieure à la taille des grains primaires, ce qui suggère que la germination est secondaire : elle aurait lieu de préférence à la surface d'un grain déjà formé, de manière à propager l'ordre cristallin. Ces résultats confortent l'hypothèse de germination secondaire plutôt que de germination homogène de grains indépendants.

3.4.3 Phase de densification/croissance

Aux temps plus longs que 500 s de réaction, tout l'amorphe résiduel est consommé (**Figure 3.16**) : la fraction volumique cristalline ($\phi_{\text{crist}}^{\text{WAXS}}$ et $\phi_{\text{crist}}^{\text{SAXS}}$) devient égale à la fraction volumique totale (ϕ_{tot}). Le rendement total de réaction (conversion ions-cristal),

évalué d'après l'Équation 3.18, est de l'ordre de 93 % après 1 h de réaction.

$$\eta = \eta(\text{ions} \rightarrow \text{cristal}) = \frac{\phi_{\text{crist}}}{\phi_{\text{max}}} \quad (3.18)$$

Le rendement de *crystallisation* (conversion amorphe-cristal), $\eta(\text{amorphe} \rightarrow \text{cristal})$, est lui de 100 % par hypothèse (voir Sous-sous-section 3.4.2.1).

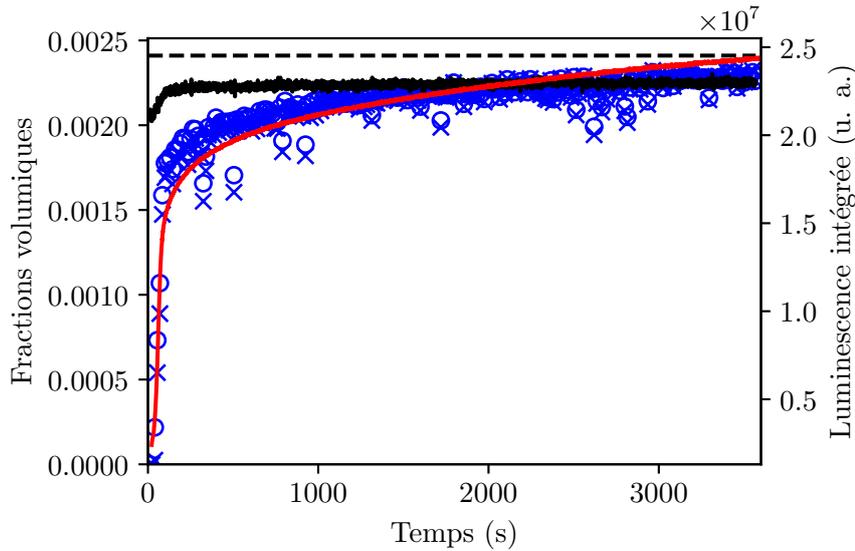


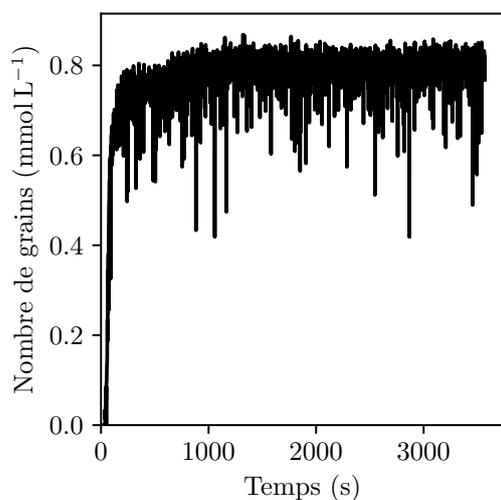
Figure 3.16 – Fractions volumiques, attendue (---), totale (—), cristalline obtenue par analyse des régimes de diffraction WAXS (○), cristalline obtenue par intégration du signal cristallin SAXS (×). (—) : évolution de la luminescence.

Les évolutions structurales sont regroupées Figure 3.17.

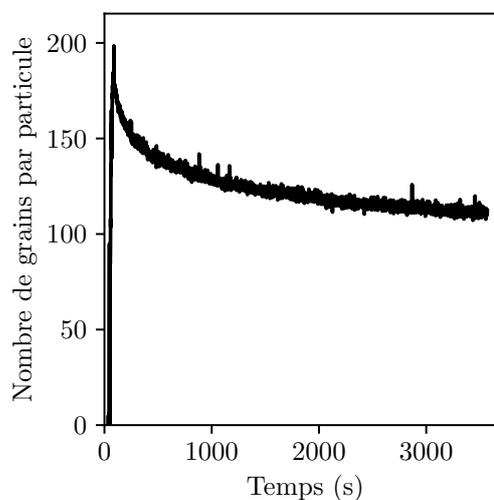
Le nombre total de grains primaires est constant : nous n'observons pas de coalescence ici (Figure 3.17a).

Le nombre de grains par particule diminue (Figure 3.17b), il est de 110 à la fin de l'heure de réaction. On aurait un fractionnement des nanoparticules, ce qui paraît improbable. Il semble plus réaliste d'imaginer que les particules se regroupent en agrégats, augmentant les interactions de diffusion particule-particule. Le nombre de particules serait alors sous-estimé en fin de réaction : il ne devrait en fait pas évoluer et rester fixe à 180.

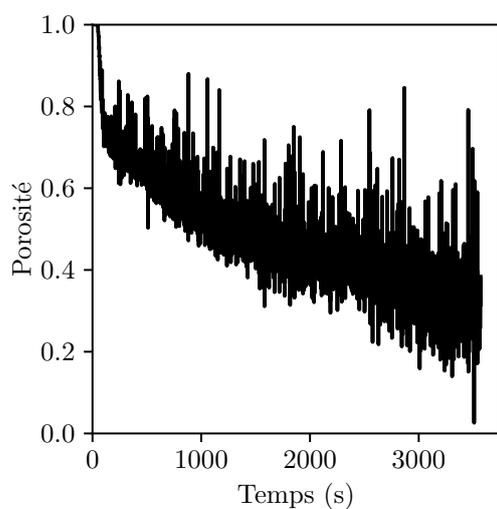
La porosité des particules (Figure 3.17c) baisse considérablement, passant de 75 % à 20 %, alors que la taille des particules n'évolue pas. La taille des grains primaires augmente légèrement (le rayon de giration augmente d'1 Å). Ces observations indiquent un mécanisme de densification, où la matière amorphe résiduelle est convertie localement en cristal, colmatant les particules et gommant les interfaces grain à grain (voir schéma Figure 3.18). C'est compatible avec un mécanisme de croissance monomère par monomère. Pendant le régime stationnaire, cette croissance est maximale : le volume des



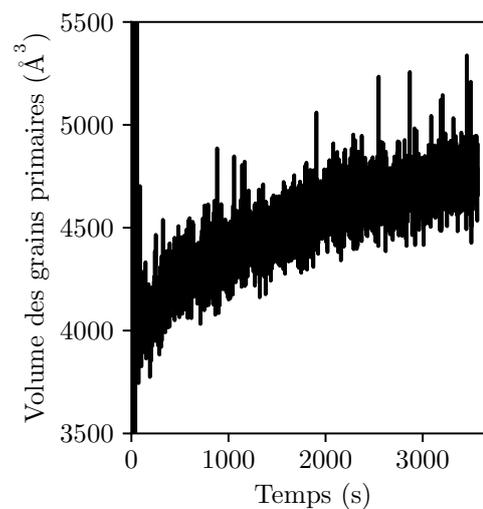
(a) Évolution du nombre de grains primaires, dans l'hypothèse où toute la matière cristalline appartient aux grains (Équation 3.11).



(b) Évolution du nombre de grains primaires par particules, dans l'hypothèse où toute la matière cristalline appartient aux grains (Équation 3.67).



(c) Évolution temporelle de la porosité des particules (Équation 3.15).



(d) Évolution du volume des grains primaires (Équation 3.53).

Figure 3.17 – Évolutions structurales pour la synthèse YV2 jusqu'à 1 h de réaction.

grains primaires (Figure 3.17d) passe de 4020 à 4250 Å³ en 300 s, ce qui représente une augmentation moyenne en volume de $7.6 \times 10^{-28} \text{ L s}^{-1}$, soit un attachement en $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ de 0.01 s^{-1} .

Les valeurs des cinétiques de germination et croissance nous permettent de tenter de quantifier le degré de polycristallinité des particules YV2 avec un modèle simple,

conformément à l'**Hypothèse 3.1**.

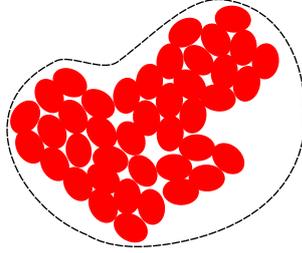


Figure 3.18 – Densification : les particules deviennent denses (porosité $< 20\%$), les interfaces grain à grain s'estompent. (---) : contour de la particule amorphe initiale. La taille finale de la particule (20 nm) est inférieure à la taille de la particule amorphe initiale (25 nm), (●) : grains primaires cristallins (2.5 nm).

3.4.4 Comparaison quantitative avec le flux de germination stationnaire

Dans cette sous-section, nous proposons une comparaison quantitative entre le flux de germination stationnaire ($16.3 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, ou $1.0 \times 10^{19} \text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$) et le taux de croissance pendant le régime stationnaire (0.01s^{-1}), dans le cadre de l'**Hypothèse 3.1**.

Ici, nous supposons que le précipité amorphe confine les réactifs en une région limitée de l'espace. Considérons une particule amorphe de volume V . Les grains primaires germent *au sein de cet amorphe*. La variation temporelle de grains primaires dans la particule en régime stationnaire s'écrit :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = JV \quad (3.19)$$

On estime ensuite que le volume de la particule amorphe ne diminue que par croissance des grains primaires :

$$\frac{\partial V}{\partial t} = -kNV_0 \quad (3.20)$$

où J est le flux de germination stationnaire des grains primaires, k est le taux de croissance des grains supposé indépendant de leur taille, N est le nombre de grains primaires par particule, V est le volume de la particule amorphe. V_0 est le volume d'une unité structurale : ici $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, de volume 80Å^3 .

Ce système de deux équations différentielles conduit à :

$$\begin{cases} V(t) = V_1 \cos(\sqrt{JkV_0}t) & (3.21a) \\ N(t) = \sqrt{\frac{J}{kV_0}} V_1 \sin(\sqrt{JkV_0}t) & (3.21b) \end{cases}$$

où V_1 est le volume initial de la particule amorphe ($V_1 = 8 \times 10^{-21}$ L avec un diamètre de sphère équivalente de 24.8 nm, voir [Section 3.3](#)). La cristallisation s'achève au temps t_f , quand le volume de réactif disponible devient nul :

$$t_f = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\sqrt{JkV_0}} \quad (3.22)$$

L'estimation du temps total de réaction est de 17 500 s, soit environ 5 h. C'est beaucoup plus long que le temps de réaction pour lequel nous mesurons $\phi_{\text{crist}}^{\text{WAXS}} = \phi_{\text{tot}}$ (voir [Figure 3.16](#)). On surestime le temps de réaction. En parallèle, le nombre attendu de grains primaires par particule final N_f vaut alors :

$$N_f = V_1 \sqrt{\frac{J}{kV_0}} \quad (3.23)$$

L'application numérique donne $N_f = 900$. À 300 s, en fin de régime linéaire, nous mesurons que le nombre de grains par particule était de 180. L'accord avec l'expérience est ici correct : on souligne le caractère polycristallin de la réaction YV2. Nous concluons donc ici que pour la réaction YV2, la prépondérance de la germination devant la croissance permet d'expliquer la polycristallinité des particules YV2, en bon accord avec l'[Hypothèse 3.1](#). Nous surestimons toutefois les deux grandeurs t_f et N_f . Notre modèle néglige le point suivant : l'apparition de grains primaires diminue la quantité de réactif disponible, puisqu'ils sont consommés précisément pour former ce grain primaire, ce qui peut expliquer pourquoi le temps de réaction et le nombre de grains formés sont surestimés.

En retour, nous pouvons estimer les J et k attendus en fixant N_f à 180 et t_f à 500 s, selon :

$$\left\{ \begin{array}{l} J^{\text{th}} = \frac{\pi}{2V_1} \frac{N_f}{t_f} \\ k^{\text{th}} = \frac{\pi}{2} \frac{V_1}{V_0} \frac{1}{N_f t_f} \end{array} \right. \quad (3.24a)$$

$$\quad (3.24b)$$

On obtient ainsi : $J^{\text{th}} = 6.3 \times 10^{19} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1} = 174 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, et $k^{\text{th}} = 3.3 \text{ s}^{-1}$. On sous-estimerait donc J d'un facteur $J^{\text{th}}/J^{\text{exp}} \approx 10.4$ et k d'un facteur $k^{\text{th}}/k^{\text{exp}} \approx 330$. Notre mesure de J est donc satisfaisante, tandis que la mesure de k reste deux ordres de grandeurs erronée. Il est donc possible que le taux de croissance du grain primaire, k , soit une mauvaise estimation de la propagation de la cristallisation au sein de la particule amorphe.

En résumé, notre modèle permet de prédire qualitativement la polycristallinité des particules formées, à partir de la compétition du flux de germination et du taux de croissance. Pour cela, nous utilisons l'idée novatrice que la compétition est modulée par le volume de réactif disponible : le volume de la particule amorphe.

3.4.5 Mécanisme de cristallisation - YV2

Pour résumer, on imagine le scénario suivant. Juste après mélange, les premières liaisons chimiques se forment, seul un ordre à courte distance est possible. C'est le précipité amorphe intermédiaire fractal. Il contient 80 % des réactifs dans une région limitée de l'espace. Il est formé de petites entités de 1.2 nm de diamètre à l'intérieur d'entités plus larges de 25 nm. En son sein, les grains primaires cristallins (2.5 nm) se forment après une phase d'induction de l'ordre de la minute (38 s), consommant rapidement la matière disponible. Ces grains primaires forment, par juxtaposition, des particules petites (10 nm), de porosité très importante (70 %). La production de ces grains primaires a lieu à cadence rapide, portant la taille des particules à 20 nm en à peine 40 s supplémentaires. Les domaines de cohérence apparaissent simultanément, mesurent environ 10 nm, et n'évoluent pas. À 300 s de réaction, seulement 70 % de la matière amorphe a cristallisé. Le reste de la matière est consommé par la suite pour colmater les particules très poreuses (20 % en fin de réaction), sans former de grain primaire supplémentaire.

Il est frappant de constater que la taille maximale est à peine 20 % inférieure à la taille caractéristique du réseau amorphe. La grande taille des nanoparticules d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ paraît bloquée. De même, la taille des sous-unités amorphes est à peine inférieure à la taille des grains. La rencontre de deux de ces entités amorphes permettrait de former le grain primaire cristallin. Il semble que la cristallisation a donc lieu dans un milieu confiné, où l'état métastable amorphe joue un double rôle. Il sert premièrement de milieu dense, riche en matière, ce qui permet l'apport des réactifs et la formation des grains primaires. Deuxièmement, sa grande taille semble limiter la réaction de cristallisation dans une région de l'espace de 25 nm de diamètre. La structure de l'état amorphe pourrait donc dicter la structure des particules finales, et ce dès les premiers instants de réaction. De plus, cette nucléation "pop-corn", à porosité très élevée, et l'observation que la taille de cohérence est fixée dès le départ suggèrent tous deux que la germination des grains primaires se fait de manière secondaire, à partir de grains déjà existants.

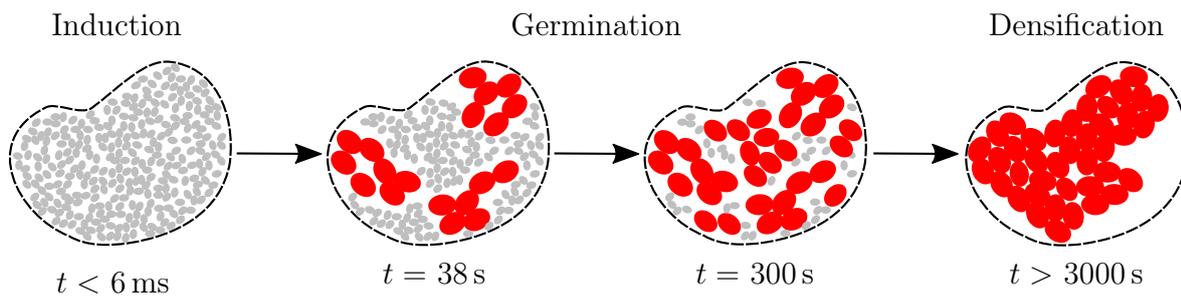


Figure 3.19 – Schéma-bilan de la formation des particules polycristallines YV2. La taille finale de la particule (20 nm) est inférieure à la taille de la particule amorphe initiale (25 nm, délimitée en pointillés), (●) : grains primaires amorphes (1.1 nm), (●) : grains primaires cristallins (2.5 nm).

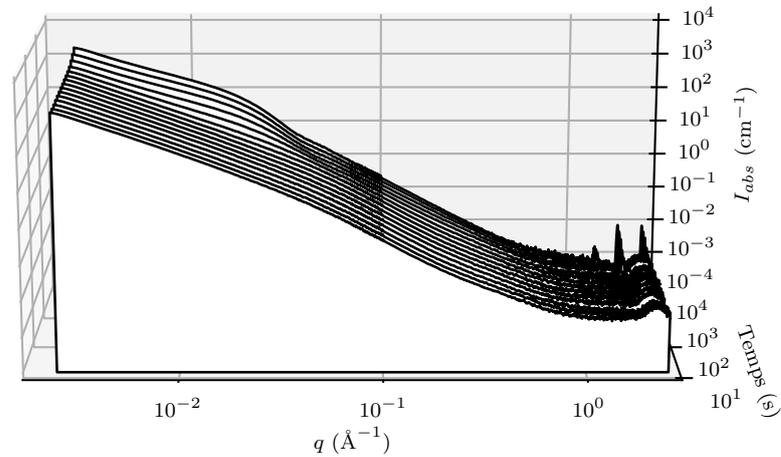
3.5 Synthèse YV2.5

Nous avons également réalisé en synchrotron le suivi de la synthèse YV2.5. Elle a été observée uniquement à l'aide de la configuration péristaltique. La gamme de temps réactionnels s'étend donc de 10 s à 1 h.

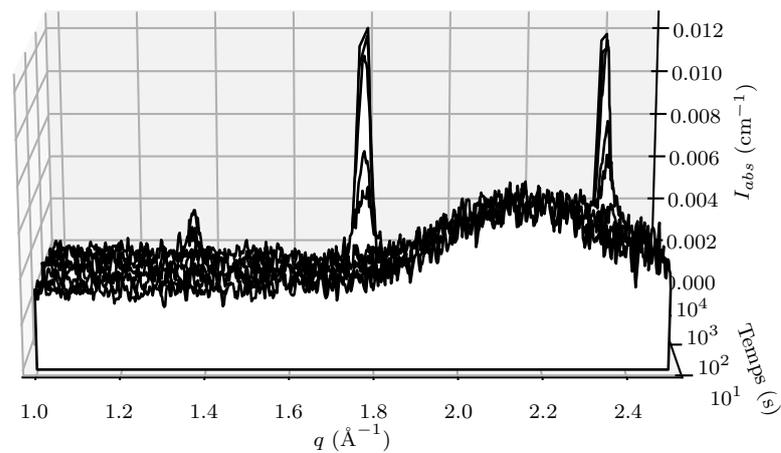
Les données de diffusion X obtenues pour cette synthèse sont difficiles à exploiter. Une des raisons est la suivante : le signal en intensité absolue (après soustraction de l'eau) est fréquemment négatif aux grands angles. Environ 1 diagramme sur 4 présente cette caractéristique.

C'est aux grands angles que la soustraction du signal total par celui de l'eau est la plus sensible : le signal recherché représente alors moins de 5 % du signal total (contre plus de 99.99 % aux petits angles). La présence de tels éléments indésirables est donc critique. *A posteriori*, ce signal négatif est attribué à la présence de bulles d'air dans la boucle de circulation qui atténuent le signal de diffusion, bien qu'aucune certitude ne puisse être établie.

Les données en intensité absolue sont présentées [Figure 3.20](#).



(a) SAXS pour YV2.5.



(b) WAXS pour YV2.5.

Figure 3.20 – Évolution temporelle des données de diffusion X pour la synthèse YV2.5, à des temps de réaction compris entre 10 s et 1 h, toutes mesurées grâce à la configuration péristaltique.

3.5.1 Formation du précipité amorphe - phase d'induction jusqu'à 300 s

Le précipité amorphe observé dans le cadre de la synthèse YV2.5 ressemble beaucoup à l'état intermédiaire amorphe observé pour la synthèse YV2 (voir détails en [Sous-](#)

section 3.4.1).

L'intégration de son signal (même procédure qu'en [Sous-section 3.4.1](#), voir [Équation 3.5](#)) nous permet d'estimer qu'il comporte 77 % des réactifs, ce qui est du même ordre que la fraction de matière contenue dans le précipité amorphe pour la synthèse YV2. Les deux précipités amorphes sont donc structurellement identiques au premier ordre.

3.5.2 Cristallisation

3.5.2.1 Évolution de la fraction cristalline - luminescence et diffusion X

Le temps d'induction de la synthèse YV2.5 est plus long que précédemment ici : les premiers pics de Bragg apparaissent à 300 s contre 38 s pour YV2 ([Figure 3.21](#), [Figure 3.7](#)).

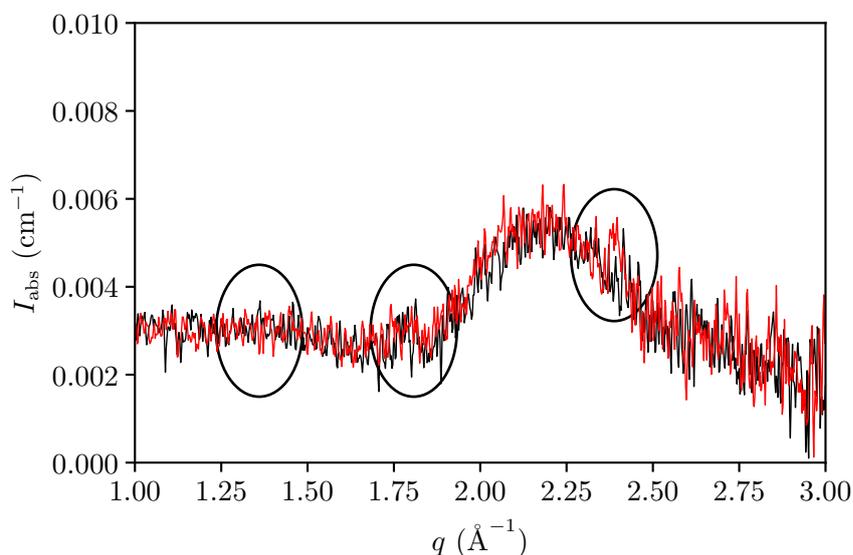
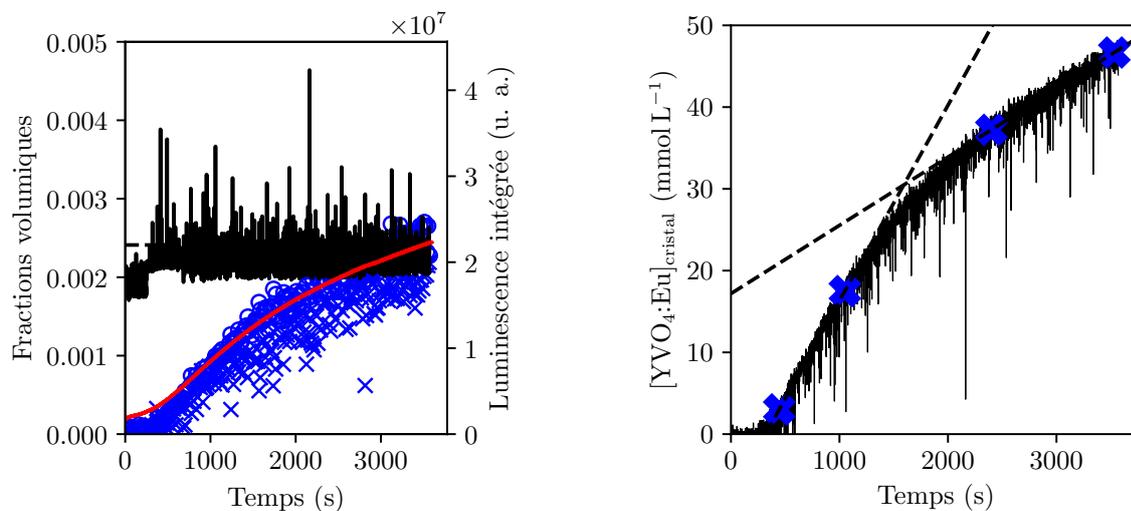


Figure 3.21 – Apparition des pics de Bragg pour YV2.5. Données de diffusion en régime de diffraction (—) : à 290 s (—) : 299 s (rouge).

L'évolution de la luminescence et de la fraction cristalline (évaluée selon la procédure de combinaison linéaire, voir [Sous-sous-section 3.4.2.1](#)) sont présentées [Figure 3.22a](#). Ces deux évolutions sont en bon accord. En une heure de réaction, ni la luminescence ni la fraction cristalline ne se stabilisent. Le rendement de réaction η est estimé à 93 % ([Figure 3.22b](#)) au bout d'1 h (rendement de *cristallisation* $\eta(\text{amorphe} \rightarrow \text{cristal})$ supposé de 100 %). La cristallisation semble donc durer au moins une heure.

L'augmentation du rendement cristallin (évalué avec l'[Équation 3.12](#)) est à deux vitesses, comme illustré [Figure 3.22b](#). La production initiale en $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ est de $24 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ jusqu'à environ 1700 s (contre $870 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour YV2). La quantité d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ cristallin augmente ensuite plus faiblement, à la vitesse de $8 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. On aurait donc deux cinétiques mises en jeu.



(a) Fractions volumiques, totale (—), cristalline obtenue par analyse des régimes de diffraction WAXS (—○—), cristalline obtenue par intégration du signal cristallin SAXS (—×—). (—) : évolution de la luminescence.

(b) Évolution de la quantité d'YVO₄:Eu cristallin.

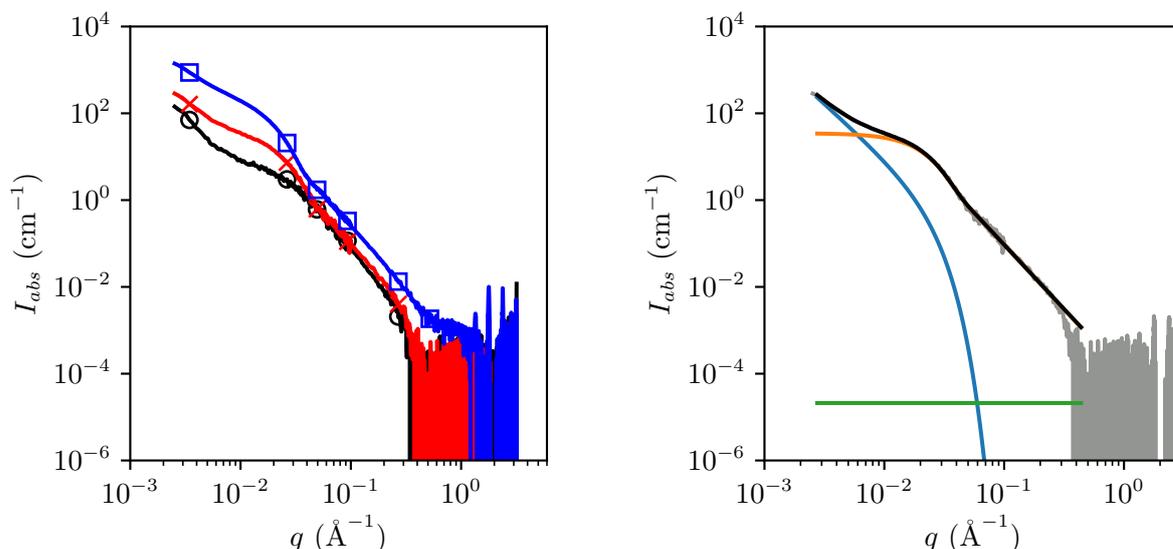
Figure 3.22 – Signal de diffusion cristallin : calcul et traitement.

3.5.2.2 Diagrammes de diffusion après soustraction de la contribution de l'amorphe - pénurie de signal aux grands angles

L'intensité de diffusion cristalline est non nulle dès les 340 s, mais les diagrammes présentent très peu de signal, en particulier aux grands angles. En conséquence, la zone d'étude du signal est restreinte à 0.4 \AA^{-1} , au lieu de 1 \AA^{-1} initialement : le signal devient négatif à $q > 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ (Figure 3.23a). Une raison possible est la surestimation de la densité électronique de l'amorphe, comme dans le cas YV2 (voir Sous-sous-section 3.4.2.3)

Un effet indésirable de ce phénomène est de masquer, au moins partiellement, l'existence potentielle de signal de diffusion attribuable à des grains primaires à ces temps de réaction. Notre analyse ici sera donc d'une précision moins bonne qu'à la Section 3.4. Ce phénomène est observé pour des temps intermédiaires uniquement : dès 500 s, le signal observé permet à nouveau l'exploitation des données de diffusion jusqu'à 1 \AA^{-1} .

À 600 s, la fraction cristalline représente 16 % de la fraction cristalline finale mesurée. À ce temps de réaction, le diagramme de diffusion cristallin présente deux contributions, à $2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ et 0.2 \AA^{-1} , signatures de tailles respectives 22 nm et 2 nm. La Figure 3.23b montre la modélisation de l'intensité cristalline à 600 s. À 0.3 \AA^{-1} , la décroissance du signal de diffusion diffère du signal qu'auraient des nanoparticules non structurées : on voit bien ici la nécessité de prendre en compte les grains primaires.



(a) Signaux de diffusion cristallins pris à 341s, 600s et 1700s (4%, 16% et 60% de cristaux), respectivement en noir (\circ), rouge (\times) et bleu (\square).

(b) Ajustement du signal de diffusion cristallin à 600s (16% de cristaux) : nécessité de prendre en compte les grains primaires. (—) : données, (—) : modélisation dans l'hypothèse pas de grains primaires ici (en bleu, contribution des agrégats, en orange contribution des particules). La décroissance du signal à $q > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ n'est pas correctement modélisée : on doit donc prendre en compte les grains primaires.

Figure 3.23 – Intensité cristalline, évolution et exemple d'ajustement.

3.5.2.3 Apparition puis disparition des grains primaires

Malgré l'effet de signal très faible aux grands angles à des temps plus courts que 500s, on observe dès 340s l'existence d'une contribution à 0.3 \AA^{-1} . Toutefois, le signal est négatif à $q > 0.4 \text{ \AA}^{-1}$. Il aurait été souhaitable d'avoir du signal jusqu'à 0.6 \AA^{-1} pour pouvoir correctement caractériser cette contribution. La Figure 3.23b illustre que cette deuxième contribution est nécessaire pour rendre compte de l'intensité diffusée : la décroissance du signal de diffusion n'est plus correctement ajustée pour $q > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$.

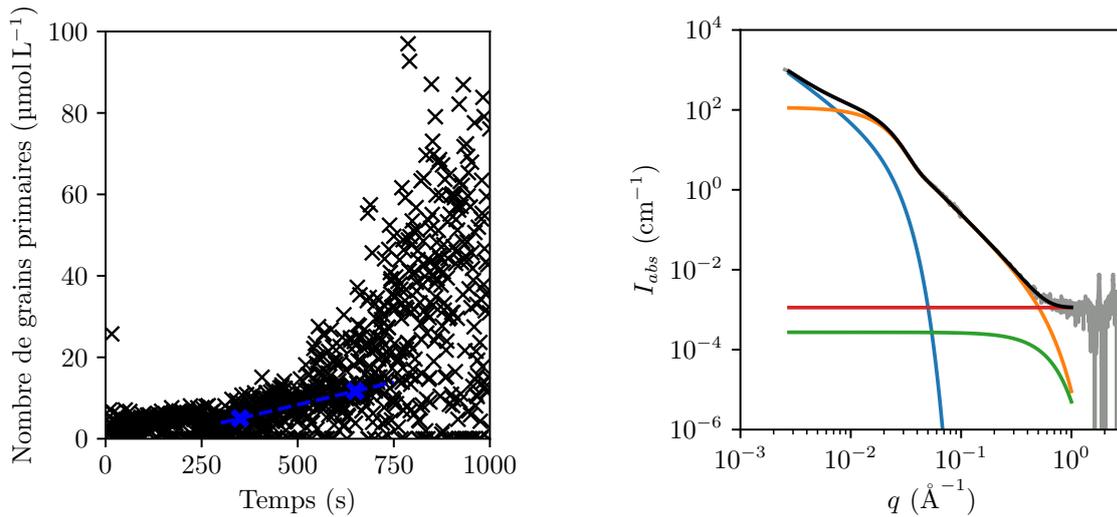
Au vu de la taille mise en jeu, 2 nm, cette contribution 2 est attribuée à des grains primaires nanométriques. Pour modéliser cette contribution, nous avons retiré le régime de Porod de la contribution 2 de l'Équation 3.4. L'intensité de cette contribution augmente jusqu'à 1100s, puis chute. Cette observation laisse supposer que les grains primaires n'auraient ici qu'un rôle intermédiaire.

On parvient toutefois à estimer la quantité de grains primaires (Équation 3.10) en début de réaction, jusqu'à environ 700s. Celle-ci augmente linéairement à la vitesse de

$3 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, ce serait le flux de germination stationnaire (Figure 3.24a). Après ce temps de réaction, on parvient de moins en moins à mesurer la contribution des grains primaires. On peut suggérer que des mécanismes de croissance et/ou de coalescence ont lieu. L'hypothèse de coalescence des grains primaires semble toutefois peu plausible :

- la flux de germination estimé est de l'ordre de 500 fois inférieur au flux de germination mesuré pour YV2. Or, nous mesurons environ 150 grains par particule dans ce cas YV2. On a donc *a priori* un seul grain par particule. La coalescence entre grains est impossible dans ce cadre.
- nous avons vu au Chapitre 2 que la conversion de la microstructure YV2 polycristalline en une structure type YV3 monocristalline nécessitait des conditions de température et pression extrêmes. Difficile dans ce cas d'imaginer que les grains primaires soient capables spontanément de coalescer.

L'hypothèse de conversion des grains primaires en particules par croissance est donc à privilégier ici.



(a) Nombre de grains primaires pour la réaction YV2.5. Le signal cristallin est négligeable avant 350s, et la contribution des grains primaires disparaît vers 700s. En bleu, tentative d'extraire un régime linéaire et en déduire un flux de germination stationnaire.

(b) Exemple de modélisation du signal cristallin à 1100s. En bleu les agrégats, en orange les particules et en vert les grains primaires. La contribution des grains primaires (en vert) a quasiment disparu.

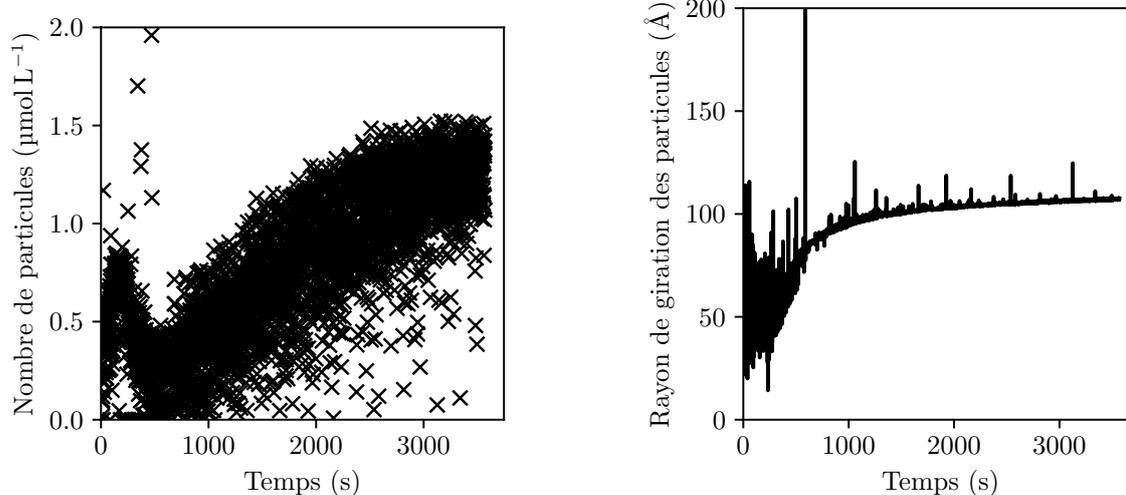
Figure 3.24 – Évolution de la contribution des grains primaires pour la synthèse YV2.5.

3.5.2.4 Particules

Le nombre de particules (évalué selon l'Équation 3.16) est présenté Figure 3.25a, il augmente continûment durant la cristallisation, passant de $0.24 \mu\text{mol L}^{-1}$ à 650s à

$1.3 \mu\text{mol L}^{-1}$ à la fin de l'heure de réaction. La taille des particules, [Figure 3.25b](#), augmente également. Le rayon de giration des particules est d'abord de 55 \AA à 350 s , augmente à 85 \AA à 650 s , et atteint 107 \AA après 1 h .

Nous ne pouvons pas mesurer de constante cinétique de croissance (augmentation du volume des grains primaires). Nous pouvons toutefois tenter de l'estimer en partant du postulat suivant : le grain primaire de 2.6 nm de diamètre croît (à partir de 300 s) et devient une particule de 27.6 nm après 650 s . Ces données correspondent à une croissance moyenne de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ de 460 s^{-1} (contre 0.01 s^{-1} pour YV2). On a bien favorisé la croissance devant la germination ici.



(a) Évolution du nombre de nanoparticules pour la synthèse YV2.5.

(b) Évolution du rayon de giration des nanoparticules.

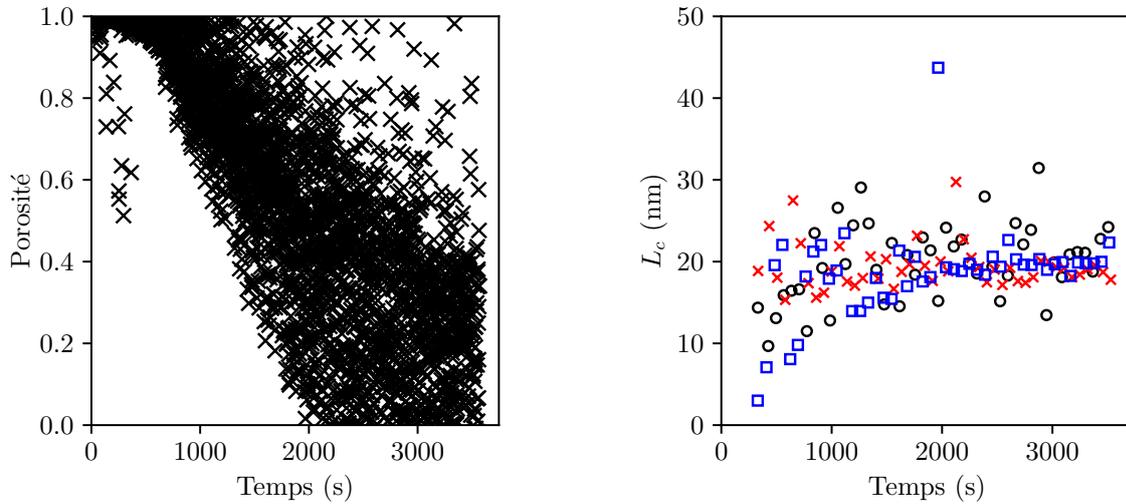
Figure 3.25 – Évolution de la taille et du nombre des particules pour la synthèse YV2.5.

La porosité des nanoparticules ([Équation 3.15](#)), [Figure 3.26a](#), diminue et vaut 20% à la fin de l'heure de réaction.

3.5.2.5 Apparition des domaines cristallins pour la synthèse YV2.5 - estimation des longueurs de cohérence

La fraction volumique cristalline est mesurée en région de diffraction, pour $q > 1 \text{ \AA}^{-1}$, d'après la méthode utilisée pour le cas YV2 en [Sous-sous-section 3.4.2.1](#) ([Figure 3.8](#)). D'après nos observations, jusqu'à 330 s de réaction, le signal de diffraction est purement incohérent : c'est l'état amorphe. La fraction cristalline augmente continûment à partir de là. À une heure de réaction, la proportion de cristal est d'environ 94% de la fraction cristalline attendue ϕ_{max} .

L'estimation des longueurs de cohérence est très difficile ici. En effet, le signal de diffraction est fréquemment négatif (voir [Section 3.5](#)). Cette particularité rend l'ajuste-



(a) Évolution de la porosité des nanoparticules YV2.5.

(b) Évolution temporelle des longueurs de cohérence pour YV2.5. (○) : selon (101) en ronds noirs, (×) : selon (200) (□) : selon (112).

Figure 3.26 – Évolution de la porosité des particules et des tailles de cohérence pour la synthèse YV2.5.

ment des raies difficile, notamment en raison de la prise en compte du bruit de fond. Les estimations effectuées selon l'Équation 3.48 donne les résultats suivants (Figure 3.26b) :

- la longueur de cohérence selon (101) (ronds noirs) est d'abord d'environ 7 nm et passe à 19 nm en 20 min. Elle augmente ensuite faiblement, pour atteindre 22 nm après 1 h.
- selon (200) (croix rouges), le domaine cohérent augmente faiblement, passant de 16 nm à 20 nm en une heure.
- la taille du domaine de cohérence selon (112) (carrés bleus) augmente progressivement au cours du temps, passant de 7 nm à 10 min de réaction à 23 nm.

La longueur de cohérence moyennée pour des cristaux obtenus par synthèse YV2.5 avait été mesurée après 24 h de réaction sur poudre Section 2.4, et est de 24 nm. C'est en bon accord avec les valeurs obtenues pour les trois raies (101), (200) et (112), après une heure de réaction. Ces résultats sont compatibles avec un scénario où il y a croissance des grains primaires, d'abord selon (101) et (200), puis selon (112) dans un deuxième temps. Une manière d'étudier le mode de croissance cristallin des particules YV2.5 serait de réaliser des suivis cinétiques *in situ* du signal de diffraction, sur une gamme de q plus étendue aux grands angles.

3.5.3 Conclusions

Examinons les cinétiques de germination/croissance/coalescence, conformément à l'**Hypothèse 3.1**.

Nous n'observons pas de coalescence ici, mais notre suivi était restreint à une heure de réaction, et nous n'atteignons pas de régime stationnaire. Il est possible qu'une phase de coalescence existe, à des temps de réaction plus importants.

Le flux de germination mesuré est environ 500 fois inférieur à celui mesuré pour la synthèse YV2, et le taux de croissance est 46 000 fois supérieur. Bien que les tailles de grains primaires et de particules soient identiques pour les deux synthèses, la longueur de cohérence moyenne est plus grande pour la synthèse YV2.5 que pour la synthèse YV2. C'est qualitativement en accord avec les théories classiques : on s'attend à ce que la croissance cristalline soit favorisée lorsque la cinétique de germination est ralentie (**Figure 3.27**). Dans ce cadre, on validerait l'**Hypothèse 3.1** : la microstructure des particules s'explique par la compétition germination/croissance (avec un impact sur la longueur de cohérence).

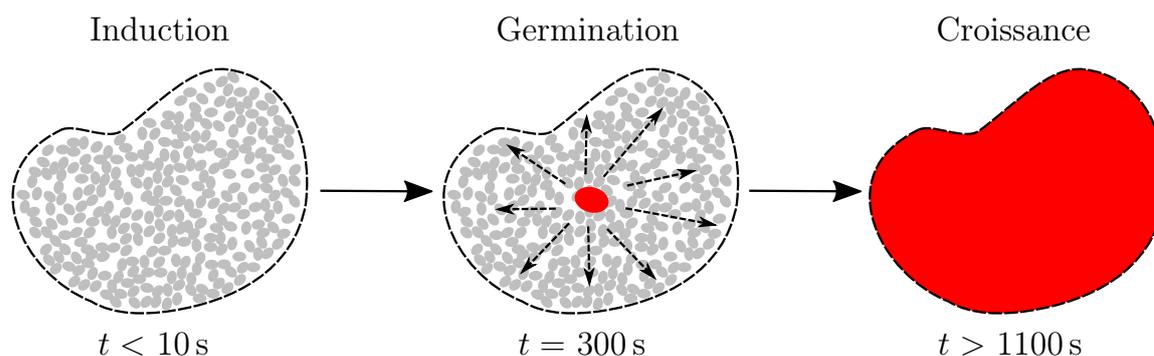


Figure 3.27 – Schéma-bilan de la formation des particules monocristallines YV2.5. La particule amorphe initiale (25 nm, délimitée en pointillés) et la particule cristalline finale (26 nm, fond rouge) sont de même taille. (●) : grains primaires amorphes (1.1 nm), (●) : grain primaire cristallin (2.5 nm).

Nous pouvons tenter de le confirmer analytiquement par notre modèle.

3.5.4 Comparaison quantitative avec le flux de germination stationnaire

Nous n'observons pas de coalescence ici. Le flux de germination stationnaire est estimé à $3 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, le taux de croissance est de 460s^{-1} et la taille de la particule amorphe est de 25 nm (soit $8.6 \times 10^{-21} \text{L}$).

Alors, en utilisant les équations précédentes (**Équation 3.22** et **Équation 3.23**), nous obtenons :

- $N_f = 0.2 \approx 1$
- $t_f = 1900 \text{s} \approx 32 \text{min}$

On obtient des résultats en très bon accord avec nos hypothèses : on a un grain par particule, et la réaction durerait environ une demi-heure (le régime stationnaire dure 5 minutes). L'ordre de grandeur est bon. Nous concluons donc ici que pour la réaction YV2.5, la relation entre la vitesse de germination et de croissance combinée à la taille caractéristique de la particule amorphe indiquent que la cristallisation a lieu par croissance d'un germe unique. On valide à nouveau notre modèle, ainsi que l'**Hypothèse 3.1**.

Comme pour le cas YV2, on peut estimer les cinétiques attendues, J^{th} et k^{th} , en fixant N_f et t_f à 1 et 300 s, respectivement. On obtient alors $J^{\text{th}} = 1 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($J^{\text{th}}/J^{\text{exp}} \approx 30$) et $k^{\text{th}} = 560 \text{s}^{-1}$ ($k^{\text{th}}/k^{\text{exp}} \approx 1.2$). On estimerait donc correctement la propagation de la cristallisation (par croissance du grain primaire en particule cristalline), et moins bien la germination. Ces résultats sont à nouveau en très bon accord avec nos observations, renforçant notre modèle et du même coup l'**Hypothèse 3.1**.

3.6 Synthèse YV3

Les temps caractéristiques des réactions type YV3 sont de plusieurs heures. La synthèse YV3 n'a donc pas été suivie en configuration péristaltique comme les synthèses YV2 et YV2.5 précédentes. Nous avons toutefois pu caractériser la formation du précipité amorphe dès 6 ms grâce à l'appareil à flux stoppé. Le suivi a duré 254 s, et aucune évolution n'est observée (**Figure 3.28**).

La cinétique de cristallisation de la synthèse YV3 a été suivie lors d'une session synchrotron suivante, sur la ligne de lumière ID02, à l'ESRF de Grenoble. Le suivi n'a pu être effectué que de manière très discontinue, avec une configuration *ex situ*. La synthèse a été démarrée à l'extérieur de la cabane^v, et des prélèvements réguliers ont été effectués. Le liquide prélevé a été injecté à l'intérieur d'un capillaire non réutilisable. Au total, nous disposons de 17 diagrammes de diffusion correspondant à des prélèvements réalisés entre 3 min et 45 h de réaction. Le diagramme de diffusion mesuré à 3 min à l'ESRF a été superposé avec les diagrammes mesurés à 6 ms et 254 s à SOLEIL sur la **Figure 3.28**. On montre bien que la structure interne de l'état intermédiaire amorphe est stationnaire dès 6 ms.

On dispose donc d'une statistique bien moins importante que pour les configurations YV2 et YV2.5. Le manque de statistique et de solidité (en termes de fiabilité et reproductibilité) des analyses *ex situ*, inhérentes à un suivi de type *ex situ*, rendront les traitements de données et les interprétations plus difficiles.

En addition, la gamme expérimentale de q mesurée est moins avantageuse ici que celle dont nous disposions auparavant (**Section 3.4** et **Section 3.5**). En effet, ici la gamme de q accessible est de 7.5×10^{-2} à 4.3Å^{-1} . Par rapport à la gamme de q précédente, le régime de diffraction est plus étendu, mais nous perdons des informations aux petits angles. Aussi, nous devons retirer la zéroième contribution de la modélisation de l'intensité diffusée (**Équation 3.49**), qui rendait compte du mode d'agrégation des particules entre elles. Les données de diffusion mesurées à l'ESRF, entre 3 min et 45 h, sont présentées ci-dessous, **Figure 3.29**.

v. Où le faisceau synchrotron est confiné.

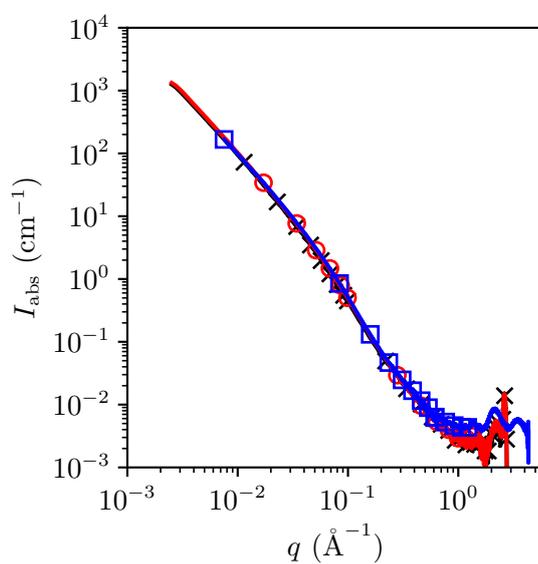
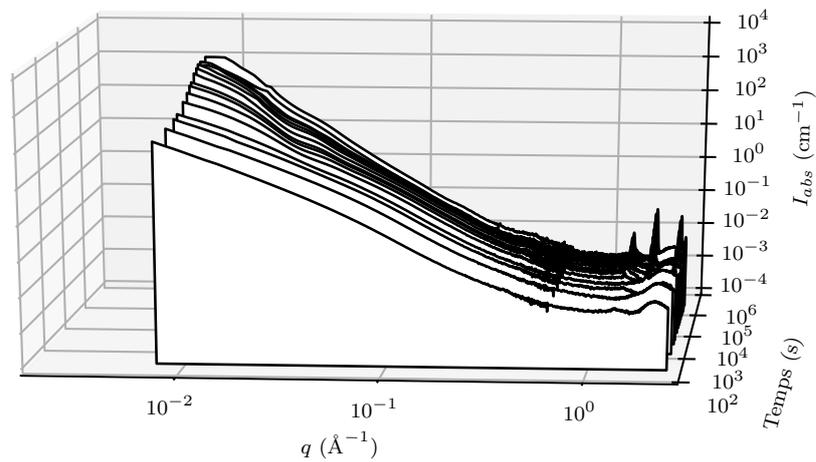
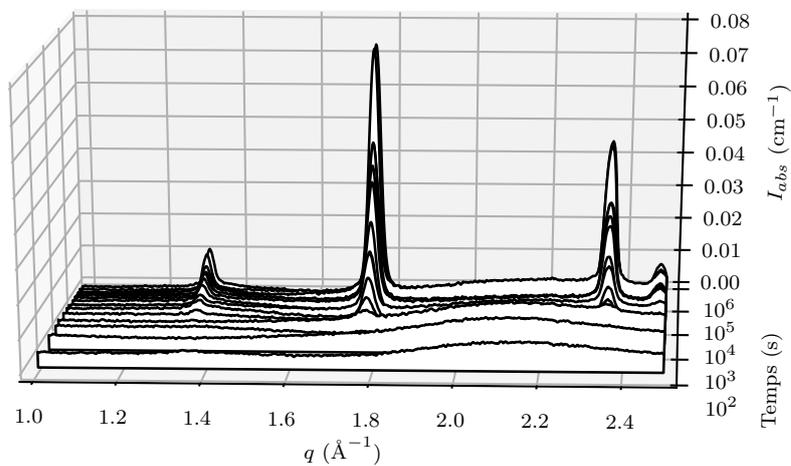


Figure 3.28 – Exemple de signaux de diffusion de la réaction YV3 mesurés à l'aide du dispositif à flux stoppé. (\times) : diagramme 6 ms après mélange, (\circ) : 254 s après mélange, (\square) : 3 min après mélange (diagramme mesuré en configuration *ex situ* à l'ESRF).



(a) SAXS pour YV3.



(b) WAXS pour YV3.

Figure 3.29 – Évolution temporelle des données de diffusion X pour la synthèse YV3, à des temps de réaction compris entre 3 min et 45 h. Ces données sont mesurées en configuration *ex situ*.

3.6.1 Formation du précipité amorphe - temps d'induction entre 15 min et 40 min

Le précipité amorphe observé pour la synthèse YV3 est doublement structuré. Sa grande taille caractéristique est de 30 nm, tandis que la petite taille est de 1.2 nm. La loi de puissance joignant ces deux tailles a un ordre décroissant de 2.7. Cette valeur est inférieure aux valeurs pour YV2 et YV2.5 (3.0 et 3.1, respectivement) Ces nuances sont faibles, nous considérons que les amorphes sont structurellement semblables (signaux SAXS proches). L'intégration du signal de diffusion du précipité amorphe permet d'estimer qu'il contient plus de 80 % des réactifs.

Les cristaux apparaissent entre 15 min et 40 min (Figure 3.30).

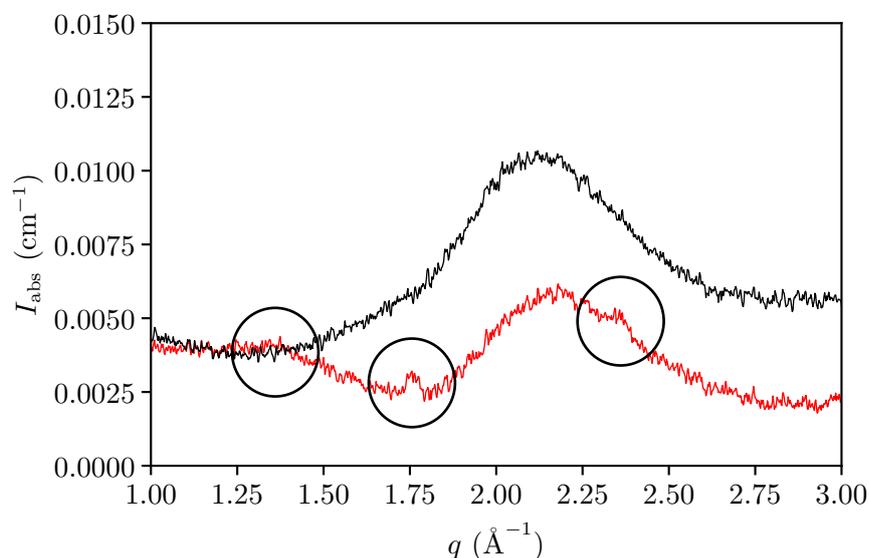


Figure 3.30 – Apparition des pics de Bragg pour YV3. Données de diffusion en régime de diffraction (—) : à 15 min, (—) : à 40 min.

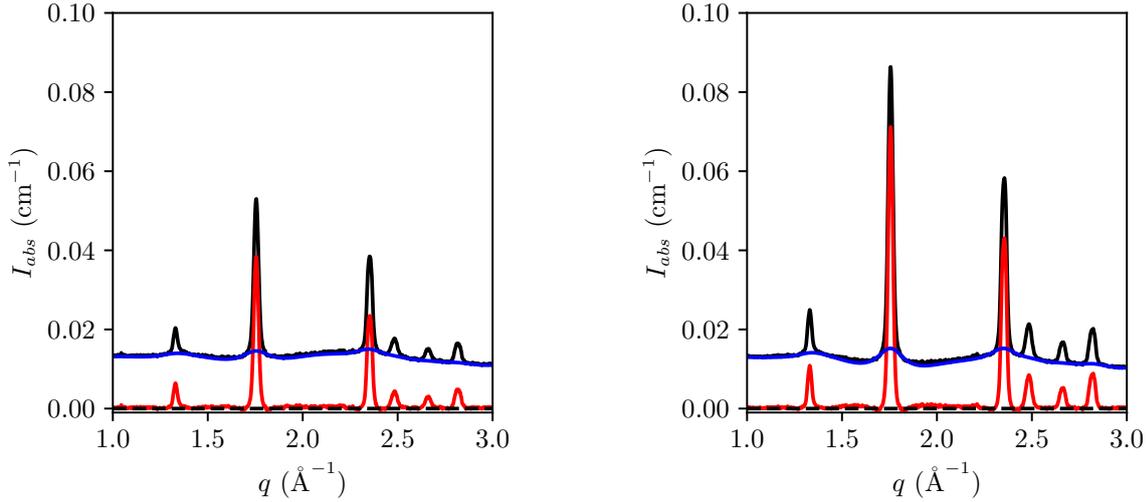
3.6.2 Cristallisation

3.6.2.1 Calcul de la fraction cristalline - algorithme de Savitzky-Golay

L'évaluation de la fraction cristalline est difficile ici. Dans les cas précédents, nous avons suffisamment de statistique pour procéder à des moyennes raisonnables sur des dizaines de diagrammes, afin d'obtenir des diagrammes de référence et procéder à des combinaisons linéaires de ceux-ci. Ici, notre base de données est extrêmement limitée. C'est pourquoi nous avons ici utilisé l'algorithme de Savitzky-Golay, appliqué au régime de diffraction (à $q > 1 \text{ \AA}^{-1}$).⁸ Cet algorithme permet de modéliser une ligne de base non constante afin d'extraire uniquement les pics de Bragg du signal, localement très

8. A. SAVITZKY, M. J. E. GOLAY, *Anal. Chem.* **1964**, 36.

intenses. Nous obtenons un signal de diffraction X, dont la ligne de base modélisée a été soustraite (Figure 3.31). Cette procédure nécessite de trouver un jeu de paramètres satisfaisant pour l'algorithme, ce qui peut se révéler fastidieux puisque la forme de nos signaux mesurés évolue beaucoup avec le temps : on passe d'une simple bosse amorphe à plusieurs pics supposés lorentziens, avec, aux temps intermédiaires, un mélange de ces deux signaux modèles.



(a) Extraction du signal de diffraction des cristaux à 16 h 45 min de réaction.

(b) Extraction du signal de diffraction des cristaux à 45 h de réaction.

Figure 3.31 – Extraction du signal de diffraction des cristaux YV3 grâce à l'algorithme de Savitzky-Golay. (—) : signal mesuré, (—) : ligne de base calculée par l'algorithme de Savitzky-Golay, (—) : signal purement cristallin restant.

Après soustraction, le signal restant en régime de diffraction est *a priori* seulement celui du cristal. L'intégration du signal de diffusion total indique que la fraction condensée est quasiment égale à la fraction attendue : $\phi_{\text{tot}}^{\text{final}} \approx \phi_{\text{max}}$. Nous avons supposé $\eta = 100\%$ à 45 h : c'est notre référence cristalline. Le quotient entre le signal de diffraction purement cristallin, obtenu après modélisation de Savitzky-Golay I_{crist} , et le signal de diffraction cristalline à 45 h de réaction $I_{\text{crist}}^{\text{ref}}$ doit donc être égal au quotient des fractions cristallines :

$$\alpha = \frac{\max(I_{\text{crist}})}{\max(I_{\text{crist}}^{\text{ref}})} \quad (3.25)$$

Cette hypothèse nous permet d'estimer la fraction cristalline (Équation 3.8a) pour chacun des diagrammes de diffusion. Elle est vérifiée ci-dessous (Figure 3.32).

Les fractions volumiques totale, cristalline et attendue sont présentées ci-dessous, Figure 3.33a.

L'évolution de la quantité d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ cristallin est présentée Figure 3.33b. Le rendement cristallin de réaction est de l'ordre de 60 % dès 17 h de réaction, et semble atteindre

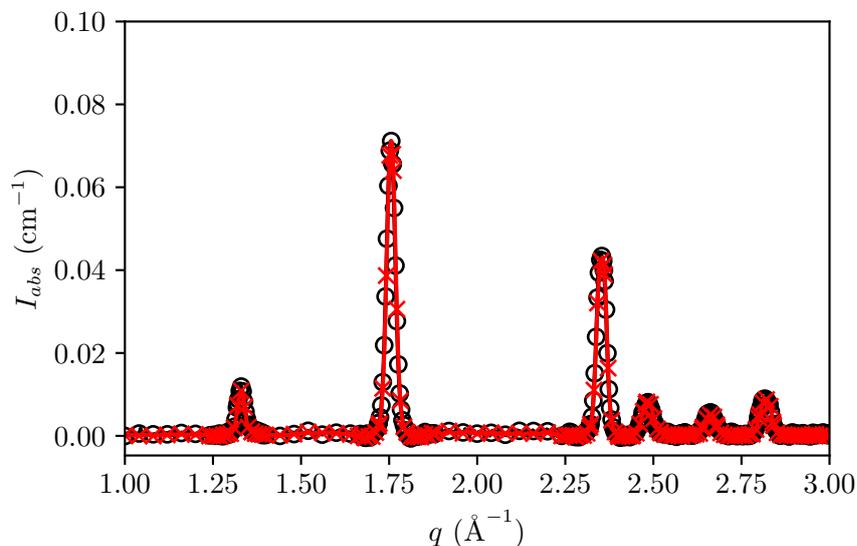
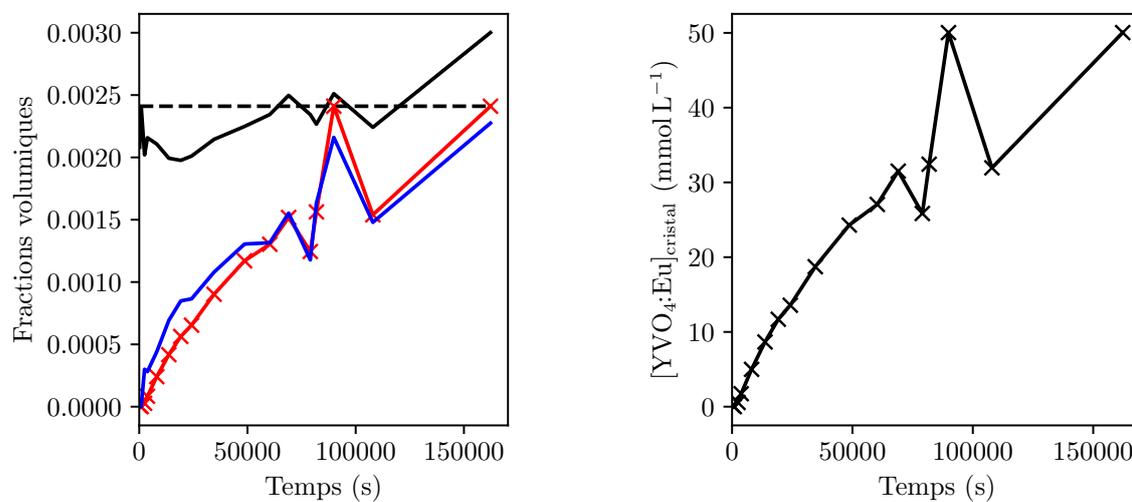


Figure 3.32 – Données de diffraction normalisées par leur fraction de cristal, α , à 16 h 45 min (\circ) et 45 h (\times) : proportionnalité entre l'intensité diffractée cristalline et la fraction volumique de cristal.



(a) Évolution temporelle des fractions volumiques (i) attendue (---), (ii) totale (—), (iii) cristalline évaluée à l'aide du régime de diffraction (\times), (iv) cristalline évaluée à partir des données de diffusion cristallines (—).

(b) Évolution de la quantité de matière cristalline.

Figure 3.33 – Apparition des cristaux YV3.

100 % après 45 h. En début de réaction, la production nette d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ est de l'ordre de $0.5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, ce qui est 1600 fois plus lent que la production nette en $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ pour la synthèse YV2 ($870 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$).

3.6.2.2 Absence des grains primaires nanométriques

Aucun diagramme de diffusion du signal cristallin ne semble comporter de contribution 2, celle des grains primaires. On n'observe pas d'oscillation aux alentours de 0.25 \AA^{-1} . À des temps de réaction intermédiaires, par exemple lorsque ϕ_{crist} est à 20 % de sa valeur maximale mesurée, on observe bien une seule contribution au signal de diffusion cristalline (voir Figure 3.34). Aux temps de réaction les plus longs, il subsiste toutefois un frémissement à 0.4 \AA^{-1} .

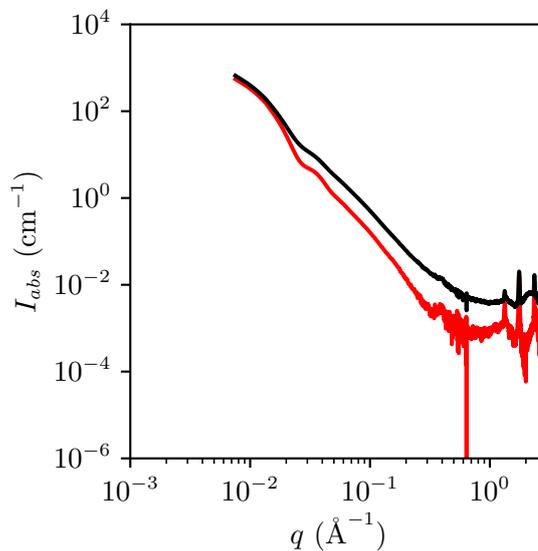


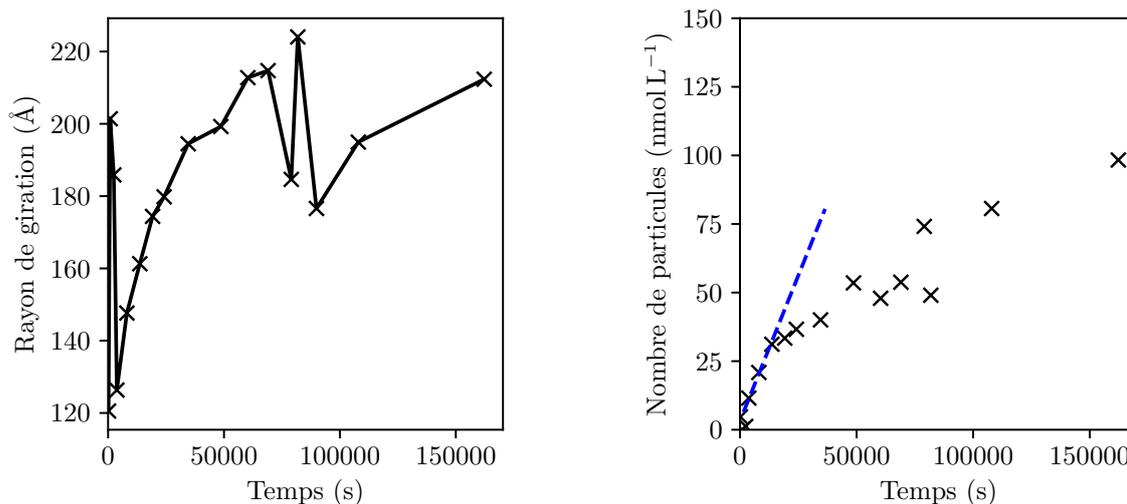
Figure 3.34 – Exemple de signal de diffusion (—) : total, de la contribution cristalline seulement (—). Le temps de réaction choisi est de 5h20min (20 % de cristaux).

Ce signal est situé exactement à la même position que la contribution de la petite taille du précipité amorphe. En conséquence, nous l'attribuons à un signal d'amorphe résiduel, délicat à retirer correctement. Il n'y a donc pas de grains primaires mesurés ici. Les particules se forment sans que les grains primaires transitoires ne soient détectables.

3.6.2.3 Évolution temporelle des nanoparticules

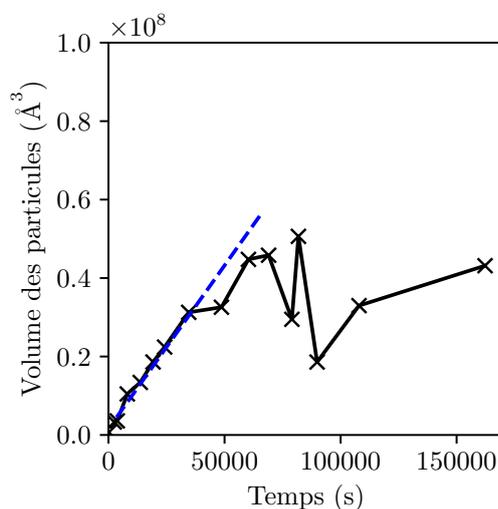
Aux temps de réaction antérieurs à 17 h, la fraction cristalline issue du traitement des données SAXS est supérieure à la fraction cristalline calculée par traitement des données de diffraction (WAXS). Elle est donc surestimée. Cela provient de la modélisation du signal de diffusion. Le modèle surestime le signal par rapport à nos données mesurées, conduisant à des rendements de réaction supérieurs à 100 %. Pour estimer le nombre de

particules, on utilise alors directement la fraction volumique cristalline (Équation 3.11). Cette méthode, bien qu'imparfaite, est raisonnable puisque la seule contribution au signal de diffusion cristalline provient bien des particules (on vérifiera par dosage chimique en Section 4.2 que la majorité des réactifs sont engagés très tôt dans l'amorphe). L'évolution du nombre des particules (de l'ordre du nmol L^{-1}), est présentée Figure 3.35b.



(a) Évolution temporelle du rayon de giration des nanocristaux YV3.

(b) Évolution du nombre de particules YV3.



(c) Évolution temporelle du volume des particules YV3.

Figure 3.35 – Formation des particules pour la synthèse YV3 : taille, nombre et volume.

En début de réaction, on peut modéliser la production des particules par un régime linéaire. La vitesse de formation des particules est estimée à $2 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, soit

environ 8 millions de fois plus lent que la cadence maximale de production des grains primaires pour la synthèse YV2 ($16.3 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$).

En supposant que les particules sont denses et indépendantes entre elles, leur volume est estimé selon :

$$V = \frac{G_1}{(\Delta\rho^2)\phi_{\text{tot}}} \quad (3.26)$$

où G_1 est l'extrapolation du régime de Guinier des particules à $q = 0$. Ce volume augmente également en cours de réaction (Figure 3.35c). Le taux maximal de croissance des particules est estimée à 9.5s^{-1} .

3.6.2.4 Apparition des domaines cristallins - estimation des longueurs de cohérence

En régime de diffraction, à $q > 1 \text{Å}^{-1}$, l'examen qualitatif des diagrammes de diffusion montre que l'apparition des pics de Bragg a lieu entre 15 min et 40 min de réaction. Les longueurs de cohérence peuvent être estimées selon l'Équation 3.48. Elles sont présentées Figure 3.36.

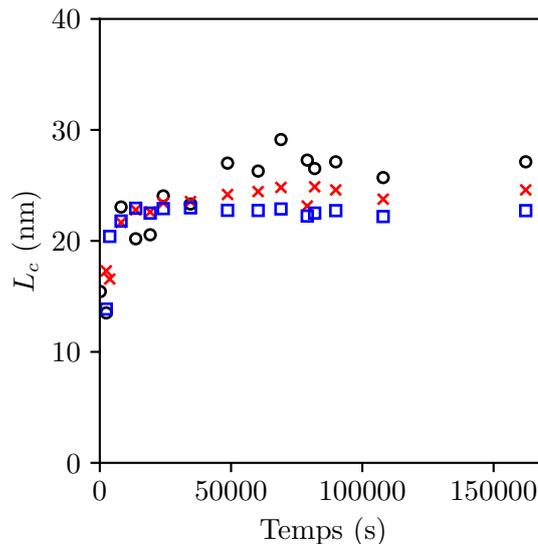


Figure 3.36 – Évolution des longueurs de cohérence pour la synthèse YV3. (○) : selon (101), (×) : selon (200), (□) : selon (112).

Les longueurs de cohérence selon les trois directions sont proches (environ 15 nm en début de cristallisation), suggérant que le cristallite est isotrope. De plus, cette taille de domaine cristallin est de l'ordre de la taille de la particule, suggérant que les particules ne comportent qu'un ou deux cristallites, en bon accord avec nos observations précédentes (Chapitre 2). Cette taille atteint 23 nm en 2h20, soit un taux de croissance cristalline de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ d'environ 8s^{-1} , en bon accord avec la cinétique de croissance mesurée précédemment.

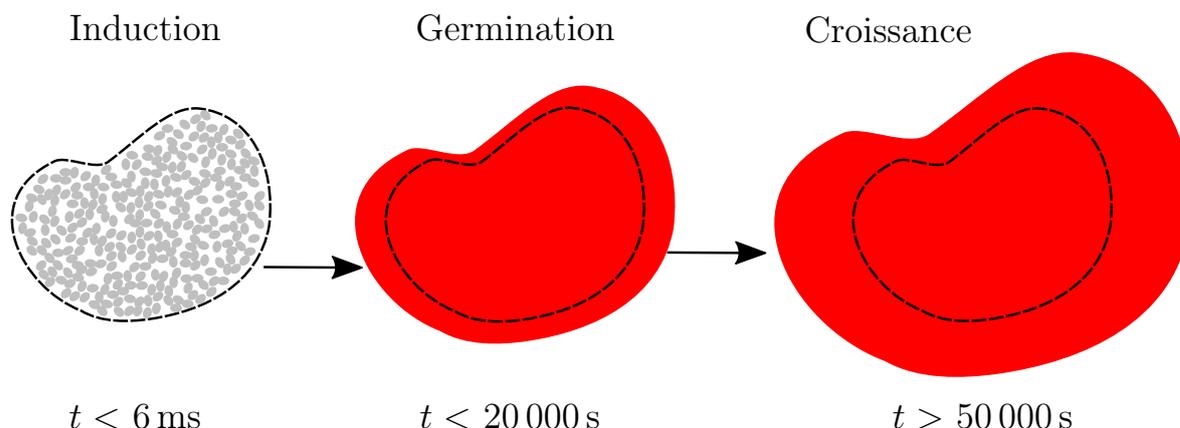


Figure 3.37 – Schéma-bilan de la formation des particules monocristallines YV3. La taille de la particule finale (rouge, 50 nm) dépasse la taille des particule amorphe initiale (30 nm). (---) : particule amorphe initiale, (●) : grains primaires amorphes (1.1 nm)

3.6.3 Mûrissement non observé entre 25 h et 45 h

Sur les trois derniers points de mesure, de 25 à 45 h, la fraction cristalline ne semble plus évoluer. On n’observe pas de mûrissement ici, bien que nous savons que des phénomènes ont lieu entre 24 h et 12 j (voir [Chapitre 2](#)).

3.6.4 Comparaison quantitative avec le flux de germination stationnaire

Nous n’observons pas de coalescence ici. Les vitesses stationnaires de germination et croissance ont été évaluées à $2 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ et 9.5s^{-1} respectivement. Le volume initial de particule amorphe V_0 est de $14 \times 10^{-21} \text{L}$. L’application de notre modèle ([Équation 3.22](#) et [Équation 3.23](#)) donne les estimations de durée de cristallisation t_f et de nombre de grains par particule N_f suivantes :

- $t_f = 1.6 \times 10^6 \text{s} = 19 \text{j}$
- $N_f = 0.02 \rightarrow 1$

Ces résultats sont en accord avec la microstructure monocristalline attendue pour YV3, de formation très lente : N_f très faible, et t_f très élevé. Les valeurs numériques sont toutefois éloignées de nos expériences : le rendement cristallin est de 100 % dès 1 j ([Figure 3.33b](#)), et le nombre de grains par particule minimum est *a priori* de 1.

À supposer que $t_f = 1 \text{j}$, $N_f = 1$ et $V_1 = 14 \times 10^{-21} \text{L}$ soient fiables, alors notre modèle permet en retour d’estimer les vitesses de germination et de croissance théoriques, J^{th} et k^{th} ([Équation 3.24](#)). Dans ce cadre, $J^{\text{th}} = 2 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ($J^{\text{th}}/J^{\text{exp}} \approx 1000$) et $k^{\text{th}} = 3.2 \text{s}^{-1}$ ($k^{\text{th}}/k^{\text{exp}} \approx 1/3$). La croissance cristalline est plutôt bien décrite, mais la germination est sous-estimée de trois ordres de grandeurs. Notre modèle, bien qu’imparfait dans le cas YV3, reste robuste : l’interaction du flux de germination et de la vitesse de croissance permettent de prédire la microstructure des particules.

Ce modèle fait une hypothèse forte nouvelle et manifestement pertinente : l'apparition des nanocristaux a lieu au sein d'un réacteur *confiné* : la particule amorphe, de volume V_1 .

3.6.5 Conclusion

Nous n'observons pas de grain primaire dans le cas YV3 : la particule se forme directement à la taille de 30 nm après un temps d'induction d'une vingtaine de minutes, puis croît. On forme des cristaux isotropes.

Les cinétiques structurales sont les suivantes : le flux de germination est très faible par rapport à YV2 (facteur huit millions), et la croissance est ralentie par rapport à YV2.5 (facteur 20).

3.7 Conclusion du chapitre

Les résultats principaux sont groupés [Tableau 3.2](#).

Cinétiques de germination, croissance, coalescence Notre hypothèse principale était la suivante ([Hypothèse 3.1](#)) : la polycristallinité des particules d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ s'explique par la compétition entre les cinétiques de germination, croissance, et coalescence. On a donc tenté de moduler ces cinétiques grâce aux réactions YV n . Nous avons tout d'abord confirmé que la réaction YV2 était très similaire à la réaction décrite en 2014 par Fleury *et al* ("pop-corn"). La question est alors de savoir comment les mécanismes de réaction YV n diffèrent du mécanisme de la réaction YV2.

Dans les cas YV2 et YV2.5, les grains primaires sont nanométriques. Dans le cas YV3, on n'observe pas cette échelle de taille : le "grain primaire" est directement de la taille de la particule (30 nm).

Les grains primaires cristallins se forment par germination à partir du rassemblement de plusieurs grains primaires amorphes. Les flux de germination associés sont : $J(\text{YV2}) = 16.7 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, $J(\text{YV2.5}) = 3 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour $n = 2.5$, $J(\text{YV3}) = 2 \times 10^{-6} \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. Fleury *et al* avaient mesuré un flux de l'ordre de $1.5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, proche du flux de germination $J(\text{YV2})$, confirmant à la fois (i) l'idée que les particules synthétisées auparavant avaient une structure proche de la structure YV2, (ii) l'idée que les carbonates ralentissent la réaction (ces synthèses étaient réalisées à partir d'orthovanadate de sodium carbonaté, voir [Sous-sous-section 2.1.2.1](#))

Nos mesures montrent que la formation d'un "grain" de 30 nm est très lente devant la formation d'un grain primaire de 2.5 nm. Le mécanisme gouvernant la formation de ces grains primaires est donc un mécanisme pseudo-classique : il existe un lien fort entre la taille du grain primaire et sa cinétique de germination.

De plus, nous n'observons aucune coalescence. On confirme donc le deuxième scénario proposé : les mécanismes YV2 et YV3 diffèrent dès les premiers instants de réaction, à cause de flux de germination très différents. La réaction YV3 ne passe pas par un intermédiaire polycristallin type YV2.

Quantitativement, nous avons proposé un modèle opposant le flux de germination et la cinétique de croissance, prenant en compte le confinement de la cristallisation au sein d'une particule amorphe. L'accord avec l'expérience n'est pas parfait, toutefois ce modèle simple permet de prédire la nature polycristalline ou monocristalline des particules produites, selon que la germination est prépondérante (respectivement négligeable) devant la croissance cristalline, conformément à l'**Hypothèse 3.1**.

Le flux de germination le plus élevé est mesuré pour YV2. L'amorphe est converti très rapidement une grande quantité de germes, ce qui explique la nature polycristalline des particules YV2. Dans le cas YV2.5, c'est la croissance qui prend le pas sur la germination, formant des particules plutôt monocristallines. Dans le cas YV3, le flux de germination est très faible par rapport aux flux précédents. La croissance est également ralentie d'un facteur 5 par rapport à YV2.5, d'où une réaction très lente, de caractère monocristallin encore plus marqué que la réaction YV2.5. L'**Hypothèse 3.1** est donc validée : nous pouvons (i) mesurer la croissance et la germination, et observer l'absence de coalescence (ii) faire interagir ces différentes vitesses pour prédire le degré de polycristallinité des synthèses YV n .

Notre modèle estime correctement l'ordre de grandeur de la polycristallinité, mais manque encore de précision. Une voie d'amélioration serait probablement de prendre en compte la consommation de matière pour la formation des germes cristallins.

Précipité amorphe Nos expériences préliminaires (**Sous-section 3.1.3**) semblaient indiquer la présence d'un précipité amorphe pour tout n . Cette observation est confirmée par la diffusion X. Notre **Hypothèse 3.2** était la suivante : peut-on attribuer la différence de structure entre YV2 et YV3 à la formation de deux amorphes distincts ?

Structuralement, ce précipité amorphe est très peu dépendant de la synthèse YV n étudiée. Cet intermédiaire amorphe contient environ 80 % des réactifs apportés quel que soit n . C'est donc un réservoir de réactifs. Dans ce cadre, la formation d'un précipité amorphe identique pour tout n ne permet pas d'expliquer la différence de structure constatée entre YV2 et YV3.

Cet amorphe est métastable, et sa durée de vie dépend directement de n . Pour n valant 2, il survit environ 40s. Si n vaut 2.5, sa durée de vie est de 5 min. Pour la synthèse YV3, la durée de vie du précipité amorphe est comprise entre 15 min et 40 min. La présence d'un excès de base semble donc stabiliser le précipité amorphe et ralentir la germination, impactant ainsi la microstructure des particules finales *via* la compétition germination/croissance. Ce n'est donc pas la structure de l'amorphe qui différencie YV2 et YV3, mais bien la composition chimique du milieu réactionnel tout entier. On peut alors émettre l'hypothèse que les compositions chimiques des deux précipités amorphes sont différentes alors que leur structure est proche. Cette composition chimique impacterait les cinétiques de germination et croissance.

Vers des suivis de nature chimique La matrice amorphe se forme donc dans tous les cas. Son rôle est triple : elle sert de *réacteur* (comporte les réactifs), de *moule* (détermine la taille des particules) pour les nanoparticules d'YVO₄:Eu, et de *clôture* (confine les

Tableau 3.2 – Récapitulatif des paramètres physiques caractérisant les cinétiques de formation de nanocristaux pour les synthèses YV2, YV2.5 et YV3 (tailles données dans l’approximation sphères monodisperses).

Paramètre physique	YV2	YV2.5	YV3
Temps d’induction	38 s	5 min	≈ 20 min
Taille de particule (nm)	20	25	40
Taille de grain primaire (nm)	2.5	2.5	/
Longueur de cohérence moyenne (nm)	10 (1 : 1)	20 (1 : 2)	25 (1 : 2.5)
Production d’YVO ₄ :Eu (μmol L ⁻¹ s ⁻¹)	870 (1 : 1)	23 (1 : 46)	0.5 (1 : 1600)
Coalescence	Non	Non	Non
Flux de germination stationnaire J (μmol L ⁻¹ s ⁻¹)	16.3 (1 : 1)	0.03 (1 : 540)	2×10^{-6} (1 : 8×10^6)
Cinétique de croissance k (s ⁻¹)	0.01 (1 : 1)	460 (46 000 : 1)	9.5 (48 : 1)
N_f (N_f^{exp})	180 (900)	0.2 (1)	0.02 (1)
t_f (t_f^{exp}) (s)	32 000 (300)	6200 (300)	19j (≈4h)
J^{th} (μmol L ⁻¹ s ⁻¹)	174	1.0	2×10^{-3}
k^{th} (s ⁻¹)	330	560	3.2

réactifs dans une région limitée de l’espace). Ce résultat est critique, car il est fort probable que ce confinement par un amorphe soit un processus générique dans le cadre de la synthèse de nanoparticules d’oxydes en conditions douces. Ce confinement expliquerait alors les difficultés rencontrées dans la littérature à contrôler la taille des particules pour les oxydes. En conséquence, obtenir des particules de taille voulue nécessiterait de structurer astucieusement le précipité amorphe.

Cependant, la structure seule du précipité amorphe n’explique pas complètement les différences de cinétiques observées pour les différentes réactions étudiées. L’origine de ces différences doit provenir de différences en termes de réactivité chimique selon n . L’étude de cette réactivité chimique est l’objet du chapitre suivant.

3.8 Bilan - Mécanismes de formation des nanoparticules YV n

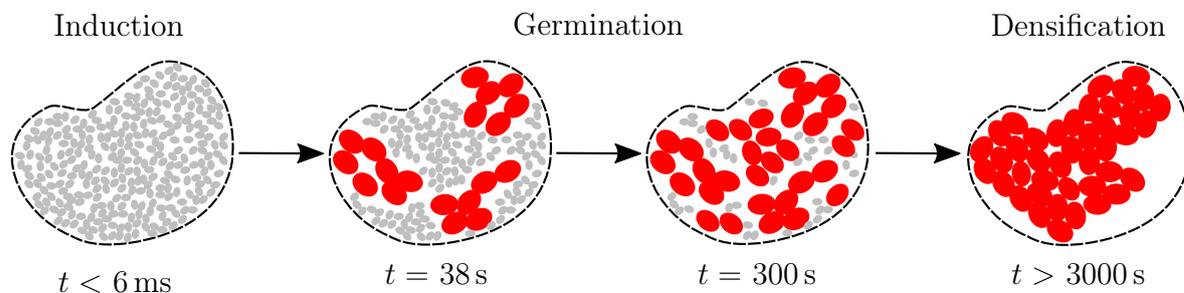


Figure 3.38 – Mécanisme de formation des particules YV2.

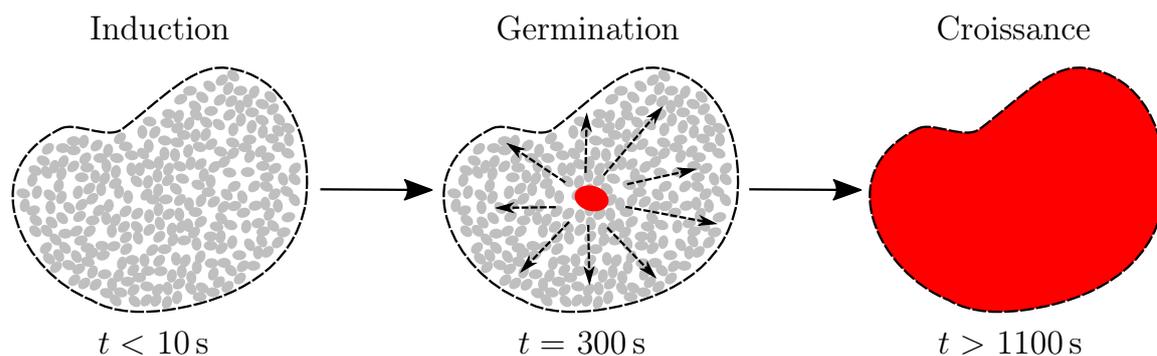


Figure 3.39 – Mécanisme de formation des particules YV2.5.

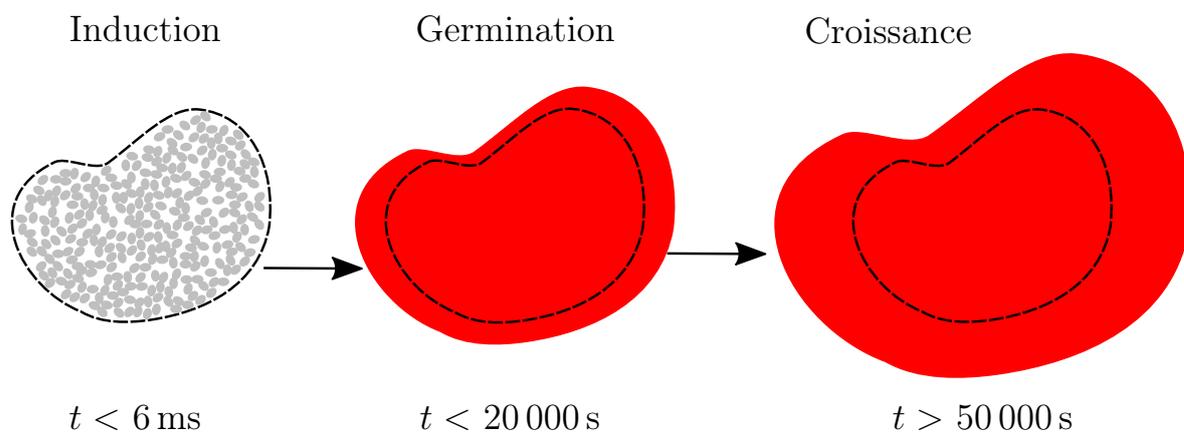


Figure 3.40 – Mécanisme de formation des particules YV3.

3.A Appendice A - Matériels

3.A.1 Préparation des précurseurs

Les précurseurs Y et Vn ont été préparés conformément au protocole établi [Section 2.C](#), avec un taux de dopage en europium de 5 %. Leur molarité était de 0.1 mol L^{-1} , le mélange équimolaire de ces deux précurseurs conduit donc à une molarité théorique de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ de 50 mmol L^{-1} .

3.A.2 Faisceau synchrotron

À SWING, le détecteur est monté sur rail à l'intérieur du tunnel à vide, ce qui lui permet de se trouver à des distances comprises entre 0.5 m et 5.5 m de l'échantillon. Nous avons en fait choisi les deux possibilités : chaque expérience a été réalisée deux fois, ce qui permet de couvrir une gamme expérimentale totale de 2.5×10^{-3} à 3.18 \AA^{-1} , avec un bon recouvrement entre les deux configurations, entre 7.2×10^{-2} et $1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Ce recouvrement se montrera utile pour vérifier la bonne reproductibilité des expériences. L'énergie du faisceau X était de 15 keV.

Les mesures de suivi de la synthèse YV3 ont été réalisées sur la ligne de lumière ID02 à l'ESRF, à Grenoble (énergie du faisceau : 12.5 keV). La gamme de q accessible est dans ce cas de 8×10^{-3} à 4.3 \AA^{-1} , mais avec aucun recouvrement.

En synchrotron, le faisceau X arrive dans une pièce séparée, la cabane. Le faisceau est désactivé tant qu'il reste une personne dans la pièce.^{vi} Il faut donc être capable de contrôler précisément et à distance le départ de la réaction, ce qui pose la problématique de la conception des montages expérimentaux.

3.A.3 Description des montages utilisés

Dans cette sous-section seront présentées les différentes configurations expérimentales utilisées pour l'acquisition des données sur synchrotron. Nous avons utilisé différents montages expérimentaux, avec chacun leurs avantages et leurs inconvénients. Lors d'un mélange de deux réactifs, on définit l'instant initial t_0 comme le moment précis où les réactifs sont en contact mais n'ont pas encore réagi. La durée entre ce t_0 et la première analyse effectuée est appelée le temps mort : c'est la durée minimale pour laquelle on n'a pas accès à l'évolution du système. Les montages utilisés ont des temps morts intrinsèques différents (6 ms, une dizaine de secondes, ou 1 à 2 min) et permettent donc de couvrir différentes gammes de temps de réaction.

vi. En pratique, dès que l'on veut utiliser le faisceau en synchrotron, une "ronde" doit être menée. La ronde consiste en la vérification et la confirmation manuelles par un volontaire bienveillant que personne d'autre ne se trouve dans la cabane. Le volontaire quitte ensuite la cabane et la verrouille, permettant d'activer le faisceau.

3.A.3.1 Configuration à flux stoppé

Cette configuration est la configuration permettant les mélanges les plus rapides. L'appareil à flux stoppé est un appareil commercial (SFM-4000, Bio-Logic Science Instruments) qui permet d'injecter un volume précis de liquides et de les mélanger rapidement. Il est équipé d'un mélangeur chaotique de type Ball-Berger⁹. L'appareil à flux stoppé contient quatre seringues internes, d'une contenance de 10 mL chacune (voir schéma Figure 3.41). Les réactifs Y et Vn sont disposés dans les deux seringues les plus proches du point de sortie, S3 et S4.

À la fin de chaque acquisition, l'appareil doit être nettoyé. Les deux autres seringues contiendront donc des liquides destinés à l'étape de rinçage : de l'acide chlorhydrique à 0.1 mol L^{-1} (seringue S1) et de l'eau déionisée (seringue S2). Un premier rinçage est effectué à l'eau déionisée. Un lavage à l'acide HCl est ensuite effectué. Enfin, l'appareil est rincé avec l'eau déionisée pour neutraliser le pH à l'intérieur. La quantité d'eau nécessaire pour retrouver un milieu neutre dans l'appareil est très élevée, de l'ordre d'une centaine de mL, ce qui rend la procédure de rinçage extrêmement longue.

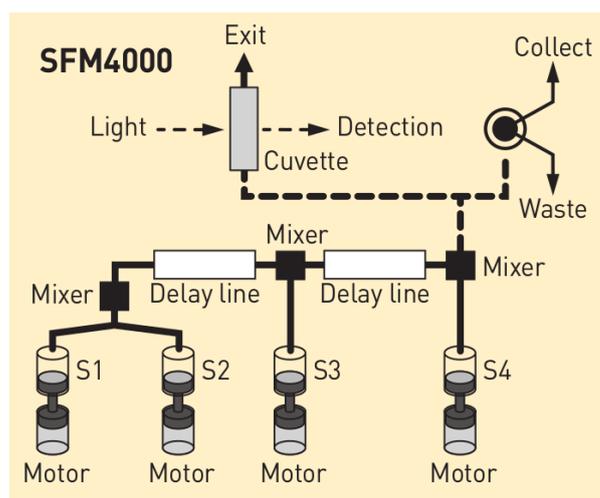


Figure 3.41 – Schéma de fonctionnement de l'appareil à flux stoppé. Tiré de la page 11 de la brochure, téléchargée le 21 mars 2019 à l'adresse <https://www.bio-logic.net/wp-content/uploads/bio-logic-sfm3000.pdf>.

L'appareil comporte une vanne d'arrêt qui permet de maintenir le liquide injecté dans un capillaire en verre (diamètre 1 mm). C'est à travers ce capillaire que les mesures auront lieu. C'est donc le débit d'injection des réactifs qui déterminera le temps mort de réaction : on voudra obtenir des débits les plus élevés possibles afin de minimiser ce temps mort. Le temps mort de l'injection a été calibré par Raj-Kumar Ramamoorthy et Fabienne Testard, du CEA/LIONS par dosage spectrophotométrique d'un colorant de constante de réaction connue (dosage acide de la phénolphtaléine). Le temps mort mesuré est de 6 ms au débit maximal de 8 mL s^{-1} .

9. R. L. BERGER, B. BALKO, H. F. CHAPMAN, *Rev. Sci. Instrum.* **1968**, 39.

L'appareil est alimenté par une unité de contrôle. Celle-ci permet également la communication avec un ordinateur, ce qui nous permet de contrôler très précisément la séquence d'injection (logiciel propriétaire Bio-Kine). Cet ordinateur est déporté par connexion filaire^{vii}, permettant l'utilisation à distance en synchrotron. Le début de l'injection est synchronisé manuellement avec le début de la première mesure de diffusion X, et on a alors accès à l'évolution du signal de diffusion X des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

À la fin de la séquence d'injection (Tableau 3.3), la vanne d'arrêt est activée^{viii}, maintenant le liquide restant dans le capillaire de mesure pendant les acquisitions. Après la dernière acquisition, le liquide est évacué, puis on procède au rinçage.

Tableau 3.3 – Paramètres typiques utilisés pour une acquisition avec l'appareil à flux stoppé, débit atteint : 8 mL s^{-1} .

	Phase 1	Phase 2
Temps (ms)	187	310 000
Volume injecté depuis la seringue S3 (μL)	750	0
Volume injecté depuis la seringue S4 (μL)	750	0
Attendre synchronisation	Oui	Non
Actionner la vanne d'arrêt	Non	Oui

On sait que les nano-objets sont peu stables en solution, ils tendent à sédimenter en quelques minutes. C'est critique pour deux raisons : (i) après sédimentation, les particules quittent les trajets optiques : on ne mesurerait alors plus que les signaux du solvant, l'eau, (ii) cela constitue un risque de boucher l'appareil, l'endommageant gravement.

C'est pourquoi, par précaution, on a estimé que notre temps d'acquisition est limité à 5 minutes maximum. Aussi, comme la vanne d'arrêt ne s'actionne qu'à la fin de la séquence d'injection (Phase 1), il y a une durée pendant laquelle le liquide s'écoule et est renouvelé dans le capillaire. Ainsi, le temps de réaction est d'abord constant : il est fixé par le débit (6 ms au débit de 8 mL s^{-1}) durant l'injection (Phase 1). À la fin de la séquence d'injection, le temps de réaction augmente puisque le liquide n'est plus renouvelé.

Toutefois, en début de séquence d'injection, le liquide n'est souvent pas homogène dans le capillaire. C'est probablement à cause d'une certaine inertie dans le mélangeur Ball-Berger. Aussi, les toutes premières mesures de diffusion X comportent très peu de signal. Pour les temps très courts, de l'ordre de la dixième de seconde, on adoptera la configuration dite à flux perdu.

3.A.3.2 Configuration à flux perdu

La configuration à flux perdu se base sur le même appareil que la configuration à flux stoppé. Elle est intéressante lorsqu'on souhaite se focaliser sur les temps très courts

vii. Grâce à un câble Ethernet de 6 m de long.

viii. On peut aussi choisir de ne pas l'actionner, voir la [Sous-sous-section 3.A.3.2](#).

de réaction. Comme son nom l'indique, l'idée est d'injecter des réactifs en continu, et de ne pas actionner la vanne d'arrêt. Alors, on mesure plusieurs fois un seul temps de réaction. Il s'agit du temps mis par les réactifs pour parvenir au point de mesure : c'est donc le temps mort.

En tirant parti de la contenance des seringues de l'appareil (10 mL), on peut tout à fait planifier une séquence d'injection très longue (... c'est-à-dire quelques secondes). Une séquence typique est présentée [Tableau 3.4](#). Tant que le liquide s'écoule (Phase 1), le temps réactionnel sondé est identique : c'est simplement le temps mort de l'injection (6 ms ici). Une fois l'injection terminée (Phase 2), la vanne d'arrêt est actionnée et le suivi a lieu comme précédemment.

Tableau 3.4 – Paramètres typiques utilisés pour des mesures à flux perdu en phase 1, à flux stoppé en phase 2.

	Phase 1	Phase 2
Temps (ms)	2000	310 000
Volume injecté depuis la seringue S3 (µL)	4000	0
Volume injecté depuis la seringue S4 (µL)	4000	0
Attendre synchronisation	Oui	Non
Actionner la vanne d'arrêt	Non	Oui

3.A.3.3 Calcul des temps de réaction

Le calcul des temps de réaction doit prendre en compte le temps mort intrinsèque de l'appareil. Pour compliquer davantage le calcul du temps de réaction, le détecteur utilisé en diffusion X sur SWING possède une manière spécifique d'enchaîner les mesures. Il a un temps d'exposition minimal de 50 ms, et un temps minimal de repos entre 2 mesures consécutives de 175 ms. Dans une optique de maximiser la cadence d'acquisition des données, ce sont ces valeurs que nous avons choisies. Ensuite, il est possible d'acquérir des données en continu (répétition de la séquence acquisition-pause) à l'intérieur d'une boucle. Cette boucle contient au maximum 255 ($2^8 - 1$) séquences d'acquisition/attente. On peut programmer plusieurs boucles consécutives. Cependant, après une boucle, le détecteur pause pendant un certain temps. La contrainte est la suivante : le temps total d'une boucle doit être au minimum d'une seconde pour chaque mesure effectuée. En d'autres termes, si la somme du temps d'acquisition et du temps de repos est inférieure à une seconde, le détecteur ajustera le temps entre boucles pour que le temps total de la boucle soit bien d'une seconde pour chaque analyse effectuée. Sinon, cette pause sera celle spécifiée, 100 ms. La séquence d'acquisition passe ensuite à la boucle suivante.

Pour une acquisition à l'intérieur d'une boucle, le temps de réaction t_i se calcule facilement. Le temps écoulé avant le début d'une boucle $t_{\text{antérieur}}$ est le maximum entre 1 s et la somme du temps d'acquisition, du temps de repos et du temps de pause, multiplié par le nombre de mesures par boucle. Le calcul est résumé ci-dessous :

$$t_i = (i - 1) \times (t_{\text{acq}} + t_{\text{repos}}) + t_{\text{acq}} \quad (3.27a)$$

$$t_{\text{antérieur}} = (b - 1) \times N \times \max(1, (t_{\text{acq}} + t_{\text{repos}} + t_{\text{attente}})) \quad (3.27b)$$

$$t_{i,b} = t_{\text{antérieur}} + t_i \quad (3.27c)$$

$$t_{\text{réel}} = \max((t_{i,b} - t_{\text{inj}}), 0.006) \quad (3.27d)$$

où on procède à B boucles, supposées identiques pour simplifier. Elles comportent chacune N mesures. b est le numéro de boucle actuelle et i est le numéro de l'acquisition considérée au sein de la b -ième boucle.^{ix} Ces deux variables b et i sont donc des entiers variant entre 1 et B et 1 et N , respectivement. t_{acq} est le temps d'acquisition pour chaque mesure, pris à 50 ms ou 100 ms dans nos cas. t_{repos} est le temps de repos du détecteur entre 2 mesures d'une même boucle, ce temps vaut 175 ms. t_{attente} est le temps facultatif entre deux boucles, pris à 100 ms. $t_{\text{antérieur}}$ est donc le temps écoulé durant les boucles précédant la b -ième boucle, et t_i est le temps écoulé à l'intérieur d'une boucle donnée. Le début de l'injection étant synchronisé avec le début des analyses, il faut encore soustraire à ce temps la durée de l'injection. C'est la durée de la première sous-séquence de l'expérience, on l'appelle t_{inj} . On obtient ainsi finalement $t_{\text{réel}}$, l'âge des nanoparticules d'YVO₄:Eu à la fin de la i -ième mesure de la b -ième boucle. Ce temps est d'au moins 6 ms, le temps mort de l'appareil.

En effectuant ce calcul, on remarque que, dans le cas où t_{acq} et t_{repos} sont minimaux (à savoir 50 ms et 175 ms respectivement), il manque 775 ms pour que la séquence d'acquisition soit d'1 s. Ce temps manquant est alors accumulé *durant toute la durée de la boucle* et ajouté à la fin de la dernière acquisition de celle-ci avant de passer à la boucle d'acquisition suivante. Dans le cas où on effectue 255 acquisitions par boucle, on a un total de retard de 193 s, soit un peu plus de 3 min !^x Il y a en conséquence une large disparité au sein des temps de réaction sondés : nos mesures sont très rapprochées pendant 1 min et 10 s (0.225×255), il y a une pause de 3 min, et ainsi de suite.

3.A.3.4 Configuration péristaltique

Boucle de circulation La configuration dite péristaltique a un temps mort intrinsèque de 10 s, mais permet en contrepartie l'acquisition jusqu'à des temps de réaction théoriquement infinis. En effet, elle comporte une boucle de circulation du liquide, faite de tuyaux en téflon (diamètre interne : 1 mm) et de connectiques HPLC de marque Upchurch[®]. Du liquide sous agitation en cours de réaction est prélevé directement dans le réacteur (collecteur d'échantillon droit avec bouchon à vis, bouchon percé par une fraiseuse) et rejoint la boucle de circulation. Le liquide traverse les capillaires d'acquisition (un pour le faisceau X, un pour la luminescence) puis est restitué au bécher initial.

ix. Il est possible d'effectuer des boucles non toutes identiques.

x. Nous n'avions pas conscience de ces contraintes au moment d'effectuer les mesures. Autrement, d'autres choix auraient probablement été faits.

La circulation est assurée par une pompe péristaltique : tant que celle-ci est actionnée, le fluide circule dans la boucle.

Branche d'injection Avant que le liquide ne parvienne au réacteur, nous avons utilisé une branche séparée pour l'injection. Cette branche comporte un pousse-seringues (Harvard Apparatus PHD 70-2001) sur lequel sont disposées deux seringues en verre (SGE Analytical Science), chacune contenant un réactif. Le pousse-seringues est relié à un ordinateur déporté par un câble RS-232, on peut donc contrôler l'injection à distance grâce à un serveur TANGO monté par Olivier Taché, au CEA/LIONS. Lorsque la séquence d'injection démarre, les pistons des deux seringues sont poussés simultanément à la même vitesse, éjectant les réactifs vers une jonction en té de marque Upchurch[®]. C'est dans cette jonction que le mélange sera initié. En sortie de té, un tuyau en téflon permet d'alimenter le bécher en liquide réactionnel. Ce tuyau est particulier : il a été écrasé à intervalles réguliers par une clé anglaise, selon la procédure rapportée par Jun *et al*¹⁰. À chaque endroit où le tuyau est écrasé, une série de constriction parallèles écartées de 1 mm est formée. Le tuyau est ainsi écrasé alternativement à $\pm 45^\circ$ de l'axe du tube à intervalles réguliers sur toute sa longueur (12 cm), formant des motifs de 1 cm de long et espacés de 1 cm. Les extrémités du tuyau ne sont bien sûr pas écrasées. En apportant de l'inhomogénéité aux parois, on apporte de la turbulence supplémentaire dans le liquide en sortie de té, ce qui permet de s'assurer que le mélange soit complet.

Temps mort L'estimation du temps mort pour cette configuration est peu précise. On sait que le temps mort maximal est la durée de la séquence d'injection, 20 s dans notre cas (20 mL injectés à 1 mL s^{-1}). Cependant, la pompe péristaltique est actionnée avant le début de l'injection, ce qui signifie que les premières gouttes de liquide qui parviennent au réacteur sont rapidement intégrées au circuit. Finalement, l'examen des données montrera que l'on a du signal de diffusion X satisfaisant à partir de 10 s après le début de l'injection, ce sera donc notre estimation de temps mort pour cette configuration. Puisque le liquide est constamment agité et en circulation, rien ne limite en théorie le temps maximal d'acquisition pour cette configuration. Nous nous sommes limités à une heure d'acquisition ici, à la cadence d'une acquisition par seconde.

Luminescence La luminescence est mesurée à travers un capillaire en verre (2.2 mm de diamètre) incluse dans la boucle de circulation grâce à des connectiques Upchurch[®]. Les photons UV incidents sont produits par une lampe deutérium (gamme de 250 à 400 nm Ocean Optics, DH-2000-BAL), et amenés au capillaire par une fibre optique (Ocean Optics). Les photons émis à 90° de la direction incidente sont collectés par une deuxième fibre optique (Ocean Optics) et conduits à un spectromètre à barrette de diodes (Ocean Optics, FLAME-T-VIS-NIR-ES). Le spectromètre transmet ses données à un ordinateur portable. Les paramètres d'acquisition sont directement contrôlés par

10. H. JUN, F. TESTARD, F. MALLOGGI, P.-E. COULON, N. MENGUY, O. SPALLA, *Langmuir* **2012**, *28*.

l'ordinateur *via* un serveur TANGO, lui-même éventuellement contrôlé par un script écrit en Python 2.7.

Le capillaire en verre est confiné dans une enceinte en métal. Celle-ci comporte deux ouvertures (en haut et en bas) pour la circulation du fluide, ainsi que deux fenêtres, sur les côtés, à 90° l'une de l'autre, pour l'insertion des fibres optiques. Les fenêtres sont équipées de deux vis micrométriques, ce qui permet d'optimiser leur position horizontale et verticale. Cette cellule a été manufacturée par Thierry Bernard, ingénieur en études mécaniques au CEA/NIMBE.

3.A.3.5 Configuration *ex situ*

La configuration *ex situ* est la moins précise de toutes : il s'agit simplement de prélever du liquide (environ 2 mL) à analyser et de l'insérer dans un capillaire jetable en Kapton (diamètre 2 mm), que l'on porte rapidement (< 2 min) devant le faisceau X pour analyse. Le temps de réaction est alors pris comme égal à l'âge des nanoparticules au moment du prélèvement, à quelques minutes près.

3.B Appendice B - Méthodologie du traitement des données de diffusion X

Malgré la grande quantité d'informations que l'on peut extraire de la diffusion X aux petits angles, aboutir à ces informations est long et fastidieux. Les paragraphes suivants entendent décrire les étapes du traitement.

3.B.1 Conversion du signal brut 2D en un diagramme de diffusion 1D - Regroupement radial

Lorsqu'on réalise une mesure en diffusion X d'un échantillon, on envoie un grand nombre de photons sur celui-ci selon la direction incidente \vec{k}_i . Les photons X sont déviés selon la direction \vec{k}_d , avec un certain angle θ , et collectés sur un détecteur à deux dimensions. Ce détecteur est découpé en pixels qui produisent un signal proportionnel au nombre de photons X reçus. C'est la mesure brute du signal de diffusion : un nombre de photons reçus par pixel.

Connaissant la distance D entre l'échantillon et le détecteur (calibrée grâce à une référence, traditionnellement le Lupolen), et la distance r entre le centre du faisceau (photons non déviés) et le pixel considéré, on peut calculer l'angle de diffusion θ .

$$\theta = \arctan \frac{r}{D} \quad (3.28)$$

On peut alors déduire de celui-ci la norme de vecteur d'onde de diffusion, q , correspondant.

$$q = |\vec{k}_i - \vec{k}_d| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (3.29)$$

Pour ce q donné, on a donc le nombre de photons déviés correspondant N . En réalisant cette opération pour chaque pixel du détecteur, on obtient un nombre de photons diffusés en fonction de q : c'est le diagramme de diffusion.

Ces diagrammes permettent déjà l'extraction de tailles, puisque celles-ci sont déterminées par la position du signal. Toutefois, il est possible d'analyser beaucoup plus en détail les diagrammes obtenus, si ceux-ci sont quantitatifs. Pour cela, une procédure de normalisation est nécessaire.

3.B.2 Normalisation et soustraction du solvant

L'intensité diffusée reflète la probabilité p de diffuser selon la vecteur d'onde de diffusion q :

$$p(q) = \frac{N(q)}{N_0} \quad (3.30)$$

où N_0 est le nombre de photons X collectés. L'intensité diffusée est obtenue en normalisant p par l'épaisseur de l'échantillon δx et par unité d'angle solide $\Delta\Omega$:

$$I(q) = \frac{p(q)}{\delta x \Delta\Omega} \quad (3.31)$$

Pour obtenir des données en intensité absolue, en cm^{-1} , il est nécessaire de normaliser l'intensité diffusée. On utilise pour cela une référence, généralement le tétradécanol. Dans notre cas, on a utilisé le solvant, l'eau, comme référence. On sait en effet qu'à 25 °C et à $q = 0 \text{ \AA}^{-1}$, l'intensité diffusée par de l'eau pure est de $1.62 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.^{11,12}

La diffusion de l'eau pure est obtenue en soustrayant le signal d'un capillaire contenant de l'eau par le signal d'un capillaire vide :

$$I_{\text{eau pure}}(q) = I_{\text{eau dans capillaire}}(q) - I_{\text{capillaire vide}}(q) \quad (3.32)$$

On recherche ensuite la constante multiplicative K qui permet d'obtenir $1.62 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ aux petits angles :

$$K \cdot I_{\text{eau pure}}(q \approx 0) = 1.62 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \quad (3.33)$$

Cette constante dépend du capillaire utilisé, donc de la configuration utilisée : on a une constante pour le montage à flux stoppé, et une autre constante pour la configuration péristaltique. Chaque expérience est ici réalisée deux fois pour obtenir la gamme complète de q . Lorsqu'une expérience est réalisée en configuration "SAXS", elle permet la mesure du signal de diffusion des plus petits angles (2.5×10^{-3} à 0.1 \AA^{-1}). La configuration "WAXS" quant à elle, permet l'acquisition des données de diffusion pour q allant de 7.2×10^{-2} à 3.2 \AA^{-1} . Le calcul à partir des données récoltées aux plus petits angles doivent suffire à normaliser le signal pour tout q . Cela se vérifie bien : sur les diagrammes de diffusion présentés, aucune normalisation supplémentaire n'est effectuée, et l'accord des données dans la zone de recouvrement (7.2×10^{-2} à $1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$) est remarquable.^{xi}

Les données sont désormais normalisées. Elles comportent toutefois toujours la contribution du capillaire et celle de l'eau. La dernière étape consiste en la soustraction de ces contributions, à partir du signal de diffusion de l'eau et du capillaire. Finalement, on a :

$$I_{\text{abs}}(q) = K(I_{\text{brute}}(q) - I_{\text{eau dans capillaire}}(q)) \quad (3.34)$$

Après cette soustraction, le signal mesuré comporte encore une composante amorphe et une composante cristalline, que nous devons séparer.

11. R. A. FINE, F. J. MILLERO, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59.

12. T. ZEMB, O. TACHÉ, F. NÉ, O. SPALLA, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, 74.

xi. Si ce n'avait pas été le cas, nous aurions dû renormaliser le signal WAXS à l'aide de cette zone de recouvrement.

3.B.3 Précipité amorphe intermédiaire - Diagramme amorphe de référence

D'après nos observations de la [Section 3.3](#), le précipité amorphe est métastable quel que soit la synthèse considérée. En effet, son signal de diffusion est stationnaire : tant que l'échantillon analysé est purement amorphe, le signal de diffusion qu'il produit n'évolue pas au cours du temps. Cela nous permettra de retirer aisément la contribution amorphe. On aura besoin pour cela de la fraction volumique totale de matière condensée, ϕ_{tot} , de la fraction volumique du précipité amorphe, $\phi_{\text{amorphe}}^{\text{ref}}$ et de la fraction cristalline, ϕ_{crist} .^{xii}

3.B.3.1 Calcul de la fraction volumique totale pour chaque diagramme de diffusion

Pour un diagramme de diffusion donné, un premier ajustement au modèle décrit à l'[Équation 3.49](#) est effectué. Il permet d'extrapoler les données mesurées afin de calculer ϕ_{tot} , grâce au théorème de l'invariant ([Équation 3.35](#)). Dans le cas d'un mélange biphasique soluté-solvant, on a :

$$Q = \int_0^{\infty} I(q)q^2 dq = 2\pi^2(\Delta\rho)^2\phi(1 - \phi) \quad (3.35)$$

où $\Delta\rho$ est le contraste de densité de longueur de diffusion électronique. C'est un paramètre physique proportionnel à la différence de densité électronique entre le solvant et le soluté. Ce paramètre est une constante dépendant uniquement du système solvant-soluté étudié. Ici, le soluté est la matière condensée (cristal ou amorphe), et le solvant est l'eau.

Calcul du contraste de densité de longueur de diffusion électronique Ce paragraphe illustre le calcul de $\Delta\rho$.

Par définition :

$$\Delta\rho = l_T\Delta\mu \quad (3.36)$$

où l_T est la longueur de Thomson, ou rayon classique de l'électron, de valeur $2.8 \times 10^{-13} \text{ cm}$ ^{xiii}, $\Delta\mu$ est le contraste de densité électronique. Dans le cas d'un mélange biphasique, le contraste de densité électronique est la différence entre la densité électronique du soluté et du solvant : $\Delta\mu = \mu_{\text{soluté}} - \mu_{\text{solvant}}$. Avec :

$$\mu_i = \frac{Z_i\rho_i}{M_i}\mathcal{N}_A \quad (3.37)$$

xii. Rappel : Une fraction volumique d'un composé est définie comme le rapport entre le volume occupé par ce composé et le volume total de l'échantillon.

xiii. L'expression de l_T en fonction des constantes physiques fondamentales est $l_T = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$, où e est la charge élémentaire, ϵ_0 est la permittivité du vide, c la célérité de la lumière dans le vide et m la masse de l'électron.

où Z_i est le nombre d'électrons du composé i considéré, ρ_i est sa densité volumique, M_i sa masse molaire et \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro.

Calcul de l'invariant - extrapolation Le calcul de l'invariant Q permet de remonter à la fraction volumique de soluté correspondante ϕ .

Le calcul de Q nécessite d'intégrer les données de diffusion de 0 à l'infini. On ne dispose cependant pas de mesures sur une telle gamme de q . C'est pourquoi on réalise un premier ajustement des données mesurées, en utilisant le modèle présenté [Équation 3.49](#). Il permettra l'extrapolation des données à $q \rightarrow 0$ et à $q \rightarrow \infty$.

$$Q = \int_0^{q_{\min}} I(q)q^2 dq + \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} I(q)q^2 dq + \int_{q_{\max}}^{\infty} I(q)q^2 dq \quad (3.38)$$

Grâce à cette extrapolation, on peut réaliser l'intégration numérique sur $[0, +\infty[$, et en déduire la fraction de matière condensée, ϕ_{tot} . Aux petits angles, la contribution du zéroième niveau est prépondérante. De même aux grands angles, la contribution numéro 2 est prépondérante. L'[Équation 3.38](#) devient alors :

$$Q = \frac{B_0}{3 - p_0} q_{\min}^{3-p_0} + \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} (I_{\text{abs}}(q) - Inc)q^2 dq + \frac{B_2}{p_2 - 3} q_{\max}^{3-p_2} \quad (3.39)$$

avec $p_2 > 3$ pour que Q converge.

Calcul des fractions volumiques totale et attendue, rendement de réaction

On utilise le théorème de l'invariant.

Dans l'approximation où la densité électronique du précipité amorphe est égale à celle du cristal, on estime alors la fraction volumique de condensat, ϕ_{tot} :

$$\phi_{\text{tot}} = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{Q_{\text{tot}}}{2\pi^2(\Delta\rho)^2}} \quad (3.40)$$

Par comparaison, la fraction volumique attendue vaut :

$$\phi_{\text{max}} = \frac{cM}{\rho} \quad (3.41)$$

dans le cas où l'intégralité des réactifs ont été convertis en cristal. c est la molarité initiale de produit, M est sa masse molaire, et ρ est sa masse volumique. Le rendement total de réaction (conversion ions en cristal) est alors estimé par :

$$\eta = \frac{\phi}{\phi_{\text{max}}} \quad (3.42)$$

3.B.3.2 Apparition des pics de Bragg en régime de diffraction

D'après les mesures de diffraction X sur poudre effectuées au [Chapitre 2](#), les raies (101), (200) et (112) sont centrées respectivement autour de 18.8°, 24.9° et 33.6°. Ces mesures ont été réalisées avec un faisceau X au cuivre, de longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$. Dans l'espace réciproque ([Équation 3.29](#)), cela correspond à des normes de vecteurs d'onde de diffusion de 1.33 \AA^{-1} , 1.76 \AA^{-1} et 2.36 \AA^{-1} . En diffusion X *in situ*, on observe trois pics, centrés autour des valeurs 1.35 \AA^{-1} , 1.79 \AA^{-1} et 2.39 \AA^{-1} . Bien qu'un léger décalage systématique en position soit observé, ces mesures sont en très bon accord avec les positions attendues. Le décalage observé est probablement dû à des variations de distance échantillon-détecteur.

Le moment où les pics de Bragg apparaissent pour la première fois est pris comme le temps d'induction t_{ind} de la réaction étudiée. Tant que $t < t_{\text{ind}}$, le solide formé est purement amorphe.

3.B.3.3 Calcul de la fraction volumique amorphe de référence

En régime de diffraction, à $q > 1 \text{ \AA}^{-1}$, on peut vérifier si la matière sondée est purement amorphe. Le signal de diffusion mesuré à $q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ est alors un signal de référence, $I_{\text{amorphe}}^{\text{ref}}$. Le théorème de l'invariant relie l'intégrale du diagramme de diffusion de référence amorphe à la fraction volumique qu'il occupe, $\phi_{\text{amorphe}}^{\text{ref}}$. Dans ce cas, la fraction volumique calculée avec l'[Équation 3.40](#) est donc directement la fraction volumique de la référence amorphe, $\phi_{\text{amorphe}}^{\text{ref}}$.

3.B.3.4 Calcul de la fraction cristalline pour chaque diagramme de diffusion

Pour chaque cas, il faudra utiliser des hypothèses raisonnables pour estimer l'évolution de la fraction cristalline au cours du temps. Aux temps courts, le signal de diffraction devrait être purement amorphe. C'est donc un signal de référence. De même, en fin de réaction, on s'attend à obtenir un signal purement cristallin, où la contribution amorphe, située à 2.15 \AA^{-1} , a complètement disparu. Ce serait un signal de référence cristalline dont la fraction cristalline serait la fraction atteinte, $\phi_{\text{crist}}^{\text{final}}$. Aux temps courts, lorsque le signal est purement amorphe, la fraction cristalline est de 0. Aux temps intermédiaires, la fraction cristalline ϕ_{crist} prend une valeur comprise entre ces deux bornes.

Pour estimer la valeur de ϕ_{crist} à tout instant, plusieurs méthodes sont possibles.

Dans le cas des synthèses YV2 et YV2.5, nous avons pu utiliser une combinaison linéaire. Le signal de diffraction (pris à $q > 1 \text{ \AA}^{-1}$ dans le cas des nanoparticules d'YVO₄:Eu) est considéré comme étant la combinaison linéaire des deux signaux de référence amorphe et cristallin. Les coefficients de cette combinaison sont alors directement proportionnels à ϕ_{amorphe} et ϕ_{crist} . On a :

$$I(q > 1) = \alpha I_{\text{crist}}^{\text{ref}}(q > 1) + \beta I_{\text{amorphe}}^{\text{ref}}(q > 1) \quad (3.43)$$

avec $\alpha + \beta = 1$. En pratique, les signaux sont bruités. Pour améliorer la statistique, nous avons moyenné plusieurs signaux de référence amorphe et plusieurs signaux de référence cristalline. Cette procédure n'est pas possible dans le cas de la synthèse YV3 car nous n'avons pas assez de statistique. Nous avons dû utiliser l'algorithme de Savitzky-Golay pour obtenir directement un signal de diffraction ne comportant plus de contribution amorphe. On obtient directement $\alpha I_{\text{crist}}^{\text{ref}}(q > 1)$, et on en déduit α (voir aussi [Sous-section 3.6.2.1](#)).

Dans tous les cas, le coefficient α est relié à la fraction cristalline et à la fraction cristalline de référence selon :

$$\phi_{\text{crist}}^{\text{WAXS}} = \alpha \phi_{\text{crist}}^{\text{final}} \quad (3.44)$$

Cette opération nous permet donc d'obtenir l'évolution temporelle de la fraction cristalline du système. On peut alors retirer la contribution amorphe, et ne garder que la contribution cristalline au signal de diffusion.

3.B.3.5 Soustraction de la contribution amorphe pour chaque diagramme de diffusion

Le calcul du signal de diffusion cristallin s'effectue grâce à l'[Équation 3.46](#), la contribution amorphe étant stationnaire :

$$I_{\text{tot}}(q; t) = \frac{\phi_{\text{amorphe}}(t)}{\phi_{\text{amorphe}}^{\text{ref}}} I_{\text{amorphe}}(q) + I_{\text{crist}}(q; t) \quad (3.45)$$

Soit :

$$I_{\text{crist}}(q; t) = I_{\text{tot}}(q; t) - \frac{\phi_{\text{tot}}(t) - \phi_{\text{crist}}(t)}{\phi_{\text{amorphe}}^{\text{ref}}} I_{\text{amorphe}}(q) \quad (3.46)$$

où ϕ_{tot} est calculé à partir de l'[Équation 3.40](#), ϕ_{crist} est calculé par l'[Équation 3.44](#), et $\phi_{\text{amorphe}}^{\text{ref}}$ est la fraction volumique totale d'une référence amorphe (calculée avec l'[Équation 3.40](#)).

On peut également estimer les longueurs de cohérence cristalline, grâce à une formule de Scherrer adaptée.

3.B.3.6 Estimation de domaines de cohérence - Modèle de Scherrer dans l'espace réciproque

Pour adapter la formule de Scherrer à l'espace réciproque, on utilise la relation entre q et θ , l'[Équation 3.29](#). L'expression de la différentielle de q est alors la suivante :

$$dq = \frac{4\pi}{\lambda} \cos \theta d\theta \quad (3.47a)$$

Soit :

$$\Delta q = \frac{4\pi}{\lambda} \cos \theta \Delta \theta \quad (3.47b)$$

Si on se place à mi-hauteur d'une raie, on peut prendre $\Delta \theta$ comme égal à sa largeur à mi-hauteur. La largeur à mi-hauteur de raie H est définie au chapitre précédent dans l'espace 2θ . On peut ainsi écrire $H = \Delta(2\theta)$. Ainsi, H tel qu'utilisé en [Sous-section 2.2.1](#) est en fait égal à $2 \times \Delta \theta$. En remplaçant H , $\cos \theta$ et λ dans la formule de Scherrer [Équation 2.34](#), on obtient la formule de Scherrer adaptée à l'espace réciproque :

$$L_c = 0.9 \frac{2\pi}{\Delta q} \approx \frac{0.57}{\Delta q} \quad (3.48)$$

Ici, les pics de Bragg sont modélisés comme étant une simple fonction lorentzienne, dont la largeur à mi-hauteur vaut directement Δq . Le signal amorphe est également pris en compte en tant que fonction purement gaussienne.

On peut désormais se focaliser sur le signal cristallin. Pour en extraire des informations, nous devons ajuster les données par un modèle. Il est construit de façon réfléchie par rapport aux constituants du système.

3.B.4 Modélisation de l'intensité diffusée - Paramètres structuraux

Pour commencer, le signal mesuré de diffusion d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ se divise en plusieurs contributions : les nanoparticules d'une part, les grains primaires d'autre part. On a donc deux contributions principales, qui seront modélisées par le modèle unifié de Beaucage.^{13,14} Aussi, on note la présence d'un signal non constant aux plus petits angles. Ce signal, tout à gauche du diagramme, montre que les nanoparticules sont regroupées en agrégats plus larges, d'une taille supérieure à $2\pi/q_{\min}$, de l'ordre du micron. Ce signal est malheureusement incomplet, car le q_{\min} ($2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$) n'est ici pas suffisant pour le capturer entièrement. Ce signal sera modélisé par une zéroième contribution phénoménologique. Enfin, aux grands angles, à droite du diagramme, on note un plateau situé juste avant le régime de diffraction. C'est le signal de diffusion des ions en solution, que l'on suppose constant et que l'on nomme *Inc*. Finalement, un diagramme de diffusion X d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ normalisé se modélise comme suit :

13. G. BEAUCAGE, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*.

14. B. HAMMOUDA, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*.

$$\begin{aligned}
 I_{abs}(q) &= \frac{B_0}{q^{p_0}} \exp\left(\frac{-(qR_{g_1})^2}{3}\right) \\
 &+ G_1 \exp\left(\frac{-(qR_{g_1})^2}{3}\right) + \frac{B_1}{q_1^{*p_1}} \exp\left(\frac{-(qR_{g_2})^2}{3}\right) \\
 &+ G_2 \exp\left(\frac{-(qR_{g_2})^2}{3}\right) + \frac{B_2}{q_2^{*p_2}} \\
 &+ Inc
 \end{aligned} \tag{3.49}$$

avec $q_i^* = q/(\text{erf}(qR_i/\sqrt{6}))^3$, et erf la fonction d'erreur de Gauss. La modélisation est réalisée par minimisation des moindres carrés à l'aide d'un script que nous avons écrit en Python 2.7. On cherche à minimiser :

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(I_{abs}^{\text{exp}}(q_i) - I_{abs}^{\text{calc}}(q_i))^2}{\sigma(I_{abs}^{\text{exp}}(q_i))} \tag{3.50}$$

où les I_{abs}^{exp} et I_{abs}^{calc} sont respectivement les intensités absolues diffusées mesurées, et modélisées. $\sigma(I_{abs}^{\text{exp}})$ est l'erreur de mesure effectuée sur I_{abs}^{exp} .

L'intensité diffusée totale est donc ici la somme de quatre contributions, que l'on indexe de 0 à 3. La zéroième et la dernière sont phénoménologiques et ne permettront pas de tirer d'informations structurales du système. La première contribution correspond à la diffusion des nanoparticules, et la deuxième rend compte de la diffusion des grains primaires constitutifs de ceux-ci, ce sont donc les deux contributions d'intérêt.

Chacune de ces deux contributions comporte deux régimes limites. Tout objet diffusant possède tout d'abord un régime de Guinier, dans la limite $q \rightarrow 0$. Dans le cas du régime de Guinier, le signal de diffusion est proportionnel à une gaussienne $I_{\text{Guinier}} \propto \exp(-(qR)^2)$. La diffusion suit un régime en loi de puissance, appelé loi de Porod, lorsque $q \rightarrow \infty$: $I_{\text{Porod}} \propto q^{-p}$. Dans le modèle unifié de Beaucage (Équation 3.49), le régime en loi de puissance est atténué à l'aide de q^* , qui écraserait autrement le régime de Guinier aux angles intermédiaires. Enfin, le passage de la contribution 1 à la contribution 2 est assuré par une atténuation du régime de Porod de la contribution 1 à l'aide d'une fonction gaussienne : elle sert à éteindre très rapidement ce régime de Porod, sans quoi la contribution 2 ne pourrait être ajustée correctement.

Dans l'Équation 3.49, toutes les grandeurs sont des paramètres à ajuster, excepté Inc , que l'on suppose indépendant de q . Inc est la valeur moyenne de l'intensité absolue de diffusion mesurée autour de $q \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$. Les paramètres G_i sont les constantes multiplicatives des régimes de Guinier, tandis que les paramètres B_i et p_i sont les paramètres des lois de puissance. Enfin, les R_{g_i} sont des estimations des rayons de giration moyens des objets diffusants. En toute rigueur, il s'agit d'une estimation de la moyenne de $R_{g_i}^2$ pondérée par le volume au carré de l'objet diffusant i .¹⁵ Il est important de garder à

15. G. BEAUCAGE, H. K. KAMMLER, S. E. PRATSINIS, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37.

l'esprit que ces valeurs ne représentent qu'une moyenne sur tout l'échantillon. Elles sont donc dépendantes de la distribution en taille, mais également de la distribution d'anisotropie au sein de celui-ci. Une estimation de l'une ou l'autre permettrait donc d'aller plus loin dans la description en morphologie des particules. Dans ce manuscrit, les tailles physiques indiquées sont systématiquement estimées à partir des rayons de giration et en supposant que les objets diffusants sont monodisperses et à géométrie sphérique : il s'agira du diamètre des sphères équivalentes.

La modélisation permet d'estimer les tailles mises en jeu, puis d'extrapoler les données de diffusion afin d'en déduire la fraction de matière cristalline et de calculer un rendement de réaction cristalline. Cette fraction cristalline $\phi_{\text{crist}}^{\text{SAXS}}$ pourra être comparée avec la fraction cristalline obtenue [Sous-sous-section 3.B.3.4](#) par analyse des signaux de diffraction, $\phi_{\text{crist}}^{\text{WAXS}}$. Bien que ces deux estimations ne soient pas complètement indépendantes, un désaccord important entre les deux valeurs serait symptomatique. Enfin, en examinant séparément les différentes contributions, il est possible de remonter à beaucoup d'informations structurales sur le système.

3.B.5 Analyses des contributions - Invariants partiels

Il est possible d'aller encore plus loin, en analysant séparément les deux contributions. On peut utiliser le théorème de l'invariant ([Équation 3.35](#)) sur chacune des contributions pour obtenir des invariants partiels.

3.B.5.1 Invariant partiel de la contribution des grains primaires - Calcul du nombre de grains primaires

La contribution 2, celle des grains primaires, peut être intégrée séparément pour obtenir l'invariant propre aux grains primaires. On a alors :

$$Q_2 = \int_0^\infty \left(G_2 \exp\left(\frac{-(qR_{g_2})^2}{3}\right) + \frac{B_2}{q_2^{*p_2}} \right) q^2 dq \quad (3.51)$$

On en déduit alors ϕ_2 , la fraction volumique de grains primaires. On peut ensuite calculer V_2 , le volume des grains primaires :

$$G_2 = \phi_2 V_2^2 (\Delta\rho)^2 \quad (3.52)$$

d'où

$$V_2 = \frac{G_2}{(\Delta\rho)^2 \phi_2} \quad (3.53)$$

La connaissance du volume d'un grain primaire nous permet de remonter au nombre de grains primaires par unité de volume, \bar{n}_2 .

$$\phi_2 = \frac{V_{\text{grains primaires}}}{V_{\text{tot}}} = \frac{V_2}{V_{\text{tot}}} N_{\text{grains primaires}} \quad (3.54)$$

d'où :

$$\bar{n}_2 = \frac{\phi_2}{V_2} \quad (3.55)$$

Dans le cas où les grains primaires ne sont pas indépendants, on peut faire l'approximation que toute la matière cristallisée est présente sous forme de grains primaires. Dans ce cas, on peut remplacer ϕ_2 par $\phi_{\text{crist}}^{\text{SAXS}}$ dans l'équation précédente. On a alors :

$$\bar{n}_2^* = \frac{\phi_{\text{crist}}^{\text{SAXS}}}{V_2} \quad (3.56)$$

Cette concentration de grains primaires étant évaluée à plusieurs temps de réaction, nous pourrions en déduire un flux de germination expérimental, J :

$$J = \frac{\partial \bar{n}_2}{\partial t} \quad (3.57)$$

À ce stade, il manque toutefois les informations sur les nanoparticules.

3.B.5.2 Analyse de la contribution des nanoparticules - Particules contour

Pour compléter l'analyse microstructurale, nous devons étudier les nanoparticules. À partir des paramètres obtenus pour la contribution 1, il est possible de modéliser une nanoparticule contour, fictive. Cette particule contour est un objet diffusant de même taille que la particule réelle. Son volume est plus élevé que la nanoparticule réelle : elle comporte des creux, du vide. Elle est définie comme homogène et comporte autant d'électrons que la particule réelle. Sa densité électronique est par conséquent inférieure à la densité électronique de la particule.

Cette différence est quantifiable : en fait, la densité électronique de la particule contour est égale au produit de la densité électronique de la particule réelle par sa compacité.

$$\Delta\rho^* = \tau\Delta\rho \quad (3.58)$$

Dans ce cadre, la porosité κ est définie comme le complémentaire de la compacité τ . Par définition, τ est égal au quotient du volume occupé dans la particule par le volume de la particule contour. Ce ratio de volumes est strictement égal au quotient des fractions volumiques.

$$\kappa = 1 - \tau = 1 - \frac{V_{\text{particule}}}{V_{\text{contour}}} = 1 - \frac{\phi_{\text{tot}}}{\phi^*} \quad (3.59)$$

On a donc accès à la porosité dès lors qu'on a accès à la fraction volumique de particule contour. Celle-ci se calcule à partir de l'invariant de contour, réalisé à partir de l'intégration des données de diffusion de particule contour. C'est pourquoi on modélise le signal de diffusion de ces particules contour. Il s'agit simplement de l'intensité de diffusion de la contribution 1 à laquelle on retire l'atténuation aux grands angles (facteur gaussien), qui permet normalement le passage de la contribution 1 à la contribution 2, cette dernière

n'existant plus ici :

$$I_1^*(q) = G_1 \exp\left(\frac{-(qR_{g1})^2}{3}\right) + \frac{B_1}{q_1^{*p_1}} \quad (3.60)$$

L'utilisation du théorème de l'invariant donne Q_1^* :

$$Q_1^* = \int_0^\infty I_1^*(q) q^2 dq = 2\pi^2 (\Delta\rho^*)^2 \phi^* (1 - \phi^*) \quad (3.61)$$

En comparant Q_1^* à Q_{tot} , on a :

$$\frac{Q_1^* \phi^*}{\tau^2 \phi^* (1 - \phi^*)} = \frac{Q_{\text{tot}}}{\phi_{\text{tot}} (1 - \phi_{\text{tot}})} \quad (3.62)$$

En remplaçant τ par sa définition (Équation 3.59) :

$$\frac{Q_1^* \phi^*}{\phi_{\text{tot}}^2 (1 - \phi^*)} = \frac{Q_{\text{tot}}}{\phi_{\text{tot}} (1 - \phi_{\text{tot}})} \quad (3.63)$$

Soit :

$$Q_1^* \phi^* (1 - \phi_{\text{tot}}) = Q_{\text{tot}} \phi_{\text{tot}} (1 - \phi^*) \quad (3.64)$$

D'où :

$$\phi^* = \frac{Q_{\text{tot}} \phi_{\text{tot}}}{Q_1^* (1 - \phi_{\text{tot}}) + Q_{\text{tot}} \phi_{\text{tot}}} = \left(\frac{Q_1^*}{Q_{\text{tot}}} \frac{1 - \phi_{\text{tot}}}{\phi_{\text{tot}}} + 1 \right)^{-1} \quad (3.65)$$

L'Équation 3.59 nous permet d'en déduire κ , la porosité des particules. En plus, nous pouvons utiliser l'Équation 3.54 pour calculer le nombre de particules, \bar{n}_1 :

$$\bar{n}_1 = \frac{\phi^{*2} \tau^2 \Delta\rho^2}{G_1} \quad (3.66)$$

Le nombre de grains par particule, N , s'écrit alors :

$$N = \frac{\bar{n}_2}{\bar{n}_1} \quad (3.67)$$

Au total, on obtient la porosité des particules, ainsi que leur taille et leur nombre. En ce qui concerne les grains primaires, on peut calculer leur concentration, estimer leur volume, et mesurer leur taille. Pour cela, le modèle ne fait pas d'approximation sur la forme des objets. On a seulement dû poser le nombre total de contributions, ainsi qu'une certaine hiérarchie, à partir d'observations qualitatives des diagrammes de diffusion expérimentaux. Le modèle utilisé est donc adaptable à façon. Il suppose toutefois que les objets de même type n'interagissent pas entre eux : les grains primaires doivent être indépendants entre eux, et les particules doivent être indépendantes entre elles. Cette hypothèse de travail est potentiellement à remettre en question.

3.9 Bibliographie

1. B. FLEURY, M.-A. NEOUZE, J.-M. GUIGNER, N. MENGUY, O. SPALLA, T. GACCOIN, D. CARRIÈRE, [Amorphous to Crystal Conversion as a Mechanism Governing the Structure of Luminescent YVO₄:Eu Nanoparticles](#), *ACS Nano* **2014**, *8*, 2602-2608.
2. J. BAUMGARTNER, A. DEY, P. H. H. BOMANS, C. LE COADOU, P. FRATZL, N. A. J. M. SOMMERDIJK, D. FAIVRE, [Nucleation and Growth of Magnetite from Solution](#), *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 310-314.
3. A. HUIGNARD, [Nanoparticules de vanadate d'yttrium : synthèse colloïdale et luminescence des ions lanthanides](#), Thèse de doctorat, École polytechnique, **2001**.
4. B. FLEURY, [Nanoparticules luminescentes d'YVO₄ dopé lanthanides : mécanisme de formation et applications en couches minces](#), Thèse de doctorat, École polytechnique, **2013**.
5. R. BESSELINK, T. M. STAWSKI, A. E. S. VAN DRIESSCHE, L. G. BENNING, [Not Just Fractal Surfaces, but Surface Fractal Aggregates: Derivation of the Expression for the Structure Factor and Its Applications](#), *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 211908.
6. G. POROD, [General Theory](#), dans *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press London ; New York, **1982**.
7. O. SPALLA, [General Theorems in Small-Angle Scattering](#), dans *Neutrons, X-Rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, North-Holland delta series, Elsevier, **2002**.
8. A. SAVITZKY, M. J. E. GOLAY, [Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures](#). *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 1627-1639.
9. R. L. BERGER, B. BALKO, H. F. CHAPMAN, [High Resolution Mixer for the Study of the Kinetics of Rapid Reactions in Solution](#), *Rev. Sci. Instrum.* **1968**, *39*, 493-498.
10. H. JUN, F. TESTARD, F. MALLOGGI, P.-E. COULON, N. MENGUY, O. SPALLA, [Understanding of the Size Control of Biocompatible Gold Nanoparticles in Millifluidic Channels](#), *Langmuir* **2012**, *28*, 15966-15974.
11. R. A. FINE, F. J. MILLERO, [Compressibility of Water as a Function of Temperature and Pressure](#), *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 5529-5536.
12. T. ZEMB, O. TACHÉ, F. NÉ, O. SPALLA, [Improving Sensitivity of a Small Angle X-Ray Scattering Camera with Pinhole Collimation Using Separated Optical Elements](#), *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 2456-2462.
13. G. BEAUCAGE, [Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering](#), *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 717-728.
14. B. HAMMOUDA, [Analysis of the Beaucage Model](#), *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 1474-1478.

15. G. BEAUCAGE, H. K. KAMMLER, S. E. PRATSINIS, [Particle Size Distributions from Small-Angle Scattering Using Global Scattering Functions](#), *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 523-535.

Chapitre 4

Étude de la cinétique chimique

« Le doute est une force. Une vraie belle force. Veille simplement qu'elle te pousse toujours vers l'avant. »

— Pierre Bottero, Le Pacte des Marchombres, Tome 2 : Ellana l'envol

4.1	Introduction - réactivité chimique	180
4.2	Suivis cinétiques chimiques des réactions de cristallisation	181
4.3	Répartition des ions hydroxyde au sein des deux précurseurs : pré-hydroxylation de l'amorphe	191
4.4	Composition chimique des précurseurs de vanadate Vn - Spéciation du V^V en solution aqueuse	201
4.5	Mécanismes chimiques à l'échelle moléculaire	206
4.6	Conclusion du chapitre	212
4.A	Appendice A - Protocole de séparation du milieu réactionnel pour dosages chimiques par ICP-MS	215
4.B	Appendice B - Suivis cinétiques de luminescence avec répartition des hydroxydes	218
4.C	Appendice C - Mesures par RMN du ^{51}V	219
4.D	Appendice D - Modèle de Truesdell-Jones	219
4.7	Bibliographie	221

4.1 Introduction - réactivité chimique

La diffusion X *in situ* nous permet de constater des différences de réactivité structurales (vitesses d'apparition et de croissance des solides formés), mais pas de les expliquer (voir [Chapitre 3](#)).

De plus, on forme dans les deux cas un précipité amorphe. Les deux amorphes sont structurellement proches.

La compétition entre les cinétiques de germination et de croissance au sein du précipité amorphe dicte donc la microstructure des particules d'YVO₄:Eu. Les différentes cinétiques mesurées proviennent de différentes compositions chimiques initiales (quantité variable d'ions OH⁻ introduits). C'est donc cette composition chimique initiale qui détermine les cinétiques de germination et croissance. Pour clarifier le lien entre "chimie" et cinétique de réaction, il nous faut effectuer des analyses de nature chimique.

4.1.1 Hypothèses de travail

Nous pouvons formuler quelques hypothèses de travail visant à expliquer pourquoi la réaction YV2 est trois ordres de grandeurs plus rapide que la réaction YV3 (les productions de cristal d'YVO₄:Eu diffèrent d'un facteur 1600, voir [Chapitre 3](#)). L'objet de ce chapitre sera de les confirmer, infirmer ou nuancer.

Hyp. 4.1 La formation de l'amorphe dans le cas YV3 consomme un équivalent d'OH⁻ de plus que la formation de l'amorphe YV2. Par extension, cet amorphe YV3 pourrait contenir moins de vanadates que l'amorphe YV2.

Cette [Hypothèse 4.1](#) s'appuie sur une image simplifiée où la conversion du métavanadate en orthovanadate est totale, et où la réaction entre les cations et les anions est plus rapide que les équilibres de spéciation des anions. Dans ce cas, un corollaire à l'[Hypothèse 4.1](#) serait le suivant : la réaction d'un précurseur Y contenant 1 équivalent de OH⁻ avec un précurseur V2 est strictement équivalente à une réaction YV3.

Expérimentalement, nous observons que la cristallisation dans le cas YV3 est plus lente que dans le cas YV2. Cet équivalent de OH⁻ en excès freinerait la réactivité des cations Y³⁺ et Eu³⁺ *au sein de l'amorphe*, expliquant les différentes cinétiques observées.

Hyp. 4.2 C'est l'hydroxylation de l'amorphe qui ralentirait la réaction (puisque YV3 plus lente que YV2). À n constant, si on augmente le degré d'hydroxylation de l'amorphe, on doit ralentir la réaction et inversement.

4.1.2 Plan du chapitre

Dans ce chapitre, nous allons préciser la composition chimique des réactifs et explorer leur réactivité chimique.

Nous avons débuté cette étude par le suivi cinétique chimique des réactions de cristallisation YV3 et YV2.5, par dosage. Cette étude nous a permis de montrer que la

totalité des cations rejoignaient instantanément le précipité amorphe, tandis que les vanadates l'incorporent progressivement, validant en partie l'**Hypothèse 4.1** (différence de composition chimique de l'amorphe).

Pour tester l'**Hypothèse 4.2** (ralentissement de la réaction par l'hydroxylation de l'amorphe), nous avons ensuite tenté de moduler la cinétique de formation de l'état amorphe ainsi que de cristallisation en répartissant différemment les ions OH^- au sein des deux précurseurs. On montre que la composition chimique est plus complexe que nous pensions.

Pour faire l'**Hypothèse 4.1**, nous avons supposé que la conversion métavanadate en orthovanadate est totale et que la spéciation des vanadates est lente devant la cristallisation. Ces prérequis ont été testés dans un troisième temps. La composition chimique des précurseurs de vanadate peut être étudiée par RMN du ^{51}V . Nous mesurons les signaux d'oligomères monomériques et dimériques de vanadates. Le précurseur V2 et le précurseur V3 semblent très similaires. La différence entre eux doit alors se situer dans la quantité d'ions OH^- disponibles.

Le pH ne permet pas de simplement déterminer la quantité d'espèces protonées. Un calcul simple nous montrera que la force ionique du milieu est forcément élevée. Nous devons donc prendre en compte d'autres paramètres thermodynamiques pour remonter à la quantité d'ions OH^- présents. Alors, on arrive à expliquer que la quantité d'ions OH^- dans l'amorphe est critique pour la cinétique de réaction. Moins l'amorphe est hydroxylé, plus la réaction est rapide, ce qui explique que la réaction YV2 soit plus rapide que la réaction YV3.

4.2 Suivis cinétiques chimiques des réactions de cristallisation

Les réactions de cristallisation ont été suivies par voie physique par diffusion X, mais pas par voie chimique. Ici, il s'agit d'étudier les processus chimiques mis en jeu. En particulier, la composition du précipité amorphe est inconnue. Des analyses élémentaires ont été menées par ICP-MS pour appréhender l'évolution temporelle de la composition de l'amorphe pendant la cristallisation.

4.2.1 Suivis cinétiques chimiques par ICP-MS

Pour effectuer des dosages de nature chimique, nous avons eu recours à l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), mis à disposition par Élodie Barruet et Valérie Geertsen (du laboratoire LIONS). C'est une technique d'analyse se basant sur les principes de la spectrométrie de masse. Elle permet donc de mesurer séparément les quantités de fragments chargés en fonction de leur ratio masse sur charge (m/z).

4.2.1.1 Utilisation de l'ICP-MS

Dans notre cas, le mélange chimique est plutôt simple. La synthèse des nanoparticules d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ implique la mise en contact de deux réactifs. Le premier réactif est formé par dissolution de nitrate d'yttrium et de nitrate d'euporium dans de l'eau. Le second réactif est obtenu en dissolvant du métavanadate de sodium et n équivalents de soude dans de l'eau. Les éléments d'intérêt mis en jeu sont :

- l'yttrium, ne possédant qu'un seul isotope stable ^{89}Y .
- l'euporium, possédant deux isotopes naturels stables ^{151}Eu (abondance naturelle de 47.8 %) et ^{153}Eu (abondance naturelle de 52.2 %).
- le vanadium, possédant deux isotopes naturels stables ^{50}V (abondance naturelle de 0.25 %) et ^{51}V (abondance naturelle de 99.75 %).

Les masses des éléments d'intérêt étant très différentes, l'ICP-MS nous permet bien de mesurer la concentration présente en ces trois éléments. Alors, en effectuant cette mesure à différents temps de réaction, il doit être possible d'estimer la vitesse de cristallisation d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$.

4.2.1.2 Présence de trois phases : le surnageant, l'amorphe et le cristal

En réalité, nous devons considérer qu'il existe trois phases dans le milieu réactionnel. Lors du mélange des deux réactifs, nous formons instantanément un précipité de structure amorphe (voir [Chapitre 3](#)). La phase amorphe sera notée A . La matière amorphe se convertit progressivement en des nanoparticules d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ cristallines. C'est la deuxième phase en présence, C . Enfin, la synthèse s'effectue en solution aqueuse, la troisième phase est donc celle du solvant (qui contient également les contre-ions et les réactifs n'ayant pas réagi), que l'on appelle aussi surnageant. Cette troisième phase sera notée S dans la suite.

Ainsi, à tout instant de réaction, nous pouvons décrire le milieu réactionnel comme le mélange de ces trois phases :

- En début de réaction, juste avant mélange, il n'y a pas de précipité encore formé. Tous les réactifs sont présents dans S .
- Juste après mélange, nous formons un état purement amorphe A (voir [Chapitre 3](#)). La phase C n'existe pas encore.
- En fin de réaction, il n'y a plus d'amorphe A (l'amorphe est supposé se convertir totalement en cristal). En termes d'éléments d'intérêt Y , Eu , V , la composition de la phase S doit correspondre à sa composition à l'équilibre thermodynamique, déterminée par la solubilité du composé $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ (la quantité d'ions spectateurs étant identique à la quantité initiale).

Afin de mesurer les cinétiques de réaction des éléments présents au sein de ces trois phases, nous allons devoir réaliser des prélèvements réguliers du milieu réactionnel, et apprendre à séparer au mieux les phases en présence.

4.2.1.3 Séparation des trois phases en présence

Pour séparer le milieu réactionnel en trois phases S , A , et C , posons quelques hypothèses.

1. La phase amorphe A est à l'état physique solide. Les phases A et C sont donc en suspension dans la phase S .
2. La centrifugation n'altère pas les compositions chimiques des phases en présence.
3. En conséquence, la centrifugation d'un prélèvement contenant les phases $S + A + C$ permet de séparer cette aliquote en deux parties. La première est un précipité solide contenant les phases A et C , la seconde est la phase liquide S . On peut donc récupérer tout ou partie de S après centrifugation à l'aide d'une pipette.
4. La dilution d'un prélèvement $S + A + C$ dans un tampon acide acétique/acétate faiblement acide ($\text{pH} \approx 5$) permet de dissoudre la matière amorphe et uniquement celle-ci. On obtient alors un mélange contenant la phase C en suspension dans un mélange tampon + $S + A$.
5. La centrifugation du mélange du prélèvement et du tampon acide permet de récupérer S et A ensemble, dilués.

Dans le cadre de ces hypothèses, on est donc en mesure de produire, pour chaque temps de réaction, deux solutions. La première comporte la matière présente dans la phase S à ce temps réactionnel. La seconde comporte la matière présente dans $S + A$. Alors, en analysant ces deux solutions par ICP-MS, nous en déduisons les concentrations de Y , Eu et V présentes dans S et $S + A$ à chaque temps réactionnel. Par soustraction, on calcule la composition de A . Connaissant la quantité totale présente en début de réaction, on remonte également à l'évolution temporelle de la composition de C . Finalement, on a bien accès à l'évolution temporelle de la répartition des trois éléments d'intérêt (Y , V et Eu) dans chacune des trois phases d'intérêt (surnageant S , amorphe A et cristal C).

L'utilisation de la centrifugation comme technique séparative restreint les possibilités d'étude. En effet, le temps de centrifugation est de 10 minutes, pour assurer la séparation complète des phases solides. La réaction de cristallisation démarre dès 40 s dans le cas YV2, ce qui est plus rapide que ce temps de centrifugation. Nous ne pourrions donc pas effectuer de suivis cinétiques chimiques pour la synthèse YV2. Nous avons en revanche pu réaliser ces suivis dans les cas $n = 3$, puis $n = 2.5$.

4.2.2 Suivi cinétique chimique de la synthèse YV3

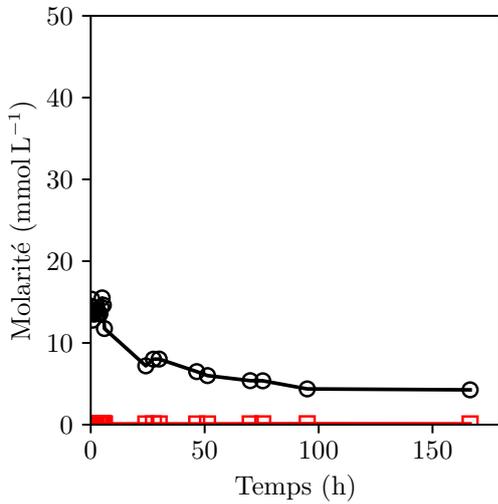
Nous avons commencé notre étude par suivre l'évolution de la répartition des éléments chimiques au sein des phases S , A , et C dans le cas de la synthèse YV3, dopée à 20 % en Eu .

4.2.2.1 Évolutions des phases surnageant S et amorphe A pour la synthèse YV3

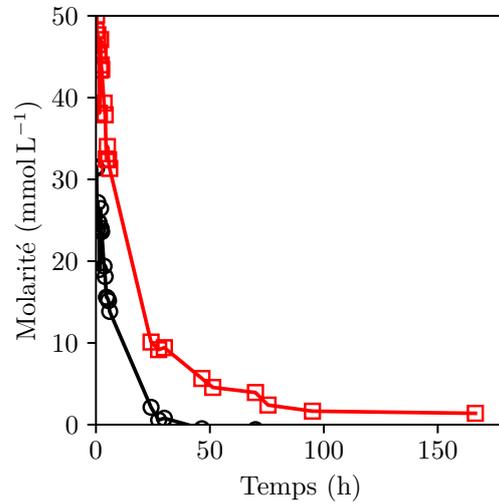
Pour commencer, les évolutions en composition des phases S et A sont présentées [Figure 4.1](#). Les molarités en yttrium et europium ont été sommées afin d'être comparées

4. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

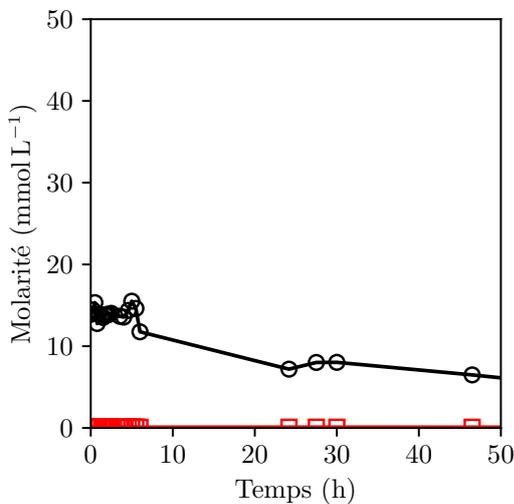
directement avec la molarité en vanadium. La concentration des précurseurs étant de 0.1 mol L^{-1} , la molarité maximale après mélange équimoléculaire est de 50 mmol L^{-1} .



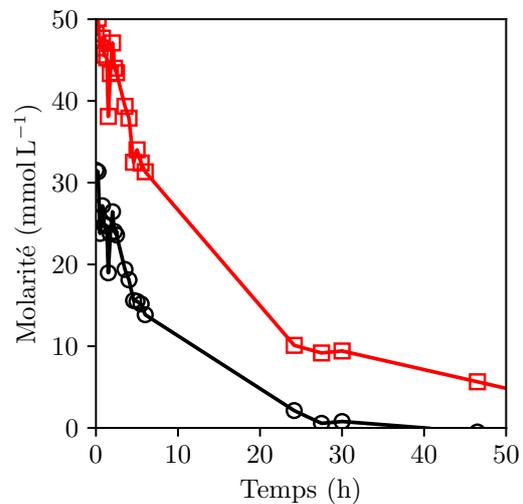
(a) Évolution temporelle de la composition du surnageant S pour la synthèse YV3 de 0 à 180 h.



(b) Évolution temporelle de la composition de l'amorphe A pour la synthèse YV3 de 0 à 180 h.



(c) Évolution temporelle de la composition du surnageant S pour la synthèse YV3 de 0 à 50 h.



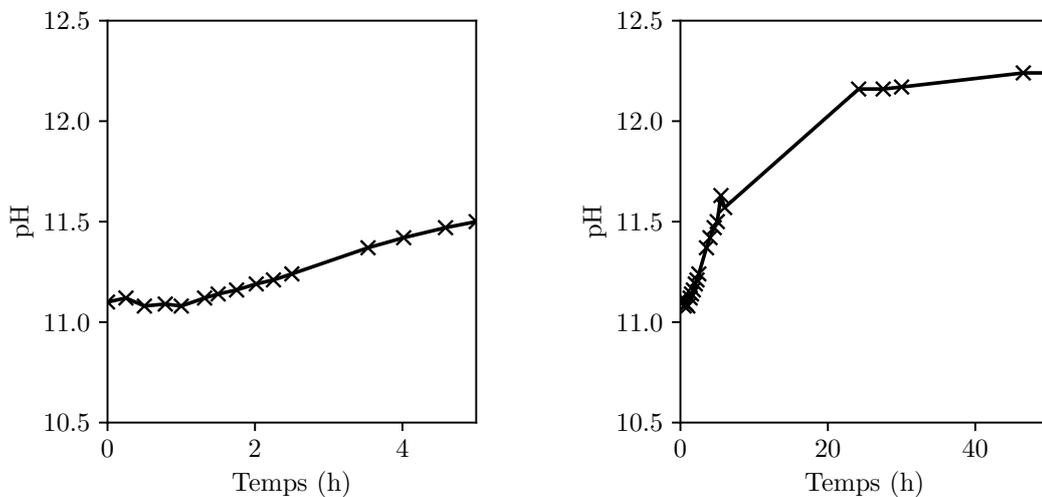
(d) Évolution temporelle de la composition de l'amorphe A pour la synthèse YV3 de 0 à 50 h.

Figure 4.1 – Évolutions de la composition du surnageant S et de l'amorphe A pour une synthèse YV3. (—○—) : molarité de vanadium $[V]$, (—□—) : concentration de cations yttrium et europium $[Y]+[Eu]$. La molarité maximale est de 50 mmol L^{-1} .

Premièrement, étudions l'évolution du surnageant S (Figure 4.1c). La quantité de

cations (Y^{3+} ou Eu^{3+}) présente dans le surnageant S est inférieure à 0.1 mmol L^{-1} , soit 0.2% de la quantité introduite. La quantité de cations présente dans S est donc négligeable à tout instant. Ils sont tous engagés dans l'amorphe dès le mélange. La quantité de vanadium présente dans le surnageant est de 15 mmol L^{-1} à $t < 9 \text{ h}$, soit 30 % du vanadium total. Les deux tiers du vanadium apporté sont donc également compris dans l'amorphe.

La stoechiométrie des cations ($[Y] + [Eu]$) par rapport au vanadium V est attendue à 1 : 1 pour le cristal $YVO_4:Eu$. Les molarités présentées [Figure 4.1d](#) indiquent que cette stoechiométrie n'est pourtant pas respectée pour le précipité amorphe. En début de réaction YV3, il y a environ 1 vanadium pour 2 à 3 cations. Si la coordinence des cations de terres rares est de 8ⁱ, alors 4 à 6 de leurs voisins sont des groupements vanadates. En supposant que la cristallisation se fait à coordinence constante, la sphère de coordination des cations Y^{3+} et Eu^{3+} est incomplète au sein de l'amorphe A. En conséquence, le précipité amorphe est certainement hydraté : il s'agirait d'un amorphe mixte eau-hydroxyde-vanadate, de formule générique $[\text{Ln}(\text{VO}_4)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{8-x-y}]^{3-3x-y}$, où Ln désigne une terre rare Y ou Eu. Sur la [Figure 4.2](#), on observe une baisse du pH en début de réaction ($t < 1 \text{ h}$). Cette observation suggère que des ions OH^- rejoignent ou sont impliqués dans la formation du réseau amorphe. Il est donc probable que cet amorphe soit hydroxylé.



(a) Évolution du pH au cours de la synthèse YV3 entre 0 h et 5 h de réaction. (b) Évolution du pH au cours de la synthèse YV3 entre 0 h et 50 h de réaction.

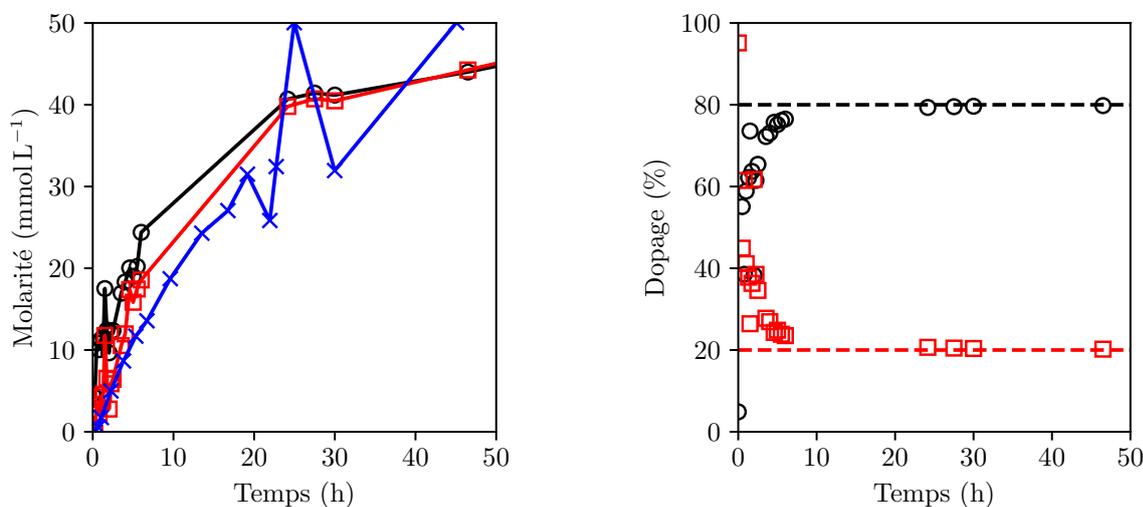
Figure 4.2 – Évolution du pH au cours de la synthèse YV3.

La conversion de l'amorphe en cristal a lieu en deux temps : il y a d'abord une cristallisation intra-amorphe A, suivie d'une cristallisation où les cations proviennent de l'amorphe A et les vanadates proviennent du surnageant S.

i. Dans l'eau, les cations trivalents Y^{3+} et Eu^{3+} sont généralement entourés de 8 molécules d'eau. Dans le cristal d' $YVO_4:Eu$, la coordinence des atomes Y et Eu est de 8.

Avant 25 h de réaction, la quantité en cations et en vanadium présents dans le précipité amorphe décroît à la même vitesse. À 25 h, la quantité de vanadium présente dans le précipité amorphe est presque nulle, mais la quantité de cations est encore de 10 mmol L^{-1} . La quantité de cations continue ensuite de décroître, malgré l'absence de vanadium dans le précipité amorphe. Les réactifs présents dans l'amorphe réagiraient alors d'abord ensemble, puis le surnageant devient la source de vanadium après 25 h de réaction. Enfin, les quantités présentes dans les phases *S* et *A* n'évoluent plus après 96 h. La réaction YV3 est donc terminée après quatre jours.

4.2.2.2 Formation de la phase cristalline *C* pour la synthèse YV3



(a) Évolution temporelle de la composition du cristal *C* pour la synthèse YV3. (○) : molarité de vanadium [V], (◻) : concentration de cations yttrium et europium [Y]+[Eu]. (×) : évolution de la quantité d'YVO₄:Eu cristallin, évaluée par diffusion X (voir Figure 3.33b).

(b) Évolution temporelle de la quantité des atomes d'Y et Eu au sein de la matrice cristalline. (○) : Y, (◻) : Eu. Les pointillés sont les proportions attendues.

Figure 4.3 – Évolutions de la composition du surnageant *S* et de l'amorphe *A* pour une synthèse YV3.

La Figure 4.3a permet de comparer l'évolution de la quantité de cristal formé, mesurée par ICP-MS d'une part et mesurée par diffusion X (voir Section 3.6) d'autre part. Les deux mesures montrent les mêmes tendances d'évolution. Quantitativement, l'accord entre les deux mesures est correct.

La Figure 4.3b présente la quantité d'Y et d'Eu présents dans la phase cristalline. Puisque le précurseur cationique initial avait un taux de dopage en Eu de 20 %, on s'attend à retrouver ce dopage au sein du cristal. Les résultats présentés Figure 4.3b

montrent que ce n'est pas le cas à des temps de réaction inférieurs à 5 h. En particulier, ce taux de dopage est plutôt de l'ordre de 40 % avant 3 h de réaction. Cette observation suggère une répartition inhomogène des dopants au sein du nanoluminophore $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. La majorité des ions Eu^{3+} rejoindrait le cristal très tôt. Leur pH de précipitation est pourtant identique d'après les données thermodynamiques dont nous disposons (même $\text{p}K_s$ ¹). Notre observation est toutefois compatible avec le fait suivant : selon l'échelle de Allred-Rochow, l'électronégativité de l'euprotium χ_{Eu}^* est 5 % inférieure à l'électronégativité de l'yttrium χ_{Y}^* (respectivement 1.13 et 1.19).² L'euprotium serait donc légèrement plus réactif.

On aurait alors probablement une région plus riche en Eu au cœur des nanoparticules, et des régions appauvries en périphérie. Cette interprétation pourrait expliquer pourquoi le rendement quantique de luminescence des nanoparticules brutes d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ dépend très peu de leur taux de dopage^{3,4}.

En résumé La réaction YV3 a été suivie sur 7 j. On montre l'existence de deux régimes de cristallisation :

1. une première cristallisation (premières 24 h) s'effectue à partir des réactifs présents dans la phase amorphe *A*.
2. une fois l'amorphe épuisé, la cristallisation se poursuit à partir de réactifs présents dans le surnageant *S*.

4.2.3 Suivi cinétique chimique de la synthèse YV2.5

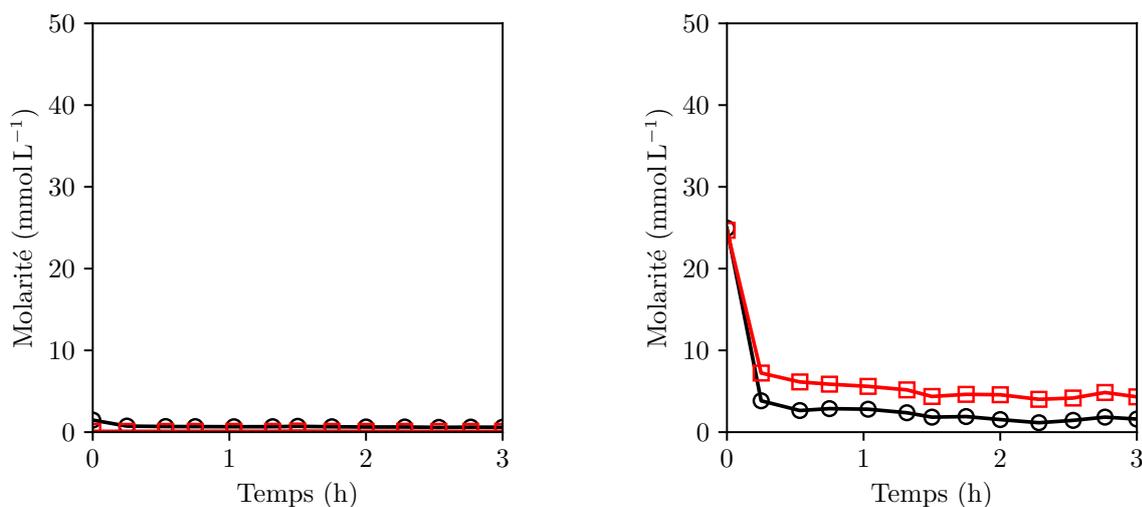
Nous aurions souhaité effectuer la même étude pour $n = 2$. Toutefois, nous avons vu au [Chapitre 3](#) que la réaction YV2 se termine rapidement : à 10 min, notre temps de centrifugation, le régime stationnaire est achevé (il est achevé vers 500 s). Pour tout de même évaluer les processus chimiques mis en jeu à n plus faible, le même travail a été effectué pour $n = 2.5$. La molarité introduite est de 50 mmol L^{-1} en $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, avec un taux de dopage en euprotium de 20 %.

4.2.3.1 Évolutions des phases surnageant *S* et amorphe *A* pour la synthèse YV2.5

Les évolutions des phases *S* et *A* sont présentées [Figure 4.4](#).

D'après les résultats présentés [Figure 4.4a](#), la quasi totalité des précurseurs introduits initialement est engagée dans l'amorphe *A* dès le début. Au premier prélèvement, effectué directement après mélange, le surnageant contient moins de 3 % du vanadium initial et moins de 0.2 % des cations introduits. La grande majorité des réactifs est donc directement incorporée dans l'amorphe.

1. C. BAES, R. MESMER, *The Hydrolysis of Cations*, **1976**.
 2. J.-P. JOLIVET, J. LIVAGE, M. HENRY, *De La Solution à l'oxyde*, **1994**.
 3. G. MIALON, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2009**.
 4. B. FLEURY, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2013**.



(a) Évolution temporelle de la composition du surnageant S pour la synthèse YV2.5.

(b) Évolution temporelle de la composition de l'amorphe A pour la synthèse YV2.5.

Figure 4.4 – Évolutions de la composition du surnageant S et de l'amorphe A pour une synthèse YV2.5. (\circ) : molarité de vanadium [V], (\square) : la concentration de cations yttrium et europium [Y]+[Eu].

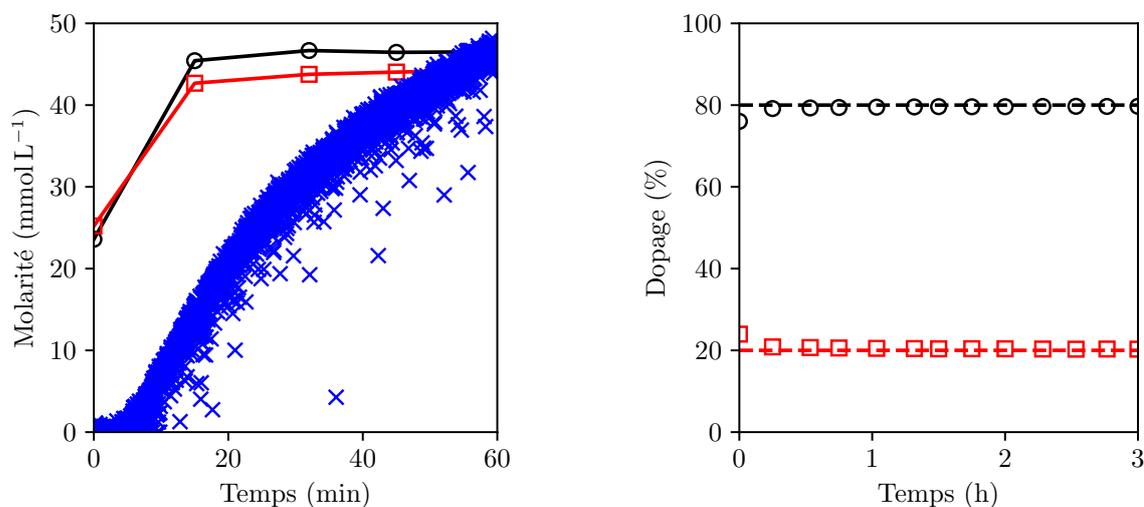
Le premier point de mesure est effectué quelques secondes après mélange, et est suivi d'une centrifugation de 10 min. À ce premier point de mesure, le précipité amorphe ne contient déjà plus que 50 % des réactifs. La stoechiométrie de cet amorphe est de 1 : 1, ce qui suggère que l'amorphe YV2.5 est moins hydroxylé que l'amorphe YV3, ce qui pourrait expliquer leur différence de réactivité ([Hypothèse 4.2](#) : ralentissement de la réaction par hydroxylation de l'amorphe).

À des temps de réaction plus élevés ($t \geq 15$ min), la quantité d'amorphe A est faible : on s'attendait à ce que l'amorphe comporte la majorité de la matière présente. Par soustraction, nous allons trouver que la quantité de cristal formée à t_0 est déjà de 50 %. C'est en contradiction directe avec nos mesures de diffusion X (voir [Section 3.5](#)), qui estiment que la matière est purement amorphe pendant 5 min. Nous avons déjà observé de légers désaccords entre les quantités de matière cristalline mesurées par ICP-MS et diffusion X pour la synthèse YV3. Finalement, il apparaît que notre protocole de dosage ne permette pas de réaliser des suivis très précis lorsque la réaction a lieu pendant la centrifugation.

4.2.3.2 Formation de la phase cristalline C pour la synthèse YV2.5

L'évolution de la quantité de cristal ainsi que la répartition des cations sont présentés [Figure 4.5](#).

Comme prévu au paragraphe précédent, la quantité de cristal est largement surestimée à des temps inférieurs à 1 h. À t_0 , on estime par ICP-MS que 50 % de la matière est



(a) Évolution temporelle de la composition du cristal C pour la synthèse YV2.5. (\circ) : molarité de vanadium [V], (\square) : concentration de cations yttrium et europium [Y]+[Eu]. (\times) : évolution de la quantité d'YVO₄:Eu cristallin, évaluée par diffusion X (voir Figure 3.22b).

(b) Évolution temporelle de la quantité des atomes d'Y et Eu au sein de la matrice cristalline pour la synthèse YV2.5. (\circ) : Y, (\square) : Eu. Les pointillés sont les proportions attendues.

Figure 4.5 – Évolutions de la composition du surnageant S et de l'amorphe A pour une synthèse YV2.5.

cristalline. Ce palier n'est atteint qu'après 25 min pour nos mesures par diffusion X *in situ*. Il y a donc deux possibilités : soit la dissolution sélective du précipité amorphe n'est pas complète, causant une sous-estimation de la quantité d'amorphe, soit la centrifugation ne stoppe pas la cristallisation. Admettons que la première possibilité soit vraie. La dissolution de l'amorphe par un tampon acide serait incomplète. Si c'était le cas, alors nous devrions aussi largement surestimer la quantité de cristal dans le cas $n = 3$. Ce n'est pas le cas, les désaccords observés sont bien moins importants. Il semble donc que les centrifugations effectuées n'empêchent pas la cristallisation, voire l'accélèrent. C'est d'ailleurs en bon accord avec des observations précédentes (voir Sous-section 3.1.2) : la poudre YV2 obtenue par séchage d'un prélèvement effectué directement après mélange avec les centrifugations à l'éthanol/acétone a une longueur de cohérence de 7 nm.

En ce qui concerne la répartition des terres rares au sein du cristal C , on mesure à t_0 25 % d'europium Eu et 75 % d'yttrium Y. Le taux de dopage en europium retrouve les 20 % attendus à des temps de réaction plus élevés. Notons ce désaccord en début de réaction, qui suggère à nouveau une inhomogénéité de composition au sein des nanocristaux.

4.2.4 Interprétations - Mécanisme général

Dans nos deux cas YV3 et YV2.5, tous les cations sont immédiatement engagés dans l'amorphe A . En revanche, la proportion de vanadates incorporés dépend de n . Pour $n = 2.5$, on mesure 1 vanadium pour 1 cation (on peut supposer que c'est aussi le cas pour $n = 2$, la réaction YV2 étant encore plus rapide). Dans le cas $n = 3$, le rapport entre la quantité de vanadium dans l'amorphe et la quantité de cations dans l'amorphe est plutôt de l'ordre de 0.5 à 0.75. L'amorphe YV3 serait donc beaucoup plus riche en ions OH^- que l'amorphe YV2.5 et par extension que l'amorphe YV2. On valide donc l'**Hypothèse 4.1** : les amorphes $\text{YV}n$ diffèrent par leur composition chimique, et leur hydroxylation augmente avec la quantité d'hydroxydes apportés, n .

L'hydroxylation du précipité amorphe fixe donc la cinétique de réaction des synthèses $\text{YV}n$. Dans le cas de la synthèse YV3, nous observons deux vitesses de cristallisation. On aurait une première cristallisation par réaction intra-amorphe, jusqu'à 25 h de réaction. Lorsque le vanadium au sein de l'amorphe est épuisé, alors on a dans un deuxième temps une cristallisation à partir du vanadium provenant du surnageant. Il est également possible que les deux mécanismes aient toujours lieu, mais soient de cinétiques différentes.

Dans le cas de la synthèse YV2.5, nous ne pouvons trancher aussi clairement. Les mesures de diffusion X montrent que la réaction semble aussi s'effectuer à deux vitesses (voir **Figure 4.5**). Les deux réactions intra-amorphe et extra-amorphe pourraient s'appliquer ici aussi, mais à des cinétiques proches, plus rapides que dans le cas YV3 précédent. Nous n'avons cependant pas pu obtenir la confirmation par dosages chimiques : nous ne pouvons pas séparer suffisamment rapidement les trois phases et récupérer S et $S + A$. Peut-être que des temps de centrifugation plus courts seraient plus adaptés.

On peut néanmoins essayer de proposer un mécanisme général pour la formation des nano-objets d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ en trois étapes chimiques :

1. Formation d'un précipité amorphe mixte vanadaté-hydroxydé, plus ou moins hydroxylé selon n . Cet amorphe se forme très rapidement, en moins de 6 ms, voir **Chapitre 3**.
2. Cristallisation intra-amorphe jusqu'à épuisement des vanadates de l'amorphe. Cette idée est cohérente avec le triple rôle de l'amorphe : à la fois un *réservoir* chimique, un *moule*, et une *clôture* pour la structure des particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ (voir **Section 3.7**)
3. Cristallisation extra-amorphe avec les vanadates éventuellement restant dans le surnageant (cas YV3 uniquement).

Un résultat annexe singulier est la différence de répartition des terres rares Y et Eu au sein du cristal. Il semble y avoir plus d'ions europium dans le cristal qu'attendu en début de réaction, suggérant que la composition chimique des nanoparticules résultantes est inhomogène, avec des répercussions nécessairement négatives sur le rendement de luminescence, du fait des mécanismes d'extinction par concentration, connus pour les systèmes luminescents (le rendement quantique diminue si le taux de dopage est trop élevé). Cela pourrait expliquer pourquoi le rendement de luminescence des particules brutes d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ dépend très peu du taux de dopage. Il serait très intéressant de

parvenir à confirmer cette observation, par exemple en cartographiant les nanoparticules par spectroscopie X à énergie dispersive (EDX). Des résultats préliminaires semblent confirmer cette hypothèse. En revanche, nous ne savons pas si cette hétérogénéité de composition est interparticulaire (certaines particules riches en Eu, d'autres pauvres) ou intraparticulaire (gradient de composition), ou les deux.

4.2.5 Conclusions

Le but de ces expériences était de tester l'**Hypothèse 4.1** : la composition chimique de l'amorphe dépend de n , influant la cinétique de cristallisation. Nous avons testé deux valeurs de n : 2.5 et 3.

Il apparaît que les cinétiques de réaction de cristallisation dépendent fortement de la composition chimique du précipité amorphe. Cette composition doit *a fortiori* dépendre de n , donc des précurseurs utilisés pour la synthèse. Pour approfondir cet effet, nous avons cherché à altérer nos précurseurs sans modifier n : en répartissant les hydroxydes.

4.3 Répartition des ions hydroxyde au sein des deux précurseurs : pré-hydroxylation de l'amorphe

D'après les conclusions du chapitre précédent (**Section 3.7**), la microstructure des particules YVn dépend fortement de leur cinétique de cristallisation *via* les vitesses de germination et croissance. La **Section 4.2** précédente montre que cette cinétique de cristallisation dépend fortement du degré d'hydroxylation du précipité amorphe (quantité d'ions OH^- dans l'amorphe par atome de Ln de l'amorphe). Plus n augmente, plus l'amorphe est hydroxylé, et plus la cristallisation est lente.

On imagine alors que le contrôle de ce degré d'hydroxylation de l'amorphe contrôle la cinétique de réaction : c'est l'**Hypothèse 4.2**. Pour tester cette **Hypothèse 4.2**, notre approche consiste en la modulation du degré d'hydroxylation de l'amorphe sans modifier la composition chimique totale du mélange. Pour obtenir de telles conditions, nous avons réparti les ions OH^- parmi les deux réactifs. On montre alors la prépondérance du contrôle cinétique sur le contrôle thermodynamique pour la formation des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ en conditions douces.

4.3.1 Mise en œuvre expérimentale

Plusieurs réactions de cristallisation ont été démarrées, avec répartition des ions OH^- dans les deux précurseurs. La cristallisation a alors été suivie dans chaque cas par luminescence *in situ*.

4.3.1.1 Répartition des ions hydroxydes

Les expériences réalisées sont des expériences de répartition des ions hydroxydes. Jusqu'ici, nous préparons :

1. un précurseur appelé Y comportant seulement les sels de nitrates d'yttrium et d'euprium dissous dans de l'eau déionisée,
2. un précurseur Vn formé par dissolution du métavanadate de sodium dans de l'eau déionisée et ajout de n équivalents molaires de soude.

Pour rappel, le nombre d'équivalents n était de 2 au minimum en raison de l'équation de conversion simplifiée suivante :



Le mélange de ces deux précurseurs permet d'obtenir des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, grâce à une synthèse nommée YVn . Puisque le précurseur cationique ne contient pas de soude, on peut étendre cette notation à $Y0Vn$. La répartition des hydroxydes consiste à ne plus incorporer la totalité des ions OH^- au précurseur de vanadate, mais d'en mettre tout ou partie dans la solution de cations Ln^{3+} .

Ainsi, dans un cas plus général, il y a n_1 équivalents de soude dans le précurseur Y, et n_2 équivalents dans le précurseur V. On obtient la synthèse Yn_1Vn_2 , avec $n_{\text{tot}} = n_1 + n_2$. Dans les études présentées ici, nous nous sommes restreints aux cas $n_{\text{tot}} = 2$ et $n_{\text{tot}} = 3$. Le taux de dopage en europium est ici pris à 5% (pour réduire par 4 la quantité de sel d'euprium à utiliser).

4.3.1.2 Suivis cinétiques par luminescence *in situ*

Les précurseurs Yn_1 et Vn_2 ont été chacun placés dans une seringue. Les pistons des deux seringues ont été actionnés simultanément et à la même vitesse à l'aide d'un pousse-seringues. Chaque embout de seringue est connecté à un tuyau en téflon qui amène le précurseur à un mélangeur en forme de té. Les deux précurseurs confluent à l'intérieur du té et le mélange est acheminé à un réacteur par un tuyau en téflon. Ce tuyau est écrasé à intervalles réguliers sur sa longueur afin d'apporter davantage de turbulence au fluide (voir aussi [Sous-sous-section 3.A.3.4](#)). Une fois dans le réacteur, le mélange réactionnel restera sous agitation magnétique. Une sonde optique plonge directement dans le liquide. Cette sonde est double. Elle permet *simultanément* (i) d'apporter les photons UV excitateurs émis par une lampe au deutérium dans le milieu, (ii) et de récupérer les photons de luminescence émis dans la direction de rétrodiffusion. Les photons récoltés sont transmis à un spectromètre relié à un ordinateur pour l'acquisition et l'enregistrement continu des spectres d'émission. Le suivi continu en pH est également réalisé grâce à un pH-mètre relié à l'ordinateur.

Les synthèses réalisées ont été suivies par luminescence à raison d'une acquisition toutes les 4s pendant 24h. Le signal de luminescence a été intégré entre 570 nm et 750 nm selon l'équation :

$$A = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} I(\sigma) d\sigma = \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \frac{I(\lambda)}{\lambda^2} d\lambda \quad (4.1)$$

où $\sigma = 1/\lambda$ est le nombre d'onde, grandeur proportionnelle à l'énergie du photon émis (facteur $hc = 2 \times 10^{-25}$ J m). L'intégrale de luminescence a été normalisée par le dernier signal mesuré (réaction supposée totale).

4.3.2 Suivis cinétiques de luminescence pour des synthèses à 2 hydroxydes répartis

Sur le principe de répartition des hydroxydes décrit ci-dessus, nous avons conduit les synthèses Y0V2 (strictement identique aux synthèses YV2 précédentes), Y1V1 et Y2V0. En passant de Y0V2 à Y1V1 à Y2V0, on s'attend *a priori* à ralentir la cinétique de formation du cristal d'YVO₄:Eu, selon l'**Hypothèse 4.2** (ralentissement de la réaction par l'hydroxylation de l'amorphe).

En effet, si on se fie aux résultats de la **Sous-section 4.2.4**, la cristallisation a lieu en trois étapes :

1. Formation très rapide du précipité amorphe mixte. La formation d'un amorphe hydroxylé (synthèses Y1V1 et Y2V0) devrait ralentir l'incorporation des vanadates dans cet amorphe.
2. Conversion intra-amorphe en cristal, rapide. Augmenter l'hydroxylation de l'amorphe est défavorable pour cette réaction car il y a moins de vanadates disponibles pour former YVO₄:Eu.
3. Réaction avec le surnageant, lente. Cette réaction est favorisée par l'hydroxylation de l'amorphe : si l'amorphe contient plus d'OH⁻, il contiendra moins de vanadates, qui devront rester dans le surnageant.

L'hydroxylation du précipité amorphe diminuerait la proportion de vanadates dans l'amorphe, et défavoriserait la cristallisation intra-amorphe rapide. En revanche, elle favoriserait la réaction lente avec le surnageant. Au bilan, l'hydroxylation de l'amorphe devrait ralentir les cinétiques de réaction.

D'après l'équation simplifiée **Réaction 4**, tous les hydroxydes introduits sont nécessaires pour former l'ion VO₄³⁻ *in situ* (prérequis de l'**Hypothèse 4.1**). Alors, en ôtant des ions OH⁻ au précurseur de vanadate pour les incorporer au précurseur de terres rares, on anticipe deux effets qui vont dans le même sens :

- l'incorporation des OH⁻ au sein du précurseur Yn₁ forme un précipité amorphe hydroxylé. Cet amorphe réduit la mobilité des ions OH⁻, les rendant indisponibles pour la réaction de conversion du VO₃⁻ en VO₄³⁻, inhibant la cristallisation.
- on peut alors imaginer que la cristallisation puisse avoir lieu par réaction des ions VO₃⁻ viendraient réagir avec un groupement hydroxylé de type [Ln(OH)]²⁺, se substituant au proton H⁺ pour créer un pont Ln–O–(HVO₃⁻). Par rapport aux ions OH⁻ libres, la nucléophilie des groupements –OH serait amoindrie par cette liaison Ln–OH, ralentissant cette réaction.

4.3.2.1 Inspection qualitative des évolutions de luminescence pour $n_{\text{tot}} = 2$

Les intégrales de luminescence normalisées sont présentées [Figure 4.6](#). La normalisation est effectuée par le dernier signal mesuré : à 24 h dans les cas Y0V2 et Y2V0, à 12 h 40 dans le cas Y1V1.

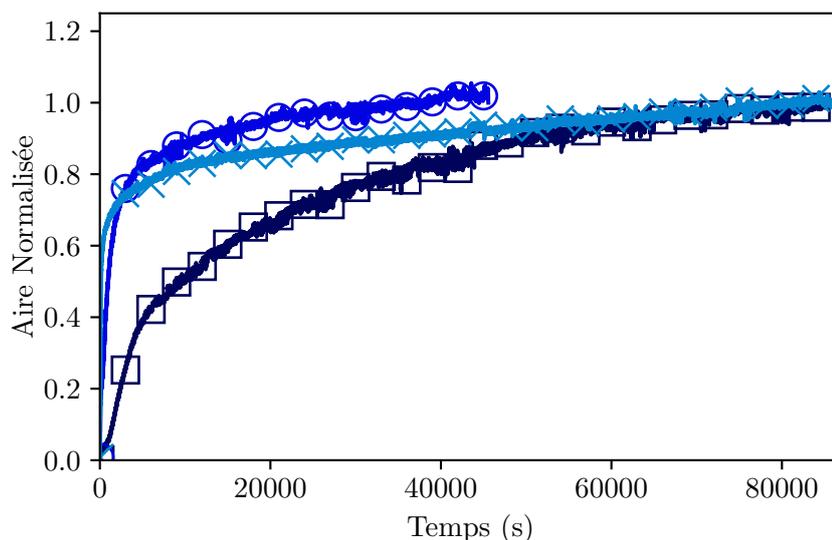


Figure 4.6 – Évolutions temporelles de l'intégrale de luminescence des synthèses Y0V2 (\times), Y1V1 (\circ) et Y2V0 (\square), de la plus claire à la plus sombre. Pour Y1V1, extinction supposée de la lampe après 12 h40 de réaction.

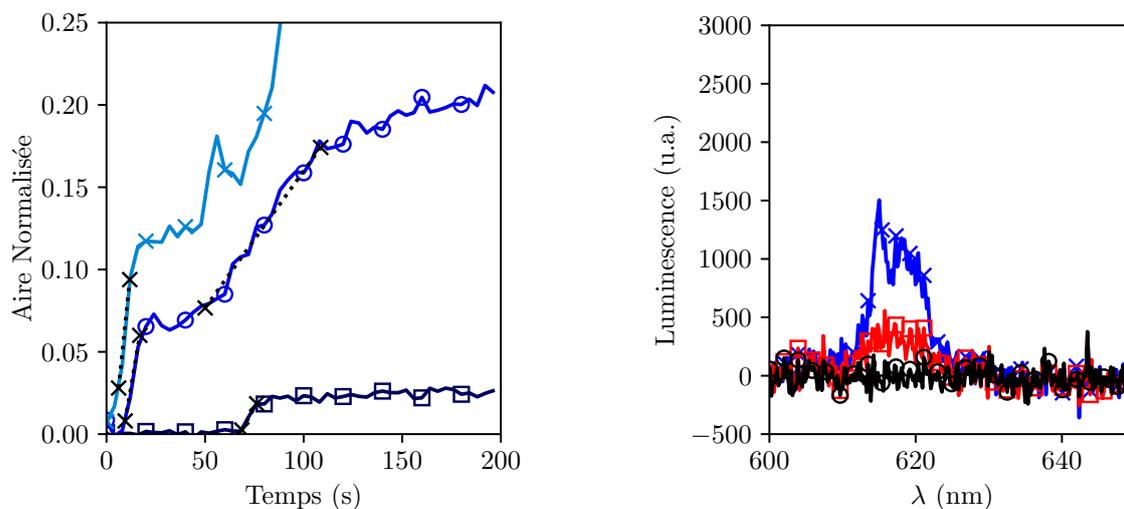
En examinant les temps plus courts de réaction ([Figure 4.7](#) ci-dessous), on peut mettre au jour 2 constantes cinétiques (pentes extraites graphiquement, appelées k) de réaction dans les cas Y0V2 et Y2V0, et 3 constantes cinétiques pour le cas Y1V1. Examinons d'abord les temps courts, inférieurs à 200 s de réaction.

4.3.2.2 Temps courts (< 200 s) : formation de l'amorphe

Les mêmes données sont retracées [Figure 4.7](#) à une échelle différente pour observer ces constantes de réaction.

Dans les trois cas, les spectres de luminescence montrent que la première cinétique de réaction observée correspond à la cinétique de formation d'un précipité amorphe vanadaté : on observe un signal de luminescence, très peu intense (0.04 % du signal final) et très large (pas de pics, bosse de largeur ≈ 15 nm). Un exemple est montré en rouge [Figure 4.7b](#) pour la synthèse Y1V1. Tous les amorphes produisent le même signal.

Dans les cas Y1V1 et Y2V0, un précipité amorphe est présent dans le précurseur Yn_1 avant mélange. La première étape réactionnelle observée est donc une étape d'incorporation des vanadates dans l'amorphe (ou de précipitation d'un amorphe mixte pour le cas Y0V2). Par méthode graphique, il est possible d'estimer la vitesse d'augmentation



(a) Évolutions de luminescence avant 200 s : constantes cinétiques de formation de l'amorphe, pour les synthèses Y0V2 (\times), Y1V1 (\circ), Y2V0 (\square).

(b) Spectres de luminescence pour la synthèse Y1V1, à 2 s, 48 s et 92 s de réaction, respectivement en (\circ), en (\square), et en (\times). Il y a bien apparition de matière cristalline.

Figure 4.7 – Extraction des constantes cinétiques de réaction à temps courts pour les synthèses Y0V2, Y1V1 et Y2V0.

(pente) de la luminescence pendant la formation de cet amorphe. Les pentes k mises en jeu sont respectivement de $(11.7 \times 10^{-3}, 7.0 \times 10^{-3} \text{ et } 2.1 \times 10^{-3}) \text{ s}^{-1}$ pour les synthèses Y0V2, Y1V1, et Y2V0. Il n'est pas possible d'en tirer des grandeurs quantitatives : nous devrions faire l'hypothèse que le rendement de luminescence dans l'amorphe (alors que sa concentration en vanadates varie) est identique, à tout temps de réaction, au rendement quantique dans le cristal. Cela semble hautement discutable. Néanmoins, ce résultat prouve que l'incorporation des vanadates dans l'amorphe est plus rapide s'il n'existe pas de précipité amorphe avant réaction. De plus, la [Figure 4.7a](#) montre l'existence d'un temps d'induction de l'ordre de 70 s pour le cas Y2V0.

Finalement, la pré-hydroxylation de l'amorphe dans le cas YV2 ralentit bien l'incorporation des vanadates au sein de celui-ci. Dans le cas Y2V0, l'incorporation est tellement ralentie qu'elle ne peut pas démarrer avant 70 s.

4.3.2.3 Première heure de réaction - cinétiques de cristallisation

La cristallisation s'effectue à des temps plus longs, variant de quelques minutes pour le cas Y0V2 à presque une heure pour le cas Y2V0. Les cristallisations pour les trois synthèses sont présentées [Figure 4.8](#).

Dans chaque cas, des régimes linéaires ont été esquissés. Pour cela, on fait plusieurs hypothèses :

- L'intégrale de luminescence est proportionnelle au volume cristallin.

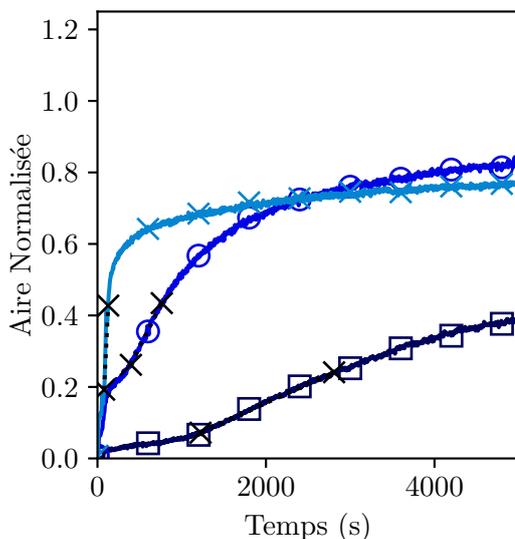


Figure 4.8 – Évolutions temporelles de l'intégrale de luminescence des synthèses Y0V2 (\times), Y1V1 (\circ) et Y2V0 (\square), de la plus claire à la plus sombre, à des temps de réaction inférieurs à 5000 s.

- L'intégrale de luminescence est proportionnelle au volume d'amorphe, avec la même constante.
- Le rendement de réaction est de 100 % au dernier spectre mesuré.

Pour le cas Y0V2, le régime quasi-linéaire a lieu approximativement de 60 à 150 s. Dans le cas Y1V1, ce régime semble durer de 400 à 800 s. Enfin, dans le cas Y2V0, la cristallisation semble linéaire entre 1200 s et 3000 s. Les pentes k associées sont estimées respectivement à $(48.4 \times 10^{-4}, 4.71 \times 10^{-4} \text{ et } 1.07 \times 10^{-4}) \text{ s}^{-1}$ pour Y0V2, Y1V1 et Y2V0. Pour la synthèse Y1V1, cette constante cinétique succède à la première cristallisation rapide observée à la [Sous-sous-section 4.3.2.2](#) et s'effectuant à $17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ entre 50 s et 110 s.

Il est donc possible de moduler par un facteur 50 la cinétique de cristallisation dans le cas $n = 2$, en répartissant les hydroxydes parmi les réactifs. L'hydroxylation de l'amorphe ralentit la cristallisation pour $n = 2$, conformément à l'[Hypothèse 4.2](#).

Comparons nos constantes cinétiques avec les données obtenues par diffusion X. En supposant que l'augmentation de luminescence est directement proportionnelle à la production d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, on peut estimer la production nette d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$:

$$k_M = k \frac{c_0}{2} \quad (4.2)$$

où c_0 est la concentration initiale en précurseur (toujours prise à 0.1 mol L^{-1} ici) et le facteur 2 tient compte de la dilution effectuée lors du mélange.

Les productions de cristal k_M sont estimées à $250 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $25 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement pour Y0V2, Y1V1 (première cristallisation à

85 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$) et Y2V0. En diffusion X, nous avons mesuré une production nette de 870 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ au [Chapitre 3](#). L'accord avec ces expériences de luminescence n'est donc pas très bon (870 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ contre 250 $\mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$), peut-être à cause de différence de seuil de sensibilité. Une autre possibilité est que le rendement quantique varie avec la taille de la particule. Les valeurs absolues des constantes déterminées par luminescence sont donc probablement à revoir, mais la hiérarchie Y0V2 > Y1V1 > Y2V0 semble fiable.

Dans le cas $n = 2$, la pré-hydroxylation de l'amorphe inhibe la cristallisation (la bloque et diminue sa vitesse), conformément à l'[Hypothèse 4.2](#).

Cas Y1V1 - première cristallisation à 50 s Dans le cas Y1V1, nous observons une première pente, à partir de 50 s de réaction ([Figure 4.7a](#)). Le signal de luminescence à 50 s est celui du précipité amorphe. En revanche, après cette deuxième pente, à 90 s, le signal mesuré semble correspondre à un état très faiblement cristallin : il se dessine des pics larges ([Figure 4.7b](#)). La valeur de cette constante cinétique de première cristallisation est estimée à $k = 17 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, soit $k_M = 85 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ (dans l'approximation où la réaction est totale après 12 h40, et où l'intensité de luminescence de n'est pas affectée par la diffusion de la solution). Elle est probablement assimilable à une première cristallisation intra-amorphe rapide.

4.3.3 Suivis cinétiques de luminescence pour des synthèses à 3 hydroxydes répartis

Sur le principe de répartition des hydroxydes, nous avons conduit les synthèses Y0V3 (strictement identique aux synthèses YV3 précédentes), Y1V2, Y2V1 et Y3V0.

Comme pour la [Sous-section 4.3.2](#) précédente, on peut anticiper que l'ajout d'ions OH^- au précurseur de terres rares ralentira la réaction. En particulier, nous pouvons effectuer une autre anticipation, concernant la synthèse Y3V0. On peut s'attendre à ce qu'elle soit fortement ralentie. En effet, l'ajout de 3 OH^- par équivalent de cation trivalent conduit à la formation de l'hydroxyde d'yttrium/europium, $\text{Ln}(\text{OH})_3$ (les lanthanides trivalents précipitent dès $\text{pH} > 6$).¹ Cet hydroxyde est électriquement neutre et est considéré comme un intermédiaire de réaction inévitable pour la cristallisation d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.⁴⁻⁶

Dans ce cadre, nous devrions mesurer une augmentation de luminescence très lente dans le cas Y3V0.

4.3.3.1 Inspection qualitative des évolutions de luminescence pour $n_{\text{tot}} = 3$

Les intégrales de luminescence normalisées sont présentées [Figure 4.9](#).

5. A. HUIGNARD, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2001**.

6. D. GIAUME, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2006**.

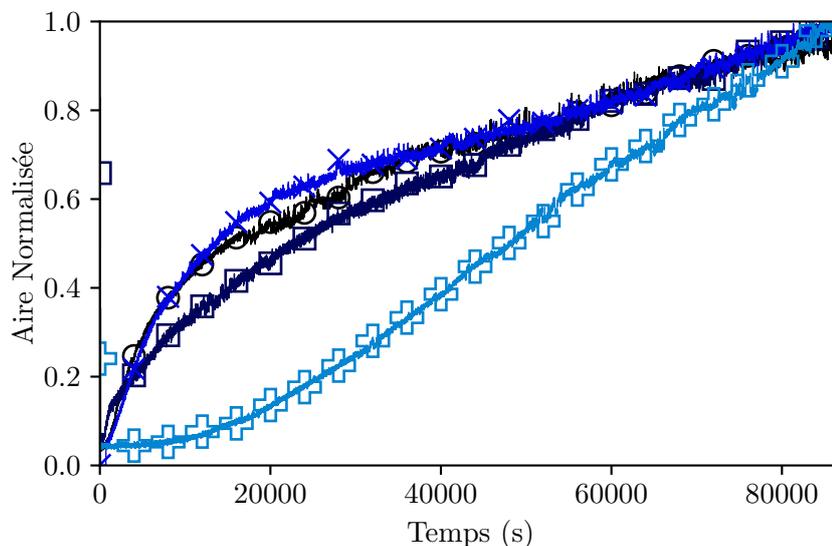


Figure 4.9 – Évolutions temporelles de l'intégrale de luminescence des synthèses Y0V3 (+), Y1V2 (×), Y2V1 (○) et Y3V0 (□), de la plus claire à la plus sombre.

Le premier constat qualitatif est le suivant : la courbe de l'évolution de la luminescence de la synthèse Y0V3 (ou YV3 classique) est très différente des trois autres. L'augmentation de luminescence survient tardivement par rapport aux autres cas.

Par ailleurs, l'inspection qualitative permet déjà d'invalider les deux intuitions que nous avons à l'esprit :

1. les cinétiques Y0V3 et Y1V2 ne sont pas très proches, elles sont au contraire très différentes (corollaire de l'Hypothèse 4.1).
2. la cinétique Y3V0 n'est pas particulièrement ralentie par rapport aux autres. Elle est de surcroît bien plus rapide que la cinétique Y0V3!

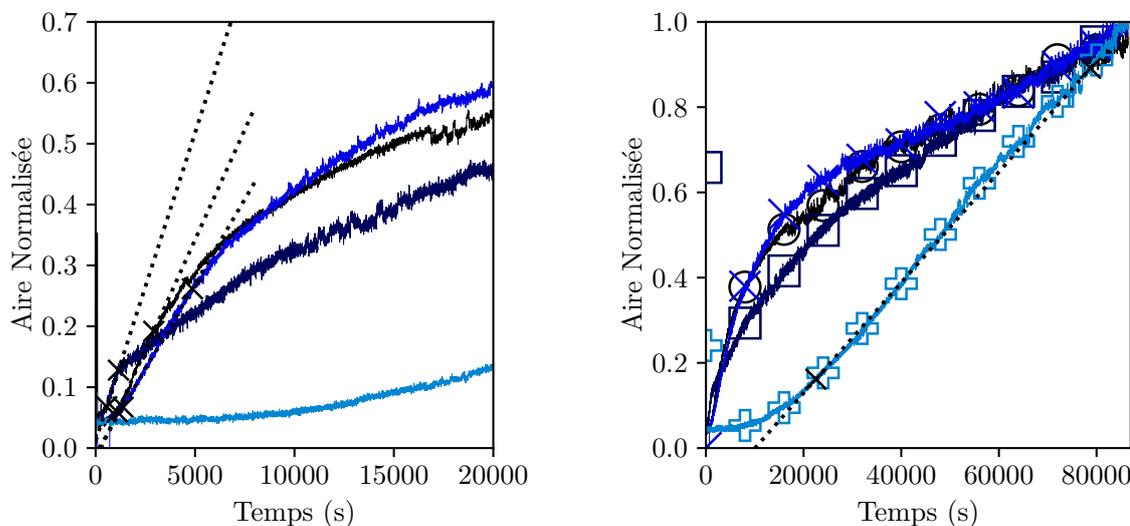
Examinons quantitativement l'augmentation de la luminescence.

4.3.3.2 Extraction des constantes cinétiques de cristallisation pour $n_{\text{tot}} = 3$

Les mêmes données sont retracées à une échelle différente pour observer ces constantes de réaction [Figure 4.10](#).

Les évolutions de luminescence sont similaires pour les synthèses Y1V2, Y2V1 et Y3V0, elles seront d'abord discutées ensemble. Dans chacun de ces trois cas, nous ne mesurons qu'un seul régime linéaire. Ces régimes interviennent à des temps de réaction différents :

- entre 1300 s et 5000 s pour Y1V2,
- entre 550 s et 1150 s pour Y2V1,
- entre 1100 s et 3000 s pour Y3V0.



(a) Régimes linéaires observés à des temps inférieurs à 20 000 s pour les cas Y1V2 (×), Y2V1 (○) et Y3V0 (□). (b) Régime linéaire observé à des temps postérieurs à 20 000 s pour le cas Y0V3 (+).

Figure 4.10 – Extraction des constantes cinétiques de cristallisation pour les synthèses Y0V3 (symboles "+"), Y1V2 (croix), Y2V1 (ronds) et Y3V0 (carrés).

En conséquence, les trois synthèses Y1V2, Y2V1 et Y3V0 diffèrent par le temps de survie de l'amorphe. Dans les trois cas, la matière cristallise à partir d'un amorphe dont le signal de luminescence a une aire normalisée de 5%. On définit alors le temps d'induction comme le point temporel pour lequel l'aire normalisée vaut 5% : c'est une estimation du moment où démarre de la cristallisation. Chaque régime linéaire est caractérisé par sa pente k et son ordonnée à l'origine A_0 :

$$A(t) = kt + A_0 \quad (4.3)$$

D'où :

$$t_{\text{ind}} = \frac{0.05 - A_0}{k} \quad (4.4)$$

Ce temps d'induction est estimé à 1075 s, 375 s et 965 s pour Y1V2, Y2V1, Y3V0. On retrouve une corrélation entre la vitesse de formation du cristal et le temps d'induction : plus le temps d'induction est bas, plus la vitesse de cristallisation est rapide (Tableau 4.1). En effet, les pentes k associées sont respectivement de 5.6×10^{-5} , 10.1×10^{-5} et $7.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour Y1V2, Y2V1 et Y3V0. Ces trois vitesses de réaction sont très proches (facteur 2 maximum). Il est sans doute raisonnable d'estimer que le mécanisme de cristallisation est le même dans les trois cas considérés, mais que l'on arrive à moduler quelque peu la vitesse de production du cristal. En considérant que la cristallisation est totale à 24 h, ces vitesses correspondent à des productions d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ k_M de $2.8 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $5.1 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $3.6 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (la production de cristal était

estimée à $0.5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ par diffusion X dans le cas Y0V3 au [Chapitre 3](#)).

Nous remarquons également que cette rapidité de cristallisation raccourcit la durée du régime linéaire : plus le temps d'induction est faible, plus le régime linéaire est court. En parallèle, plus la cristallisation démarre tôt, moins la luminescence est élevée en sortie de régime linéaire. Ces observations sont regroupées [Tableau 4.1](#).

Tableau 4.1 – Récapitulatif des cristallisations Yn_1Vn_2 ($n_1 \neq 0$, $n_1 + n_2 = 3$).

Synthèse	Y2V1	Y3V0	Y1V2
Temps d'induction (s)	375	965	1075
Fin du régime linéaire (s)	1150	3000	5000
Production de cristal k_M en régime linéaire ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	5.1	3.6	2.8
Aire normalisée en sortie de régime linéaire (%)	13	19	26
Pente k (10^{-5}s^{-1})	10.1	7.2	5.6

Ces observations suggèrent que la quantité totale de réactif disponible au sein du précipité amorphe est limitée. Cette interprétation est en bon accord avec nos observations par ICP-MS : dans les cas où $n_{\text{tot}} = 3$, tous les vanadates ne peuvent appartenir au réseau amorphe, une partie se trouve dans le surnageant. La quantité d'hydroxydes OH^- dans le précipité amorphe (et par extension, de vanadates) gouvernent donc la cinétique de conversion de cet amorphe, même à composition chimique de départ initiale.

Les trois vitesses de cristallisation étudiées étant très proches, il est probable que les microstructures des particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ obtenues soient similaires également.

4.3.3.3 Cas particulier de la synthèse Y0V3

Dans le cas de la synthèse Y0V3, nous identifions une cinétique très ralentie par rapport aux trois autres. Le régime linéaire associé démarre vers 20 000 s, avec une pente associée k de $8.3 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, soit $k_M = 0.42 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. Cette valeur est très proche de la valeur de $0.5 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ estimée par diffusion X au [Chapitre 3](#), bien qu'il semble délicat d'en déduire une conclusion forte.

Les dosages chimiques effectués [Sous-section 4.2.2](#) indiquent que seule la conversion intra-amorphe a lieu durant les premières 24 h : la constante cinétique mesurée ici correspond donc à la conversion intra-amorphe pour la synthèse Y0V3.

4.3.4 Conclusion

Nous avons pu moduler les cinétiques de réaction YV2 et YV3 en répartissant les hydroxydes parmi les précurseurs. On montre ainsi que la mise en équilibre de toutes les espèces hydroxylées est cinétiquement limitante par rapport à la cristallisation. Les OH^- introduits se répartissent lors d'une première étape : une partie permet la conversion du métavanadate VO_3^- en orthovanadate VO_4^{3-} , et l'autre partie des ions OH^- est incorporée à l'amorphe. De manière globale, le nombre total d'équivalents d'hydroxydes semble

restreindre la vitesse maximale de cristallisation k mise en jeu : entre $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour $n_{\text{tot}} = 2$, et $0.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour $n_{\text{tot}} = 3$. Ce résultat suggère que la cristallisation d'un hydroxyle $\text{Ln}-\text{OH}$ et de l'orthovanadate VO_4^{3-} est lente devant les deux réactions suivantes : Ln avec VO_4^{3-} et $\text{Ln}-\text{OH}$ avec VO_3^- .

Nous avons aussi pu constater que notre vision de la chimie mise en jeu est limitée : les réactions Y1V2 et Y0V3 ne sont pas de cinétiques proches comme attendu, et la réaction Y3V0 n'est pas du tout fortement ralentie. L'**Hypothèse 4.2** selon laquelle la pré-hydroxylation de l'amorphe ralentit la réaction doit donc être nuancée. Elle est valide dans le cas $n = 2$, mais pas pour $n = 3$. Plus précisément, le comparaiso des réactions Y1V1 et Y1V2 (ou Y0V2 et Y0V3 ou Y2V0 et Y2V1) montre que l'enrichissement en hydroxyles du précurseur de vanadate ralentit aussi la réaction. On peut formuler une nouvelle **Hypothèse** :

Hyp. 4.3 La spéciation du vanadium dans le précurseur Vn impacte la cinétique.

Pour mieux comprendre les mécanismes de cristallisation mis en jeu, nous devons donc comprendre la spéciation du vanadate avant mélange. Des études par RMN du ^{51}V semblent être un bon point de départ.

4.4 Composition chimique des précurseurs de vanadate Vn - Spéciation du V^V en solution aqueuse

Les précurseurs cationiques, contenant les ions Y^{3+} et Eu^{3+} , sont préparés à l'identique pour une synthèse $n = 2$ ou $n = 3$. En revanche, la préparation du précurseur vanadaté diffère, comportant n équivalents de soude. C'est la différence entre les deux protocoles de synthèse YV2 et YV3.

Dans l'hypothèse où la réaction de formation du précipité amorphe est très rapide devant les équilibres de spéciation du vanadium, alors la différence observée de microstructure entre les particules issues des synthèses YV2 et YV3 trouverait sa source dans la différence de composition chimique entre un précurseur V2 et un précurseur V3. Pour tester cette hypothèse, nous devons connaître précisément les compositions chimiques de départ des précurseurs. Jusqu'ici, notre vision de la composition chimique des précurseurs de vanadates était idéalisée, nous allons désormais chercher à mieux connaître cette composition.

4.4.1 Spéciation des vanadates en solution aqueuse - considérations générales

Pour appréhender la composition chimique des précurseurs Vn , nous utilisons jusqu'ici l'équilibre simplifié suivant (**Réaction 5**) :



D'après cette équation-bilan, 2 équivalents d'ions OH^- introduits initialement sont consommés pour assurer la conversion de l'ion VO_3^- en VO_4^{3-} . Supposons cette conversion totale dans le sens direct. Alors, pour $n = 2$, tous les ions OH^- sont consommés. Le pH du précurseur V2 doit être neutre, aux alentours de 7.

Expérimentalement, on mesure un pH de 13 pour le précurseur V2. Il est donc faux de prétendre que la conversion VO_3^- en VO_4^{3-} est totale. Les prérequis à l'**Hypothèse 4.1** sont donc à revoir. De plus, nous venons de faire une nouvelle **Hypothèse** : la spéciation du vanadium dans le précurseur, avant mélange, impacte la cinétique de cristallisation (**Hypothèse 4.3**). Penchons-nous donc sur la spéciation du vanadium en milieu aqueux.

La spéciation du vanadium en solution aqueuse est extrêmement complexe. Au sein du cristal d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, le vanadium est au degré d'oxydation +V. De plus, dans nos conditions expérimentales, le vanadium se trouve plutôt à ce degré d'oxydation +V. Restreignons-nous donc seulement à la spéciation du vanadium +V en solution aqueuse.

Le vanadium +V a une forte tendance à oligomériser en solution aqueuse.^{1,2} L'atome de vanadium n'est jamais isolé chimiquement une fois plongé dans l'eau. Le V^{V} forme des tétraèdres VO_4 dont le vanadium occupe le centre, et les atomes d'oxygène occupent les sommets. Ils sont appelés groupements vanadates. C'est à $\text{pH} > 13$ que la spéciation du V^{V} est la plus simple. Les groupements vanadates sont isolés les uns des autres : ils sont sous forme monomérique VO_4^{3-} . Cet ion est une base triple. À ce pH, l'ion HVO_4^{2-} est également potentiellement présent.

En diminuant d'une ou deux unités le pH du milieu, ces espèces monomériques dimérisent. Les groupements formés sont appelés pyrovanadates. Ils peuvent être présents sous forme basique ou acide, de formules brutes $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ et $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$.

En diminuant encore le pH, le degré d'oligomérisation des vanadates augmente. On forme des espèces trimériques, tétramériques et pentamériques (métavanadates, à pH entre 3 et 7), voire décamiques en milieu très acide (décavanadates, à $\text{pH} < 3$).^{1,2} Cette spéciation est résumée **Figure 4.11**.

4.4.2 Spectroscopie RMN des polymères de vanadate - mesures des précurseurs Vn

En solution aqueuse, il est possible de distinguer les polyvanadates présents par spectroscopie RMN du ^{51}V . En effet, ce noyau a une abondance naturelle de 99.75 % et un spin nucléaire de 7/2. Cette activité en RMN sera utilisée pour appréhender la spéciation de nos précurseurs de vanadates à différents n . Le signal RMN du ^{51}V a déjà été étudié, mais les compositions chimiques sont différentes des nôtres (présence de LiClO_4 pour fixer la force ionique par exemple, précurseurs préparés à partir de sel de Na_3VO_4 potentiellement carbonaté, etc.).⁷⁻⁹ Pour préciser la composition chimique des précurseurs vanadatés *dans nos conditions expérimentales*, nous avons réalisé des analyses RMN qualitatives de différents précurseurs Vn .

7. O. W. HOWARTH, R. E. RICHARDS, *J. Chem. Soc. Resumed* **1965**, 0.

8. O. W. HOWARTH, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1990**, 22.

9. N. MCCANN, M. WAGNER, H. HASSE, *Dalton Trans* **2013**, 42.

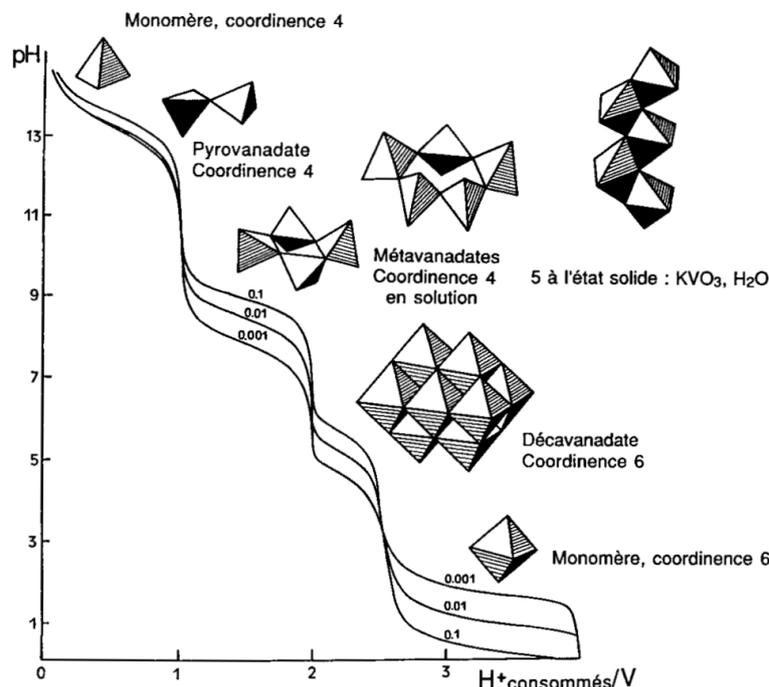


Figure 4.11 – Spéciation des vanadates en milieu aqueux. Tiré de la page 139 de la première édition du livre "De la solution à l'oxyde", écrit par J.-P. Jolivet.²

4.4.2.1 Signal RMN des polyvanadates en solution aqueuse

Dans une solution aqueuse de V^V , le degré de polymérisation des groupements vanadates impacte le champ magnétique local de l'atome de vanadium. En conséquence, les différents polyvanadates présentés ci-dessus (Sous-section 4.4.1) ont des déplacements chimiques distincts par spectroscopie RMN du ^{51}V . Ainsi, on mesure par spectroscopie RMN un signal caractéristique pour chaque espèce de polyvanadate présente en solution, comme illustré Figure 4.12.

Dans l'hypothèse où la dynamique de transfert de proton est plus rapide que la précession des spins nucléaires, le déplacement chimique des noyaux de ^{51}V est lié au degré de protonation des polyvanadates considéré. Plus précisément, le déplacement chimique mesuré est une combinaison linéaire des déplacements chimiques de chacune de ces espèces, pondérés par leur proportion relative :

$$\delta_i = \sum_j \frac{c_j}{c_i} \delta_j \quad (4.5)$$

où i est le polyvanadate considéré, et j ses différentes formes acido-basiques. c et δ représentent respectivement la molarité et le déplacement chimique des espèces considérées.⁸⁻¹⁰

10. E. HEATH, O. W. HOWARTH, *J Chem Soc Dalton Trans* **1981**, 22.

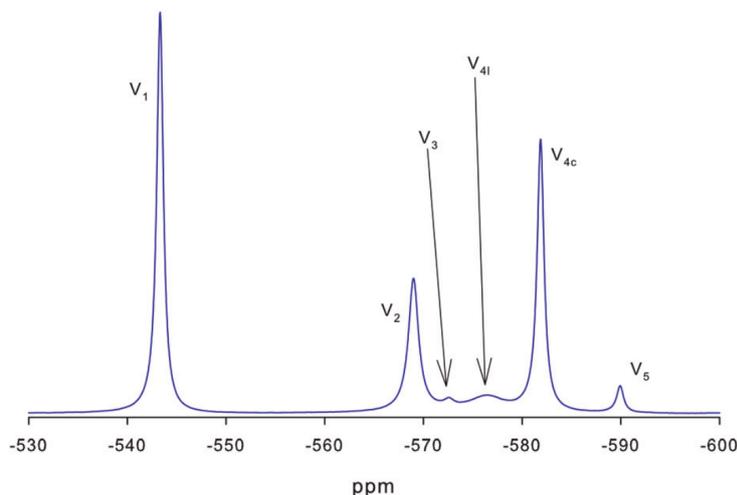


Figure 4.12 – Signaux de résonance magnétique de différents polyvanadates, mesurés par spectroscopie RMN du ^{51}V , avec les conditions : $[\text{KVO}_3] = 470 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NaOH}] = 2.26 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, température = 29°C . L'indice précise le degré d'oligomérisation du vanadate considéré. V_{4l} désigne les tétravanadates linéaires, V_{4c} désigne les tétravanadates cycliques. Figure tirée de l'article écrit par McCann *et al.*⁹

4.4.2.2 Composition de précurseurs vanadatés par spectroscopie RMN

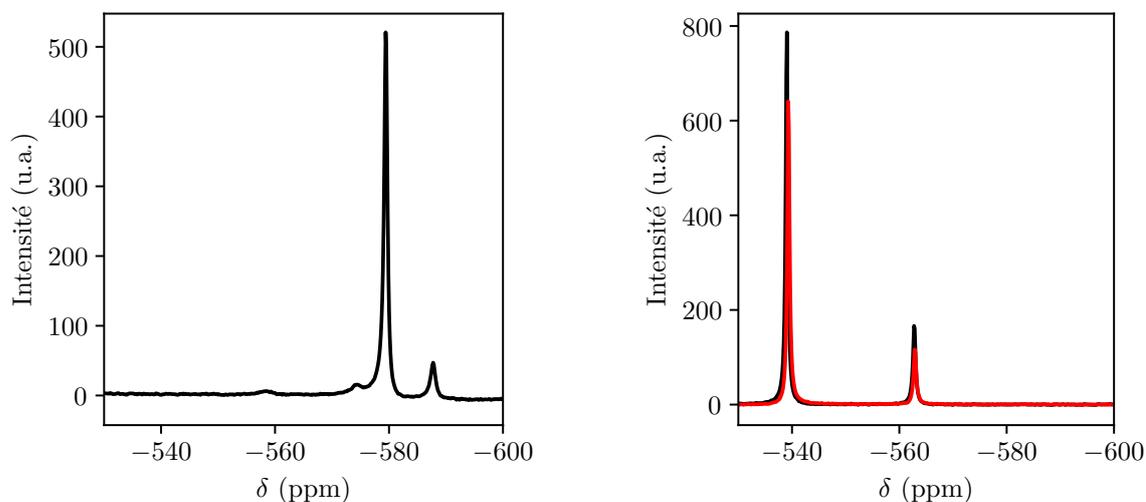
La compréhension de la réactivité des précurseurs V2 et V3 nécessite de maîtriser la composition chimique de ceux-ci. Dans ce but, des précurseurs V2 et V3 ont été caractérisés par spectroscopie RMN du ^{51}V par Sébastien Maron au laboratoire PMC. Nous avons réalisé la même étude sur des précurseurs V0, V1, V2.5, V5 et V10. Il s'agit de précurseurs V_n , contenant 0.1 mol L^{-1} de NaVO_3 et n équivalents molaires de soude dans de l'eau distillée.

On peut classer les spectres obtenus en deux catégories, comme illustré [Figure 4.13](#). Le spectre du précurseur V0 est particulier. Il est présenté [Figure 4.13a](#). À l'opposé, les sept autres spectres se ressemblent fortement. Ils présentent tous seulement deux contributions, observées à -540 ppm et -570 ppm . À titre d'exemple, les spectres des précurseurs V2 et V3 sont présentés [Figure 4.13b](#).

Le spectre du précurseur V0 comporte trois contributions, à -590 ppm , -580 ppm et -575 ppm , caractéristiques des espèces pentamériques cycliques ($\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$), tétramériques cycliques ($\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$) et tétramériques linéaires ($\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$) de vanadate. Le vanadium est donc principalement sous forme oligomérisée au sein du précurseur V0.

Pour $n \geq 1$, le signal RMN mesuré comporte seulement deux contributions, situées à -540 ppm et -565 ppm . Ces pics correspondent aux monomères et aux dimères. Il s'agit donc des espèces VO_4^{3-} et $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ et équivalents protonés, HVO_4^{2-} et $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$.

Nos mesures qualitatives ont été effectuées sans étalon interne. Notre précision sur la valeur exacte des déplacements chimiques est donc limitée. En conséquence, nous ne pourrions pas utiliser l'[Équation 4.5](#) pour estimer la proportion des formes protonées et



(a) Spectroscopie RMN du ^{51}V du précurseur V0.

(b) Spectroscopie RMN du ^{51}V (—) : précurseur V2, (—) : précurseur V3.

Figure 4.13 – Spectres RMN ^{51}V de précurseurs V_n .

déprotonées des polyvanadates.

L'intégration du signal RMN sous ces deux pics nous permet toutefois d'estimer la proportion de dimères et de monomères présents. Ces résultats sont compilés [Tableau 4.2](#).

Tableau 4.2 – Récapitulatif des quantités de monomères et dimères présents dans les précurseurs V_n .

Échantillon	Monomère (%)	Dimère (%)	pH
V0	/	/	7.9
V1	82	18	11.3
V2	80	20	12.9
V2.5	80	20	13
V3	84	16	13.1
V5	83	17	13.3
V10	92	8	13.5

Bien que les espèces en présence soient majoritairement des monomères ou des dimères, l'impact de n sur la stœchiométrie relative de ces oligomères semble faible. En effet, pour n variant de 1 à 5, la proportion de monomère présente dans le précurseur est de l'ordre de 80 %, et il ne semble pas se dégager de tendance particulière. En parallèle, le pH mesuré augmente pourtant de deux unités, sans que la proportion de monomère et dimère n'évolue beaucoup.

En particulier, considérons le passage $n = 2$ à $n = 3$. La quantité de vanadates monomérique et dimérique sont très proches. Nos mesures par RMN ne permettent toutefois pas d'estimer la quantité d'espèces protonées. Les deux précurseurs V2 et V3 sont des milieux très basiques, avec des pH proches. Pourtant, en cours de réaction YV2, les pH mesurés sont inférieurs à 7 (solution à caractère acide). Dans le cas YV3, les pH mesurés en cours de réaction sont de l'ordre de 10 (solution basique).

4.4.3 Conclusion

Dans cette section, nous avons cherché à décrire la spéciation des précurseurs, avant mélange. En particulier, la spéciation chimique du précurseur de vanadate s'avère assez délicate à appréhender. Des analyses par RMN du ^{51}V nous ont permis de montrer que le précurseur de vanadate contient uniquement des monomères et des dimères, lorsque $n \geq 1$. On invalide ainsi les prérequis à l'**Hypothèse 4.1** (conversion $\text{VO}_3^- - \text{VO}_4^{3-}$ totale, et réaction de cristallisation rapide devant les équilibres de spéciation).

Nous n'avons toutefois pas pu discriminer les monomères protonés des monomères basiques. De même pour les dimères. La quantité d'ions OH^- introduits, n , est pourtant variable. Il se pourrait qu'il subsiste des différences entre les précurseurs V2 et V3 à ce niveau, par exemple. Leurs pH sont très proches (0.1 unité), cette supposition semble donc peu probable au premier abord. Si toutefois c'est la quantité d'ions OH^- disponibles qui prime, ces petites différences en pH pourraient se révéler critiques.

4.5 Mécanismes chimiques à l'échelle moléculaire

Pour complètement obtenir la composition chimique du précipité amorphe, il nous manque la quantité d'ions OH^- qu'il comporte. Nous allons ici utiliser une méthode permettant d'estimer la quantité d'ions OH^- consommés en cours de réaction. Cette méthode a été développée par Maxime Durelle, qui a effectué son stage de M2 au sein de l'équipe de recherche. Ensuite, nous tenterons de relier le degré d'hydroxylation de l'amorphe à des mécanismes réactionnels de référence pour la condensation des oxydes en solution aqueuse : l'olation et l'oxolation.

4.5.1 Force ionique importante - besoin d'un modèle pertinent

Usuellement, le pH est l'observable de choix pour estimer l'acidité ou la basicité d'un milieu aqueux. Le calcul de la quantité d'ions OH^- s'effectue généralement avec l'approximation suivante :

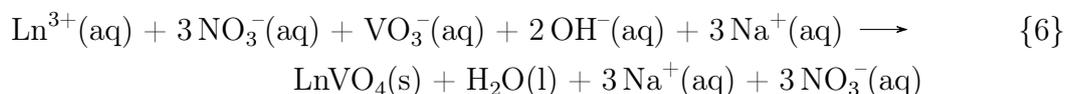
$$[\text{OH}^-] = 10^{-14+\text{pH}} \quad (4.6)$$

Cette expression n'est valable qu'en milieu dilué, où la force ionique (définie par l'Équation 4.7 ci-dessous) est inférieure à 0.1 mol L^{-1} .ⁱⁱ

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (4.7)$$

où c_i est la molarité de l'espèce i dans le milieu et z_i sa charge électrique. Les espèces neutres ne contribuent donc pas à la force ionique.

Parmi nos réactions YVn, considérons le cas où I est minimal : il s'agit de la réaction YV2. Supposons que la conversion du métavanadate en orthovanadate (voir Réaction 5) ainsi que la cristallisation soient toutes deux totales. On a alors le bilan réactionnel fictif suivant :



Calculons la force ionique dans l'état final. La concentration des précurseurs que nous utilisons est de 0.1 mol L^{-1} , la molarité en ions sodium Na^+ après mélange équimolaire (dilution par un facteur 2) est donc de 0.15 mol L^{-1} . La concentration en ions nitrate NO_3^- est également de 0.15 mol L^{-1} . La force ionique *minimale* est donc de 0.3 mol L^{-1} .

Cette valeur est élevée ($> 0.1 \text{ mol L}^{-1}$), l'Équation 4.6 ne permet plus de remonter à la concentration des formes acido-basiques de l'eau.

4.5.2 Estimation de la quantité d'ions OH^- - Modèle de Truesdell-Jones

L'estimation des concentrations mises en jeu nécessite alors d'utiliser les coefficients d'activité. Quel que soit son état physique, une espèce chimique i à l'équilibre thermodynamique est caractérisée par son activité chimique a_i . Dans le cas de solutés, on peut décider que cette activité est proportionnelle à sa molarité. On appelle alors coefficient d'activité γ_i la valeur permettant de passer de la molarité c_i à l'activité a_i :

$$a_i = c_i \gamma_i \quad (4.8)$$

Dans le cas de milieux dilués, γ_i vaut 1, et la relation entre le pH et la molarité en espèces $[\text{OH}^-]$ s'applique (Équation 4.6). Sinon, on a :

$$a_{\text{OH}^-} = 10^{-14+\text{pH}} \quad (4.9)$$

L'estimation des valeurs de γ_i nécessite des approximations et hypothèses. Le modèle

ii. Et à 25°C , où le produit ionique de l'eau vaut 1×10^{-14} .

de Truesdell-Jones¹¹ (aussi appelé équation WATE-Q) permet d'estimer les valeurs de γ_i :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 - B\alpha_i\sqrt{I}} + \beta_i I \quad (4.10)$$

Dans ce modèle, A et B sont les constantes de Debye du solvant (voir [Section 4.D](#)), z_i est la charge électrique de l'espèce i , et α_i et β_i sont deux paramètres empiriques dépendant de l'espèce i . Ces paramètres ont été reportés pour les espèces OH^- et H^+ , mais leur valeur n'est pas connue pour les ions yttrium, europium, et vanadate.¹¹ Nous ferons donc l'approximation que leur coefficient d'activité vaut 1. I est la force ionique totale du milieu étudié.

Connaissant la force ionique I du milieu, on peut alors calculer γ_{OH^-} , et en déduire $[\text{OH}^-]$:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14+\text{pH}}}{\gamma_{\text{OH}^-}} \quad (4.11)$$

Mais la force ionique I dépend de la concentration en espèces chargées dans le milieu !

Le processus de détermination du coefficient d'activité γ_i est donc nécessairement itératif :

1. Calcul d'une force ionique de départ à partir d'une mesure de pH (hypothèse $\gamma_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{H}^+} = 1$)
2. Calcul des coefficients d'activité γ_{OH^-} et γ_{H^+} à partir du modèle de Truesdell-Jones ([Équation 4.10](#))
3. Calcul des molarités en H^+ et OH^- ([Équation 4.11](#)).
4. Calcul d'une nouvelle force ionique, etc.

Le processus est stoppé lorsque le modèle de Truesdell-Jones ne permet plus d'améliorer la précision sur la force ionique, c'est-à-dire lorsque le critère de convergence suivant est vérifié :

$$|I_{n-1} - I_n| \leq 1 \times 10^{-5} \quad (4.12)$$

où I_{n-1} et I_n sont les forces ioniques calculées respectivement aux itérations $n-1$ et n . La convergence est généralement atteinte après 4 ou 5 itérations. Les γ_{OH^-} obtenus sont de l'ordre de 1.1.

Ces coefficients d'activité permettent d'en déduire la concentration d'ions OH^- présents grâce à l'[Équation 4.11](#).

4.5.3 Recherche d'un mécanisme réactionnel moléculaire

Avec ces calculs intermédiaires, une mesure de pH nous permet donc d'obtenir, par un procédé itératif, les coefficients d'activité des ions OH^- et H^+ . On en déduit alors la molarité en ions hydroxyde, $[\text{OH}^-]$. On estime alors le nombre d'ions OH^- consommés, $\Delta[\text{OH}^-]$:

11. N. PLUMMER, B. F. JONES, A. H. TRUESDELL, WATEQF - a FORTRAN IV Version of WATEQ : A Computer Program for Calculating Chemical Equilibrium of Natural Waters, Report 76-13, **1976**.

$$\Delta[\text{OH}^-] = \frac{nc_0/2 - [\text{OH}^-]}{c_0/2} \quad (4.13)$$

avec $c_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ dans toutes nos études, et le facteur 2 nécessaire pour prendre en compte la dilution due au mélange (la réaction est initiée par mise en contact d'un volume égal des deux réactifs à la concentration c_0).

4.5.3.1 Évolution de la quantité d'ions OH^- pour les synthèses YV2 et YV3

La mesure continue du pH en cours de réaction YV n nous permet donc de suivre l'évolution temporelle de la quantité d'ions OH^- consommés par rapport à la quantité d'ions OH^- introduits : n . Cette évolution est présentée Figure 4.14 pour les réactions Y0V2 et Y0V3. Il s'agit des réactions Y0V2 et Y0V3 présentées Section 4.3.

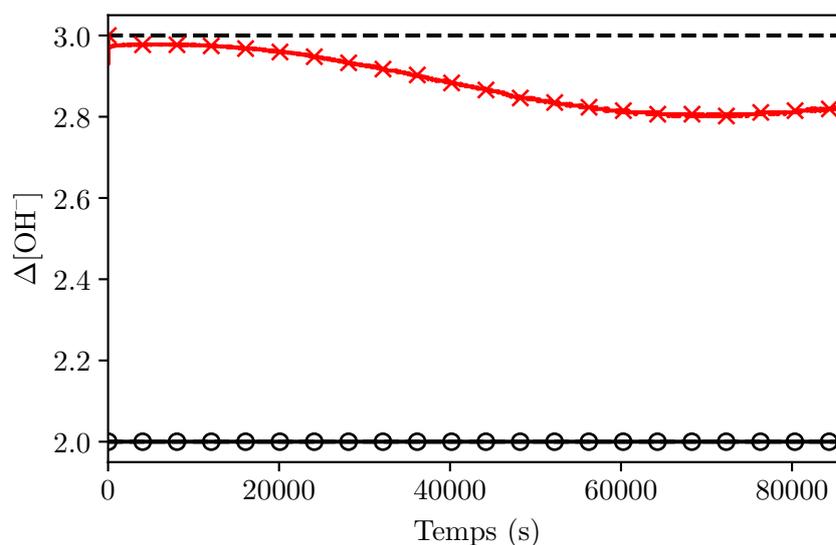


Figure 4.14 – Évolutions temporelles de la consommation des ions OH^- en cours de réaction Y0V2 (\circ) et Y0V3 (\times). Les deux droites pointillées à $\Delta[\text{OH}^-] = 2$ et $\Delta[\text{OH}^-] = 3$ sont des guides pour les yeux.

Dans le cas de la réaction Y0V2, on a $\Delta[\text{OH}^-] = 2.0$ pour tout temps de réaction. Tous les OH^- apportés sont donc utilisés, à la fois pour les équilibres de spéciation des vanadates et pour la construction de l'amorphe hydroxylé.

Dans le cas Y0V3, il y a initialement plus de 99 % des ions OH^- apportés qui sont consommés. Cette proportion diminue à mesure que la réaction progresse, atteignant un minimum de 2.8 (93 %) à 70 000 s. Cette gamme temporelle correspond à la réaction de cristallisation intra-amorphe, suggérant que cette réaction libère des ions OH^- . Après 70 000 s, cette consommation remonte, suggérant que la cristallisation à partir du surnageant consomme davantage d'ions OH^- .

Dans les deux cas, les ions OH^- sont en très grande majorité engagés dans le réseau amorphe, soit *via* les équilibres de spéciation du vanadium, soit par complexation avec les cations métalliques Ln^{3+} . On peut alors émettre l'hypothèse que la cristallisation a lieu par départ des ions OH^- depuis l'amorphe.

Hypothèse de déshydroxylation de l'amorphe

Le mécanisme le plus simple de transformation d'un amorphe hydroxylé Ln-OH en cristal LnVO_4 consiste en la substitution du groupement $-\text{OH}$ par le groupement VO_4 . On peut imaginer la **Réaction 7** :



Cette réaction doit alors s'accompagner d'une diminution de $\Delta[\text{OH}^-]$. Ce n'est pas ce que nous observons pour le cas YV2 ($\Delta[\text{OH}^-] = 2.0$, pour tout temps de réaction), fragilisant cette hypothèse. On pourrait toutefois arguer que les ions OH^- relargués seraient immédiatement réengagés dans l'amorphe. Sans plus d'information, cette hypothèse est au mieux acceptable pour YV2. Pour YV3, nous observons une diminution de $\Delta[\text{OH}^-]$, mais elle reste très faible : $\Delta[\text{OH}^-] \geq 2.8$. Dans ce cas également, si des ions OH^- sont relargués, ils sont en majorité réengagés dans l'amorphe. Cette hypothèse semble donc fragile.

En fait, il existe des réactions chimiques de référence décrivant la condensation des oxydes métalliques par hydrolyse : l'oxolation et l'olation. Ces réactions nécessitent toutes les deux un départ d'une *molécule d'eau*. Nous envisageons donc dans la sous-sous-section suivante cette possibilité.

4.5.3.2 Proposition de réactions de condensation - Olation pour YV2, oxolation pour YV3 ?

Traditionnellement, les réactions de précipitation des oxydes en solution aqueuse sont décrites comme une succession de réactions d'olation et d'oxolation², avec respectivement :



où M désigne un métal, typiquement un métal de transition. La réaction d'olation conduit à la formation d'un pont -ol entre les deux atomes métalliques. La réaction d'oxolation forme un pont -oxo. Les deux réactions ont lieu à pH constant : dans les deux cas, la force motrice est la libération d'une molécule d'eau. Du point de vue de la cinétique, les réactions d'olation sont réputées très rapides devant les réactions d'oxolation.² Notre synthèse Y0V2 est de cinétique très rapide, tandis que la synthèse Y0V3 est lente. Il est donc tentant d'attribuer une réaction d'olation à la synthèse YV2, et une réaction d'oxolation à la synthèse YV3.

Hypothèse pour YV2 : olation à partir de l'ion HVO_4^{2-}

Dans le cas YV2, tous les OH^- sont utilisés en permanence. La réaction doit donc avoir lieu sans production ni consommation d'ions OH^- . Cette observation est cohérente avec la réaction suivante :



Le réactif vanadaté principal serait alors le groupement HVO_4^{2-} . Supposons que les ions HVO_4^{2-} sont formés par réaction d'un ion OH^- avec un ion VO_3^- ($\text{VO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HVO}_4^{2-}$, $\text{p}K_a = 9$).⁹ Le pH du précurseur V0 est $\text{pH}(\text{V0}) \approx 8$ et le pH du précurseur V2 est $\text{pH}(\text{V2}) \approx 13$ (cf. [Tableau 4.2](#)). Alors l'hypothèse selon laquelle l'ion HVO_4^{2-} est limitant est compatible avec le fait que la réaction Y2V0 soit très lente devant la réaction Y0V2 : dans le cas Y2V0, les ions OH^- seraient tous engagés dans l'amorphe, freinant la formation du réactif limitant HVO_4^{2-} .

L'hypothèse de la cristallisation par olation à l'aide des groupements HVO_4^{2-} est donc hautement probable dans le cas YV2.

Hypothèses pour le cas YV3

Dans le cas YV3, la quasi totalité des ions OH^- sont utilisés. De plus, la réaction de cristallisation libère une petite quantité d'ions OH^- . On peut imaginer ici deux possibilités.

Première hypothèse pour YV3 : olation puis formation d'ions HVO_4^{2-}

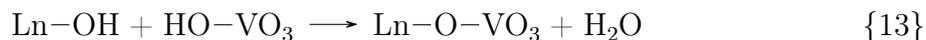
Premièrement, la cristallisation pourrait s'effectuer par olation selon la [Réaction 10](#), mais dans le cas YV3, les ions VO_4^{3-} seraient prédominants par rapport aux ions HVO_4^{2-} . Alors la poursuite de la réaction nécessite de former des ions HVO_4^{2-} , libérant du même coup des ions OH^- . On aurait alors :



Cette hypothèse est compatible avec une cristallisation à deux régimes, comme observé par ICP-MS en [Section 4.2](#). Elle n'explique cependant pas pourquoi la réaction Y0V3 a un temps d'induction d'une demi-heure : on s'attendrait à ce que l'olation ait lieu de la même manière que pour Y0V2 dans un premier temps, puis que la suite de la réaction soit plus lente.

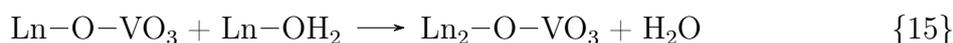
Deuxième hypothèse pour YV3 : oxolation puis formation d'ions HVO_4^{2-}

Une deuxième hypothèse est la formation d' YVO_4 :Eu par oxolation :

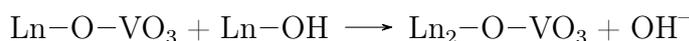


Cette hypothèse pourrait expliquer les différences de cinétique observées, en supposant que l'oxolation soit très lente devant l'olation. Une difficulté subsiste : dans le

cristal d'YVO₄:Eu, les atomes d'oxygène sont tous μ₃-oxo pontants entre deux atomes de terre rare Ln et un atome de vanadium V. La formation du composé Ln–O–VO₃ par la **Réaction 13** paraît alors bloquante pour la cristallisation d'YVO₄:Eu : il contient des oxygène μ₂-oxo, probablement peu réactifs. On pourrait alors imaginer une troisième étape, permettant de convertir les ponts μ₂-oxo en μ₃-oxo :



ou :



Conclusion Ces deux hypothèses pour YV3 sont séduisantes car :

- (i) elles comportent une étape de conversion de VO₄³⁻ en HVO₄²⁻. Or nous savons qu'il reste des ions vanadate dans le surnageant durant la cristallisation.
- (ii) elles impliquent que HVO₄²⁻ est un réactif important. Or, on s'attend à ce que ce réactif soit en quantité limitée dans le cas Y0V3 (milieu le plus basique). Cette faible disponibilité pourrait expliquer la cinétique observée dans la réaction Y0V3.
- (iii) l'oxolation forme des ponts μ₂-oxo, qu'il faudrait convertir en ponts μ₃-oxo. Ce mécanisme, s'il est possible, est probablement également très lent.

Toutefois, la deuxième hypothèse semble la plus probable pour la réaction Y0V3 pour deux raisons :

1. L'amorphe YV3 est plus hydroxylé que l'amorphe YV2, le réactif Ln–OH est donc plus fréquent que le réactif Ln–OH₂.
2. Les réactifs sont présents, concentrés, dans l'amorphe (voir **Section 3.7**). Si la condensation est limitée, elle l'est très probablement peu par diffusion : c'est nécessairement la réaction qui limite la cinétique de cristallisation. L'oxolation est donc plus acceptable comme mécanisme lent de condensation.

Il est bien sûr fortement possible que les deux mécanismes proposés aient lieu, dans des proportions différentes, dans chaque synthèse YV_n. Ces spéculations devront évidemment être vérifiées, à terme. Une idée pour y parvenir est la suivante : il faudrait être capable de suivre l'historique des ions OH⁻. On peut alors imaginer utiliser de la soude enrichie en oxygène ¹⁷O, traçable par RMN. ⁱⁱⁱ

4.6 Conclusion du chapitre

En début de chapitre, nous faisons l'**Hypothèse 4.1** que la proportion de vanadates au sein de l'amorphe diminue quand *n* augmente. Nous en avons désormais des preuves tangibles par ICP-MS. En parallèle, ce résultat suggère un degré d'hydroxylation de l'amorphe croissant avec *n*.

iii. ... à un prix toutefois terrifiant.

Nous avons alors supposé que l'hydroxylation de l'amorphe régissait la cinétique de réaction, et tenté de moduler les cinétiques de cristallisation en répartissant les hydroxydes. À composition chimique globale identique, les cinétiques mesurées sont modifiées : on confirme donc l'**Hypothèse 4.2**. Les différents états d'hydroxylation de l'amorphe régissent les cinétiques de réaction.

Ces **Hypothèses** sont néanmoins nuancées, dans le sens où les réactions Y0V3 et Y1V2 ne sont pas cinétiquement équivalentes (corollaire de l'**Hypothèse 4.1**). De plus, la réaction de cristallisation Y0V2 est rapide devant Y0V3 (idem que Y1V1 et Y1V2, Y2V0 et Y2V1). Nous avons alors émis l'**Hypothèse 4.3** (la spéciation du précurseur de vanadate impacte la cinétique de cristallisation).

Nous avons précisé la composition chimique des précurseurs de vanadate Vn par RMN du ^{51}V . À $n \geq 1$, les proportions de monomères et de dimères de vanadates sont équivalentes. L'idée que la conversion du VO_3^- en VO_4^{3-} est totale ainsi que l'idée que la réaction entre les cations et les anions est plus rapide que les équilibres de spéciation des anions sont toutes deux fausses (prérequis à l'**Hypothèse 4.1**). Il est donc plus approprié de considérer que les cinétiques dépendent à la fois de la spéciation des vanadates et de l'hydroxylation des cations.

Nos milieux ont une force ionique élevée, le pH est une donnée qui nécessite un traitement adéquat pour être exploitée. Nous avons donc développé une méthode de calcul des coefficients d'activité pour estimer la quantité d'ions OH^- disponibles. Nous avons démontré que la majorité des ions OH^- sont mobilisés dans l'amorphe ou utilisés pour la spéciation des vanadates. Dans le cas YV2, la cristallisation a lieu à quantité d' OH^- constante, alors que la cristallisation YV3 libère de faibles quantités d'ions OH^- dans le milieu.

On a alors proposé des mécanismes réactionnels : il semble que la condensation par oxylation soit prépondérante dans la réaction YV2, tandis que l'oxylation pourrait dominer dans le cas YV3. Ces hypothèses devront être testées. Nous émettons l'idée que l'ion HVO_4^{2-} est un réactif limitant pour ces cinétiques.

Ainsi, pour bien comprendre la chimie mise en jeu, l'idéal serait d'établir rigoureusement la composition chimique des différents amorphes. À terme, la compréhension de la formation de la structure du précipité amorphe à partir des ions en solution est un enjeu majeur. Cette compréhension permettrait sans doute de trouver des moyens de contrôle de la structure de l'amorphe. Notamment, sa grande taille restreint la gamme de taille de particules accessibles et donc de la microstructure (taille, forme, porosité) des particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

Cet amorphe se formant en moins de 6 ms, il faudra parvenir à observer sa précipitation sur des échelles de temps de l'ordre de la microseconde...

4.A Appendice A - Protocole de séparation du milieu réactionnel pour dosages chimiques par ICP-MS

Des précurseurs YVn sont préparés selon le protocole décrit [Section 2.C](#). Le mélange est effectué à l'aide du dispositif millifluidique (voir [Sous-section 3.A.3](#)).

4.A.1 Séparation des phases réactionnelles S , A , C

À chaque point de mesure, deux prélèvements de 1 mL chacun sont effectués à l'aide d'une propipette. Ils subissent rapidement deux traitements différents.

Centrifugation directe - Obtention de la phase S

- Placer le premier prélèvement dans un tube Eppendorf[®], contenance 2 mL.
- Placer le tube à centrifuger à 16 000 g pendant 10 min, à la température de la pièce. (Centrifugeuse de marque Eppendorf[®] et de modèle Centrifuge 5418.)
- Prélever une petite portion du surnageant obtenu, S à l'aide d'une pipette Pasteur. 100 μ L sont amplement suffisants, il faut en revanche être très précautionneux et ne pas perturber le solide fraîchement précipité.

Ajout d'un tampon acide puis centrifugation - Obtention de $S + A$

Le traitement du deuxième prélèvement est décrit ci-dessous. Il nécessite de disposer d'un tampon acide acétique/acétate. Sa préparation est décrite au paragraphe suivant.

- Peser à vide un tube à centrifuger (contenance de 50 mL) et faire la tare.
- Placer le deuxième prélèvement dans ce tube, noter la masse.
- Ajouter 5 mL du tampon acide. Noter la masse.
- Centrifuger 10 min à 13 000 g, à la température de la pièce. (Centrifugeuse de marque Heraeus[®] et de modèle Biofuge Stratos.)
- Collecter le surnageant, jaune, $S + A$.

Préparation d'un tampon acide

La préparation du tampon acide pour 100 mL de solution est décrite ci-dessous :

- Peser, à l'aide d'une balance à poudres, 1,64 g d'acétate de sodium, 99.9% de pureté, acheté chez Merck, référence 22134-1 (flacon ancien). Numéro CAS : 127-09-3.
- Verser la poudre dans une fiole jaugée de 100 mL, à l'aide d'un entonnoir à poudres et d'eau milli-Q (résistivité de 18.2 M Ω cm).

- Prélever, à l'aide d'une propipette, 1.15 mL d'acide acétique, 99.9 % de pureté, acheté chez Sigma-Aldrich (Merck aujourd'hui), référence A6283. Numéro CAS : 64-19-7.
- Injecter ce liquide dans la fiole jaugée.
- Compléter avec de l'eau milli-Q jusqu'au trait de jauge.

4.A.2 Mesures par ICP-MS

Spécifications techniques

L'appareil utilisé est un ICP-MS quadripolaire (ThermoElectron iCAPQ) de marque ThermoFisher Scientific.

Calibration

Les déterminations en Y, Eu, et V sont réalisées par calibration externe à partir de solutions certifiées en concentration (SPEX Certiprep). L'ensemble des dilutions est effectuée par pesée dans de l'acide nitrique 2 %. Chaque mesure est répétée 6 fois puis moyennée. Les fractions massiques mesurées valent entre 1 ppb et 1000 ppb.

Dilutions

Les dosages par ICP-MS permettent de mesurer des concentrations élémentaires très faibles. Il est nécessaire le plus souvent de diluer la solution à doser. Le diluant est ici de l'acide nitrique HNO₃ distillé, à 2 % dans de l'eau milli-Q. La préparation des échantillons dilués est décrite ci-dessous :

- Peser un collecteur à échantillon droit, vide, à l'aide d'une balance de précision. Faire la tare.
- Prélever 5 µL de la solution à doser. Noter la masse.
- Ajouter 5 mL d'acide nitrique 2 %. Noter la masse et en déduire le facteur de dilution (autour de 1000).

Une deuxième dilution sur le même principe peut s'avérer nécessaire si l'échantillon est toujours trop concentré.

La mesure par ICP-MS donne directement la fraction massique w_i en éléments étudiés, en ppm.

$$w_i(\text{ppm}) = \frac{\text{masse d'échantillon}}{1 \text{ kg de solution}} 10^6 \approx 1 \times 10^6 \text{ g L}^{-1} = 1 \times 10^6 t_i \quad (4.14)$$

où t_i est le titre massique de l'élément i , dans l'approximation où la masse volumique du liquide est de 1 kg L^{-1} , valide puisque le solvant est l'eau. Alors la molarité c_i est :

$$c_i = \frac{t_i}{M_i} \quad (4.15)$$

où M_i est la masse molaire de l'élément i .

Pour récupérer la molarité de i dans l'échantillon non dilué, multiplier la valeur c_i obtenue par le(s) facteur(s) de dilution relevés.

4.B Appendice B - Suivis cinétiques de luminescence avec répartition des hydroxydes

Cette section décrit les suivis de luminescence réalisés sur des synthèses Yn_1Vn_2 .

Répartition des hydroxydes

Les solutions de précurseurs Vn_2 sont préparés de la même manière que les précurseurs Vn , dont la préparation est décrite [Sous-sous-section 2.C.1.2](#).

Les solutions de précurseurs Yn_1 sont préparés de manière analogue, en incorporant n_1 équivalents molaires de soude NaOH. Au moment de préparer le précurseur Yn_1 , il faut donc veiller à ne pas verser trop d'eau dans la fiole dans un premier temps.

Si le volume total du précurseur Yn_1 est de 100 mL, il faut ajouter $n_1 \times 10$ mL de soude NaOH à 1 mol L^{-1} .

Mise en contact

Le mélange des réactifs est réalisé en utilisant le dispositif d'injection millifluidique (voir [Sous-section 3.A.3](#)). Le fluide en sortie de té est injecté dans un réacteur en polyéthylène (collecteur d'échantillons droit avec bouchon à vis, provenance VWR, capacité de 40 mL, référence VWR 216-1806), dans lequel il restera pour les mesures.

Appareils utilisés

Le suivi de luminescence est réalisé grâce à une double fibre optique (Ocean Optics, OCF-100210 EOS-A1235773) qui, simultanément :

1. amène les photons excitateurs UV (gamme de 250 à 400 nm) produits par une lampe deutérium (Ocean Optics, DH-2000-BAL), et
2. collecte les photons émis par le milieu, transmettant le signal à un spectromètre à barrette de diodes (Ocean Optics, FLAME-T-VIS-NIR-ES).

Le spectromètre transmet ses données à un ordinateur portable, qui permet le suivi et l'enregistrement des données grâce au logiciel propriétaire Ocean View.

Le suivi de pH est réalisé grâce à une microélectrode pH à membrane en verre (Metrohm, référence 6.0234.100), relié à un pH-mètre (Mettler-Toledo, pHmeter 2000), interfacé à un ordinateur portable. L'enregistrement des données de pH se fait en continu grâce à un script maison écrit en Python2.7.

4.C Appendice C - Mesures par RMN du ^{51}V

Les mesures RMN en ^{51}V (spin nucléaire de $7/2$, abondance naturelle de 99.75 %) ont été réalisées avec un spectromètre Bruker équipé d'une sonde à large bande, et résonnant à 300 MHz en ^1H (79 MHz en ^{51}V).

Pour la mesure, le précurseur Vn (préparé selon le protocole décrit en [Sous-sous-section 2.C.1.2](#)) a été disposé dans un capillaire en verre. Pour faciliter la mesure, quelques gouttes d'eau lourde D_2O ont été ajoutées au mélange.

4.D Appendice D - Modèle de Truesdell-Jones

Constantes de Debye du solvant A et B

Le modèle de Truesdell-Jones¹¹ est inspiré du modèle de Debye-Hückel étendu.¹² Dans le cadre du modèle de Debye-Hückel étendu, on a :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 - B\alpha_i\sqrt{I}} \quad (4.16)$$

avec α_i le rayon solvaté de l'ion i . Les constantes A et B sont appelées constantes de Debye du solvant, et sont définies par :

$$A = \frac{e^2 B}{8\pi \ln 10 \varepsilon k_B T} \quad (4.17)$$

et

$$B = \sqrt{\frac{2e^2 \mathcal{N}_A}{\varepsilon k_B T}} \quad (4.18)$$

avec e la charge élémentaire, \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro, ε la constante diélectrique du solvant, k_B la constante de Boltzmann, et T la température. Dans le cas de l'eau, à 25 °C, l'application numérique donne $A = 0.5082 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ et $B = 3.281 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ nm}^{-1}$.

Nos milieux à force ionique élevée nécessitent l'utilisation d'un modèle adapté. Le modèle de Truesdell-Jones est fiable pour des valeurs de force ionique pouvant aller jusqu'à 1 mol L^{-1} .

Paramètres empiriques de la formule de Truesdell-Jones

Le modèle de Truesdell-Jones est une amélioration du modèle de Debye-Hückel étendu, permettant aussi de calculer les coefficients d'activité dans des électrolytes :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 - B\alpha_i\sqrt{I}} + \beta_i I \quad (4.19)$$

12. J.-L. BURGOT, The Notion of Activity in Chemistry, **2017**.

avec α_i et β_i des paramètres empiriques dépendant de l'espèce i considérée. Les valeurs de ces paramètres ne sont pas connues pour les ions à base d'yttrium/europium, ni pour les vanadates. Nous n'avons donc pu estimer que les coefficients d'activité des ions OH^- et H^+ .

Les valeurs des paramètres utilisés sont :

— $\alpha_{\text{OH}^-} = 10.65$ et $\beta_{\text{OH}^-} = 0.21$

— $\alpha_{\text{H}^+} = 4.78$ et $\beta_{\text{H}^+} = 0.24$

Les valeurs des coefficients d'activité obtenus pour l'ion OH^- , γ_{OH^-} , varient entre 1 et 1.15, et entre 0.85 et 1 pour l'ion H^+ , γ_{H^+} .

4.7 Bibliographie

1. C. BAES, R. MESMER, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, **1976**.
2. J.-P. JOLIVET, J. LIVAGE, M. HENRY, *De La Solution à l'oxyde*, EDP Sciences, **1994**.
3. G. MIALON, *Monocristaux $\text{YVO}_4\text{:Ln}$ à l'échelle nanométrique: Mécanismes de fluorescence et "upconversion"*, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2009**.
4. B. FLEURY, *Nanoparticules luminescentes d' YVO_4 dopé lanthanides : mécanisme de formation et applications en couches minces*, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2013**.
5. A. HUIGNARD, *Nanoparticules de vanadate d'yttrium : synthèse colloïdale et luminescence des ions lanthanides*, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2001**.
6. D. GIAUME, *Nanoparticules d'orthovanadate d'yttrium : fonctionnalisation et application comme sondes luminescentes pour la biologie*, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2006**.
7. O. W. HOWARTH, R. E. RICHARDS, *157. Nuclear Magnetic Resonance Study of Polyvanadate Equilibria by Use of Vanadium-51*, *J. Chem. Soc. Resumed* **1965**, *0*, 864.
8. O. W. HOWARTH, *Vanadium-51 NMR*, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1990**, *22*, 453-485.
9. N. MCCANN, M. WAGNER, H. HASSE, *A Thermodynamic Model for Vanadate in Aqueous Solution – Equilibria and Reaction Enthalpies*, *Dalton Trans* **2013**, *42*, 2622-2628.
10. E. HEATH, O. W. HOWARTH, *Vanadium-51 and Oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance Study of Vanadate(V) Equilibria and Kinetics*, *J Chem Soc Dalton Trans* **1981**, *22*, 1105-1110.
11. N. PLUMMER, B. F. JONES, A. H. TRUESDELL, *WATEQF - a FORTRAN IV Version of WATEQ : A Computer Program for Calculating Chemical Equilibrium of Natural Waters*, Report 76-13, **1976**.
12. J.-L. BURGOT, *The Notion of Activity in Chemistry*, Springer International Publishing, **2017**.

Chapitre 5

Conclusion générale

« Limites sans cesse repoussées,
Plaisir infini,
Écriture. »

— Pierre Bottero, Le Pacte des
Marchombres, Tome 1 : Ellana

« - Et toi [jeune Salim] ?
- Homme et loup. Étoile et
soleil. Lune et vent.
- Six mots. Choisis-en un.
- Marchombre. »

— Pierre Bottero, Le Pacte des
Marchombres, Tome 3 : Ellana,
la prophétie

5.1	Conclusion	224
5.2	Perspectives	225

5.1 Conclusion

Dans le cadre de notre recherche, nous avons cherché à améliorer la connaissance des phénomènes de cristallisation en conditions douces.

Cette connaissance était freinée par deux **Problèmes** principaux. Le premier (**Problème 1.1**) concerne l'absence de considération des aspects microstructuraux (structure interne, surface, agrégation, morphologie) dans les prédictions actuelles : seules les tailles sont discutées. Le second (**Problème 1.2**) est le manque de précision de l'impact des états intermédiaires sur ces phénomènes de cristallisation, accompagné de mauvaises prédictions des flux de germination (au moins quelques ordres de grandeur d'écart). Nous avons cherché à apporter des éléments de réponse à ces deux questions grâce au système modèle $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

Dans un premier temps, pour répondre au **Problème 1.1**, nous avons montré l'impact de la quantité initiale n d'ions OH^- introduits sur la microstructure des particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Pour $n = 2$, on forme des particules polycristallines, tandis qu'on forme des particules à caractère monocristallin pour $n = 3$. On est aussi en mesure de contrôler leur porosité (temps de réaction), et leur longueur de cohérence cristalline (présence de carbonates). Ces microstructures sont témoins de différents mécanismes de formation, que nous avons cherché à discriminer. Toutefois, cette différence survient très tôt, nous avons dû avoir recours au rayonnement synchrotron.

Dans le deuxième chapitre, nous apportons des réponses au **Problème 1.2**. Nous avons mesuré *in situ* sur synchrotron la cristallisation des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ pour trois valeurs de n différentes. Dans les trois cas, nous observons un précipité amorphe intermédiaire métastable, de structure semblable pour tout n . Nous mesurons les cinétiques structurales de germination et de croissance cristallines. Nous nous proposons également de prédire la polycristallinité des particules à partir d'un modèle simple, nouveau, considérant la compétition germination/croissance confinée au sein du volume de la particule amorphe. Au bilan, nous montrons l'importance critique de l'intermédiaire amorphe par son rôle triple : (i) *réacteur*, il contient toujours au moins 80 % des réactifs (ii) *moule*, sa taille caractéristique (25 nm) fixe la gamme de tailles disponibles (20 à 40 nm) pour les nanocristaux qui s'y formeront (iii) *clôture*, la germination est confinée au sein d'une particule amorphe et y suit un mécanisme pseudo-classique (régime stationnaire, compétition germination/croissance). La compétition entre les cinétiques structurales de germination et croissance nous permet à gros traits de prédire la microstructure des particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ (polycristaux ou monocristaux). Il est donc primordial de déterminer la raison pour laquelle ces cinétiques varient.

Dans le troisième chapitre, nous précisons nos réponses au **Problème 1.2**, en expliquant l'origine de l'impact des états intermédiaires sur les phénomènes de cristallisation. Notre levier de contrôle principal, n , est de nature chimique (quantité initiale de réactif OH^-), nous avons donc examiné les processus chimiques mis en jeu. Nous parvenons à montrer que la composition chimique de l'amorphe dépend de n , alors que sa structure n'en dépend pas. Nous montrons que les cinétiques de réaction sont déterminées à la fois par la quantité d'ions OH^- régissant la spéciation du vanadium V, et également par la quantité d'ions OH^- engagées avec les terres rares Ln^{3+} . Nous émettons alors l'hy-

pothèse que la déshydroxylation de l'amorphe, si elle est possible, est très lente devant sa déshydratation. De plus, la cinétique de déshydratation de l'amorphe pourrait être gouvernée par des mécanismes d'olation et d'oxolation.

Finalement, nous avons progressé dans la résolution des deux **Problèmes** principaux. Cette progression a été possible en prenant en compte à la fois la polycristallinité des particules et la présence de l'intermédiaire amorphe. Les méthodes et concepts que nous avons développés sont indépendants du système d'étude, et il est fortement probable que ceux-ci seront valides pour d'autres systèmes : nanoparticules d'oxydes ou cristaux en général.

5.2 Perspectives

Les perspectives les plus directes du travail présenté au cours de ces travaux consistent dans un premier temps en la consolidation de certains résultats présentés.

Pour le **Chapitre 2**, avec les données de diffraction X dont nous disposons déjà, il serait intéressant de maîtriser parfaitement un outil d'analyse Rietveld. Cet apport permettrait de confirmer ou infirmer les différentes anisotropies de cristallites discutées. Cette information pourrait nous aider à approfondir les mécanismes de croissance cristalline d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, en particulier pour la synthèse YV3, où l'anisotropie de cristallite diminuerait entre 1j et 12j.

Pour le **Chapitre 3**, notre modèle prédisant la polycristallinité des particules pourrait être approfondi en prenant en compte la diminution du volume de réactif disponible par la germination.

Pour le **Chapitre 4**, l'obtention de la composition chimique précise des différents amorphes semble primordiale pour progresser. Cette composition chimique est directement en lien avec nos hypothèses de mécanismes chimiques moléculaires (déshydroxylation ou olation ou oxolation), qui devront être testées.

Ensuite, certains aspects des **Problèmes** principaux n'ont pas pu être abordés dans le cadre de notre étude.

Pour le **Problème 1.1**, il existe un vaste spectre de paramètres de synthèse dont l'impact sur la microstructure des particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ pourrait être caractérisé. En dresser une liste exhaustive est hors de propos, mais voici trois exemples : le taux d'hydroxylation, la quantité de carbonates, et la concentration en précurseurs. Premièrement, il est tout à fait possible d'étudier encore plus finement les microstructures intermédiaires entre $n = 2$ et $n = 3$. De même, on pourrait explorer les cas $n < 2$ et $n > 3$. Pour les synthèses carbonatées, le rapport entre la quantité de carbonate et de vanadium apportés était fixé à 1. La concentration des précurseurs est fixée à 0.1 mol L^{-1} . Il est fort probable que tous ces paramètres influent eux aussi sur les microstructures accessibles.

Pour le **Problème 1.2**, nous avons caractérisé la transition entre l'amorphe et les nanoparticules cristallines. Il nous reste donc à expliciter la formation (structure et composition chimique) de cet intermédiaire amorphe à partir des ions en solution. Cet objectif sera atteignable dès que l'on disposera de mélangeurs microfluidiques, dont le temps mort est de l'ordre de $100 \mu\text{s}$ (le développement de tels dispositifs est en cours

au laboratoire LIONS). Il sera alors possible de dresser le mécanisme complet de formation des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Ce mécanisme sera certainement transposable à d'autres oxydes, et les concepts utilisés seront utiles dans la problématique générale de compréhension des phénomènes de cristallisation en phase condensée.

Titre : Synthèse de nanoparticules cristallines en solution : rôle des états transitoires

Mots clés : Nanoparticules cristallines, États transitoires, SAXS/WAXS, État amorphe

Résumé : La chimie douce est attrayante par sa simplicité de mise en œuvre. Cet attrait s'accompagne d'une mauvaise connaissance des phénomènes mis en jeu. Traditionnellement, les théories classiques de nucléation sont invoquées pour décrire la taille des cristaux et leur vitesse d'apparition à partir des ions en solution. Elles négligent cependant par construction (i) tout état réactionnel intermédiaire (ii) toute considération de microstructure. Les vitesses mesurées ont au moins 10^{10} d'écart avec les prédictions actuelles. Prendre en compte les états intermédiaires et étudier l'impact de ceux-ci sur la structure (pas seulement la taille) devrait permettre de faire progresser la connaissance des phénomènes de cristallisation. Caractériser ces intermédiaires réactionnels reste un défi : ils sont labiles, de taille nanométrique, et se forment en moins d'une seconde. Pour aborder cette problématique, le vanadate d'yttrium dopé europium (YVO₄:Eu) est un excellent candidat : il est microstructuré, et sa cristallisation – polycristalline ou monocristalline selon le pH – passe par un état intermédiaire amorphe.

Nos travaux précisent les différentes microstructures observées. Ensuite, nous mesurons trois vitesses de germination par diffusion X in situ, avec différents degrés de polycristallinité associés. Nous proposons un modèle simple permettant de prédire la poly/monocristallinité à partir des compétitions germination/croissance cristalline et de l'idée, nouvelle, suivante : le précipité amorphe confine la réaction. En plus de ce rôle, il sert à la fois de réacteur (contient 80% des réactifs) et de moule (fixe la taille finale des particules). Tous les amorphes sont similaires, sa présence seule n'explique donc pas les différences de cinétiques structurales observées. Nous étudions donc ensuite les cinétiques chimiques mises en jeu. Nos mesures montrent que la cinétique de réaction chimique dépend principalement de la quantité d'ions hydroxyles engagés dans l'amorphe.

Les méthodes et concepts que nous avons développés sont indépendants du système d'étude, et il est fortement probable que ceux-ci seront valides pour d'autres systèmes : nanoparticules d'oxydes ou cristaux en général.

Title : Synthesis of crystalline nanoparticles in solution : role of the transient states

Keywords : Crystalline nanoparticles, Transient states, SAXS/WAXS, Amorphous state

Abstract : Soft chemistry is attractive thanks to its easy implementation. However, the related phenomena are poorly understood to this day. Usually, crystal size and their nucleation rate are described using classical nucleation theories. By construction, they neglect (i) any potential intermediate state (ii) any consideration of microstructure. In addition, the nucleation rates measured are in disagreement with the prediction, by a factor of at least 10^{10} . Taking into account the intermediate states and investigate their impact on the structure (not only the size) should be a good way to improve crystallisation theories.

The characterisation of those intermediate states remains challenging : they are labile, nanometer-sized, and are formed in less than a second. To address our problem, europium-doped yttrium vanadate (YVO₄:Eu) is an excellent candidate : it is microstructured and its crystallisation – polycrystalline or monocrystalline depending on the pH – occurs via an amorphous intermediate state.

Our work precises the different microstructures obser-

ved. We then measure three different nucleation rates by in situ X-ray scattering, with different degrees of polycrystallinity associated. We propose a simple model predicting the poly/monocrystallinity from the competition between nucleation and crystal growth and the following new idea : the amorphous precipitate confines the reaction. In addition to this role, it also serves as reactor (contains 80% of the reactants) and as template (as it sets the particles' final size). All three amorphous are structurally similar, its structure alone cannot explain the differences in structural kinetics we observe. We thus focus on chemical processes in play. In particular, we demonstrate that the reaction kinetics depends mainly on the number of hydroxyl ions engaged in the amorphous network.

The methods and concepts developed here are independant on the chemical system used, and it is highly probable that they will prove valid for other compounds : other oxide nanoparticles, or crystals in general.

